

## 第九章 气体动理论

本章运用统计方法来研究大量气体分子的热运动规律,主要讨论理想气体平衡态的规律,包括气体压强和温度的微观意义,气体分子按速率和按能量的分布,真实气体的性质,气体分子碰撞及平均自由程等概念,最后对非平衡态下,气体的输运过程作简单的说明.

### §9.1 热力学系统的状态及其描述

#### 9.1.1 热力学系统的宏观描述与微观描述

热运动是物质的基本运动形式之一. 研究物质热运动的学科就是热学. 热学中,把要研究的对象叫做热力学系统,简称系统. 把与所研究的热力学系统能够发生相互影响的其他物体,称为外界或环境. 在本章和下一章中,我们研究的热力学系统都是由大量气体分子所组成的气体. 例如装在汽缸里的气体,气体就是系统,而汽缸外的大气、活塞等装置就是外界或环境,如图 9.1-1 所示.

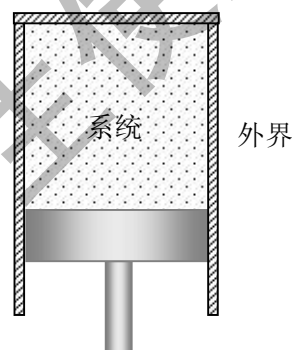


图 9.1-1 系统和外界

根据系统与环境之间有无能量及物质交换,可以将系统分为三种类型:与外界既无物质、又无能量交换的热力学系统,叫做孤立系统. 当热力学系统与外界的相互作用十分微弱,以致其相互作用的能量远远小于系统本身的能量时,可以近似把它看成孤立系统. 此外,把与外界有能量交换但没有物质交换的热力学系统称为封闭系统;把与外界既有物质交换又有能量交换的热力学系统称为开放系统. 在以下讨论中,如无特别指明,系统都是封闭系统.

系统包含有大量的做无规则热运动的气体分子,于是在描述系统状态时,就会涉及到两类不同的物理量. 我们把能够在实验室里测得的表征大量分子集体特性的物理量称为宏观量,如气体的体积、压强和温度等;把描述单个分子的运动及其固有性质的物理量称为微观量,如分子的速度、质量、动能等,微观量不能被直接测量.

人们通过观察和实验研究热现象,总结出宏观量之间的关系和规律,这种热现象的宏观理论称为热力学. 宏观理论基于大量的实验事实,因而具有高度的普

遍性和可靠性。我们把从微观的角度来研究热现象的理论称为统计物理学。微观理论从物质的微观结构出发，应用力学定律和统计方法来阐明物质的宏观性质，把宏观量看作是微观量的统计平均值，从而能够深入研究热现象的微观本质。

热力学和统计物理学，分别从两个不同的角度研究物质热运动的规律，并且相辅相成、互为补充。本章介绍统计物理学中最简单、最基本的部分——气体动理论，下一章介绍热力学。

### 9.1.2 状态参量 平衡态

对于一定质量的气体，我们通常用压强、体积和温度这三个物理量来描述气体的宏观性质，称为气体的状态参量。

气体的压强  $p$  是力学量，指作用于容器壁上单位面积的正压力，在国际单位（SI）制中，压强的单位是帕斯卡，符号为 Pa。常用压强值还有 1atm，即一个标准大气压，指 45° 纬度海平面处测得的 0°C 时的大气压值， $1\text{atm} = 1.013 \times 10^5 \text{Pa}$ 。

气体的体积  $V$  是几何量，指气体能够到达的最大空间，一般就是封装气体的容器的容积，在国际单位（SI）制中，体积的单位是立方米，符号为  $\text{m}^3$ 。常用单位有升，符号为 L， $1\text{L} = 10^{-3} \text{m}^3$ 。

气体的温度  $T$  是热学量，它定量表示气体的冷热程度，在国际单位（SI）制中，温度的单位是开[尔文]，符号为 K。温度是一个很重要的热学量，在 9.1.4 节中会做更详细的介绍。

热力学系统的宏观状态，可划分为平衡态和非平衡态。平衡态是指在没有外界影响时，系统的宏观性质不随时间发生变化的宏观状态，系统有确定的状态参量；否则称为非平衡态。例如，容器由隔板隔成两部分，左边部分充满某种气体，右边部分为真空，如图 9.1-2 所示。当抽离隔板时，气体要向真空自由膨胀，在膨胀的过程中，容器内各处的压强都在随时间不断的变化，系统的性质不稳定，没有确定的压强和温度。可见，

系统只有处于平衡态时，才能用一组状态参量  $(p, V, T)$  来描述其性质，而非平衡

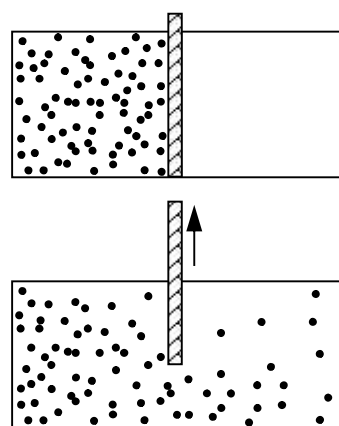


图 9.1-2 气体的自由膨胀

态则不可能这样.

系统的宏观性质在平衡状态下虽然不随时间变化,但是组成系统的大量微观粒子却仍处在不断的运动中,只是大量微观粒子运动的平均效果不变而已.因此,热力学的平衡态是一种动态平衡,常称为热动平衡.本章主要讨论平衡态问题.

### 9.1.3 热平衡 热力学第零定律

两个热力学系统,原来均处在各自的平衡态,当它们相互接触时,由于两个系统的冷热程度不同,它们之间将发生能量交换,这种接触叫做热接触.实验证明,一般而言,热接触后两个系统的状态都将发生变化,但经过一段时间后,达到了共同的平衡态.这种平衡态是由于两个系统在冷热程度不同产生能量交换的条件下达到的,故叫做热平衡.

取三个热力学系统 A、B 和 C 来做实验.如图 9.1-3 所示,将 B 和 C 互相隔绝开,但使它们同时与 A 热接触,经过一段时间后, A 和 B 以及 A 和 C 都将分别达到热平衡.这时,如果再使 B 和 C 热接触,则可发现 B 和 C 的状态都不再发生变化,说明 B 和 C 也是处于热平衡的.由此得出结论:如果两个热

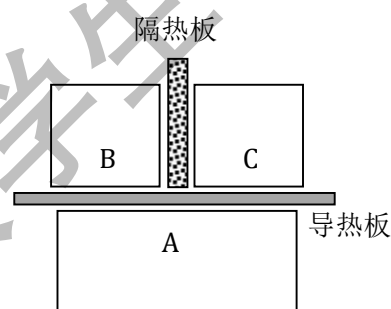


图 9.1-3 热力学第零定律示意图

力学系统中的每一个都与第三个热力学系统处于热平衡,则它们彼此也必定处于热平衡,这称为热力学第零定律或热平衡定律.热力学第零定律表明,处在同一平衡态的所有系统都具有一个共同的宏观性质,这个决定系统热平衡的宏观性质定义为温度,亦即,温度是决定一个系统是否与其它系统处于热平衡的宏观性质,它的特征就在于一切互为热平衡的系统都具有相同的温度.

当几个系统作为一个整体达到了热平衡之后,如果再把它们分开,并不会改变每个系统本身的平衡态.

### 9.1.4 热力学温标

一切互为热平衡的物体都具有相同的温度,这是用温度计测量温度的依据.温度计的发明者公认为是伽利略,其装置较简陋,不仅没有刻度,且与气压变化有关,很不精确,只能称为验温器.其后的 180 年内,经众多人的努力,出现了越来越完善的温度计,并创立了几种温标,即温度的数值表示法.建立一

种温标需要三个要素：测温物质，测温属性和固定标准点。一般而言，此三要素都与物质的选择有关，故称为经验温标。仅就固定标准点而言，早年建立而目前还在使用的温标有：华氏温标，摄氏温标；此外人们还利用实际气体在密度趋于零时的极限——理想气体的性质，建立了理想气体温标。在热力学理论的基础上，建立了一种不依赖于物质的具体测温属性的温标，称为热力学温标。它是一种理想温标，用该温标确定的温度称为热力学温度或绝对温度。

1960 年以来，国际上明确规定，热力学温度是基本的物理量，其单位为开[尔文]，符号为 K。1K 定义为水的三相点（即水、冰和水汽共存而达到平衡态时的温度）热力学温度的  $1/273.16$ 。这意味着把水的三相点温度 273.16K 规定为热力学温标的基本固定温度，按定义永久不变。同时，对摄氏温标也作了新的定义，规定它由热力学温标导出，摄氏温度  $t$  定义为

$$t = T - 273.15 \tag{9.1-1}$$

在热力学第二定律的基础上可以证明，在理想气体温标适用的温度范围内，理想气体温标与热力学温标是一致的。因而它使得热力学温标取得了现实意义。

表 9-1 给出了热力学温标和摄氏温标对几个典型状态的温度值的对比。

温标 状态	$T$ (K)	$t$ (°C)
绝对零度	0	-273.15
水的三相点	273.16	0.01
冰点	273.15	0.00

可以证明：绝对零度不可能达到。这就是热力学第三定律。但是可以通过一切手段无限接近于绝对零度。目前利用核自旋冷却法可获得  $2 \times 10^{-11}$  K 左右的低温，利用激光冷却法可获得  $2.4 \times 10^{-11}$  K 左右的低温。

开尔文

(Lord Kelvin, 1824—1907)

原名 W.汤姆孙 (William Thomson)，英国著名物理学家、发明家，热力学的主要奠基人之一，在热力学的发展中作出了一系列的重大贡献。1848 年他创立了热力学温



标，后来热力学温度就以开尔文为单位；1851年他提出热力学第二定律的开尔文表述；1852年他与焦耳合作发现了焦耳—汤姆孙效应，这一发现成为获得低温的主要方法之一，被广泛应用到低温技术中。

开尔文研究范围广泛，在热学、电磁学、流体力学、光学、地球物理、数学、工程应用等方面都做出了贡献。他一生发表论文多达600余篇，取得70种发明专利，在当时的科学界享有极高的名望。

## §9.2 理想气体状态方程

当一定质量的气体处于平衡态时，它的状态参量压强 $p$ 、体积 $V$ 和温度 $T$ 之间具有确定的关系。根据实验结果，对一定质量的气体，在压强不太高（和大气压比较），温度不太低（和室温比较）时，状态参量 $p$ 、 $V$ 、 $T$ 之间有下列关系式

$$\frac{pV}{T} = C \quad (9.2-1)$$

称为气体的状态方程，式中常数 $C$ 随气体种类及气体的质量而定。上式中当 $p$ 、 $V$ 、 $T$ 分别为常数时，相应的分别称为盖吕萨克定律、查理定律和玻意耳定律。应该指出，上述三条定律都有其局限性和近似性，例如在压强较高或温度较低时，这些定律将偏离实际气体的性质。为了使推理和计算更为简便，我们抽象、概括出理想气体这一概念，即在任何情况下绝对遵守以上三条实验定律的气体称为理想气体，它是一切实际气体在压强趋近于零时的极限情况。

实验还指出，在相同的温度和压强下，物质的量相同的不同理想气体所占的体积相同，此即阿伏加德罗定律。特别是在标准状态（ $p_0 = 1 \text{ atm} = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ ， $T_0 = 273.15 \text{ K}$ ）下，1摩尔的理想气体所占的体积 $V_{m,0}$ 都是22.4 L。设理想气体的摩尔质量为 $M_{\text{mol}}$ 、质量为 $m'$ ，于是在标准状态下它的体积为 $V_0 = \frac{m'}{M_{\text{mol}}} V_{m,0}$ 。由此，我们可导出(9.2-1)式中的常数 $C$ 的量值为

$$C = \frac{p_0 V_0}{T_0} = \frac{m'}{M_{\text{mol}}} \frac{p_0 V_{m,0}}{T_0} = \frac{m'}{M_{\text{mol}}} R \quad (9.2-2)$$

式中 $R = \frac{p_0 V_{m,0}}{T_0}$ 。可见， $C$ 是一个与气体质量 $m'$ 成正比且与摩尔质量 $M_{\text{mol}}$ 成反比的常数，但 $R$ 却是与气体种类无关的恒量，称为摩尔气体常量。在国际单位制中， $R$ 的值为

$$R \equiv \frac{p_0 V_{m,0}}{T_0} = \frac{1.013 \times 10^5 \times 22.4 \times 10^{-3}}{273.15} \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) = 8.31 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

将式 (9.2-2) 代入 (9.2-1) 式有

$$pV = \frac{m'}{M_{\text{mol}}} RT \quad (9.2-3)$$

这就是理想气体状态方程, 它表达了理想气体处于热平衡状态时各个状态参量之间的关系.

理想气体的状态方程表明,  $(p, V, T)$  中只有两个参量是独立的. 于是我们可以选取其中任意两个参量, 如  $p$  为纵轴,  $V$  为横轴绘制状态图,  $p-V$  图中的一个确定的点就代表一个确定的平衡态, 如图 9.2-1 所示.

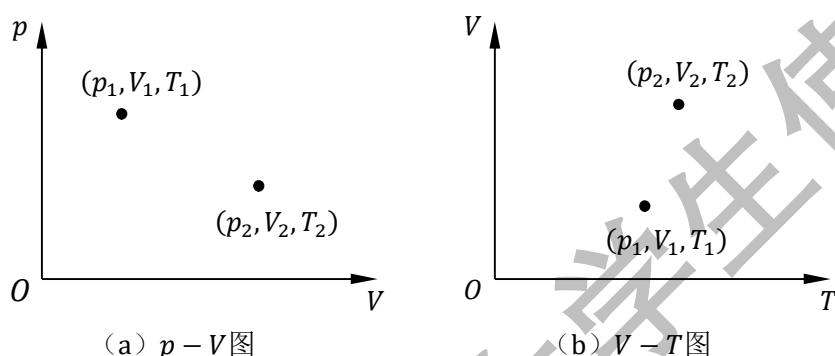


图 9.2-1 状态图中的一点对应某一平衡态

设气体分子的质量为  $m$ , 气体分子的总数为  $N$ , 则气体的质量  $m' = Nm$ , 气体的摩尔质量  $M_{\text{mol}} = N_A m$ , 将它们代入 (9.2-3) 式, 有

$$pV = \frac{m'}{M_{\text{mol}}} RT = \frac{Nm}{N_A m} RT = N \frac{R}{N_A} T$$

或

$$p = \frac{N}{V} \cdot \frac{R}{N_A} T$$

式中  $\frac{N}{V} = n$  是单位体积内的分子数, 即分子数密度;  $\frac{R}{N_A}$  是一个恒量, 用  $k$  表示, 称为玻耳兹曼常量, 在国际单位制中,  $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ . 将  $n$ 、 $k$  代入上式, 可得理想气体状态方程的另一形式

$$p = nkT \quad (9.2-4)$$

$R$  是描述 1 摩尔气体行为的普适常数,  $k$  是描述一个分子或一个粒子行为的普适常数, 这是奥地利物理学家玻耳兹曼于 1872 年引入的, 但它的重要性却远超出气体范畴, 而可应用于一切与热相联系的物理系统中.

**例 9.2-1** 体积为  $1\text{m}^3$  钢筒内储有供气焊用的氧气. 假定气焊时, 氧气的温度保持

300K 不变. 当压强计中指针指示出筒内氧气的压强由  $4.9 \times 10^6 \text{ Pa}$  降为  $9.8 \times 10^5 \text{ Pa}$  时, 试问共用去了多少氧气?

**解:** 以缸筒内原有的全部氧气为研究对象, 此时钢筒内氧气的压强为  $p$ , 温度为  $T$ , 根据理想气体状态方程

$$pV = \frac{m'}{M_{\text{mol}}} RT$$

钢筒内原有氧气的质量为

$$m'_0 = \frac{pVM_{\text{mol}}}{RT}$$

使用后钢筒内的压强为  $p'$ , 温度为仍为  $T$ , 此时钢筒内氧气的质量  $m'$  为

$$m' = \frac{p'VM_{\text{mol}}}{RT}$$

则用去的氧气质量为

$$\Delta m' = m'_0 - m' = \frac{VM_{\text{mol}}}{RT} (p - p') = \frac{1 \times 2 \times 10^{-3}}{8.31 \times 300} (4.9 \times 10^6 - 9.8 \times 10^5) \text{ kg} = 37.68 \text{ kg}$$

### 玻耳兹曼

(Ludwig Boltzmann, 1844—1906)

奥地利理论物理学家, 统计力学的奠基人之一。他推广了麦克斯韦的分子运动理论而得到有分子势能的麦克斯韦-玻耳兹曼分布定律。在其经典名著《气体理论讲义》中, 他引入玻耳兹曼常量, 通过熵与概率的联系, 对热力学第二定律进行了微观解释, 揭示了熵的实质是系统的无序程度, 近乎完美的解释了涨落、相变、时间箭头等热力学问题。



此外, 他从热力学理论导出了斯特藩直接从实验得到的斯特藩-玻耳兹曼黑体辐射公式。他支持麦克斯韦的电磁理论, 并测定了介质的折射率和相对介电常量与磁导率的关系。

### §9.3 统计规律性 概率

对于单个分子而言, 其运动遵循经典力学规律, 我们可以写出每个分子的力学方程, 但是由于系统所包含的分子数目太大 ( $\sim 10^{23}$  个), 联立求解如此大量的方程组是不现实的, 而且也无法准确给出每个分子运动的初始条件, 所以经



典力学的方法在这里不再适用. 我们必须采用统计方法来分析大量分子所组成的热力学系统.

对于一定质量的热力学系统而言, 大量气体分子总是在做无规则的热运动, 其速度的大小、方向由于频繁的碰撞而瞬息万变, 分子的运动具有随机性和偶然性. 但是, 处于平衡态的系统却表现出稳定的压强和温度. 这表明, 大量偶然事件在整体上会表现出一定的规律性, 这就是统计规律性. 统计规律适用于大量分子的整体, 不同于个体规律, 是个体的数目足够大以后实现的由量变到质变的飞跃.

### 9.3.1 统计规律性

下面我们通过伽尔顿板实验来理解统计规律性.

如图 9.3-1 所示, 一个竖直放置的木板上部均匀的排列着很多钉子, 下部由隔板隔成若干等宽的狭槽, 木板顶端有一漏斗形入口, 这就是伽尔顿板.

实验一: 先投入一个小球, 观察到小球与若干钉子碰撞以后落入某一个狭槽内; 若紧接着再投入第二个小球, 它可能落入另一个狭槽内. 该实验表明, 对于单个的小球而言, 其在下落过程中与哪些钉子相碰, 最后落入哪个狭槽内属于偶然事件, 不可预测, 具有随机性.

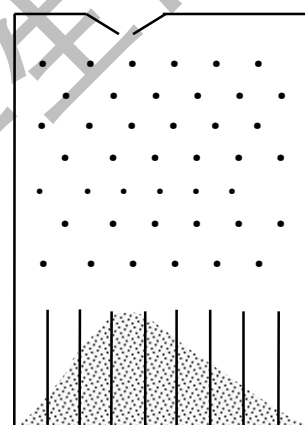


图 9.3-1 伽尔顿板实验

实验二: 连续投入大量的小球, 观察到小球在狭槽内的分布具有规律性, 如图 9.3-1 所示. 在靠近投入口下方的狭槽内, 小球的个数最多, 而离投入口较远的狭槽内, 小球的个数最少. 重复上述实验, 可以获得完全相似的结果.

这两个实验表明, 单个小球落入哪个狭槽是偶然的, 但大量小球在狭槽内的分布是确定的, 这就是小球分布的统计规律性, 即小球的个数按狭槽位置的分布规律. 但是也要注意, 每次获得的小球分布基本相同但又不完全相同, 这说明单个的偶然事件相对于统计规律会出现一定的偏差, 这就是涨落. 统计规律总是伴随着涨落, 但只要包含的偶然事件的数目足够多, 涨落就显得微不足道, 可以忽略不计.



### 9.3.2 概率 概率分布函数的归一化条件

下面具体分析伽尔顿板实验的结果.

若投入的小球总数为 $N$ ,并将所有狭槽按照从左到右的顺序进行编号,其中,落入第 $i$ 个狭槽的小球数为 $\Delta N_i$ .那么,落入第 $i$ 个狭槽的小球数占总个数的百分比为 $\frac{\Delta N_i}{N}$ .当 $N \rightarrow \infty$ 时,该百分比的极限值就定义为任一小球落入第 $i$ 个狭槽的概率,用 $P_i$ 来表示,即

$$P_i = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\Delta N_i}{N} \quad (9.3-1)$$

很明显,概率 $P_i$ 的大小取决与狭槽的位置.投入一个小球,它落进投入口下方狭槽内的概率(机会)最大,落进远离投入口的狭槽内的概率(机会)最小.注意到,投入一个小球,它总会落进某一个狭槽内,这个概率是100%,于是所有概率的总和必定等于1,即

$$\sum_{i=1}^N P_i = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^N \frac{\Delta N_i}{N} = 1 \quad (9.3-2)$$

这就是概率的归一化条件.

由于概率 $P_i$ 的大小与狭槽 $i$ 的位置有关,若沿狭槽排列方向建立 $x$ 轴,用 $x_i$ 标注每一狭槽的位置,于是我们可以引入一个与位置有关的函数 $f(x_i)$ ;此外,概率 $P_i$ 的大小还与狭槽的宽度 $\Delta x$ 成正比,于是有

$$P_i = f(x_i) \Delta x \quad (9.3-3)$$

若狭槽的宽度 $\Delta x \rightarrow 0$ ,记为 $dx$ ,狭槽位置的标记由离散的 $x$ 值变为连续变化的 $x$ 坐标,落至 $x$ 坐标处 $dx$ 区间内的小球个数记为 $dN$ .于是在伽尔顿板实验中,小球落进 $x \sim x + dx$ 区间内的概率为

$$dP = \frac{dN}{N} = f(x) dx \quad (9.3-4)$$

式中的 $f(x)$ 称为概率分布函数,表示小球出现在 $x$ 坐标处单位区间内的概率,故又称为概率密度.由于概率满足归一化条件, $\sum dP = 1$ ,得

$$\int f(x) dx = 1 \quad (9.3-5)$$

## §9.4 理想气体的压强公式和温度的微观意义

### 9.4.1 理想气体的微观模型

气体动理论分别针对单个分子和大量分子所构成的系统,建立了理想气体的微观模型.

首先是理想气体分子的力学性质假设：

1. 分子本身线度比分子之间的平均距离小很多，可忽略不计。
2. 除碰撞的瞬间外，分子之间、分子与器壁之间无相互作用力，分子在两次碰撞之间作惯性支配下的匀速直线运动。
3. 分子的碰撞是完全弹性碰撞，各类碰撞中动量守恒、动能守恒。
4. 分子的运动遵从经典力学规律。

于是，理想气体分子可视为相互之间没有相互作用力、遵从经典力学规律的弹性质点。

其次是大量理想气体分子的统计假设：

1. 平衡态时，单个气体分子在容器空间任意点出现的机会均等，即气体分子按位置分布均匀，分子数密度处处相等。
2. 分子运动速度各不相同，并且由于频繁碰撞发生改变。
3. 对于大量分子而言，分子沿各个方向运动的机会均等，也就是说，分子速度按方向的分布均匀，故分子速度各分量的平方的平均值相等

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} \quad (9.4-1)$$

其中， $\overline{v_x^2} = \frac{v_{1x}^2 + v_{2x}^2 + v_{3x}^2 + \dots + v_{Nx}^2}{N}$ 。

任意分子  $i$  的速率可表示为  $v_i^2 = v_{ix}^2 + v_{iy}^2 + v_{iz}^2$ ，其平均值为  $\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}$ ，考虑到 (9.3-1) 式，有

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2} \quad (9.4-2)$$

#### 9.4.2 理想气体压强公式

理想气体对容器壁的压强是大量分子对器壁持续碰撞后的平均效果。假设容器内有一定质量的理想气体，分子总数为  $N$ ，每个分子的质量为  $m$ 。容器中分子的运动速度各不相同。

按分子运动的速度区间将分子划分为不同的组，其中  $v_i$  到  $v_i + dv_i$  速度区间的一组分子，都具有相同的速度  $v_i$ 。单位体积内属于

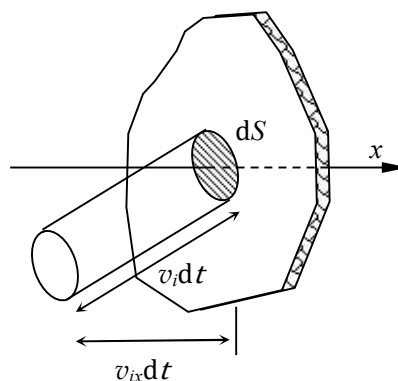


图 9.4-1 速度为  $v_i$  的分子群对  $dS$  的碰撞

该组的分子数，即分子数密度为  $n_i$ ，那么，各种速度分布的总分子数密度为  $n = n_1 + n_2 + \cdots + n_i + \cdots$ 。

为了计算相应的压强，我们选取容器上一块小面积  $dS$ 。在垂直于  $dS$  的方向上建立  $x$  轴，并规定指向容器外为其正方向，如图 9.4-1 所示。处于  $v_i$  到  $v_i + dv_i$  速度区间内的分子，在  $dt$  时间内垂直碰撞在器壁平面  $dS$  面积上的分子数为  $n_i v_{ix} dS dt$ 。每个分子与器壁碰撞是完全弹性的，若假设器壁非常光滑，则器壁对分子没有切向力的作用，则分子每次碰撞将产生  $2mv_{ix}$  的动量改变，同时向器壁施以同样大小的冲量。考虑到每一组中， $v_{ix} > 0$  和  $v_{ix} < 0$  的分子数各占一半，所以  $dt$  时间内  $dS$  面积器壁所受到的平均冲量为  $dI = \sum_i mn_i v_{ix}^2 dS dt$ 。由于，单位时间的冲量是对器壁的力，而单位面积对器壁的力即为压强，故

$$p = \frac{dI}{dS dt} = \sum_i mn_i v_{ix}^2 \quad (9.4-3)$$

由于  $\overline{v_x^2} = \frac{\sum n_i v_{ix}^2}{n}$ ， $\overline{v_x^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2}$ ，则

$$p = \frac{1}{3} nm \overline{v^2} \quad (9.4-4)$$

若用  $\bar{\epsilon}_t$  表示每个气体分子的平均平动动能（其中下标“t”表示平动），即

$$\bar{\epsilon}_t = \frac{1}{2} m \overline{v^2} \quad (9.4-5)$$

把它代入（9.4-4）式有

$$p = \frac{2}{3} n \bar{\epsilon}_t \quad (9.4-6)$$

早在 1857 年，克劳修斯即得到这一重要关系式，称为理想气体压强公式。这一公式给出了气体压强  $p$  和分子数密度以及气体分子平均平动动能之间的关系，即宏观量和微观量的统计关系。它表明气体压强具有统计意义，即对大量气体分子才有意义。

### 9.4.3 理想气体的温度意义

将理想气体状态方程  $p = nkT$  与（9.4-6）式对比，可得分子热运动的平均平动动能  $\bar{\epsilon}_t$  为

$$\bar{\epsilon}_t = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT \quad (9.4-7)$$

它表明分子热运动的平均平动动能与温度成正比。温度越高，分子热运动越剧

烈。温度体现了分子热运动的剧烈程度，这是温度的微观意义所在。

$\bar{\varepsilon}_t$  是分子杂乱无章热运动的平均平动动能，它不包括系统整体的定向运动动能；分子的平均平动动能与粒子质量无关，自然也就与分子的种类无关。只要温度相同，所有分子热运动的平均平动动能都相同。

由 (9.4-7) 式可得

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad (9.4-8)$$

称为分子的方均根速率，常用  $v_{\text{rms}}$  表示，是分子速率的一种统计平均值。在 9.6 节中，我们还会利用麦克斯韦速率分布函数来推导方均根速率的表达式。

**例 9.4-1** 有  $m$  种不同的理想气体共同密封在一个容器内，处于平衡状态，试证明：混合气体的压强等于各组分气体的分压强之和，即：

$$p = p_1 + p_2 + \cdots + p_m$$

这就是道尔顿分压定律。

**证明：** 设第  $i$  种气体的分子总数为  $N_i$ ，则其分子数密度为

$$n_i = \frac{N_i}{V}$$

其中  $V$  为容器的容积。混合气体的总分子数密度为

$$n = \frac{N_1 + N_2 + \cdots + N_m}{V} = \sum_{i=1}^m \frac{N_i}{V}$$

即

$$n = \sum_{i=1}^m n_i = n_1 + n_2 + \cdots + n_m$$

混合气体的分子数密度为各组分气体的分子数密度之和。

因为温度一致，各组分气体分子的平均平动动能相等，根据理想气体的压强公式，有

$$\begin{aligned} p &= \frac{2}{3} n \bar{\varepsilon}_t = \frac{2}{3} (n_1 + n_2 + \cdots + n_m) \bar{\varepsilon}_t \\ &= \frac{2}{3} n_1 \bar{\varepsilon}_t + \frac{2}{3} n_2 \bar{\varepsilon}_t + \cdots + \frac{2}{3} n_m \bar{\varepsilon}_t \\ &= p_1 + p_2 + \cdots + p_m \end{aligned}$$

理想气体的压强公式 (9.4-6) 和温度的微观意义 (9.4-7) 式是气体分子动理论的两个基本方程，由于式中的  $\bar{\varepsilon}_t$  是微观量的统计平均值，无法用实验直接测量，

因而两个基本方程也就无法利用实验来验证. 但是由它们推导出了道尔顿分压定律, 与实验规律一致, 从而间接证明了两个基本方程的正确性.

**例 9.4-2** 已知容器内储存了一定质量的氧气, 处于平衡状态, 其压强为  $p = 1 \text{ atm}$ , 温度为  $t = 27 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , 求氧分子的平均平动动能  $\bar{\varepsilon}_t$ 、方均根速率  $\sqrt{v^2}$  和分子数密度  $n$ .

**解:** 由  $\bar{\varepsilon}_t = \frac{3}{2}kT$ , 得

$$\bar{\varepsilon}_t = \frac{3}{2} \times 1.38 \times 10^{-23} \times (27 + 273) \text{ J} = 6.21 \times 10^{-21} \text{ J} = 3.88 \times 10^{-2} \text{ eV}$$

方均根速率为

$$\sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3 \times 8.31 \times 300}{32 \times 10^{-3}}} \text{ m/s} = 483 \text{ m/s}$$

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

$$n = \frac{3}{2} \cdot \frac{p}{\bar{\varepsilon}_t} = \frac{3}{2} \times \frac{1.013 \times 10^5}{6.21 \times 10^{-21}} \text{ /m}^3 = 2.45 \times 10^{25} \text{ /m}^3$$

## §9.5 能量均分定理

前面讨论压强和温度时只涉及了分子的平动, 即只考虑了分子质心的运动. 实际上, 分子都具有内部结构. 因此, 研究分子运动时, 除了讨论质心的平动以外, 还要讨论分子转动和分子内原子之间的振动. 分子的总能量应该包含分子所有的运动能量. 若将分子视为刚性的, 则不考虑原子间的相对振动.

为了能够用统计的方法研究分子的平均总动能, 需引入自由度的概念.

### 9.5.1 自由度

自由度是描述一个物体在空间的位置所需要的独立坐标数, 用  $i$  表示.

单原子分子可视为质点, 确定一个不受约束的自由质点在空间的位置, 需要  $x$ 、 $y$ 、 $z$  三个独立坐标, 如图 9.5-1 (a) 所示, 故自由度是 3 个, 这 3 个自由度称为平动自由度, 用  $t$  表示,  $t = 3$ .

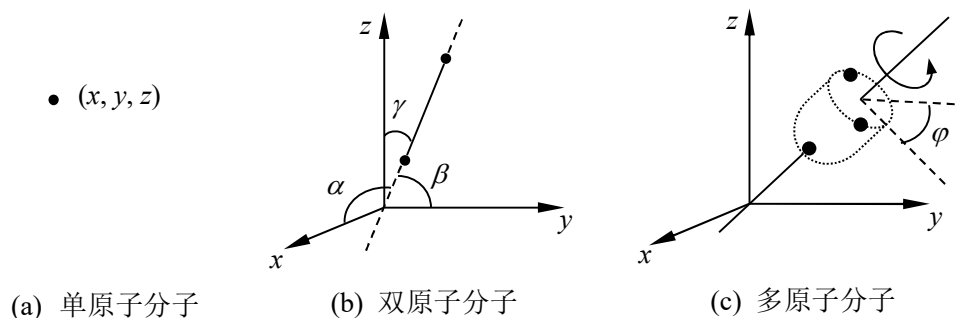


图 9.5-1 几种刚性分子的自由度

对于刚性的双原子分子，除了需要确定其质心位置  $C$  的三个平动自由度外，还需要确定两个原子的连线（过质心）在空间的方位。如图 9.5-1 (b) 所示， $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  分别是连线与  $x$ 、 $y$ 、 $z$  轴的夹角，但  $\cos^2 \alpha + \cos^2 \beta + \cos^2 \gamma = 1$ ，故只有两个角坐标是独立的，与之对应的自由度称为转动自由度，用  $r$  表示，因此刚性双原子分子的自由度为  $t + r = 3 + 2 = 5$ 。

对于刚性的多原子分子，除了确定质心位置的 3 个平动自由度和确定过质心的转轴的 2 个转动自由度外，还需要一个独立坐标  $\varphi$  来说明刚性分子相对于转轴的转动，如图 9.5-1 (c) 所示，故自由度为  $t + r = 3 + 3 = 6$ 。

若分子具有  $t$  个平动自由度， $r$  个转动自由度，则总的自由度为

$$i = t + r \quad (9.5-1)$$

表 9-2 列出了几种气体分子的自由度。

表 9-2 气体分子的自由度

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
刚性多原子分子	3	3	6

实际中的双原子和多原子分子，原子之间的相对位置可以改变，这时就要考虑与分子中原子的振动相对应的振动自由度。对于非刚性双原子分子，有一个沿两个原子连线振动的振动自由度，其总自由度数 6 个。但在常温下，分子的刚性假设与实验大致符合，故在下面的讨论中分子都认为是刚性的。

## 9.5.2 能量均分定理

对于处于平衡态的气体，分子的平均平动动能为 $\bar{\varepsilon}_t = \frac{1}{2}m\overline{v^2} = \frac{3}{2}kT$ 。由于

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

可得

$$\begin{aligned}\frac{1}{2}m\overline{v_x^2} &= \frac{1}{2}m\overline{v_y^2} = \frac{1}{2}m\overline{v_z^2} = \frac{1}{3}\left(\frac{1}{2}m\overline{v^2}\right) \\ &= \frac{1}{3}\left(\frac{3}{2}kT\right) = \frac{1}{2}kT\end{aligned}$$

上式说明理想气体的平均平动动能均分于三个平动自由度中，分子的每一平动自由度的平均动能都等于 $\frac{1}{2}kT$ 。

由于分子运动的无规则性以及分子之间频繁的碰撞，分子的能量在平动、转动之间相互转换，没有哪个自由度较其他自由度在能量上更具优势性，所以总的能量应平均分配到所有的自由度上。于是我们得到有关理想气体平均动能的一条普遍规律，即能量按自由度均分定理（简称能量均分定理）：在温度为 $T$ 的平衡态下，气体分子每一个自由度上的平均动能都相等，都等于 $\frac{1}{2}kT$ 。

根据能量均分定理，若某气体分子的总自由度为 $i$ ，那么每一个分子的平均总动能为

$$\bar{\varepsilon} = \frac{i}{2}kT \quad (9.5-2)$$

对于表 9-2 所列的气体分子而言，其平均总动能分别为

单原子分子： $\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2}kT$

刚性双原子分子： $\bar{\varepsilon} = \frac{5}{2}kT$

刚性多原子分子： $\bar{\varepsilon} = 3kT$

对于非刚性分子的振动能量，除振动动能外，还有由于原子间相对位置变化所产生的势能。可以证明，对于每一个分子的每一振动自由度，其平均势能和平均动能均为 $\frac{1}{2}kT$ ，故一个振动自由度的平均能量为 $kT$ 。

### 9.5.3 理想气体内能

系统包含有大量做无规则热运动的气体分子，系统总的能量即气体的内能，应该是组成系统的所有分子的动能和分子间相互作用的势能之和。对于理想气体，由于分子之间没有相互作用力，分子之间无势能，所以理想气体的内能就等于所



有分子热运动的动能总和，它仅是温度的单值函数，即 $E = E(T)$ 。若用 $N$ 表示理想气体的分子数，而每一分子平均总动能为 $\bar{\epsilon} = \frac{i}{2}kT$ ，故气体的内能为

$$E = N\bar{\epsilon} = \frac{i}{2}NkT$$

考虑到 $k = R/N_A$ ， $\nu = N/N_A$ ，则上式可写为

$$E = \frac{i}{2}\nu RT \quad (9.5-3)$$

定义 1mol 理想气体的内能为摩尔内能，即

$$E_m = \frac{i}{2}RT \quad (9.5-4)$$

对于表 9-2 所列的气体分子所对应的理想气体，其内能分别为

$$\text{单原子分子气体: } E = \frac{3}{2}\nu RT$$

$$\text{刚性双原子分子气体: } E = \frac{5}{2}\nu RT$$

$$\text{刚性多原子分子气体: } E = 3\nu RT$$

**例 9.5-1** 温度为 $27^\circ\text{C}$ 时，求：

- (1) 氧气分子的平均平动动能和平均转动动能各为多少？
- (2) 1mol 氧气的平动动能和转动动能各为多少？

**解：**氧气分子是双原子分子， $i = 5$ ，其中平动自由度 $t = 3$ ，转动自由度 $r = 2$ 。

- (1) 氧气分子的平均平动动能和平均转动动能分别为

$$\bar{\epsilon}_t = \frac{3}{2}kT = \frac{3}{2} \times 1.38 \times 10^{-23} \times (27 + 273) \text{ J} = 6.21 \times 10^{-21} \text{ J}$$

$$\bar{\epsilon}_r = kT = 4.14 \times 10^{-21} \text{ J}$$

- (2) 1mol 氧气分子的平均平动动能和平均转动动能分别为

$$E_t = N_A \bar{\epsilon}_t = \frac{3}{2}N_A kT = \frac{3}{2}RT = \frac{3}{2} \times 8.31 \times (27 + 273) \text{ J} = 3739.5 \text{ J}$$

$$E_r = N_A \bar{\epsilon}_r = N_A kT = RT = 2493 \text{ J}$$

**例 9.5-2** 一绝热密封容器体积为 10 L，以 100m/s 的速度作匀速直线运动，容器内有 100g 的氢气，若容器突然停止，定向运动的动能全部转化为分子热运动的动能，求平衡后氢气的温度和压强各增加多少？

**解：**氢分子是双原子分子，故 $i = 5$ 。

质量为 $m' = 100\text{g} = 0.1 \text{ kg}$ ，故 $\nu = \frac{m'}{M} = \frac{0.1}{2 \times 10^{-3}} \text{ mol} = 50 \text{ mol}$

由能量均分定理可知, 该氢气的内能为  $E = \frac{i}{2} \nu RT = \frac{5}{2} \nu RT$ , 于是, 当温度改变  $\Delta T$  时, 内能的改变为

$$\Delta E = \frac{5}{2} \nu R \Delta T$$

由已知, 定向运动的动能全部转化为分子热运动的动能, 于是系统内能的变化为

$$\Delta E = \frac{1}{2} m' v^2$$

故

$$\Delta T = \frac{2}{5} \cdot \frac{1}{\nu R} \cdot \frac{1}{2} m' v^2 = \frac{M v^2}{5 R} = \frac{2 \times 10^{-3} \times 100^2}{5 \times 8.31} \text{ K} = 0.481 \text{ K}$$

由理想气体状态方程  $pV = \nu RT$ , 得

$$\Delta p = \frac{\nu R \Delta T}{V} = \frac{50 \times 8.31 \times 0.481}{10 \times 10^{-3}} \text{ Pa} = 2 \times 10^4 \text{ Pa}$$

## §9.6 麦克斯韦速率分布律

### 9.6.1 速率分布函数

在 9.4 节讨论理想气体的压强公式时, 我们将分子按其运动速度进行分组. 如果只讨论分子速度的大小, 即速率, 在平衡状态下, 分子按速率的分布遵从一定的统计规律性, 相应的规律称为麦克斯韦速率分布律. 该规律由密勒 (Miller) 和库什 (P. Kusch) 在 1955 年通过实验进行了比较精确的验证.

首先引入一个速率分布函数. 大量分子由于频繁碰撞, 分子速率不断改变. 对大量分子运动速率状况的描述, 可以用在某一速率  $v$  附近, 在速率  $v \rightarrow v + dv$  区间内的分子数  $dN$  占总分子数  $N$  的百分比  $\frac{dN}{N}$  来说明. 类比伽尔顿板实验, 百分比  $\frac{dN}{N}$  在不同的速率区间段  $v \rightarrow v + dv$  是不同的, 并且与速率区间的大小  $dv$  成正比, 于是有

$$\frac{dN}{N} = f(v) dv \quad (9.6-1)$$

$\frac{dN}{N}$  代表气体分子速率处在速率  $v$  附近  $dv$  速率区间内的概率.

在 (9.6-1) 式中, 称  $f(v) = \frac{dN}{N dv}$  为速率分布函数, 其意义为: 速率在  $v$  附近单位速率区间中的分子数占总分子数的百分比, 或者说, 单个分子速率处在速率  $v$  附近单位速率区间的概率. 函数  $f(v)$  称为分子速率的概率密度.

将 (9.6-1) 式对整个速率区间积分, 分布函数具有归一化性质

$$\int_0^{\infty} f(v)dv = 1 \quad (9.6-2)$$

说明所有速率区间内的分子数的总和 $\int_0^N dN$ 占总分子数 $N$ 的百分比为 1，即

$$\int_0^N \frac{dN}{N} = 1, \text{或者说, 单个分子以任何速率运动的概率为 1.}$$

### 9.6.2 麦克斯韦速率分布

1859 年麦克斯韦经过理论研究指出：在温度为  $T$  的平衡态下，速率在  $v$  附近处于速率间隔为  $v \rightarrow v + dv$  内的分子数占总分子数的百分比为

$$f(v)dv = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)dv \quad (9.6-3)$$

式中  $T$  为气体的温度， $m$  为分子的质量， $k$  为玻耳兹曼常量， $f(v)$  是理想气体的速率概率密度，称为麦克斯韦速率分布函数：

$$f(v) = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \quad (9.6-4)$$

图 9.6-1 中以  $v$  为横轴，以  $f(v)$  为纵轴画出的曲线形象的表示了理想气体分子按速率分布的情况，称为麦克斯韦速率分布曲线。图中曲线下面宽度为  $dv$  的窄条面积就表示了  $v \rightarrow v + dv$  速率区间内的分子数与总分子数的百分比  $dN/N$ 。于是曲线下的总面积则表示速率分布在整个速率空间的分子的概率之和，当然等于 1。

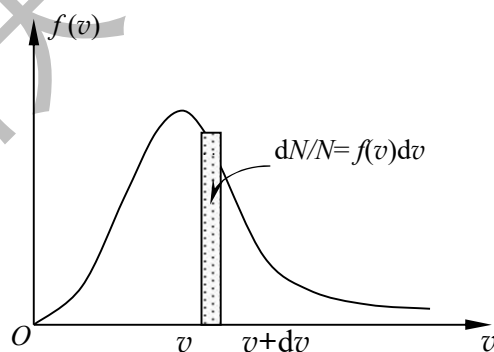


图 9.6-1 麦克斯韦速率分布曲线

### 9.6.3 三种速率

#### 一、平均速率

根据速率分布函数可计算分子运动的平均速率

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

代入麦克斯韦速率分布函数

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} 4\pi v^3 \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \exp\left[-\frac{mv^2}{2kT}\right] dv$$

可求得在一定温度下理想气体分子的平均速率为

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \approx 1.6 \sqrt{\frac{RT}{M_{\text{mol}}}} \quad (9.6-5)$$

## 二. 方均根速率

同样, 利用麦克斯韦速率分布函数, 可得到 $v^2$ 的平均值为

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

其平方根 $\sqrt{\overline{v^2}}$ , 即为方均根速率 $v_{\text{rms}}$ :

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \approx 1.73 \sqrt{\frac{RT}{M_{\text{mol}}}} \quad (9.6-6)$$

与前面(9.4-8)式的结果一致.

一般而言, 对于任意物理量 $A = A(v)$ , 则其平均值为

$$\bar{A} = \frac{\int A(v) dN}{\int dN} = \frac{\int A(v) \frac{dN}{N}}{\int \frac{dN}{N}} = \frac{\int A(v) f(v) dv}{\int f(v) dv} \quad (9.6-7)$$

如果是在整个速率空间 $0 \rightarrow \infty$ 内求 $A(v)$ 的平均值,  $\int_0^{\infty} f(v) dv = 1$ , 则

$$\bar{A} = \int_0^{\infty} A(v) f(v) dv \quad (9.6-8)$$

例如, 计算分子的平均动能 $\varepsilon_t(v) = \frac{1}{2}mv^2$ 的平均值为

$$\bar{\varepsilon}_t = \int_0^{\infty} \varepsilon_t(v) f(v) dv = \int_0^{\infty} \frac{1}{2}mv^2 f(v) dv = \frac{1}{2}m \cdot \frac{3kT}{m} = \frac{3}{2}kT$$

与(9.4-7)式完全相同.

## 三. 最概然速率

如图 9.6-1 所示, 速率处于中等大小的分子数较多, 其中, 对应概率函数极大值的速率称为最概然速率, 用 $v_p$ 表示. 对 $f(v)$ 求微分, 并令

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

计算可得

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \approx 1.41 \sqrt{\frac{RT}{M_{\text{mol}}}} \quad (9.6-7)$$

最概然速率  $v_p \propto \sqrt{\frac{T}{M_{\text{mol}}}}$ ，在讨论速率分布，比较两种不同温度或不同分子质量的气体曲线分布时，常常用到最概然速率  $v_p$ 。

三种速率中方均根速率  $v_{\text{rms}}$  最大，最概然速率  $v_p$  最小，如图 9.6-2 所示。三种速率之比为

$$v_p : \bar{v} : v_{\text{rms}} = 1 : 1.128 : 1.224$$

在计算分子平均自由程、气体分子与容器壁的碰撞以及分子之间的碰撞频率时，要用分子的平均速率  $\bar{v}$ 。在计算分子的平均动能时，要用分子的方均根速率  $v_{\text{rms}}$ 。

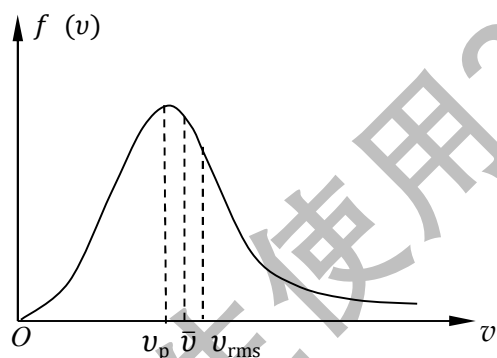
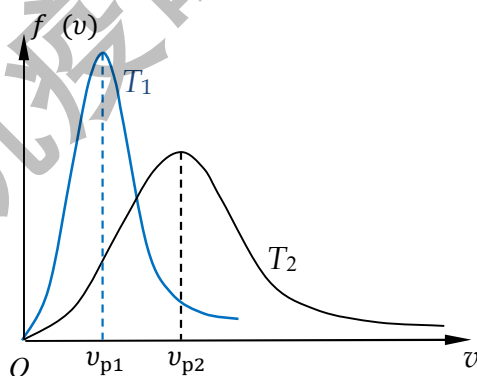
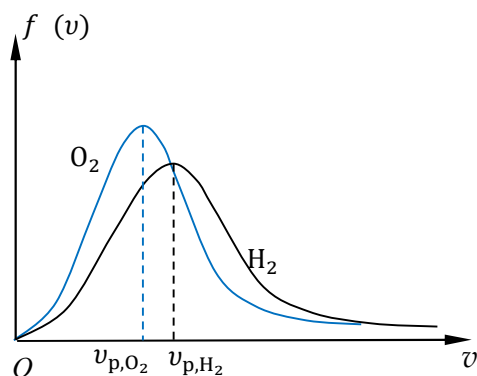


图 9.6-2 理想气体的三种速率

如图 9.6-3 (a) 所示，两条曲线分别代表氮气分子在  $T_1 = 300 \text{ K}$  和  $T_2 = 1200 \text{ K}$  时的速率分布曲线。由于  $T_2 > T_1$ ，故  $v_{p2} > v_{p1}$ ，即温度为  $T_2$  时，具有较大速率的分子数得到了提高，这符合温度的微观意义。同时，由于曲线下的面积恒为 1，所以当温度升高，速率分布曲线向高速区扩展时，曲线就变得更加平坦一些。



(a)  $T_2 > T_1, M_{\text{mol},1} = M_{\text{mol},2}$



(b)  $T_1 = T_2, M_{\text{mol},\text{O}_2} > M_{\text{mol},\text{H}_2}$

图 9.6-3 麦克斯韦速率分布曲线与温度、质量的关系

如图 9.6-3 (b) 所示, 两条曲线分别代表氧气和氢气分子在同一温度下的速率分布曲线. 由于  $M_{\text{mol}, \text{O}_2} > M_{\text{mol}, \text{H}_2}$ , 故  $v_{p, \text{H}_2} > v_{p, \text{O}_2}$ . 在同一温度下, 分子的平均平动动能相同, 故分子质量越小速率就越大, 即氢气中具有较大速率的分子数要多一些. 于是, 速率曲线向高速区扩展, 同时曲线变得平坦.

**例 9.6-1** 有  $N$  个粒子, 已知其速率分布函数为  $f(v)$ , 求:

- (1) 在  $v_1 \sim v_2$  速率区间内的分子数  $\Delta N_{12}$ ;
- (2) 在  $v_1 \sim v_2$  速率区间内的分子的平均速率  $\bar{v}_{12}$ .

解: (1) 速率在  $v \rightarrow v + dv$  区间内的分子数为  $dN = Nf(v)dv$ , 于是在  $v_1 \sim v_2$  速率区间内的分子数为

$$\Delta N_{12} = \int_{v_1}^{v_2} dN = \int_{v_1}^{v_2} Nf(v)dv = N \int_{v_1}^{v_2} f(v)dv$$

(2) 根据平均速率的定义, 并结合 (9.6-7) 式, 得

$$\bar{v}_{12} = \frac{\int_{v_1}^{v_2} v dN}{\Delta N_{12}} = \frac{\int_{v_1}^{v_2} v dN}{\int_{v_1}^{v_2} dN} = \frac{\int_{v_1}^{v_2} v f(v) dv}{\int_{v_1}^{v_2} f(v) dv}$$

## §9.7 玻耳兹曼分布

麦克斯韦速率分布率函数只解决了平衡态的理想气体在速率空间的分布问题. 然而对于重力场中的大气分子, 空间的各向同性已经得不到满足了. 在这种情况下, 要用分子按空间位置的分布规律——玻耳兹曼分布.

首先讨论在重力场中, 等温气体的压强随高度的变化. 在图 9.7-1 中, 取高度为  $z$  到  $z+dz$  的一个薄层, 由力平衡条件有

$$(p + dp) + \rho(z)gdz = p$$

即

$$dp = -\rho(z)gdz \quad (9.7-1)$$

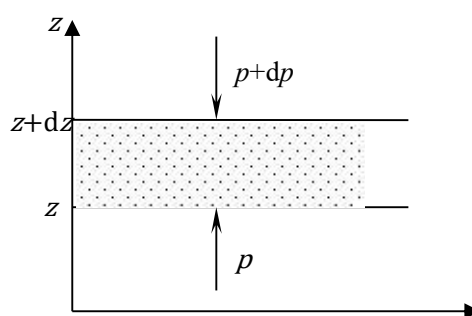


图 9.7-1 重力场中厚度为  $dz$  的薄层

式中  $\rho$  为气体密度. 用  $m$  表示一个分子的质量, 由  $\rho = \frac{Nm}{V} = nm$  和  $p = nkT$  可得

$\rho = \frac{pm}{kT}$ , 代入 (9.7-1) 式并积分得

$$\int_{p_0}^p \frac{dp}{p} = - \int_0^z \frac{mg}{kT} dz$$

即

$$p(z) = p_0 \exp\left(-\frac{mg}{kT} z\right) \quad (9.7-2)$$

其中  $p(z)$  和  $p_0$  分别为高度为  $z$  和为 0 处的大气压。(9.7-2) 式就是重力场中等温气体的压强随高度变化的公式。当然, 利用  $p = nkT$ , 可以把上式改写成气体分子数密度随高度分布的公式, 即

$$n(z) = n_0 \exp\left(-\frac{mg}{kT} z\right) \quad (9.7-3)$$

其中  $n(z)$  和  $n_0$  分别为高度为  $z$  和为 0 处的分子数密度。

同理, 可以研究在任意势场中粒子数的分布。设处于  $\varepsilon_1$ 、 $\varepsilon_2$  势能状态的粒子数目分别为  $n_1$ 、 $n_2$ , 可以证明  $n_1$ 、 $n_2$  满足

$$n_1 = n_2 \exp\left(-\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{kT}\right) \quad (9.7-4)$$

这样的分布称为玻耳兹曼分布。玻耳兹曼分布是一种普遍的规律, 只要粒子之间的相互作用可以忽略, 玻耳兹曼分布都可以适用。

## §9.8 \*真实气体

### 9.8.1 真实气体的等温线

理想气体反应了真实气体在压强趋于零时的极限性质, 一般在温度不太低和压强不太大的情况下, 可把真实气体近似地当作理想气体来处理。但是在高压和低温下, 真实气体与理想气体在特性上有显著的偏离。在  $p$ - $V$  图上, 理想气体等温线是等轴双曲线。图 9.8-1 为  $\text{CO}_2$  气体的几条等温线, 它们是 1869 年

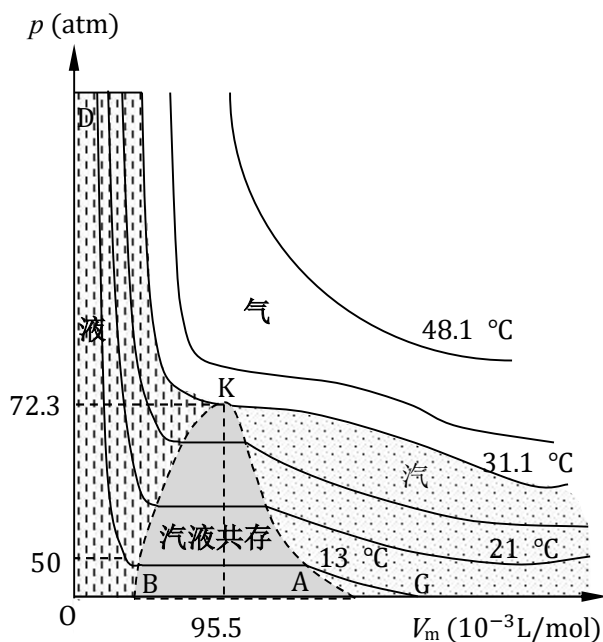


图 9.8-1  $\text{CO}_2$  的实验等温图



安德鲁首先从实验得到的。由图可见，在较低温度下，如  $13^{\circ}\text{C}$  时等温线并不是等轴双曲线。在曲线 GA 部分，等温压缩气体，体积减少而压强增大，与理想气体等温线相似。在 A 点，压强增至  $49\text{atm}$ ， $\text{CO}_2$  开始液化，AB 过程为液化过程，体积减小而压强保持不变，此过程气液处于平衡共存状态，这时的蒸汽称为饱和蒸汽，相应的压强叫做饱和蒸汽压。在一定的温度下，饱和蒸汽压有一定的数值。在 B 点蒸汽全部液化，从 B 点到 D 点压强不断增大，体积却减少很小，反映了液体的不可压缩性。等温线 ABD 部分与理想气体等温线相差悬殊。

温度升高时也观察到同样的过程，只是温度越高，等温线中代表液化过程的平直部分越短，饱和蒸汽压越高。当温度升至  $31.1^{\circ}\text{C}$  时，平直部分缩成了一点，即曲线出现了一个拐点 K。如果温度继续升高，那么不论压强多大， $\text{CO}_2$  都不可能液化，相应的等温线就越接近等轴双曲线。图 9.7-1 可见， $48.1^{\circ}\text{C}$  的等温线与等轴双曲线相差无几，因此  $\text{CO}_2$  在高温（ $48.1^{\circ}\text{C}$ ）或低压（GA 部分）下，近似的遵守理想气体状态方程。

$\text{CO}_2$  在  $31.1^{\circ}\text{C}$  的等温线是一条特殊的等温线，称为临界等温线，其对应的状态称为临界态，临界等温线上的拐点 K 称为临界点，临界点的状态参量称为临界参量，用以  $p_k$ ,  $V_k$ ,  $T_k$  表示。实验表明不同的气体具有不同的临界参量。表 9-3 列出了一些气体的临界参量，从表中可以看出， $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{He}$  的临界温度都很低，19 世纪上半叶的低温技术还不足以使这些气体液化，因而把它们称作“永久气体”。随着低温技术的不断提高，至 1908 年，所有的气体都被液化了，最后被液化的是氦。

表 9-3 几种物质的临界参量

	$T_k$ (K)	$p_k$ ( $1.013 \times 10^5 \text{Pa}$ )	$V_k$ ( $10^{-3} \text{L/mol}$ )
He	5.3	2.26	57.6
$\text{H}_2$	33.3	12.8	64.9
$\text{N}_2$	126.1	33.5	84.6
$\text{O}_2$	154.4	49.7	74.2
$\text{CO}_2$	304.3	72.3	95.5
$\text{H}_2\text{O}$	647.2	217.7	45.0

临界等温线把  $p$ - $V$  图分成几个区域，在临界等温线以上只可能有气态，在

临界等温线以下可以分为三个区域：图 9.8-1 中 AK 的右边完全是气态，称为蒸汽或汽，AKB 内是气液共存的饱和状态，而 BK 的左边则全是液态。

## 9.8.2 范德瓦耳斯方程

范德瓦耳斯认为：理想气体的微观模型假设是引起其状态和真实气体状态偏差的主要原因。范德瓦耳斯把气体分子看作有吸引作用的刚球（称为刚性球模型），修正了理想气体的状态方程。

刚性球模型认为分子是直径为  $d$  的刚性球，刚性球之间具有引力作用， $d$  称为分子的有效直径。令  $s$  为分子力的有效作用距离，即当分子间距  $r \geq s$  时引力趋于零。

首先考虑由于真实气体自身占有一定体积和分子间斥力所引起的修正。根据理想气体状态方程，1mol 理想气体的压强为

$$p = \frac{RT}{V_m} \quad (9.8-1)$$

其中的  $V_m$  表示摩尔体积，对 1mol 的理想气体来说就是容器的容积。对于刚性球模型，分子具有一定的体积，那么每个分子能够自由活动的体积不等于容器的容积  $V_m$ ，而应等于  $V_m$  减去一个反映气体分子所占体积的改正量  $b$ ，于是

$$p = \frac{RT}{V_m - b} \quad (9.8-2)$$

式中  $b$  可用实验测定，从理论上也可以证明  $b$  约等于 1mol 气体分子自身总体积的四倍，即

$$b = 4N_A \cdot \frac{4}{3}\pi\left(\frac{d}{2}\right)^3 \approx 10^{-6} \text{m}^3 \quad (9.8-3)$$

现在进一步考虑分子引力所引起的修正。由于当分子间距离大于分子的有效作用距离  $s$  时引力可以忽略，因此对于气体内部任一分子  $\alpha$ ，如图 9.8-2 所示，只有处在以它为中心，以  $s$  为半径的球形作用圈内的分子才对它有吸引作用，这些分子相对于  $\alpha$  分子的引力相互抵消。而靠近器壁的  $\beta$  分子则不同，由于对  $\beta$  分子有引力作用

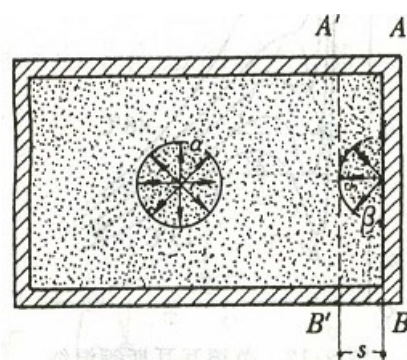


图 9.8-2 分子引力的修正

的分子分布不对称，引力的总效果是使  $\beta$  分子受到一个垂直于器壁指向气体内部的合力。设想在靠近器壁处取一厚度为  $s$  的区域  $ABA'B'$ ，分子进入该区域受到向内的引力从而减小分子撞击器壁的动量，也就减小了气体施于器壁的压强。设  $p_i$  表示真实气体表面层单位面积上所受的内部分子的引力，称为内压强，那么真实气体的压强为

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - p_i \quad (9.8-4)$$

内压强  $p_i$  一方面与器壁附近单位面积上被吸引的气体分子数成正比，另一方面又与内部的吸引分子数成正比，这两者都与分子数密度  $n$  成正比。因此  $p_i$  正比于  $n^2$ ，即反比于  $V_m^2$ ，引入比例常数  $a$ ，则

$$p_i = \frac{a}{V_m^2} \quad (9.8-5)$$

常数  $a$  决定于气体的性质，可由实验获得，它表示  $1\text{mol}$  气体在占有单位体积时，由于分子间引力作用而引起的压强减小量。

将  $p_i$  代入式 (9.8-4)，即得  $1\text{mol}$  真实气体的范德瓦耳斯方程

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT \quad (9.8-6)$$

对于质量为  $m'$  的真实气体，其体积  $V = \frac{m'}{M} V_m$ ，则  $V_m = \frac{M}{m'} V$ ，把它代入 (9.7-6) 式即得质量为  $m'$  的真实气体的范德瓦耳斯方程为

$$\left(p + \frac{m'^2}{M^2} \frac{a}{V^2}\right)\left(V - \frac{m'}{M} b\right) = \frac{m'}{M} RT \quad (9.8-7)$$

对于压强不高 ( $500\text{atm}$  以下)，温度不太低的真实气体，上式是一个很好的近似。

图 9.8-3 画出了遵守 (9.8-7) 式的等温线，称为范德瓦耳斯等温线，与真实气体等温线相比较，可以发现两者都有一条临界等温线，在温度很高时，两者没有区别；在临界等温线以上，两者比较接近；在临界等温线以下，却有

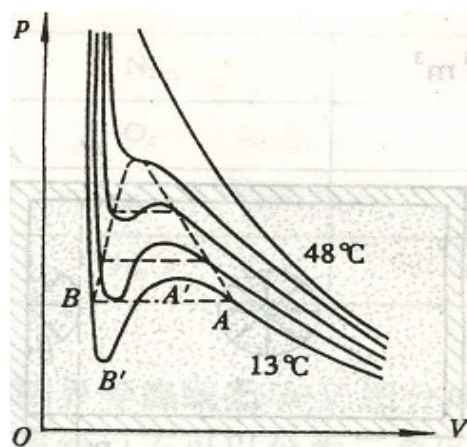


图 9.8-3 范德瓦耳斯等温线

明显的区别, 真实气体等温线有一个体积减小而压强不变的液化过程, 即图 9.8-1 中的平直线 AB 部分, 但是范德瓦耳斯等温线上是曲线 AA'BB' 部分, 其中 A'B' 部分表示体积随压强降低而减小, 这在实际上是不存在的, 而曲线 AA' 和 BB' 部分是可以实现的. 如果气体内没有数量足够多的尘埃或带电粒子等作为凝结核心, 那么在 A 点达到饱和状态后继续压缩到 A' 点而仍不液化, 这时蒸汽的密度大于该温度时的正常饱和蒸汽密度, 这种蒸汽称为过饱和蒸汽, 这是一种亚稳态. 在受到外界干扰 (如掉入灰尘、杂质, 特别是带电粒子) 时, 这些微粒可作为凝结核而使过饱和蒸汽凝成液滴. 高能物理实验装置中的气泡室, 就是利用了这一原理来拍摄高速粒子运动轨迹的照片.

### §9.9 分子的平均碰撞频率和平均自由程

在气体分子的热运动中, 每个分子都要与其他分子发生频繁的碰撞, 在相继的两次碰撞之间, 可以认为分子是在惯性支配下作匀速直线运动, 它所经过的这段直线路程, 就是自由程. 对个别分子而言, 其自由程时长时短, 具有很大的偶然性, 如图 9.9-1 所示. 但气体在一定的状态下, 由于大量分子无规则运动的结果, 分子的自由程具有确定的统计规律性, 自由程的平均值叫做平均自由程, 用  $\bar{\lambda}$  表示.

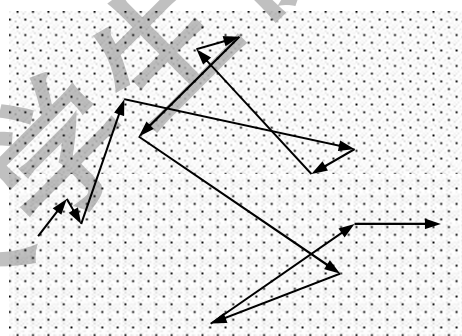


图 9.9-1 气体分子的自由程

在单位时间内, 每个分子与其它分子碰撞的次数称为碰撞频率. 碰撞频率也是时高时低, 具有偶然性, 但是对大量的分子来说, 其碰撞频率同样服从一定的统计规律. 碰撞频率的平均值叫做平均碰撞频率, 用  $\bar{Z}$  表示.

平均自由程  $\bar{\lambda}$  和平均碰撞频率  $\bar{Z}$  之间存在着简单的关系. 把分子看作是有效直径为  $d$  的刚性小球. 如果用  $\bar{v}$  表示分子的平均速率, 则在任意一段时间间隔  $\Delta t$  内, 分子所通过的路程为  $\bar{v}\Delta t$ , 分子的碰撞次数也就是整个路程被折成的段数  $\bar{Z}\Delta t$ . 根据定义, 平均自由程为

$$\bar{\lambda} = \frac{\bar{v}\Delta t}{\bar{Z}\Delta t} = \frac{\bar{v}}{\bar{Z}} \quad (9.9-1)$$

为了计算平均碰撞频率  $\bar{Z}$ ，通常采用追踪一个分子 A 的运动轨迹的方法。由于碰撞取决于分子之间的相对运动，故可以假设其它分子均静止不动，分子 A 以平均相对速率  $\bar{u}$  运动。在  $\Delta t$  内，分子 A 的运动轨迹如图 9.9-2 所示。对视为刚性小球的分子，以其运动轨迹为轴线，以分子有效直径  $d$  为半径做一曲折圆柱体，其体积为  $\pi d^2 \bar{u} \Delta t$ ，则在  $\Delta t$  内，分子 A 将与中心在此圆柱体内的分子碰撞，碰撞次数为  $n \pi d^2 \bar{u} \Delta t$ ，故平均碰撞频率为

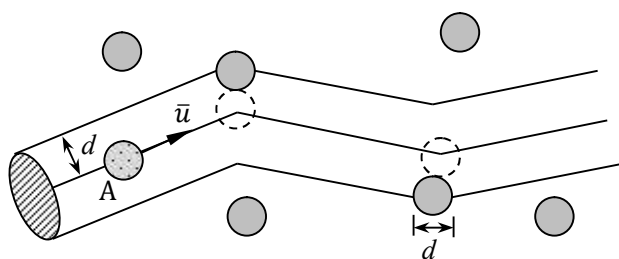


图 9.9-2 计算平均碰撞频率

$$\bar{Z} = n \frac{\pi d^2 \bar{u} \Delta t}{\Delta t} = n \pi d^2 \bar{u} \quad (9.9-2)$$

其中，令  $\sigma = \pi d^2$ ，称为分子的碰撞截面，则

$$\bar{Z} = n \sigma \bar{u}$$

通过严格计算可知，分子的平均相对速率  $\bar{u}$  与平均速率  $\bar{v}$  之间满足

$$\bar{u} = \sqrt{2} \bar{v}$$

于是平均碰撞频率为

$$\bar{Z} = \sqrt{2} \sigma \bar{v} n = \sqrt{2} \pi d^2 \bar{v} n \quad (9.9-3)$$

将该式代入 (9.9-1) 式可得平均自由程为

$$\bar{\lambda} = \frac{\bar{v}}{\bar{Z}} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n} \quad (9.9-4)$$

再考虑  $p = nkT$  可得

$$\bar{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2} \pi d^2 p} \quad (9.9-5)$$

可见在一定的温度下，平均自由程与压强成反比。在极低压强下，如  $p = 1.01 \times 10^{-8} \text{ Pa}$  时，可计算得分子的平均自由程约为  $6.9 \times 10^5 \text{ m}$ 。如此稀薄的气体若装在一般的容器里，气体分子主要是与器壁碰撞，于是分子的平均自由程应该就是容器的线度。

**例 9.9-1** 真空管的线度为  $10^{-1} \text{ m}$ ，其中真空度为  $p = 1.33 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ ，设空气分子的有效直径为  $3.10 \times 10^{-10} \text{ m}$ ，求  $27^\circ \text{C}$  时管内的空气分子数密度、平均自由程

和平均碰撞频率.

**解:** 分子数密度为

$$n = \frac{p}{kT} = \frac{1.33 \times 10^{-3}}{1.38 \times 10^{-23} \times (27 + 273)} \text{ m}^{-3} = 3.2 \times 10^{17} \text{ m}^{-3}$$

若真空管足够大, 则分子的平均自由程为

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi \times (3.1 \times 10^{-10})^2 \times 3.2 \times 10^{17}} \text{ m} = 7.3 \text{ m}$$

由已知, 管的线度为  $10^{-1} \text{ m} < 7.3 \text{ m}$ , 故分子的平均自由程其实就是管的线度, 即

$$\bar{\lambda} = 10^{-1} \text{ m}$$

于是, 分子的平均碰撞频率为

$$\bar{Z} = \frac{\bar{v}}{\bar{\lambda}} = \frac{1}{\bar{\lambda}} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \frac{1}{10^{-1}} \sqrt{\frac{8 \times 8.31 \times 300}{\pi \times 29 \times 10^{-3}}} \text{ s}^{-1} = 4.7 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$$

### §9.10\* 气体内的迁移现象

前面所讨论的都是气体在平衡态下的性质, 当忽略外力场的作用时, 气体内各处的温度和压强都相同, 并且其物理性质也是均匀一致的. 但是, 许多实际问题都牵涉到气体在非平衡态下的变化过程. 当气体各部分的物理性质不均匀时, 例如温度不同、压强不同或各气层之间有相对运动, 或三者同时存在, 那么由于分子间的碰撞和掺合, 气体内将发生能量、质量和动量从一部分向另一部分的定向迁移. 这就是非平衡态下的迁移现象, 也称为输运过程. 迁移的结果是要使气体各部分的物理性质趋于一致, 即要使气体趋于平衡态.

气体内的迁移现象常见的有三种. 由于气体内各处温度不同而产生的能量迁移现象, 称为热传导现象; 当气体内各处的分子数密度不同或各部分气体的种类不同时, 其分子由于热运动而互相掺合, 在宏观上产生的气体质量迁移现象称为扩散现象; 由于气体内各层之间因流速不同而有宏观上的相对运动时, 产生在气层之间的动量迁移现象, 则称为内摩擦现象或黏滞现象. 实际上, 这三种迁移现象往往是同时存在的, 不过为了研究方便, 把它们分开讨论.

#### 9.10.1 黏滞现象

为了使讨论简单, 设气体平行于

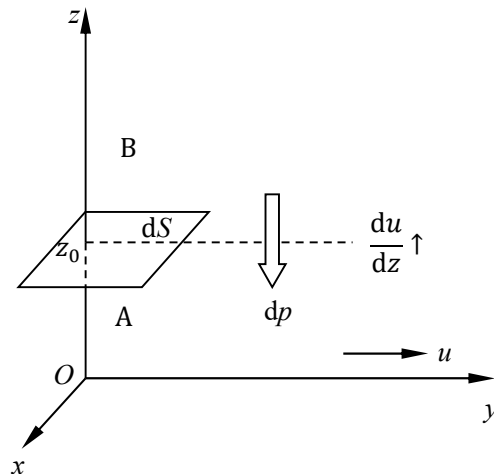


图 9.10-1 黏滞现象

$xOy$  平面沿  $y$  轴正方向流动，流速  $u$  随  $z$  逐渐加大，如图 9.10-1 所示。在  $z = z_0$  处垂直于  $z$  轴作一个截面将气体分成 A、B 两个部分。下面流速较小的 A 部将对上面流速较大的 B 部施予一个平行于  $y$  轴负方向的力，而 B 部将施予 A 部一个大小相等、方向相反的力。根据对实验结果的分析可以确定，如以  $F$  表示 A、B 两部分相互作用的黏滞力的大小，以  $dS$  表示所取的截面积，以  $\left(\frac{du}{dz}\right)_{z_0}$  表示截面所在处的速度梯度，则

$$F = \eta \left( \frac{du}{dz} \right)_{z_0} dS \quad (9.10-1a)$$

上式叫做牛顿黏滞定律，式中比例系数  $\eta$  叫做气体的黏滞系数，它与气体的性质和状态有关，其单位为牛秒每二次方米，符号为  $N \cdot s/m^2$ 。

从气体分子运动论的观点来看，每个分子具有质量，运动时具有一定的速度，因此每个运动分子都携带着它的动量，从一处移动到另一处。当气体作定向运动时，每个分子除了拥有无规则运动的动量外，还同时拥有沿气体运动方向作定向运动的动量。就气体中任取的相邻两层 A、B 来说，由于分子热运动的不规则性，气层 A 与 B 通过接触面都相互有分子交换，因为 B 气层分子的定向速度较大，A 气层分子的定向速度较小，所以 B 气层分子带着较大的定向动量转移到 A 层，A 气层分子带着较小的定向动量转移到 B 层。由于在每秒钟内，两层间有为数众多的分子彼此交换，从而使 A 层气体的定向动量增加，B 层的定向动量减少，结果造成定向动量从 B 层向 A 层的输运。按动量定理，每秒钟的动量改变在宏观上就表象为相邻两气层在接触面上沿动量改变的方向（即  $Oy$  轴方向）存在着相互作用力，这就是黏滞力（或内摩擦力）。由此可见，黏滞现象的微观本质是气体内分子定向动量输运的结果。

从气体分子运动论还可以导出黏滞系数  $\eta$  为

$$\eta = \frac{1}{3} \rho \bar{\lambda} \bar{v} \quad (9.10-1b)$$

式中  $\rho$  为气体的密度， $\bar{\lambda}$  为分子的平均自由程， $\bar{v}$  为分子的平均速率。

### 9.10.2 扩散现象

在混合气体内部，当某种气体的分子数密度不均匀时，这种气体分子将从密度大的地方移向密度小的地方，这种现象称为扩散（diffusion）。例如从液面蒸发



出来的水汽分子不断地散播开来，就是一种扩散现象。单纯扩散过程必须是在密度均匀、压强均匀的条件下进行的。单就一种气体来说，在温度均匀的情况下，由  $p = nkT$  可知，密度不均匀将导致压强不均匀，从而产生宏观气流，这种过程主要不是扩散。对两种分子组成的混合气体而言，也只有保持温度和总压强处处相等的情况下，才可能发生单纯扩散过程。所以扩散是一种比较复杂的过程，在这里我们只讨论单纯扩散过程。

为了简单，只讨论两种分子质量基本上相同的气体（例如  $N_2$  与  $CO$ ，或  $CO_2$  与  $NO_2$ ）组成的混合气体。若将这两种气体分别盛在同一容器中，但开始用隔板隔开，两边的温度和压强都相同，然后把隔板抽掉，让扩散开始进行。在此情况下，总的密度各处一样，各部分的压强是均匀的，故不产生宏观气流，又因温度均匀，分子量接近，故两种分子的平均速率也接近相等。于是，每种气体只因本身密度的不均匀而进行单纯的扩散。

扩散的基本规律在形式上与黏滞现象及热传导现象相似。现讨论在混合气体中二组分子的扩散。设气体的密度沿  $z$  轴正方向逐渐加大，如图 9.10-2 所示，在  $z = z_0$  处垂直于  $z$  轴取一截面  $dS$  将气体分成 A、B 两部分，则气体将从 B 部扩散到 A 部。而在时间  $dt$  内沿  $z$  轴正方向穿过  $dS$  的气体的质量为

$$dM = -D \left( \frac{d\rho}{dz} \right)_{z_0} dS dt \quad (9.10-2a)$$

式中  $\left( \frac{d\rho}{dz} \right)_{z_0}$  表示  $z = z_0$  处的密度梯度，比例系数  $D$  叫做气体的扩散系数，负号表示气体的质量是沿密度梯度的负方向运输的。也就是说，气体分子从密度较大的地方向密度较小的地方扩散。

从气体分子运动论的观点来看，由于分子的无规则热运动，A、B 两部分都会有气体分子穿过  $dS$ ，但是在  $dt$  时间内，B 部分的分子穿过  $dS$  的数目比 A 部分的分子穿过  $dS$  的数目要多。也就是说，A、B 两部分的分子进行了不等量的交换，于是 B

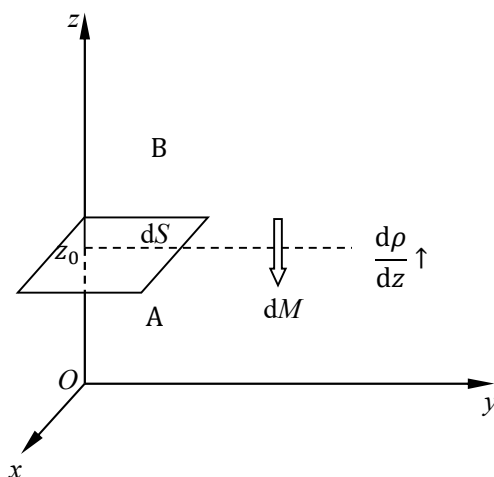


图 9.10-2 扩散现象

部分的分子数目有所减少，A 部分的分子数目有所增加，即有一部分气体分子从 B 部分迁移到 A 部分。从宏观上来看，就产生了气体的扩散，或者说气体的质量发生了定向迁移。因为气体分子都具有质量，所以扩散现象实质上就是气体内部分子质量运输的过程。

从气体分子运动论还可以导出气体的扩散系数

$$D = \frac{1}{3} \bar{v} \bar{\lambda} \quad (9.10-2b)$$

称为斐克（Fick）定律，式中  $\bar{v}$  为分子的平均速率， $\bar{\lambda}$  为平均自由程。需要指出的是，这个定律对任意两种不同的气体（如氧和氮）的相互扩散过程同样适用。

### 9.10.3 热传导现象

当气体内各处的温度不均匀时，就会有热量从温度较高处传递到温度较低处，这种现象叫做热传导（heat conduction）。为简单起见，设温度沿  $z$  轴正向逐渐升高，如图 9.10-3 所示。如果在  $z = z_0$  处垂直于  $z$  轴取一截面  $dS$  将气体分成 A、B 两部分，则热量将通过  $dS$  由 B 部传递到 A 部，如以  $dQ$  表示在时间  $dt$  内通过  $dS$  沿  $z$  轴正向传递的热量，以  $\left(\frac{dT}{dz}\right)_{z_0}$  表示  $dS$  所在处的温度梯度，则热传导的基本规律可写作

$$dQ = -\kappa \left(\frac{dT}{dz}\right)_{z_0} dS dt \quad (9.10-3a)$$

式中，比例系数  $\kappa$  叫做气体的导热系数，负号表示热量传递的方向是从温度较高处传向温度较低处，即与温度梯度的方向相反。

从气体分子运动论的观点来看，A 部分气体的温度较低，分子热运动的平均动能较小，B 部分气体的温度较高，分子热运动的平均动能较大。由于分子的热运动，引起分子间相互掺和、相互碰撞，不断交换能量。这样，平均动能较大的分子将能量传递给平均动能较小的分子，而使前者平均动能

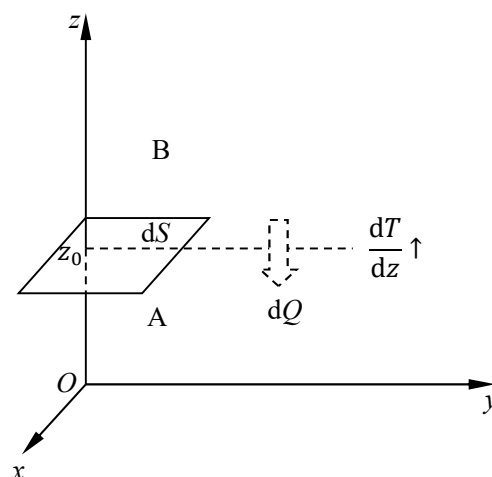


图 9.10-3 热传导现象

减小, 后者平均动能增大, 于是高温处的温度不断下降, 低温处的温度不断上升, 最后达到各处温度均匀为止. 这一过程就表现为宏观上的热量传递. 所以热传导现象实质上就是气体分子平均动能的传输过程.

由气体分子运动论还可导出导热系数

$$\kappa = \frac{1}{3} \frac{C_{V,m}}{M} \rho \bar{v} \bar{\lambda} \quad (9.10-3b)$$

称为傅里叶 (Fourier) 定律, 式中  $M$  为气体的摩尔质量,  $C_{V,m}$  为气体的摩尔定体热容 (见 10.4 节),  $\rho$  为气体密度,  $\bar{v}$  为分子的平均速率,  $\bar{\lambda}$  为平均自由程.  $\kappa$  的单位是  $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ .

从以上的讨论可以看出, 黏滞现象的微观本质就是气体分子定向运动动量沿着速度梯度相反的方向运输, 热传导现象的微观本质就是气体分子热运动能量从高温处向低温处的运输, 而扩散现象的微观本质则是气体质量的运输. 可见, 气体内的三种运输现象有它们共同的特征: 这些现象的发生都是由于气体内部存在着一定的不均匀性, 这种不均匀性可用相应物理量的梯度表示, (9.10-1a)、(9.10-2a) 和 (9.10-3a) 式右端的梯度正是对这些不均匀性的定量描述; 而各式的左端表示的乃是消除这些不均匀性的倾向, 即运输的结果将使气体由不均匀趋向均匀. 从微观来看, 气体的三种运输现象之所以能够发生, 主要有两个原因: 一是由于分子的热运动, 使分子带着各自的质量、能量、动量从一处转移到另一处; 二是由于分子间通过频繁碰撞交换能量和动量, 使刚运输过来的分子与原有分子的能量、动量趋于一致, 这样, 气体状态也就由不均匀趋向均匀了.

## 第九章 气体动理论 习题

9-1 求压强为  $300\text{Pa}$ ，温度为  $27^\circ\text{C}$  时氮的比体积，即  $1\text{kg}$  氮的体积。

9-2 已知真空度为  $1 \times 10^{-18}\text{atm}$ ，温度为  $27^\circ\text{C}$ ，求此时  $1\text{cm}^3$  空气内平均有多少分子？

9-3 一只充好气的皮球，其中有氮气  $10\text{g}$ ，温度为  $20^\circ\text{C}$ ，求：

- (1) 一个氮分子的热运动平均平动动能、平均转动动能和平均总动能；
- (2) 球内氮气的内能。

9-4 容器中装有氦气  $0.1\text{mol}$ ，假设一能量为  $10^{12}\text{eV}$  的高能粒子射入容器内，其能量全部被氦气吸收并转化为氦气分子的热运动能量，求氦气的温度升高了多少？

9-5 已知某理想气体分子的方均根速率为  $380\text{m/s}$ 。当其压强为  $1\text{atm}$  时，求气体的密度。

9-6 一体积为  $10 \times 10 \times 3\text{m}^3$  的密封房间，室温为  $27^\circ\text{C}$ ，已知空气的密度  $\rho = 1.29\text{kg/m}^3$ ，摩尔质量  $M = 29 \times 10^{-3}\text{kg/mol}$ ，且空气分子可认为是刚性双原子分子。求：

- (1) 室内空气分子热运动的平均平动动能的总和是多少？
- (2) 如果气体的温度升高  $1.0\text{K}$ ，而体积不变，则气体的内能变化多少？
- (3) 气体分子的方均根速率增加多少？

9-7 体积  $V = 1\text{m}^3$  的容器内混有  $N_1 = 1.0 \times 10^{25}$  个氮气分子和  $N_2 = 2.0 \times 10^{25}$  个氧气分子，混合气体的温度为  $300\text{K}$ ，求：

- (1) 气体分子的平动动能总和；
- (2) 混合气体的压强。

9-8 求温度为  $127^\circ\text{C}$  时，氧分子的平均速率、方均根速率和最概然速率。

9-9 一氧气瓶的容积为  $V$ ，充了气未使用时压强为  $p_1$ ，温度为  $T_1$ ；使用后瓶内氧气的质量减少为原来的一半，其压强降为  $p_2$ ，试求此时瓶内氧气的温度  $T_2$ ，及使用前后分子热运动平均速率之比  $\bar{v}_1/\bar{v}_2$ 。

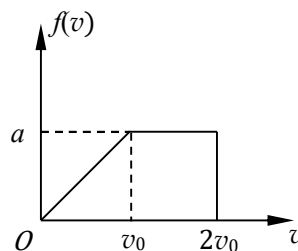
9-10 有  $N$  个粒子，其速率分布函数为：

$$f(v) = c \quad (0 \leq v \leq v_0)$$

$$f(v) = 0 \quad (v > v_0)$$

试求其速率分布函数中的常数  $c$  和粒子的平均速率（均通过  $v_0$  表示）。

9-11 由  $N$  个分子组成的气体, 其分子速率分布如图所示.



习题 9-11 图

- (1) 求常数  $a$  的值;
- (2) 试求速率在  $1.5v_0 \sim 2.0v_0$  之间的分子数目;
- (3) 试求分子的平均速率.

9-12\* 假设地球大气层由同种分子构成, 且充满整个空间, 并设各处温度  $T$  相等. 试根据玻尔兹曼分布律计算大气层中分子的平均重力势能  $\overline{\varepsilon_p}$ .

(已知积分公式  $\int_0^\infty x^n e^{-ax} dx = n! / a^{n+1}$ )

9-13 在温度为  $t_1 = 15^\circ\text{C}$ , 压强为  $p_1 = 0.76$  m 汞柱高时, 测量到氩分子和氖分子的平均自由程分别为  $\bar{\lambda}_{\text{Ar}} = 6.7 \times 10^{-8}\text{m}$  和  $\bar{\lambda}_{\text{Ne}} = 13.2 \times 10^{-8}\text{m}$ , 求:

- (1) 氖分子和氩分子有效直径之比  $\frac{d_{\text{Ne}}}{d_{\text{Ar}}} = ?$
- (2) 温度为  $t_2 = 27^\circ\text{C}$ , 压强为  $p_2 = 0.50$  m 汞柱高时, 氩分子的平均自由程  $\bar{\lambda}'_{\text{Ar}} = ?$

9-14 某种理想气体在温度为  $300\text{K}$  时, 分子平均碰撞频率为  $\bar{Z}_1 = 6.0 \times 10^9\text{s}^{-1}$ . 若保持压强不变, 当温度升到  $800\text{K}$  时, 求分子的平均碰撞频率  $\bar{Z}_2$ .

9-15\* 在标准状态下, 氦气的粘度  $\eta = 1.89 \times 10^{-5}\text{Pa}\cdot\text{s}$ , 摩尔质量  $M = 0.004\text{kg/mol}$ , 氦分子的平均速率  $\bar{v} = 1.20 \times 10^3\text{m/s}$ . 求氦分子的平均自由程.

9-16\* 在标准状态下氦气的导热系数  $\kappa = 5.79 \times 10^{-2}\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ , 分子平均自由程  $\bar{\lambda} = 2.60 \times 10^{-7}\text{m}$ , 求氦分子的平均速率.

9-17\* 在标准状态下, 氧气的扩散系数为  $D = 1.9 \times 10^{-5}\text{m}^2/\text{s}$ , 求氧气分子的平均自由程和分子的有效直径.

### 讨论题

9-1 温度为  $T$  的气体装在初始温度为  $T_1$  的容器中, 问在  $T_1 < T$  时, 还是  $T_1 > T$  时, 气体作用在容器壁上的压力较大?

提示:

气体分子的平均动能与它们的平方成正比, 而气体的内能与温度成正比; 因此有  $v^2 \propto T$ ; 如果容器的温度比气体的温度高 ( $T_1 > T$ ), 则容器壁弹回来的

气体分子的平均速度会增加（接收了器壁的热量）；如果容器的温度比气体的温度低（ $T_1 < T$ ），则弹回的气体分子速度较低（分子被冷却了）；

从分子的角度来看，气体对容器壁施加压力，是因为气体分子碰壁并弹回，有动量的改变；对给定的初始动量和碰撞系数，就分子动量改变比较，从温度高的容器上被弹回要大于从较低温度的其壁上弹回的分子；因此气体对较高温度的器壁比对较低温度器壁将施加更大的压力。

9-2 当代宇宙学告诉我们，地球形成之初，大气中应该有相当大量的  $H_2$  和  $He$ ，但是现在地球的大气里几乎没有  $H_2$  和  $He$ ，其主要成分是  $N_2$  和  $O_2$ 。为什么？

**提示：**逃逸速度与方均根速率的比较分析。