



大学物理

蒋英

湖南大学物理与微电子科学学院



第四篇 热学

热学研究与物质**冷热**有关的现象及其变化规律。

根据研究方法的不同，热学可分为：**热力学**和**统计物理学**。

热力学：物质热运动的宏观理论。

- ★**热功当量**：奠定能量守恒的基础(迈耶、焦耳)
- ★**热力学第一定律**：热量是传热过程中传递的能量(亥姆霍兹、克劳修斯、开尔文)
- ★**热力学第一二定律**：自然界中热传递的方向(巴本、瓦特、卡诺)

统计物理学：物质热运动的微观理论，揭示热现象及其规律的微观本质。

- ★**经典统计物理学**：气体动理论(麦克斯韦、玻尔兹曼、吉布斯)
- ★**量子统计物理学**：基于量子力学而发展形成(狄拉克、费米、玻色、爱因斯坦)

本篇内容：气体分子运动论和热力学基础。

- ★**气体分子运动论**：宏观量的微观本质(以温度、压强等为例)；
微观量分布的统计规律(麦克斯韦速率/速度分布、玻尔兹曼分布)；
分子间的碰撞(平均自由程、平均碰撞频率)、范德瓦尔斯方程。
- ★**热力学基础**：热力学的基本概念、热力学第一定律、热力学第二定律。



第9章 气体分子运动论



国测一大队队员在珠峰大本营附近测试设备（5月17日摄）。新华社记者 普布扎西 摄

2020年，中尼两国领导人共同宣布珠穆朗玛峰最新高程—8848.86米。给珠穆朗玛峰测“身高”的原理是什么？



第9章 气体分子运动论

- 9.1 热平衡定律 温度
- 9.2 理想气体温标 理想气体状态方程
- 9.3 理想气体压强和温度的统计意义
- 9.4 能量按自由度均分原理 理想气体内能
- 9.5 麦克斯韦速率分布律
- 9.6 玻尔兹曼分布律
- 9.7 气体分子的平均碰撞频率 平均自由程
- *9.8 输运过程
- 9.9 真实气体的范德瓦耳斯方程



气体分子运动论——热平衡定律 温度

温度是热力学中的核心概念，温度概念的引入和定量测量都是以**热平衡定律**为基础的。

一、平衡态

热力学系统：热学中，通常把由大量微观粒子(如分子、原子)构成的物体成为热力学系统。与系统发生相互作用的其他物体称为**外界**。

研究一个系统的性质及其变化规律，首先要对**系统的状态**加以描述。

宏观描述：对系统**整体的状态和属性**从上进行的描述。表示系统状态和属性的物理量称为**宏观量**(可直接测量)，如气体的**压强、体积、温度**等。

微观描述：系统都是由大量分子或原子等微观粒子构成的，通过给出分子、原子等**微观粒子的运动状态**而对系统状态加以描述的方法称为微观描述。用于描述分子、原子等微观粒子运动状态的物理量称为**微观量**(不可直接测量)，如分子的**质量、速度、动能**等。

热力学状态：热力学系统在某时刻所处的状态。



气体分子运动论——热平衡定律 温度

平衡态：在没有外界影响时，**系统的宏观性质**不随时间发生变化的状态称为**平衡态**。所谓没有外界影响是指系统**既不与外界交换能量，也不与外界交换物质**。

★**不交换能量**：系统和外界既不存在热传递，也互不做功。

★**不交换物质**：系统内的物质不会跑到外界，外界的物质也不会进入系统。

平衡态是对系统实际情况的近似，是一个理想概念。系统完全不受外界影响是不可能的，当系统与外界作用十分微弱，相互作用能量远小于系统本身的能量时，外界对系统的影响可忽略。

热动平衡：从微观角度看，平衡态下组成系统的微观粒子仍在不停地做无规则的热运动，只不过其平均结果不随时间变化而已，因此**热力学的平衡态是一种动态平衡，称为热动平衡**。

弛豫时间：系统由初始的非平衡态过渡到平衡态所经历的时间。弛豫过程中，系统处于非平衡态，即使没有外界的影响，系统的宏观性质也在变化

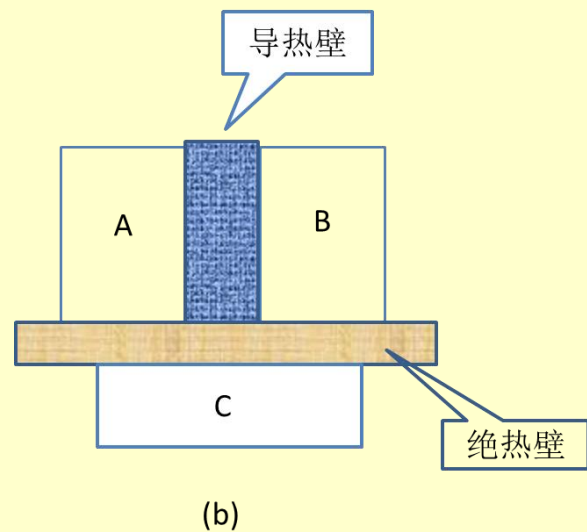
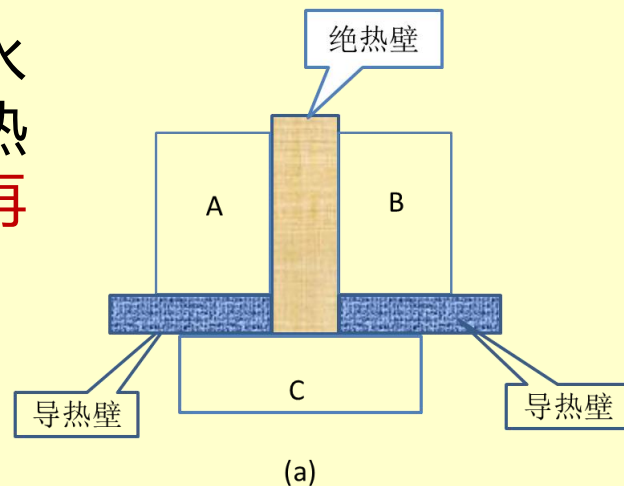


气体分子运动论——热平衡定律 温度

二、热平衡定律

热平衡：生活经验表明，将一杯热水放在一盆冷水中，在隔绝外部影响的条件下，冷水温度升高，热水温度降低，经过一段时间，**它们的宏观性质不再发生变化，彼此达到了热平衡状态，简称热平衡。**

右图：(a)假设两个系统A和B用理想绝热材料将它们隔开，并同时和第三个系统C接触，经过足够长的时间，A和C，B和C将分别达到热平衡。(b)此时再让A和B热接触，它们也处于热平衡。



热力学第零定律/热平衡定律：实验结果说明，如果两个系统同时和第三个系统处于热平衡，则两个系统必然处于热平衡。这一结论称为**热力学第零定律**，又称**热平衡定律**。



气体分子运动论——热平衡定律 温度

三、温度

温度：热平衡定律表明，处在**同一个热平衡状态**的系统存在**共同的宏观特征**，可以用**一个状态函数**表征，通常把这个状态函数定义为**温度**。

温度是衡量一个系统是否与其它系统**达到热平衡的宏观参量**。

温度计：当比较两系统的温度时，不再需要两个系统直接接触，只需选取一个标准物体分别与两个系统热接触即可，这个标准物体就是**温度计**。

温标：为了确定温度的数值，必须对物体的冷热程度做定量的标示，即确定**温标**。

★**摄氏温标(中国)**：把一个标准大气压下水的沸点定义为 100°C ，水的冰点定义为 0°C 。单位：摄氏度($^{\circ}\text{C}$)。

★**绝对温标/热力学温标(国际)**：根据热力学第二定律引进的不依赖于任何具体物质特性的温标。单位：开尔文(K)。

绝对温标 T 和摄氏温度 t 的关系： $T(\text{K}) = t(^{\circ}\text{C}) + 273.15$



气体分子运动论——理想气体温标

热力学系统的平衡状态可以由它的**状态参量**来描述。

★**物态方程**：对于简单系统如气体、液体及各向同性的固体，它们的平衡状态可以用系统的体积 V 、压强 P 和温度 T 等来描述，即简单系统的物态方程可以表示为： **$f(P, V, T) = 0$** 。

★**玻意耳定律**(关于气体状态变化的实验定律)：在一定温度下，一定质量气体的压强和体积的乘积是一个常数，即： **$PV = C$ (温度不变下)**。

★**理想气体**：各种压强下都严格遵守玻意耳定律的气体。理想气体是所有气体在压强趋于零的极限情况，是一个理想模型。

★**理想气体温标**：用理想气体做测温物质的温标，有 **$T \propto pV$** (相对数值)。

标准温度定点：国际上以水的三相点作为固定的标准点， **$T_0 \equiv 273.16\text{K}$**

(P_0, V_0, T_0) ：理想气体在水的三相点时的状态参量。

设理想气体在某一状态下的温度为 T ，则有：

$$\frac{PV}{T} = \frac{P_0 V_0}{T_0} \Rightarrow T = T_0 \frac{PV}{P_0 V_0} = 273.16 \frac{PV}{P_0 V_0}$$

测定了理想气体在某一状态下的压强和体积，就可以定量地确定这一状态的温度。



气体分子运动论——理想气体物态方程

根据玻意耳定律, 有 $\frac{PV}{T} = \frac{P_0V_0}{T_0} = \text{常量}$

气体的摩尔体积 ($V_{0,\text{mol}}$): 1mol气体所占的体积。根据阿伏伽德罗定律, 在相同的温度和压强下, 各种理想气体的摩尔体积都相同。

标准状态下: $p_0 = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$; $T_0 = 273.15 \text{ K}$; $V_{0,\text{mol}} = 22.4 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$

假设气体的摩尔质量为 M , 则质量为 m 的气体在标准状态下所占的体积为

$$V_0 = \frac{m}{M} V_{0,\text{mol}}, \text{ 因此: } \frac{PV}{T} = \frac{P_0V_0}{T_0} = \frac{m}{M} \frac{P_0V_{0,\text{mol}}}{T_0}$$

$$\text{普适气体常量: } R = \frac{P_0V_{0,\text{mol}}}{T_0} = \frac{1.013 \times 10^5 \times 22.4 \times 10^{-3}}{273.15} \approx 8.31 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

理想气体物态方程: 平衡态下理想气体各宏观量之间的关系。

$$PV = \frac{m}{M} RT = \nu RT$$

$$\text{理想气体的摩尔数: } \nu = \frac{m}{M} =$$

N : 体积为 V 的气体含有的分子数

$$P = \frac{\nu}{V} RT = \frac{N}{N_A V} RT = \frac{N}{V} \frac{R}{N_A} T = nkT \Rightarrow P = nkT$$

N_A : 1mol气体含有的分子数, 即阿伏伽德罗常量

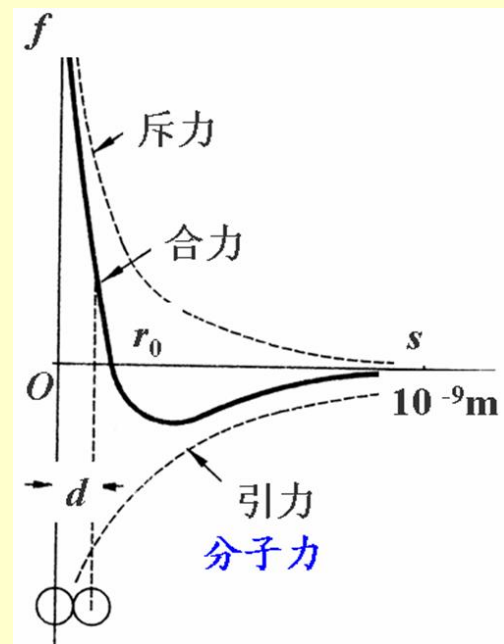
$$\text{气体分子数密度: } n = \frac{N}{V} \quad \text{玻尔兹曼常量: } k = \frac{R}{N_A}$$

气体分子运动论——理想气体压强和温度的统计意义

系统由大量微观粒子构成，其宏观性质必然和微观粒子的整体行为有联系。为了从微观上给出压强和温度的定量解释，以处于平衡态的理想气体作为研究对象，首先建立理想气体分子模型，并对分子集体运动做出统计假设。

一、理想气体分子模型

- (1) 忽略分子的形状和大小，将分子看作质点。
- (2) 除碰撞瞬间外，分子之间、分子与容器壁之间均无相互作用。
- (3) 分子之间，分子与器壁之间的碰撞是完全弹性碰撞，分子遵从经典力学规律。



以上假设是对分子个体而言的，气体是由大量分子构成的，由于分子运动的无规则性，对于大量分子的行为应采用统计方法进行处理，这就需要给出统计性假设。



气体分子运动论——理想气体压强和温度的统计意义

二、分子运动的统计性假设

(1) 在平衡态条件下（忽略重力的影响），容器内各处气体密度相同，气体分子在容器内呈均匀分布。

(2) 在平衡态下，气体分子沿空间各个方向运动的机会均等，分子沿空间任一方向的运动不比其它方向的运动更具优势。平均来说，朝空间各个方向运动的分子数相同，**分子速度在各个方向上的各种平均值相同**，在空间取3个独立的互相垂直的方向 x, y, z ，则必有：

$$\overline{v_x} = \overline{v_y} = \overline{v_z} = 0 \quad \overline{v_x} = \frac{n_1 v_{1x} + \dots + n_N v_{Nx}}{n_1 + \dots + n_N} = \frac{\sum_i n_i v_{ix}}{\sum_i n_i}$$

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

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

$$\overline{v_x^2} = \frac{n_1 v_{1x}^2 + \dots + n_N v_{Nx}^2}{\sum_i n_i} = \frac{\sum_i n_i v_{ix}^2}{\sum_i n_i}$$



气体分子运动论——理想气体压强和温度的统计意义

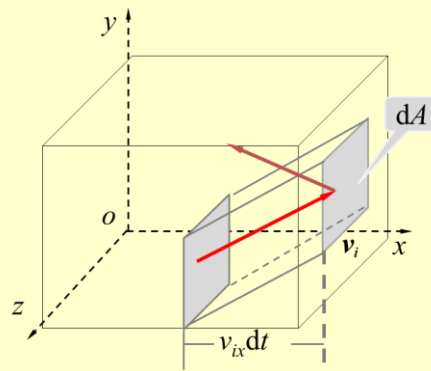
三、理想气体的压强公式

从微观上看，气体的压强等于大量分子在单位时间内施加在单位面积器壁上的平均冲量，即

$$P = \frac{dF}{dA} = \frac{dI}{dt \cdot dA}$$

dI 为大量分子在 dt 时间内施加在器壁 dA 面上的平均冲量。

如何获得 dI 进而得到 P ?



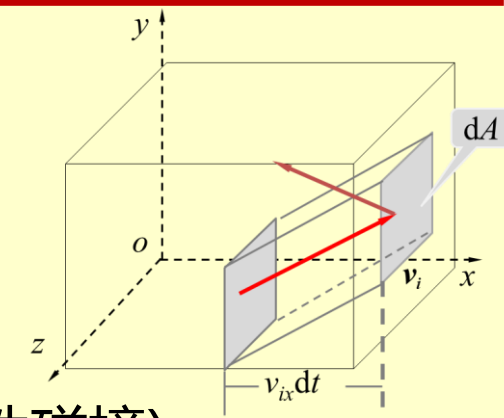
设在体积为 V 的容器中储有 N 个质量为 m 的分子组成的理想气体。平衡态下，若忽略重力影响，则分子在容器中按位置的分布是均匀的。**分子数密度为 $n = N/V$ 。**

为讨论方便，将分子按速率分组，第 i 组分子的速度为 v_i (严格说在 v_i 附近)，分子数为 N_i ，分子数密度为 $n_i = N_i/V$ ，并有 $n = n_1 + n_2 + \dots + n_i + \dots = \sum n_i$



气体分子运动论——理想气体压强和温度的统计意义

在平衡态下，器壁各处压强相等，取直角坐标系，在垂直于 x 轴的器壁上任取一小面积 dA ，计算其所受的压强（如右图）。



★首先考察单个分子在一次碰撞中施加给 dA 的冲量

单个分子在一次碰撞中受到 dA 施加的冲量为(完全弹性碰撞):

$(-mv_{ix}) - (mv_{ix}) = -2mv_{ix}$ ，因此分子施加给 dA 的冲量为 $+2mv_{ix}$ 。

★其次考察在时间 dt 内所有分子施加给 dA 的总冲量

说明：在全部速度为 v_i 的分子中，在 dt 时间内，能与 dA 相碰的只是那些位于以 dA 为底，以 $v_{ix}dt$ 为高，以 v_i 为轴线的柱体内的分子。分子数为 $n_i v_{ix} dt dA$ 。

dt 时间内碰到 dA 面且速度为 v_i 的分子数为 $n_i \cdot dA \cdot (v_{ix} dt)$ ，这些分子施于 dA 的冲量为 $2mv_{ix} \cdot n_i \cdot dA \cdot (v_{ix} dt) = 2mv_{ix}^2 n_i dA dt$

dt 时间内, 与 dA 碰撞的所有

分子施与 dA 的冲量为

$$dI = \sum_i 2m v_{ix}^2 \cdot n_i \cdot dt \cdot dA$$



气体分子运动论——理想气体压强和温度的统计意义

dt 时间内, 与 dA 碰撞的所有分子施与 dA 的冲量为

$$dI = \sum_{i(v_{ix} > 0)} 2m v_{ix}^2 \cdot n_i \cdot dt \cdot dA$$

注意: $v_{ix} < 0$ 的分子不与 dA 碰撞。

容器中气体无整体运动, 平均来讲 $v_{ix} > 0$ 的分子数等于 $v_{ix} < 0$ 的分子数。

dt 时间内, 与 dA 碰撞的所有分子施与 dA 的冲量为

$$dI = \frac{1}{2} \left[\sum_i 2m v_{ix}^2 n_i dt \cdot dA \right] = \sum_i m v_{ix}^2 n_i dt \cdot dA$$

气体的压强

$$P = \frac{dI}{dt \cdot dA} = m \sum_i n_i v_{ix}^2$$

气体处于平衡态时, 分子速度按方向均匀分布:

$$\overline{v_x^2} = \frac{\sum_i n_i v_{ix}^2}{\sum_i n_i} = \frac{\sum_i n_i v_{ix}^2}{n}$$

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

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

气体的压强

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



气体分子运动论——理想气体压强和温度的统计意义

气体的压强

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



$$P = \frac{2}{3}n\bar{\varepsilon}$$

根据分子运动
论导出的压强

引入分子的**平均平动动能**： $\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2}m\overline{v^2}$

气体的压强

$$P = \frac{2}{3}n\bar{\varepsilon}$$

显示宏观量与微观量的关系。是力学原理与统计方法相结合得出的统计规律。

压强的统计意义：压强是大量气体分子和容器器壁无规则碰撞的统计平均值。压强是大量分子集体行为的宏观表现，是一个统计结果。

理想气体的压强：

$$P = \frac{2}{3}n\bar{\varepsilon}$$

理想气体物态方程：

$$P = nkT$$

大量分子的平均平动动能：

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2}kT$$



气体分子运动论——理想气体压强和温度的统计意义

大量分子的平均平动动能:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} kT$$

教材P207: 自主学习
例11.1和例11.2

大量分子的平均平动动能与绝对温度成正比, 与气体种类无关。

温度的统计意义或微观本质: 气体的温度是大量分子平均平动动能的量度, 是大量分子无规则热运动的集体表现, 具有统计的意义, 对于单个分子或少数几个分子, 无温度可言。

基于: $\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT$ 玻尔兹曼常量: $k = \frac{R}{N_A}$ 摩尔质量: $M = N_A m$

气体分子的方均根速率 (气体分子速率平方的平均值的平方根)

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

$$\left. \begin{array}{l} \text{气体压强: } P = \frac{1}{3} nm \overline{v^2} \\ \text{气体密度: } \rho = nm \end{array} \right\}$$

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3P}{\rho}}$$

同一温度下, 质量大的分子其方均根速率小。同一压强下, 密度大的分子其方均根速率小。



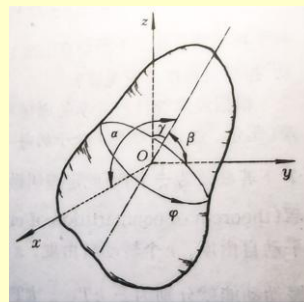
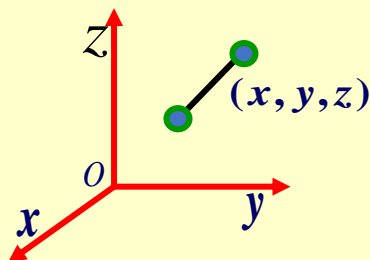
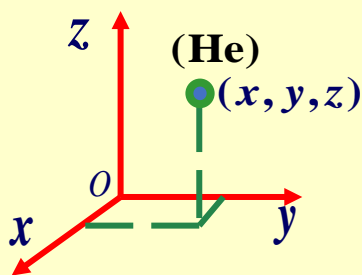
气体分子运动论—能量按自由度均分原理

前面讨论理想气体的压强和温度时，主要考虑了分子热运动中的平动动能，一般分子除了**平动**，还有**转动**和**振动**(**非刚体**分子会有振动，其涉及的自由度分析较为复杂，这里不做讨论)。本节讨论能量在各种运动形式之间的分配，为此，需要引入**自由度**的概念。

一、自由度

自由度：决定一个物体的空间位置所需要的独立坐标数。

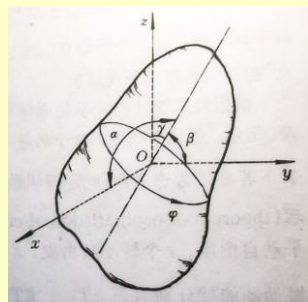
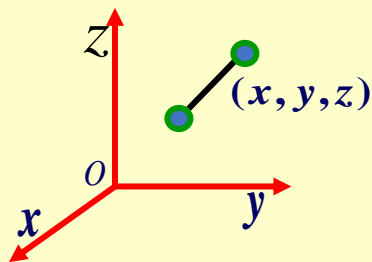
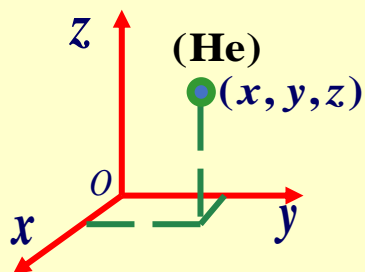
t ：平动自由度, r ：转动自由度（这里不讨论非刚体会涉及的振动运动）



★**单原子分子**(自由运动质点) $t = 3$ 个平动自由度



气体分子运动论—能量按自由度均分原理



$$\cos^2 \alpha + \cos^2 \beta + \cos^2 \gamma = 1$$

★ **单原子分子**(自由运动质点): $t = 3$ 个平动自由度确定该质点的空间位置

★ **刚性双原子分子** (两个被看作质点的原子被一条几何线连接)

平动自由度: $t = 3$, 转动自由度: $r = 2$

刚性双原子绕它们连线即转轴的转动可忽略不计, 只需2个独立坐标确定其连线即转轴的方位, 因此转动自由度为 $r = 2$.

★ **刚性多原子分子**

平动自由度: $t = 3$, 转动自由度: $r = 3$

质心: 3 (x, y, z) 方位: 2 (α, β) 转动: 1(φ)

★ **非刚体分子会有振动**, 其涉及的自由度分析较为复杂, 这里不做讨论.



气体分子运动论—能量按自由度均分原理

二、能量按自由度均分原理（简称能量均分定理）

理想气体处于平衡态时，一个分子的平均平动动能为： $\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT$

且根据统计性假设： $\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2}$

可得平衡态下： $\frac{1}{2} m \overline{v_x^2} = \frac{1}{2} m \overline{v_y^2} = \frac{1}{2} m \overline{v_z^2} = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{2} m \overline{v^2} \right) = \frac{1}{2} kT$

平方项的平均值 \longleftrightarrow 平动自由度

上式揭示了一条**统计规律**：**在平衡态下，分子的每一个平动自由度的平均平动动能相等，均为 $\frac{1}{2} kT$ 。**

上述结论源于分子的无规则热运动，由于分子间的无规则碰撞，动能不仅仅在分子间交换，而且还可以从一个平动自由度转移至另一个平动自由度上，且各个平动自由度是等权的，平均来说，各平均自由度就具有相等的平动动能。



气体分子运动论—能量按自由度均分原理

上述讨论了动能在平动自由度上的分配，这种能量分配可推广到转动等其它运动自由度上，分子在做无规则碰撞时，能量可以在所有平动、转动、振动等自由度之间互相转移，使**气体分子在平衡态时可维持动能在所有自由度上的均匀分布**，该结论对液体和固体同样使用。

经典统计物理可严格证明：**在温度为T的平衡态下，气体分子每个自由度的动能都相等且都等于 $\frac{1}{2}kT$ ——即能量按自由度均分定理。**

若气体分子有 i 个自由度，则每个分子的平均总动能 $\bar{\varepsilon}_k = \frac{i}{2}kT$ 。

★单原子分子: $i = t = 3, \bar{\varepsilon}_k = \frac{3}{2}kT$

★刚性双原子分子: $i = t + r = 5, \bar{\varepsilon}_k = \frac{5}{2}kT$

★刚性多原子分子: $i = t + r = 6, \bar{\varepsilon}_k = \frac{6}{2}kT = 3kT$



气体分子运动论—能量按自由度均分原理

★非刚性双原子分子除平动能、转动能，还有振动能（振动自由度- s ）：

$$E_{\text{振动}} = \frac{1}{2} \mu \left(\frac{dr}{dt} \right)^2 + \frac{1}{2} kr^2$$

每个振动自由度分配平均能量 $2 \times \frac{1}{2} kT = kT$

$$\text{总能量: } \bar{\varepsilon} = \bar{\varepsilon}_k + 2s \cdot \frac{1}{2} kT = \frac{1}{2} (t + r + 2s) kT$$

能量按自由度均分定理是统计规律，只适用于大量分子组成的系统。
是气体分子无规则碰撞的结果。经典统计物理可给出严格证明。



气体分子运动论—理想气体的内能

前面的讨论只涉及气体分子的动能，实际气体分子之间由于相互作用而具有相互作用势能。

内能：热力学系统的全部微观粒子具有的总能量，包括分子热运动的动能、分子间的势能、原子内及核内的能量。这里特指前两种。

理想气体的内能：对于理想气体，分子间的相互作用可以忽略，理想气体的内能只是所有分子的各种热运动的**动能之和**。

对于刚性分子，不计分子间势能，内能仅包括所有分子的平均动能之和。

假设理想气体分子的自由度为 i ，在温度为 T 时，每一个分子总的平均能量为 $\frac{i}{2}kT$ ，1 mol理想气体有 N_A （阿伏加德罗常数）个分子，则质量为 m 、摩尔质量为 M 的理想气体的内能为：

$$E = \frac{m}{M} N_A \frac{i}{2} kT = \frac{m}{M} \frac{i}{2} RT$$



气体分子运动论—理想气体的内能

理想气体的内能:

$$E = \frac{m}{M} N_A \frac{i}{2} kT = \frac{m}{M} \frac{i}{2} RT$$

上式表明：**一定量、一定种类的理想气体的内能是温度 T 的单值函数。**

在 0°C 时, 1 mol单原子、双原子及多原子刚性分子气体内能分别为:

$$E_{\text{单}} = \frac{3}{2} RT = \frac{3}{2} \times 8.31 \times 273.15 = 3.40 \times 10^3 \text{J}$$

$$E_{\text{双}} = \frac{5}{2} RT = \frac{5}{2} \times 8.31 \times 273.15 = 5.67 \times 10^3 \text{J}$$

$$E_{\text{多}} = \frac{6}{2} RT = \frac{6}{2} \times 8.31 \times 273.15 = 6.81 \times 10^3 \text{J}$$



气体分子运动论—作业

1. 练习册A（第9章 气体分子运动论）

选择：1-6； 填空：1-3； 计算：1-2；



大学物理

蒋英

湖南大学物理与微电子科学学院



第9章 气体分子运动论

- 9.1 热平衡定律 温度
- 9.2 理想气体温标 理想气体状态方程
- 9.3 理想气体压强和温度的统计意义
- 9.4 能量按自由度均分原理 理想气体内能
- 9.5 麦克斯韦速率分布律
- 9.6 玻尔兹曼分布律
- 9.7 气体分子的平均碰撞频率 平均自由程
- *9.8 输运过程
- 9.9 真实气体的范德瓦耳斯方程



气体分子运动论—麦克斯韦速率分布律

由于热运动的无规则性和分子间的频繁碰撞，单个分子的运动速率千差万别，取值偶然；而对处于平衡态的大量分子而言，分子速率在 $0 \sim \infty$ 之间的分布却服从一定的统计规律。

1859年，麦克斯韦首先从理论上证明，在平衡态下，理想气体分子按速率的分布具有确定的规律——**麦克斯韦速率分布律**。

一、速率分布函数

研究气体分子速率的分布，就是研究在平衡态下分布在**各个速率区间内**的**分子数**占**总分子数的百分比**，以及在哪个区间分子分布最多等问题。



气体分子运动论—麦克斯韦速率分布律

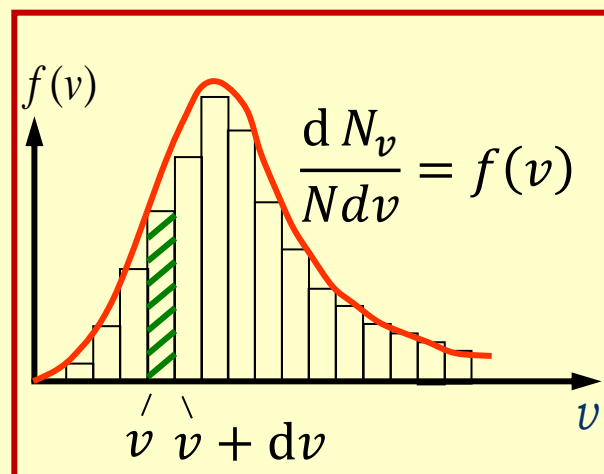
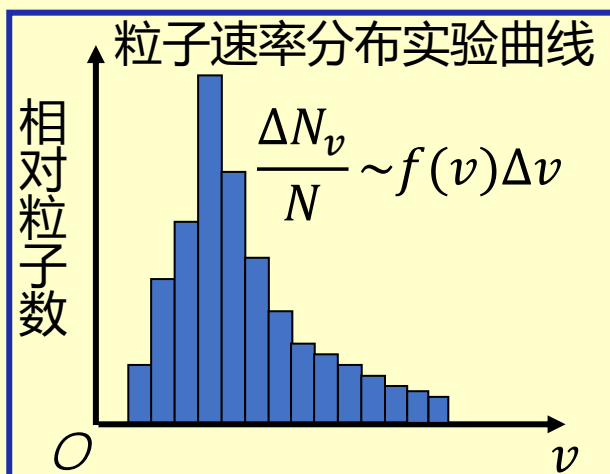
以Hg分子在某温度时速率分布情况为例，把速率分成若干相等的区间(如 $\Delta v = 50\text{m/s}$)，气体分子总数为 N ， ΔN_v 为某一速率区间内的分子数，则 $\Delta N_v/N$ 为在此区间内的分子数占总分子数的百分比，与速率 v 和 Δv 都有关， Δv 越大， $\Delta N_v/N$ 也越大。

$\frac{\Delta N_v/N}{\Delta v}$ 的含义：处在速率 v 附近，单位速率区间内的分子数占总分子数的百分比； Δv 取得越小，对上述概率的描述也越精确。

$v (\text{m/s})$	$\Delta N_v/N$ %
90以下	6.2
90 — 140	10.32
140 — 190	18.93
190 — 240	22.70
240 — 290	18.30
290 — 340	12.80
340 — 390	6.2
390以上	4.0

定义速率分布函数：
$$f(v) = \lim_{\Delta v \rightarrow 0} \frac{\Delta N_v/N}{\Delta v} = \frac{dN_v/N}{dv}$$

物理意义：某分子速率处在 v 附近，单位速率区间内的概率。





气体分子运动论—麦克斯韦速率分布律

速率分布函数： $f(v) = \lim_{\Delta v \rightarrow 0} \frac{\Delta N_v / N}{\Delta v} = \frac{dN_v / N}{dv}$

速率分布函数是表征大量分子统计特性的函数，是分子运动统计规律的表现。

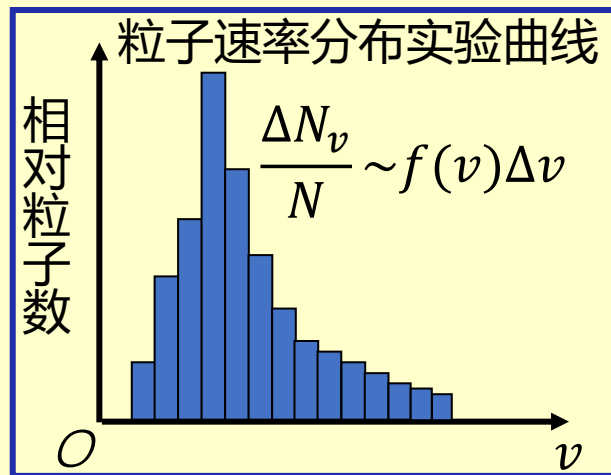
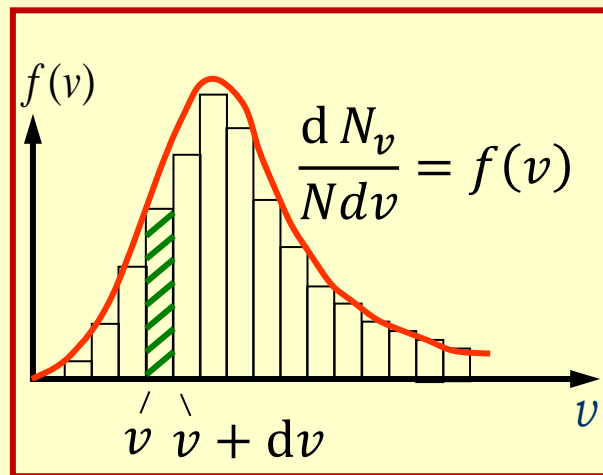
已知 $f(v)$ 的具体表达式，可用积分求出速率分布在 $v_1 \sim v_2$ 区间内的分子数占总分子数的百分比：

$$\frac{\Delta N_v}{N} = \int_{N_1}^{N_2} \frac{dN_v}{N} = \int_{v_1}^{v_2} f(v) dv$$

因为所有分子全部分布在 $0 \sim \infty$ 的速率范围内，所以：

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

上式即为速率分布函数的**归一化条件**。





气体分子运动论—麦克斯韦速率分布律

二、麦克斯韦速率分布律 (1858年从理论上推导)

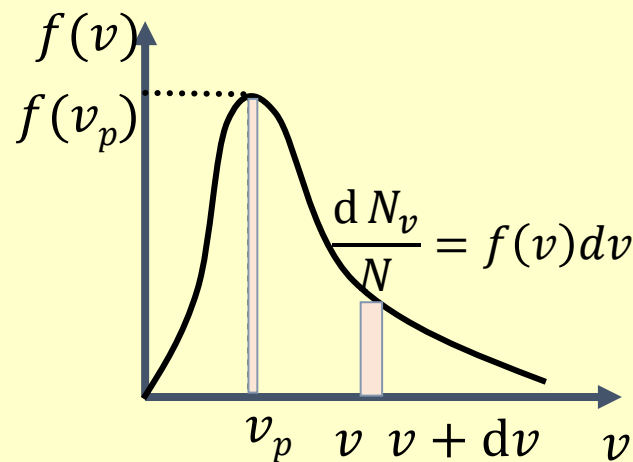
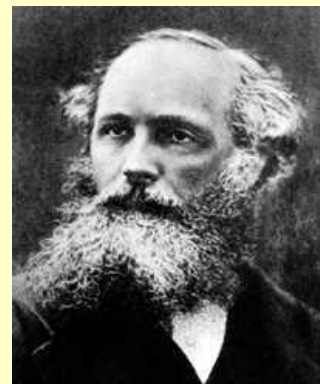
麦克斯韦指出：在平衡状态下，当气体分子间的相互作用可以忽略不计时，分布在任一速率区间 $v \sim v + dv$ 区间内的分子数占总分子数的百分比为

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

对应的**麦克斯韦速率分布函数** $f(v)$ ，即气体分子出现在速率 v 附近，单位速率区间内的概率或其分子数占比为：

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

归一化条件 $\int_0^{\infty} f(v) dv = 1$



曲线下面宽度为 dv 的小窄条面积等于分布在此速率区间内的分子数占总分子数的比率 $dN_v/N = f(v)dv$ 。



气体分子运动论—麦克斯韦速率分布律

麦克斯韦速率分布曲线的特征

速率很大和速率很小的分子所占比例很小，
中等速率的分子所占比例很大。

三、三个特征速率

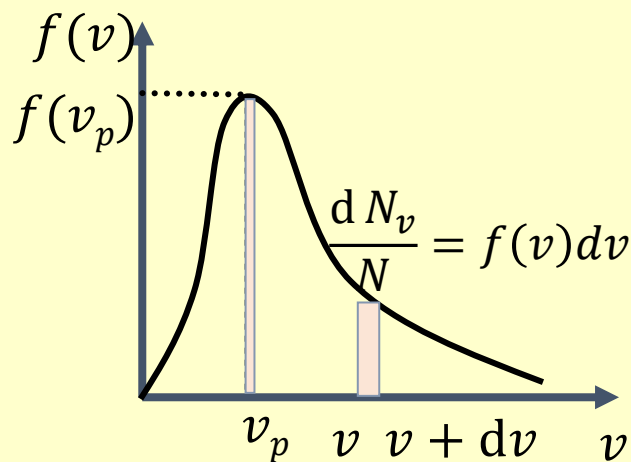
1、最概然速率 v_p - 与 $f(v)$ 极大值对应的速率。

物理意义：若把整个速率范围划分为许多相等的小区间，则分布在 v_p 所在区间的分子数比率最大。

当 $v = v_p$ 时，令 $\frac{df(v)}{dv} = 0$ ，可求得最概然速率 v_p 和对应的速率分布函数最大值 $f(v_p)$ ：

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} \approx 1.41 \sqrt{\frac{RT}{M}}$$

$$f(v_p) = \frac{4e^{-1}}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{v_p} = \left(\frac{8m}{\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-1}$$





气体分子运动论—麦克斯韦速率分布律

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} \quad f(v_p) = \left(\frac{8m}{\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-1}$$

v_p 随 T 升高而增大，随 m 增大而减小。

可讨论 T 和 m 对速率分布的影响。

★同一气体不同温度下，温度 T 越高，其最概然速率 v_p 越大，对应的 $f(v_p)$ 越小，速率分布曲线越平坦，但分布曲线下包围的面积恒等于1。

★同一温度不同气体下，分子质量 m 越小(理想气体分子的平均平动动能相同)，其最概然速率 v_p 越大，对应的 $f(v_p)$ 越小。

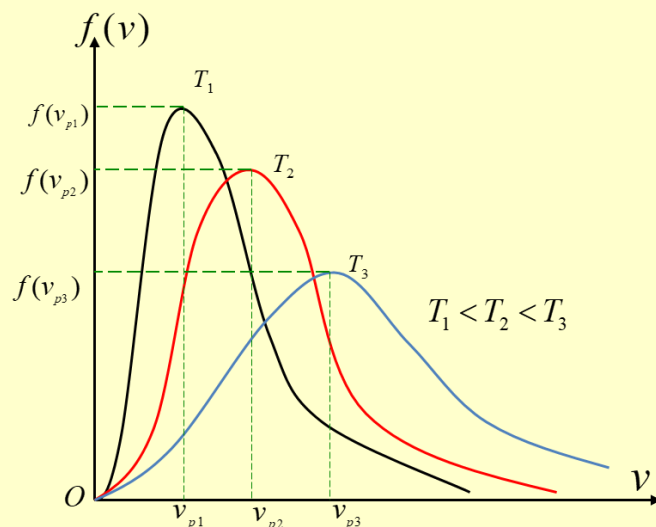


图11.6 同一气体不同温度下速率分布比较

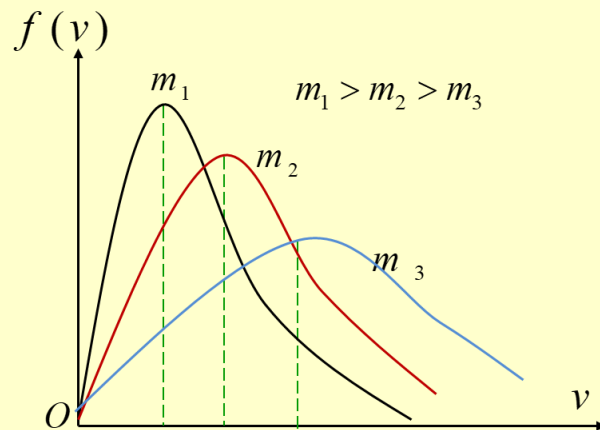


图11.7 同一温度下不同种气体速率分布比较

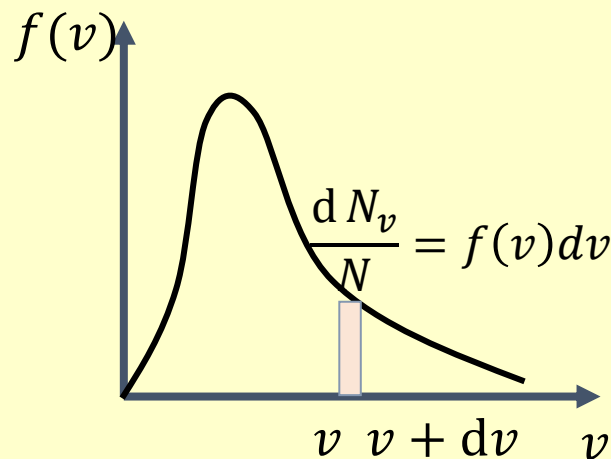


气体分子运动论—麦克斯韦速率分布律

利用速率分布函数还可求出**平均速率**和**方均根速率**

2、平均速率 \bar{v}

速率分布在 $v \sim v + dv$ 区间内的分子数 $dN = Nf(v)dv$ ，由于 dv 很小，可以认为 dN 个分子的速率都相等为 v ，这些分子**速率的总和**为 $vdN = vNf(v)dv$ ，对所有速率区间求和，就得到所有分子的速率总和，再除以总分子数 N ，即得到分子的平均速率。



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

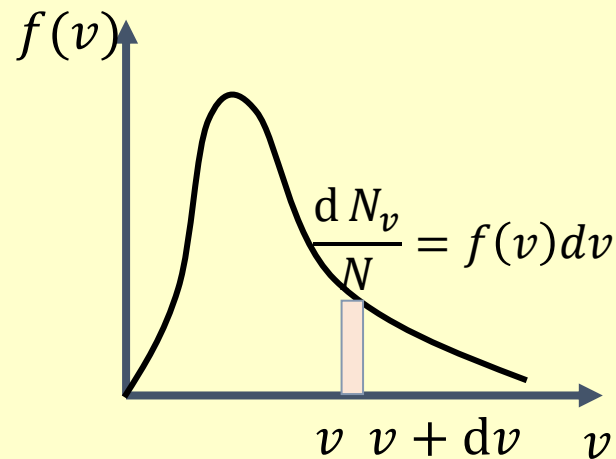
$$= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^3 dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \approx 1.60 \sqrt{\frac{RT}{M}}$$



气体分子运动论—麦克斯韦速率分布律

3、方均根速率 $\sqrt{\overline{v^2}}$

类似分析，速率分布在 $v \sim v + dv$ 区间内的分子数 $dN = Nf(v)dv$ ，由于 dv 很小，可以认为 dN 个分子的速率都相等为 v ，这些分子速率平方的总和为 $v^2 dN = v^2 Nf(v)dv$ ，对所有速率区间求和，就得到所有分子的速率平方总和，再除以总分子数 N ，即得到分子速率平方的平均值，对其开根号即为方均根速率。



$$\overline{v^2} = \int_0^{\infty} v^2 f(v) dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^4 dv = \frac{3kT}{m}$$

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \approx 1.73 \sqrt{\frac{RT}{M}}$$



气体分子运动论—麦克斯韦速率分布律

三个特征速率，它们是统计意义上的大量分子运动速率的典型值。

最概然速率

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} \approx 1.41 \sqrt{\frac{RT}{M}}$$

平均速率

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

方均根速率

$$\sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \approx 1.73 \sqrt{\frac{RT}{\pi M}}$$

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

$$\propto \sqrt{\frac{T}{m}}$$

三者和 T 、 m (或 M) 的关系相同; 三种速率使用于不同的场合。

- ★在讨论分子按速率分布时，要用到最概然速率；
- ★在研究分子碰撞时，要用到平均速率；
- ★在计算分子的平均平动动能时，要用到方均根速率。

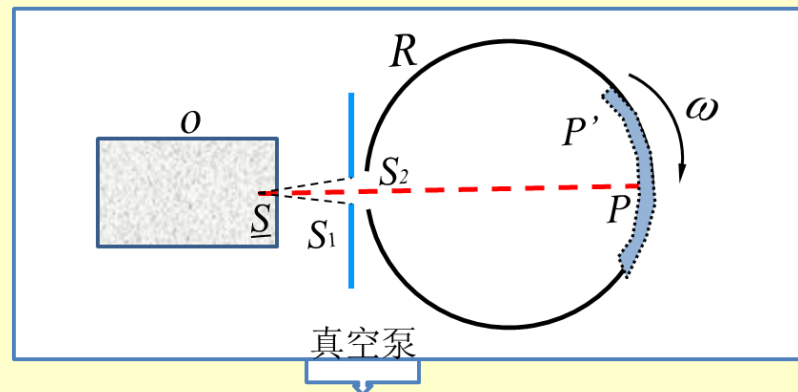
教材P262-263: 自主学习例11.3、11.4、11.5.



气体分子运动论—麦克斯韦速率分布律

四、麦克斯韦速率分布的实验验证

1934年我国物理学家葛正权利用铯蒸气首次获得了麦克斯韦速率分布律的精确验证结果。其实验原理如下：



★ O是铯分子射线源，R是可绕中心轴线旋转的空心圆筒(直径为D)，S，S₁，S₂均为狭缝，P与S，S₁，S₂在一条直线上。

★ 如果圆筒R不转动，铯分子穿过狭缝S₂进入圆筒，沿水平方向做匀速直线运动，并沉积在贴于圆筒R内壁的弯曲底片上的P处。

★ 如果圆筒R以角速度 ω 转动，铯分子到达底片时将由于R的转动而沉积在P'处。不同速率 v 的铯分子将沉积在底片上与P相距不同弧长 l 的位置。

铯分子从S₂到达P所需时间为 $t = \frac{D}{v}$ ，R转动的角度为 $\theta = \omega t$

弧长 $l = \frac{D}{2} \theta = \frac{1}{2} D \omega t$ ，故速率为 $v = \frac{D^2 \omega}{2l}$ 沉积铯层厚度得到N, $N \sim v$



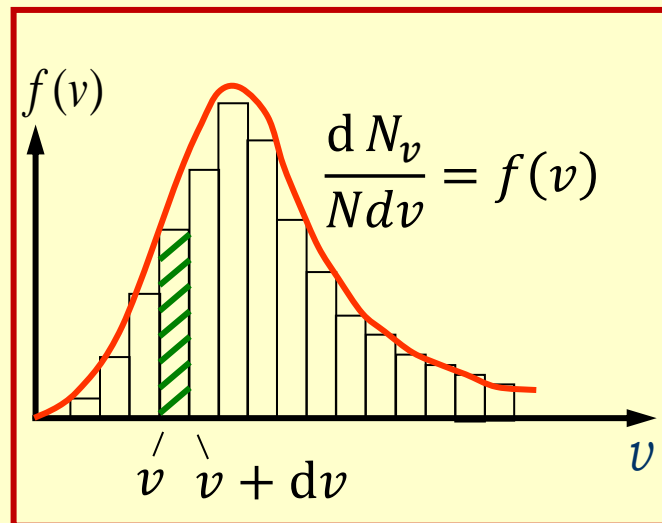
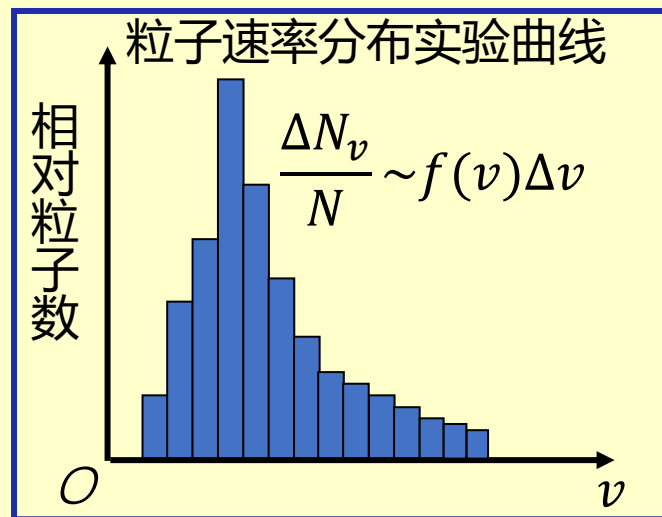
气体分子运动论—麦克斯韦速率分布律

下面列出了Hg分子在某温度时不同速率的分子数占总分子的百分比。

光度法测量沉积层的厚度

$v (m/s)$	$\Delta N_v / N \%$
90以下	6.2
90 — 140	10.32
140 — 190	18.93
190 — 240	22.70
240 — 290	18.30
290 — 340	12.80
340 — 390	6.2
390以上	4.0

$$\Delta v = 50 m/s$$





气体分子运动论—麦克斯韦速率分布律

讨论题：已知 $f(v)$ 为麦克斯韦分布函数， N 为总分子数， m 为分子质量， v_p 为分子的最可几速率，问下列各式的物理意义：

$$(1) \quad \int_{v_p}^{\infty} f(v) dv \quad \int_{v_p}^{\infty} f(v) dv = \int_{v_p}^{\infty} \frac{dN}{N} = \frac{\Delta N_{v_p-\infty}}{N}$$

$(v_p - \infty)$ 速率区间的分子占总分子数的百分比。

$$(2) \quad \int_{v_p}^{\infty} Nf(v) dv \quad \int_{v_p}^{\infty} Nf(v) dv = \int_{v_p}^{\infty} dN = \Delta N_{v_p-\infty}$$

$(v_p - \infty)$ 速率区间的分子数。



气体分子运动论—麦克斯韦速率分布律

$$(3) \quad \frac{1}{2} m \int_{v_p}^{\infty} v^2 f(v) dv$$

$$\frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{1}{2} m \int_0^{\infty} v^2 f(v) dv = \frac{1}{2} m \int_0^{v_p} v^2 f(v) dv + \frac{1}{2} m \int_{v_p}^{\infty} v^2 f(v) dv$$

$(0 - v_p) \qquad \qquad \qquad (v_p - \infty)$

$(v_p - \infty)$ 速率区间的分子对分子平均平动动能的贡献。

$(v_p - \infty)$ 速率区间分子的平均平动动能

$$\frac{\int_{v_p}^{\infty} \frac{1}{2} m v^2 dN}{\Delta N_{v_p - \infty}} = \frac{\frac{1}{2} m \int_{v_p}^{\infty} v^2 N f(v) dv}{\Delta N_{v_p - \infty}} \neq \frac{1}{2} m \int_{v_p}^{\infty} v^2 f(v) dv$$



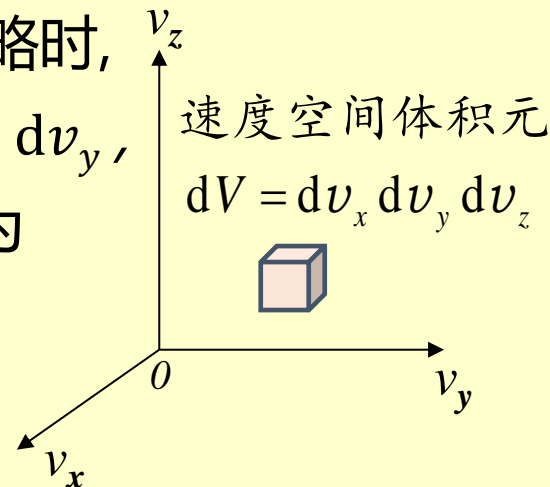
气体分子运动论—玻尔兹曼分布律

除了研究气体分子按速率的分布，还可进一步研究分子按速度的分布、分子按能量的分布，得到**麦克斯韦速度分布律**和**玻尔兹曼分布律**。

一、麦克斯韦速度分布律

麦克斯韦速率分布律给出了平衡态下理想气体分子按速度大小的分布特征，但没考虑速度的方向，更细致的研究应指出分子按速度时如何分布的，即研究分布在速度区间 $\vec{v} \sim \vec{v} + d\vec{v}$ 内的气体分子数或百分比是多少。

麦克斯韦指出：在平衡态下，气体分子相互作用可忽略时，速度分量 v_x 在区间 $v_x \sim v_x + dv_x$ ， v_y 在区间 $v_y \sim v_y + dv_y$ ， v_z 在区间 $v_z \sim v_z + dv_z$ 内的分子数占总分子数的比率为



$$\frac{dN_{v_x v_y v_z}}{N} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}} dv_x dv_y dv_z$$

麦克斯韦速度分布函数 $f(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}}$



气体分子运动论—玻尔兹曼分布律

分布在速度区间 $\vec{v} \sim \vec{v} + d\vec{v}$ 内的气体分子数占总分子数的百分比是

$$\frac{dN_{v_x v_y v_z}}{N} = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}} dv_x dv_y dv_z = f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z$$

麦克斯韦速度分布函数 $f(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}}$

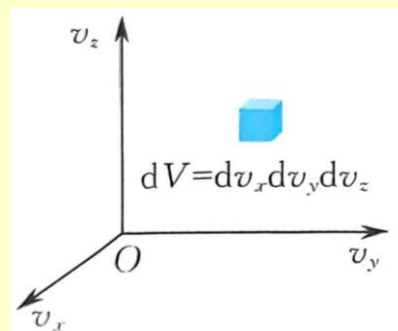
如果不考虑速度方向，速度体积元

$$dV = dv_x dv_y dv_z = 4\pi v^2 dv。$$

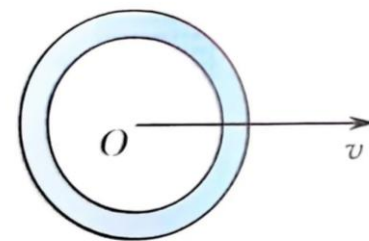
$$\frac{dN_v}{N} = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv_x dv_y dv_z = f(v) 4\pi v^2 dv$$

麦克斯韦速率分布函数

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



(a) 速度空间体积元



$$dV = 4\pi v^2 dv$$

(b) 速率空间体积元



气体分子运动论—玻尔兹曼分布律

二、玻尔兹曼分布律

麦氏速度分布律没有考虑外立场的影响。

麦氏速度分布律实际上反映了分子按动能的分布，因为其指数因子中的 $\frac{1}{2}m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = \frac{1}{2}mv^2 = \varepsilon_k$ 仅包含分子的平动动能，也就是说**分子按动能的分布正比于因子 $e^{-\varepsilon_k/kT}$** 。

玻尔兹曼认为该结论可推广用于研究**分子在保守力场中按总能量的分布**。

在保守力场中，分子有势能为 ε_p ，分子的总能量 $\varepsilon = \varepsilon_k + \varepsilon_p$ ，以 ε 代替 ε_k ，可以得到下述结论：**平衡态下，存在保守力时，分子按总能量的分布与因子 $e^{-\varepsilon/kT}$ (玻尔兹曼因子) 成正比。这个结论叫玻尔兹曼分布律。**

由玻尔兹曼分布律可知的推论：能量越大的状态对应的粒子数越少，并且粒子数随能量按指数规律急剧下降。



气体分子运动论—玻尔兹曼分布律

下面讨论重力场中处于平衡态的气体分子按能量的分布情况。

系统在重力场中处于平衡态时，其中坐标介于区间 $x \sim x + dx$ 、 $y \sim y + dy$ 、 $z \sim z + dz$ 内，同时速度介于 $v_x \sim v_x + dv_x$ 、 $v_y \sim v_y + dv_y$ 、 $v_z \sim v_z + dv_z$ 内的分子数为

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

n_0 为在 $\varepsilon_p = 0$ 重力势能零点处，单位体积内具有各种速度的分子总数。

将玻尔兹曼分布率对速度空间积分，有

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

归一化条件 = 1

粒子数按势能的统计分布

单位体积内的分子数或分子数密度 n :

$$n = dN' / (dx dy dz) = n_0 e^{-\frac{\varepsilon_p}{kT}}$$



气体分子运动论—玻尔兹曼分布律

单位体积内的分子数或分子数密度 n : $n = n_0 e^{-\varepsilon_p/kT}$

重力场中粒子按高度的分布 $\varepsilon_p = mgh$

$$n = n_0 e^{-mgh/kT} = n_0 e^{-Mgh/RT}$$

假设：大气为理想气体，不同高度处温度相等。

利用： $P = nkT$ $n = n_0 e^{-mgh/kT}$

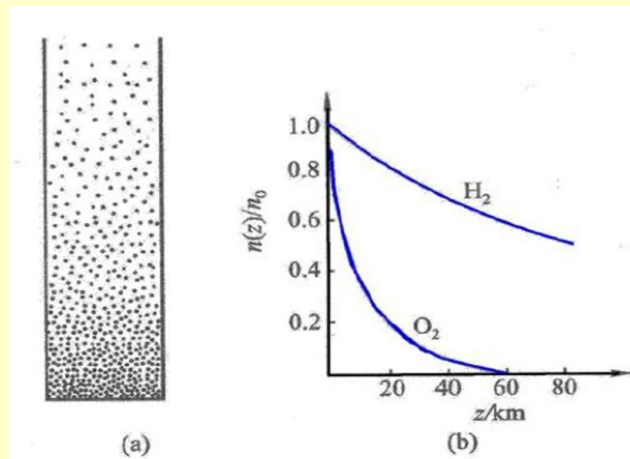
可得： $P = P_0 e^{-mgh/kT}$ $P_0 = n_0 kT$ 高度为零处的压强

等温大气压强公式（高度计原理）：给出了压强随高度变化的规律。

每升高10米, 大气压强降低133 Pa。近似符合实际, 可粗略估计高度变化。

★粒子服从**经典**统计力学规律：**玻尔兹曼分布律**；

★粒子服从**量子**统计力学规律：**爱因斯坦-玻色分布**和**费米-狄拉克分布**。





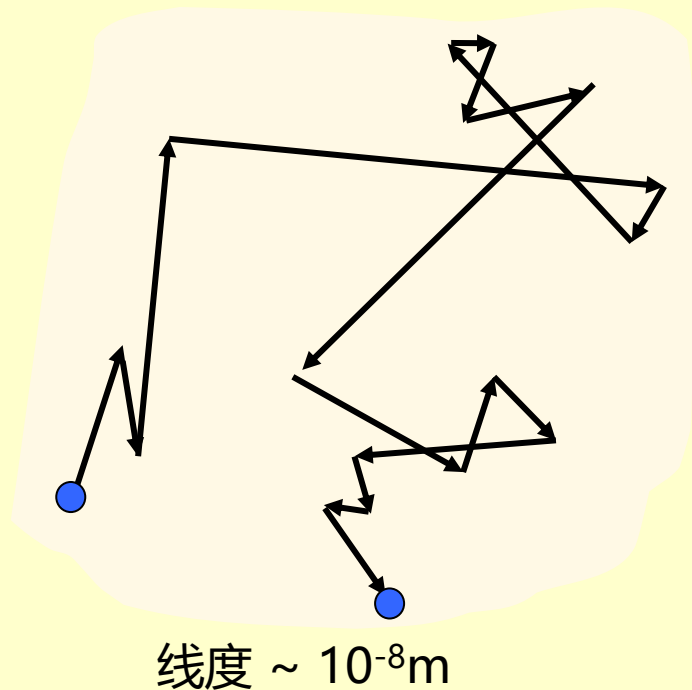
气体分子的平均自由程 平均碰撞频率

一、分子碰撞

分子间的无规则碰撞在气体由非平衡态过渡到平衡态的过程中起着关键作用。在研究分子碰撞规律时，可把**气体分子**看作**无吸引力的有效直径为 d 的刚球**。

分子碰撞是“无规则”的，相隔多长时间碰撞一次，每次运动多远才碰撞，也都有是随机的、偶然的，只能引出一些**平均值**来描写。

为此，引入**平均自由程**和**平均碰撞频率**的概念，用以描述气体分子碰撞的特征。



气体分子自由程



气体分子的平均自由程 平均碰撞频率

二、平均自由程 平均碰撞频率

平均自由程($\bar{\lambda}$): 定义一个分子连续两次碰撞之间经历的平均路程。

平均碰撞频率(\bar{z}): 单位时间内一个分子与其他分子碰撞的平均次数。

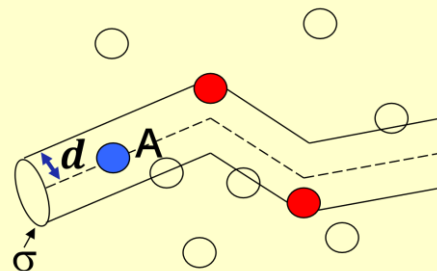
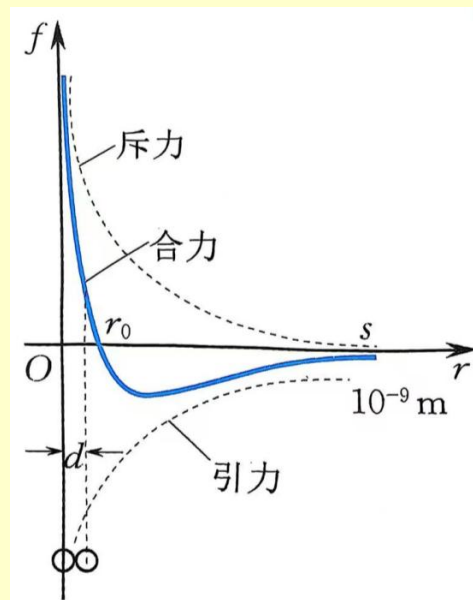
平均自由程和平均碰撞频率之间的关系: $\bar{\lambda} = \frac{\bar{v}}{\bar{z}}$

哪些因素可以影响平均自由程和平均碰撞频率呢?

以同种分子间的碰撞为例, 碰撞源于分子间存在随距离减少而急剧增加的短程排斥力, 不妨把分子看作刚性球, 其直径用 d 表示, 称为**分子有效直径**。

跟踪分子A, 看其在一段时间 Δt 内与多少分子相碰。

假设: 其他分子静止不动, 只有分子A在它们之间以平均相对速率 \bar{u} 运动, 该平均相对速率 \bar{u} 和气体分子平均速率 \bar{v} 有如下关系: $\bar{u} = \sqrt{2}\bar{v}$



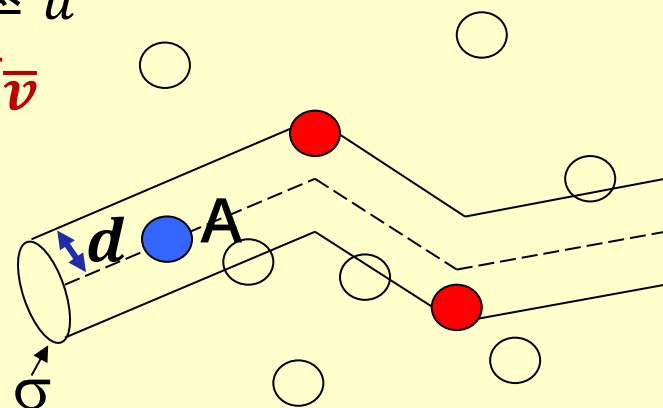


气体分子的平均自由程 平均碰撞频率

气体分子A相对其他分子运动的平均相对速率 \bar{u}

和气体分子平均速率 \bar{v} 有如下关系: $\bar{u} = \sqrt{2}\bar{v}$

如右图所示, 分子A的运动轨迹为一折线, 以A几何中心的运动轨迹 (图中虚线) 为轴线, 以分子有效直径 d 为半径, 作一曲折圆柱体。凡中心在此圆柱体内的分子都会与A相碰。



圆柱体的截面积为 σ , 叫做分子的**碰撞截面**, 其面积为: $\sigma = \pi d^2$ 。

在 Δt 时间内分子A所走过的路程为 $\bar{u}\Delta t$, 相应圆柱体的体积为 $\sigma\bar{u}\Delta t$ 。

设分子数密度为 n , 则 Δt 时间内与分子A相碰撞的分子数为 $n \cdot \sigma\bar{u}\Delta t$ 。

于是可得平均碰撞频率为:
$$\bar{z} = \frac{n \cdot \sigma\bar{u}\Delta t}{\Delta t} = n\sigma\bar{u}$$



气体分子的平均自由程 平均碰撞频率

平均碰撞频率: $\bar{z} = \frac{n \cdot \sigma \bar{u} \Delta t}{\Delta t} = n \sigma \bar{u}$ $\bar{u} = \sqrt{2} \bar{v}$ $\sigma = \pi d^2$

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

分子的平均碰撞频率与分子数密度 n 、分子本身的线度 d 、热运动剧烈程度 \bar{v} 有关。

平均自由程: $\bar{\lambda} = \frac{\bar{v}}{\bar{z}} = \frac{1}{\sqrt{2} \sigma n} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi n d^2}$ 物态方程: $P = nkT$

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

教材P268: 自主学习例11.6.

分子的平均自由程与分子的平均速率 \bar{v} 无关, 仅由分子疏密程度 n 和分子本身线度 d 决定 (反比关系)。

在标准状态下, 多数气体分子的平均自由程 $\bar{\lambda} \sim 10^{-8} \text{ m}$, 只有氢气分子的平均自由程 $\bar{\lambda} \sim 10^{-7} \text{ m}$ 。一般情况下, 分子的线度 $d \sim 10^{-10} \text{ m}$ 。

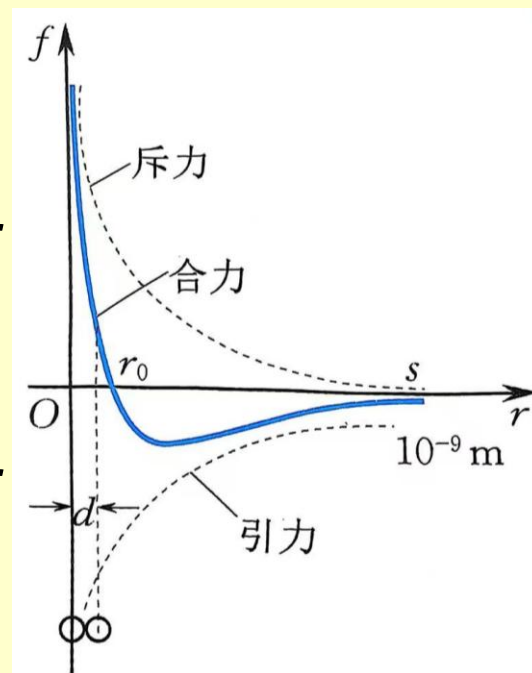


气体分子运动论—范德瓦耳斯方程

理想气体模型中，分子被认为是没有相互作用的刚性小球，可以被看作质点。而真实气体分子是由带正点的原子核和带负电的核外电子构成的带电系统，**真实气体既要考虑分子间的相互作用又要考虑分子的大小。**

右图为分子间相互作用示意图，分子间相互作用力随分子中心之间的距离变化：

- (1) 当分子中心距离 $r = r_0$ 时，分子间无相互作用；
- (2) 当分子中心距离 $r > r_0$ 时，分子力表现为引力， r 大于某一数值 l 时，分子之间的引力几乎为零， **l 称为分子引力的作用范围**；
- (3) 当分子中心距离 $r < r_0$ 时，分子力表现为斥力， r 小到某一距离 d 时，分子之间的斥力趋于无限大，分子不能进一步靠近。因此，可以把分子设想为直径为 d 的刚性球， **d 称为分子的有效直径**，其数量级一般为 $10^{-10} m$ 。





气体分子运动论—范德瓦耳斯方程

范德瓦耳斯方程：考虑气体分子间的相互作用力和分子的大小之后，气体的物态方程将会得到修正，即为范德瓦耳斯方程。

一、体积修正

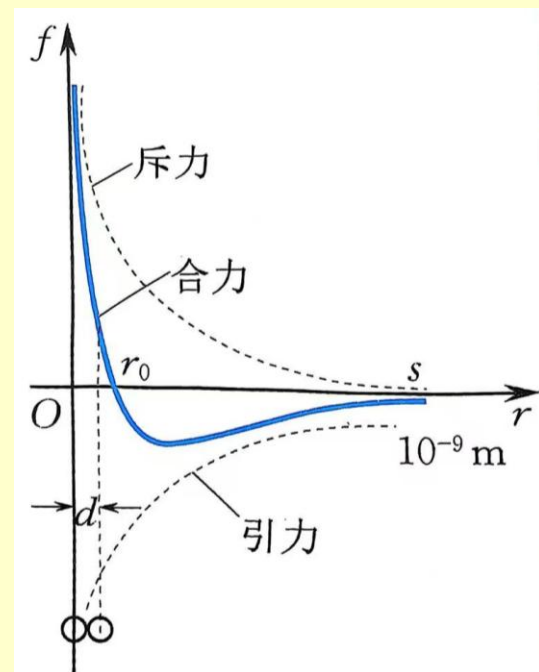
将1mol气体视为理想气体时，其物态方程为 $p = RT/V_m$ ， V_m 为1mol分子自由活动的空间。

理想气体模型忽略了分子体积，分子自由活动的空间 V_m 就是容器的容积。

真实气体考虑分子大小后，分子自由活动的空间将比 V_m 小。设 b 为1mol气体分子本身的体积，则考虑分子大小引起的修正量 b 之后，**物态方程修正为**：

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

b 为1mol气体分子本身的体积。





气体分子运动论—范德瓦耳斯方程

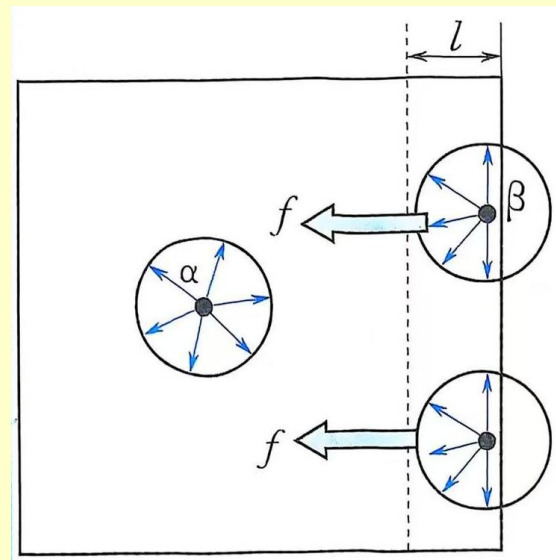
二、引力修正

压强是大量气体分子和器壁碰撞的结果。

理想气体模型中，每个分子对器壁的碰撞不受分子之间相互作用的影响。
真实气体必须考虑分子间的引力。

如右图所示，考察气体内部某一分子 α ，以分子 α 为中心，以分子力的有效距离 l 为半径作一球体，凡中心在该球体内的分子都会对分子 α 产生引力。

★平衡态时，由于分子分布均匀，其他分子对分子 α 作用力分布对称，合力为零。但一旦气体分子靠近器壁，情况就会大不一样。



★考察器壁附近厚度为 l 的薄层内某一分子 β ，以 β 为中心、 l 为半径作一球体，该球体必有一部分在气体外，即**能够对分子 β 产生引力的分子在分子 β 周围的分布不再具备球对称性**，**分子 β 受到一指向气体内部的拉力 f 的作用。**



气体分子运动论—范德瓦耳斯方程

二、引力修正

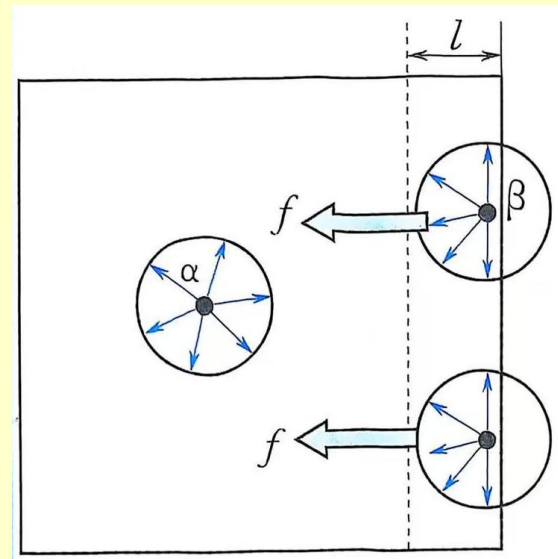
★气体分子和器壁碰撞时必须经过上述区域，在经过该区域时所受的指向气体内部的拉力将使分子在垂直器壁方向的动量减少，导致**在碰撞过程中施加给器壁的冲量相应减少，因而器壁受到的压强比理想情况下的要小。**

★假设减小量为 Δp （称为气体的内压强），则考虑分子间引力后，**物态方程进一步修正为：**

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \Delta p$$

★因为压强是单位时间内气体分子施于器壁单位面积的平均冲量，若以 ΔK 代表因拉力而引起分子在垂直器壁方向上动量的减少，则压强的减少量 Δp 为：

$$\Delta p = (\text{单位时间内与单位面积碰撞的分子数}) \times 2\Delta K$$





气体分子运动论—范德瓦耳斯方程

考虑分子间引力后减少的压强量 Δp :

$$\Delta p = (\text{单位时间内与单位面积碰撞的分子数}) \times 2\Delta K$$

$$(1) \Delta K \propto f, f \propto n, \text{ 故 } \Delta K \propto n$$

$$(2) \text{ 单位时间内与单位面积碰撞的分子数也正比于 } n$$

$$\text{综上 } \Delta p \propto n^2 \propto \frac{1}{V_m^2}$$

$$\text{即 } \Delta p = \frac{a}{V_m^2} \quad \text{比例系数 } a \text{ 由气体性质决定}$$

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \Delta p$$



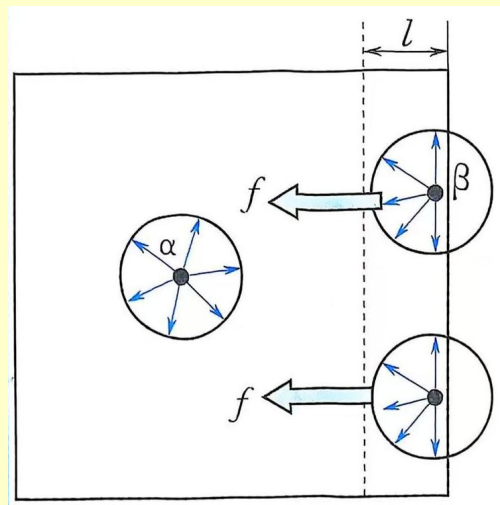
$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$$

**范德瓦耳斯方程
形式一**

若气体质量为 m , 利用 $V = \frac{m}{M} V_m$, 则上式可变为:

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

**范德瓦耳斯方程
形式二**





气体分子运动论—作业

1. 练习册A（第9章 气体分子运动论）

选择：7-10； 填空：4-10； 计算：3-9；