

第九章

气体动理论

**第十二次：第九章： 12、
14、16、18**

研究对象 气体(理想气体)

研究方法

从物质的微观模型出发，应用力学规律和统计方法研究大量粒子热运动规律的微观理论, 揭示粒子的微观运动与宏观热现象之间的深刻联系。

用统计的方法，对由大量分子或原子组成的热力学系统从微观上进行研究，揭示宏观热现象的微观本质。

分子热运动与机械运动有本质区别，不能简单应用力学定律来解决分子热运动问题，必须应用**统计方法**。

即：求出大量分子的某些**微观量的统计平均值**，用它来解释实验中测的**宏观量**。用对大量分子的平均宏观性质的了解代替个别分子的真实性质。

宏观量：表征大量分子的整体特征的量。如**温度、压强、热容**等。实验中能测得。

微观量：表征个别分子特征的物理量。如某个**分子的质量、速度、能量**等。在现代实验条件下是不能直接测得的量。

§ 9-1 分子运动的基本概念

1. 宏观物体由大量粒子(分子、原子等)组成

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。

例如标准状态氧分子

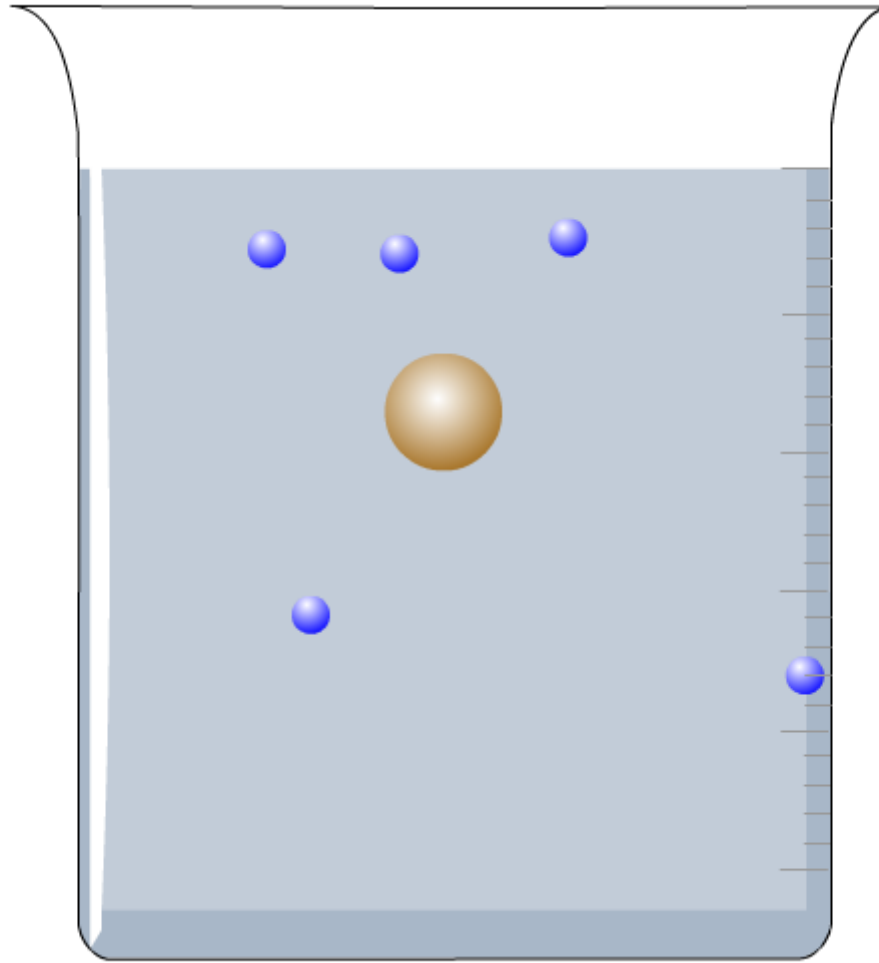
$$\text{直径 } d \approx 4 \times 10^{-10} \text{ m}$$

阿伏伽德罗常数 N_A

1mol物质含有的分子个数。

$$N_A = 6.0221367(36) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

2. 分子在永不停息地作无序热运动



布朗运动是无规则热运动的流体分子碰撞悬浮其中的微粒引起的。

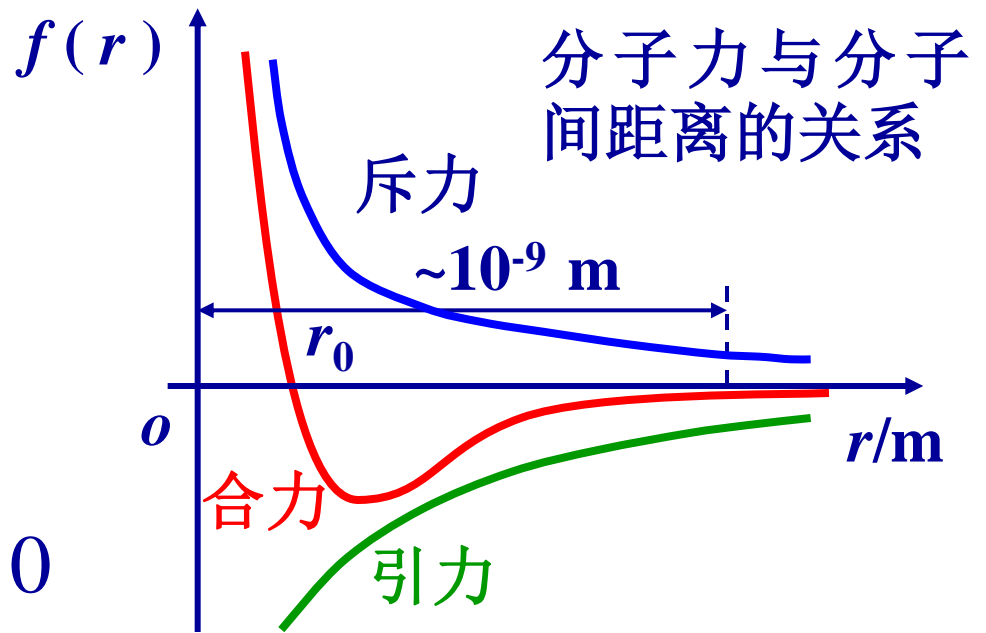
3. 分子间存在相互作用力

一切宏观物体都是由大量分子组成的，分子都在永不停息地作无序热运动，分子之间有相互作用的分子力。

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_0 — 平衡位置

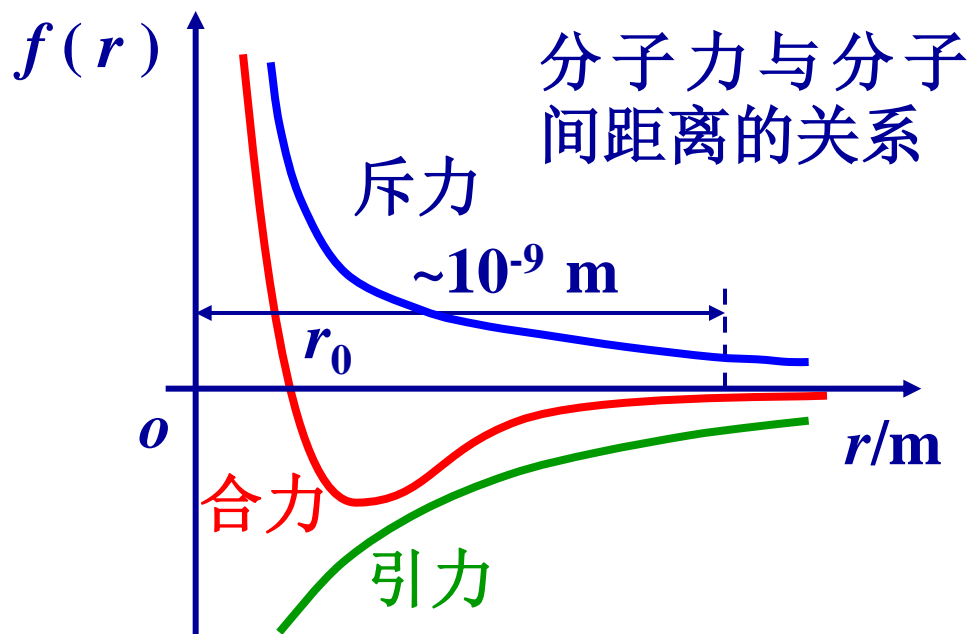
当 $r \rightarrow 10^{-10} \text{ m}$ 时， $F \rightarrow 0$



§ 9-2 气体分子热运动的基本特征

1. 气体分子的热运动可以看作是在惯性支配下的自由运动

气体中分子间的距离相对较大，分子之间、分子与器壁之间产生瞬间碰撞，分子在两次碰撞之间的运动可以看作是在惯性支配下的自由运动。



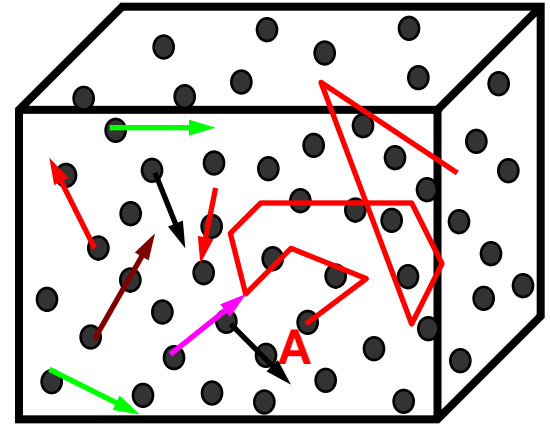
2. 气体分子间的相互碰撞

分子的密度 3×10^{19} 个分子/cm³ = 3千亿亿个分子/cm³
永恒的运动与频繁的相互碰撞。

与机械运动有本质区别。

无序性

某个分子的运动无序，杂乱无章；
各个分子之间的运动也有显著差别。



分子热运动的平均速度约 $v = 500\text{m/s}$;

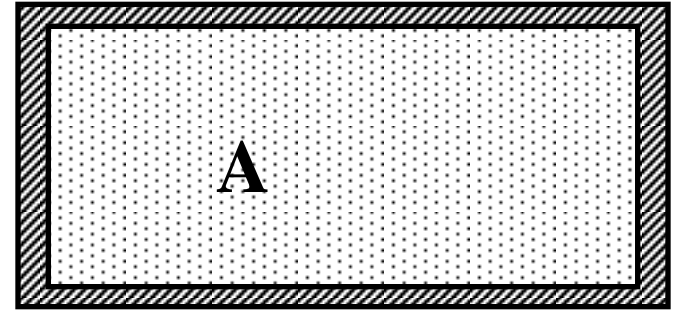
分子的平均碰撞次数约 $z = 10^{10}$ 次/秒。

*分子间的相互碰撞实质上是分子力作用下分子的散射过程。碰撞实现了分子之间的动量和能量的交换，以及气体由非平衡态到平衡态的过渡。

3. 气体分子热运动服从统计规律

从大量分子的整体角度看，存在一定的统计规律。

如：在平衡态下，气体分子的空间分布（密度）是均匀的。



可假设：气体分子向各方向运动的机会是均等的；或者说沿各方向运动的平均分子数相等；分子速度在各方向的分量的统计平均值也相等。

对大量分子体系的热平衡态，它是成立的。

平衡态时分子速度按方向各向均匀分布。

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

$$\overline{v_x} = \overline{v_y} = \overline{v_z} = 0$$

以及

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

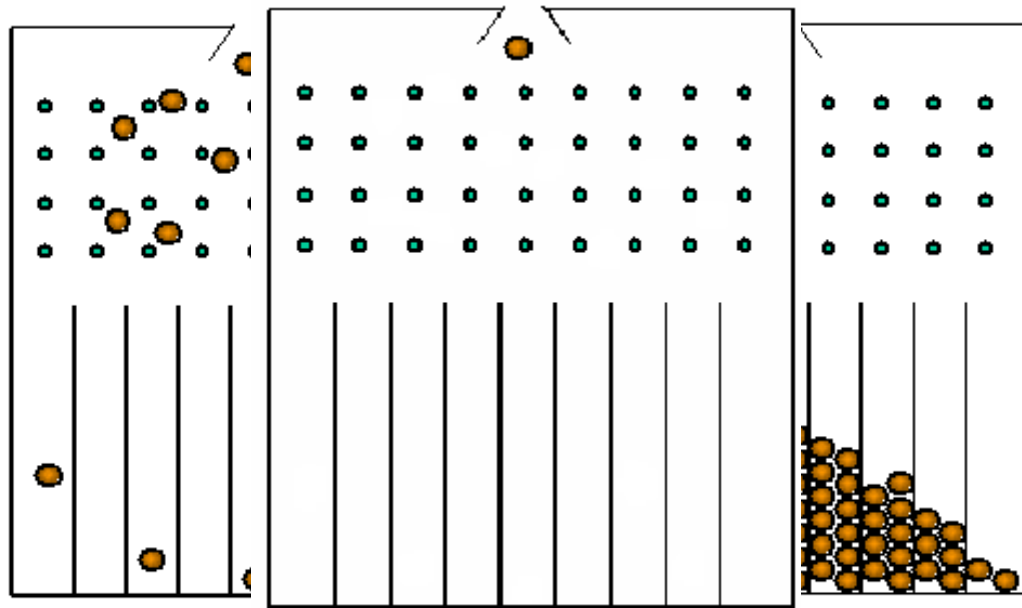
$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{\overline{v^2}}{3}$$

§ 9-3 统计规律的特征

伽耳顿板实验

- ① 一个小球落在哪里有偶然性；
- ② 少量小球的分布每次都可能不同；
- ③ 大量小球的分布却是稳定的。

【演示实验】伽尔顿板



统计规律：对大量偶然事件整体起作用的稳定的规律。

统计规律的特点

- a.* 是对大量的偶然事件整体起作用的规律。反映的总是与某宏观量相关的微观量的统计平均值。
- b.* 统计规律导致了在一定宏观条件下的稳定性。
Eg: 若铁钉排列不变, 大量小球的分布基本相同。
- c.* 统计规律永远伴随着涨落 (起伏) 现象。
Eg: 多次测量某部分体积中的气体密度, 得到的值不尽相同, 但总是围绕在某一值附近。

§ 9-4 理想气体的压强公式

1. 从分子的运动看压强的形成

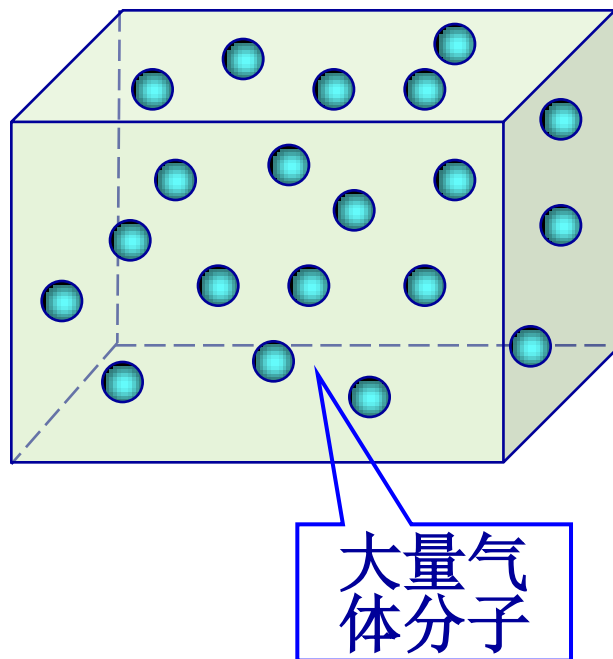


大量雨滴
间歇的
碰撞的
平均效
果产生
了伞面
上的压
力

1. 从分子的运动看压强的形成

压强：是气体作用于容器器壁单位面积的正压力；是大量分子作无规热运动，对容器器壁的作用力。

如何从气体分子微观上的运动，来反映宏观上的压强？



2. 理想气体微观模型

气体系统中分子运动的特点：气体分子很小；彼此相距10倍以上的分子尺度的距离；分子力是保守力，并且随着距离的增加快速衰减。

力学假设

- (1) 气体分子当作质点，不占体积，体现气态的特性。
- (2) 气体分子的运动遵从牛顿力学的规律。
- (3) 分子之间除碰撞的瞬间外，无相互作用力，碰撞为弹性碰撞；一般情况下，忽略重力。

大量分子组成的气体系统的统计假设:

- (1) 分子速度各不相同, 而且通过碰撞不断变化;
- (2) 平衡态时分子按位置的分布是均匀的, 即分子数密度到处一样, 不受重力影响;

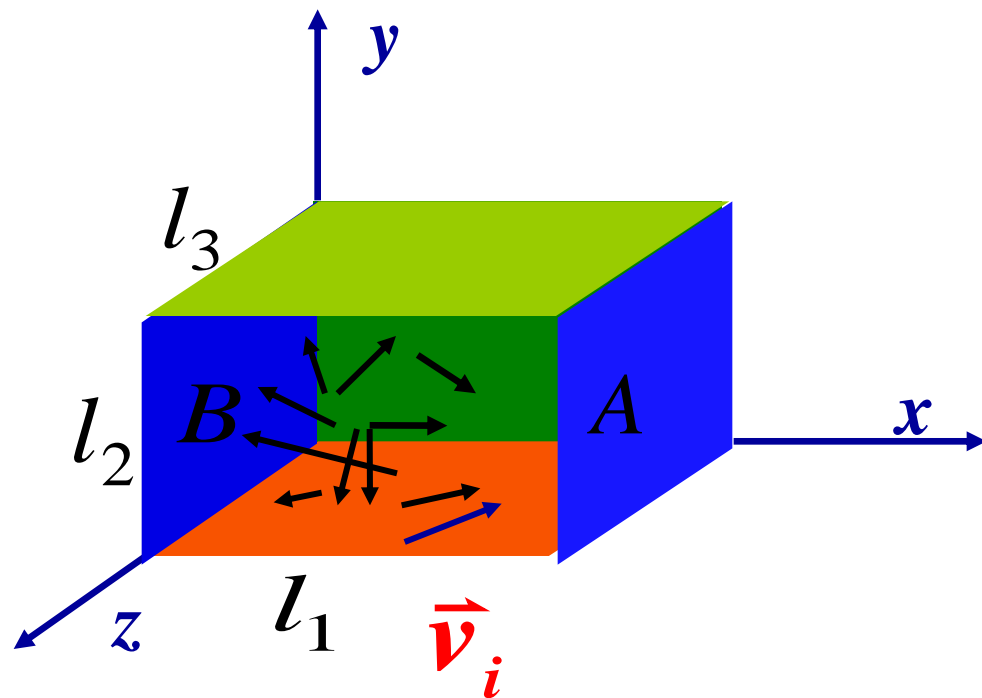
$$n = \frac{dN}{dV} = \frac{N}{V} \quad dV \text{—体积元 (宏观小, 微观大)}$$

- (3) 平衡态时分子速度按方向的分布是各向均匀的。

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

3. 理想气体的压强公式

器壁所受压强，等于大量分子在单位时间内对其单位面积所施加的冲量。



边长 l_1 , l_2 , l_3 的长方形容

设容器中共有 N 个同类理想气体分子，每个气体分子的质量为 m ，作无规则热运动。

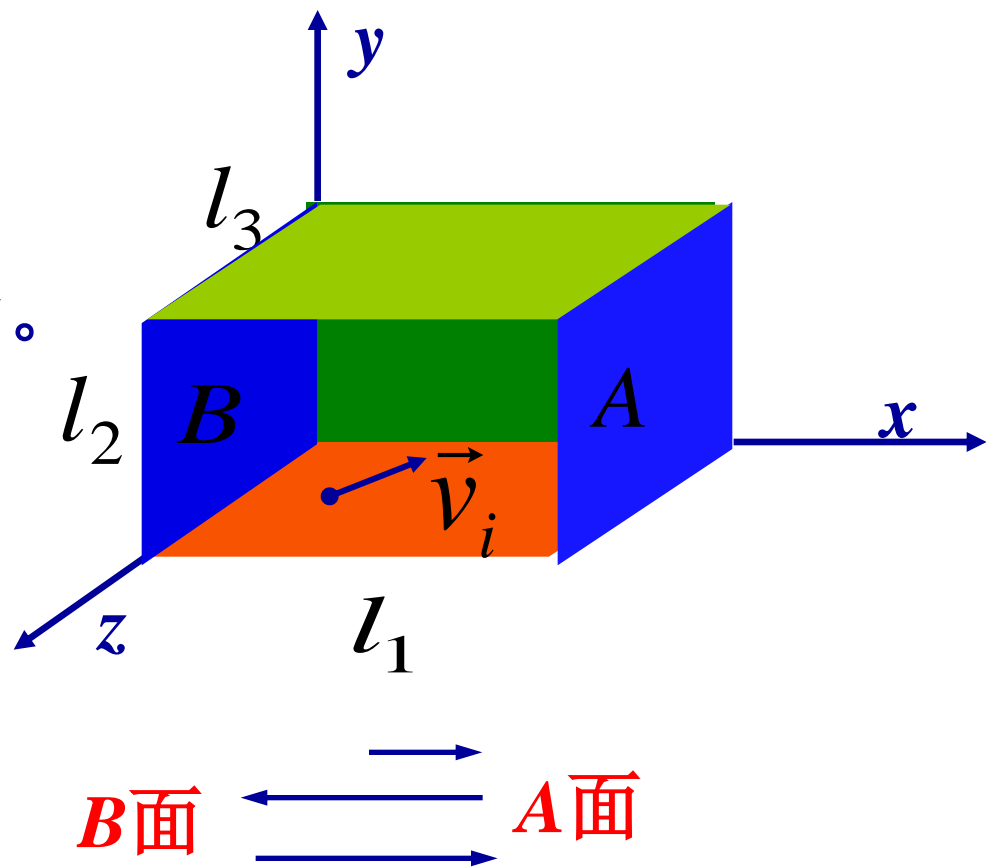
第 i 个分子与A面碰撞一次时
动量的改变量为：

$$\Delta I_{ix} = 2mv_{ix}$$

A面受到与 ΔI_{ix} 对应的冲力。

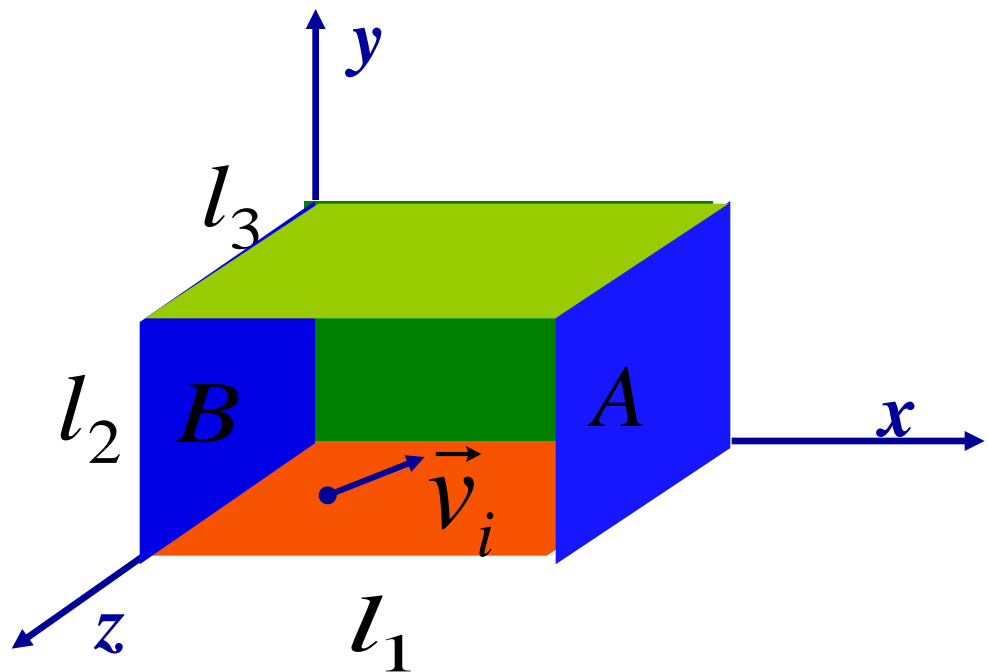
第 i 个分子连续两次与A面
碰撞的时间间隔为：

$$2l_1 / v_{ix}$$



在 Δt 时间内,第 i 个分子
对A 面的冲量为:

$$\begin{aligned}\Delta I_x &= \Delta I_{ix} \cdot \frac{\Delta t}{2l_1 / v_{ix}} \\ (\Delta I_{ix} &= 2mv_{ix}) \\ &= \frac{mv_{ix}^2}{l_1} \cdot \Delta t\end{aligned}$$

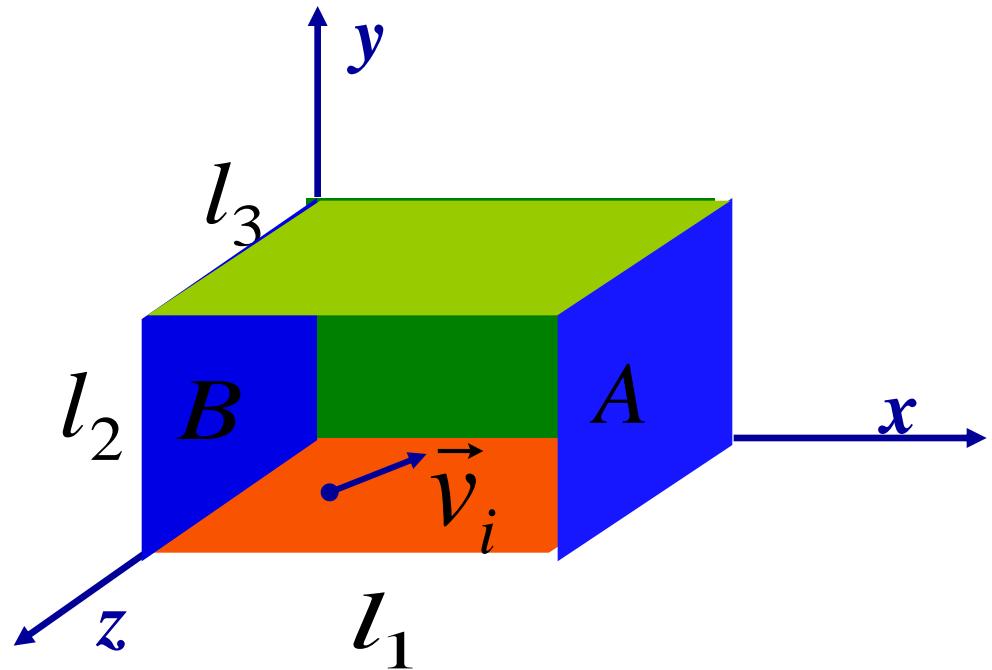


容器内 N 个分子在 Δt 时间内
施与A 面的冲量为:

$$I_x = \sum_{i=1}^N \frac{mv_{ix}^2}{l_1} \cdot \Delta t$$

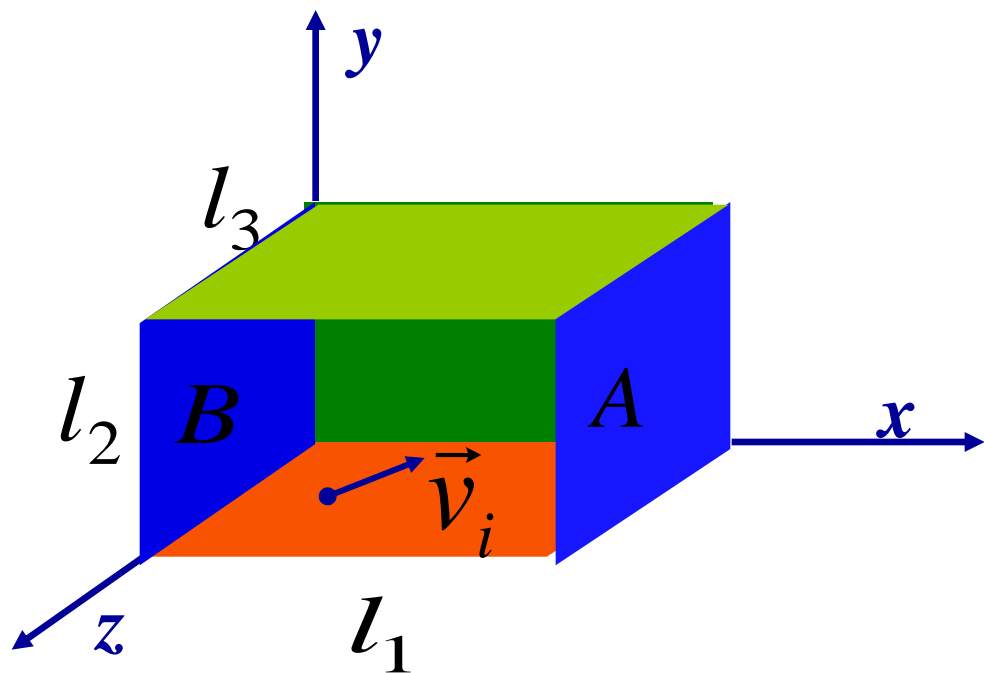
根据压强定义, 面A受到的压强为:

$$P = \frac{\overline{F_x}}{S} = \frac{I_x}{l_2 l_3 \cdot \Delta t}$$



在 Δt 时间内,第 i 个分子
对A 面的冲量为:

$$\begin{aligned}\Delta I_x &= \Delta I_{ix} \cdot \frac{\Delta t}{2l_1 / v_{ix}} \\ &= \frac{mv_{ix}^2}{l_1} \cdot \Delta t\end{aligned}$$



容器内 N 个分子在 Δt 时间内
施与A 面的冲量为:

$$I_x = \sum_{i=1}^N \frac{mv_{ix}^2}{l_1} \cdot \Delta t$$

根据压强定义, 面A受到的压强为:

$$P = \frac{\bar{F}}{l_2 l_3} = \frac{I_x}{l_2 l_3 \cdot \Delta t} = \frac{m}{l_1 l_2 l_3} \sum_{i=1}^N v_{ix}^2 = \frac{N}{l_1 l_2 l_3} \cdot m \cdot \left(\frac{\sum_{i=1}^N v_{ix}^2}{N} \right)$$

$n = \frac{N}{l_1 l_2 l_3}$ 分子数密度

$P = nm \overline{v_x^2}$

$\overline{v_x^2} = \frac{\sum_{i=1}^N v_{ix}^2}{N}$

$$P = nm\overline{v_x^2}$$



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



$$P = \frac{2}{3}n\overline{w}$$

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

$$\overline{w} = \frac{1}{2}m\overline{v^2}$$

气体分子平均平动动能

§ 9-6 温度的微观本质

1. 理想气体温度的本质和统计意义

根据理想气体的压强公式和状态方程可导出宏观量温度 T 与有关微观量的关系，从而揭示温度的微观实质。

质量为 M 的理想气体，分子数为 N ，分子质量为 m ，
则有： $M = Nm$

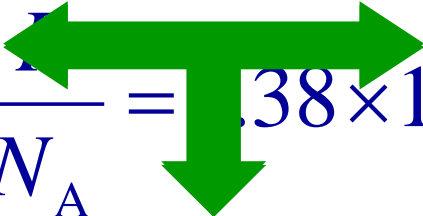
1mol 气体的分子数为 N_A ，
则有 $M_{mol} = N_A m$

把它们代入理想气体状态方程： $PV = \frac{M}{M_{mol}} RT$

得到 $P = \frac{N}{V} \frac{R}{N_A} T = nkT$ 其中 $n = \frac{N}{V}$, $k = \frac{R}{N_A}$

k 为玻尔兹曼(Boltzmann)常数

$$P = \frac{N}{V} \frac{R}{N_A} T$$

$$P = nkT \quad k = \frac{R}{N_A} = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \quad \bar{w} = \frac{2}{3} nkT$$


气体分子平均平动动能:

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

热力学温标或理想气体温标，单位：K

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

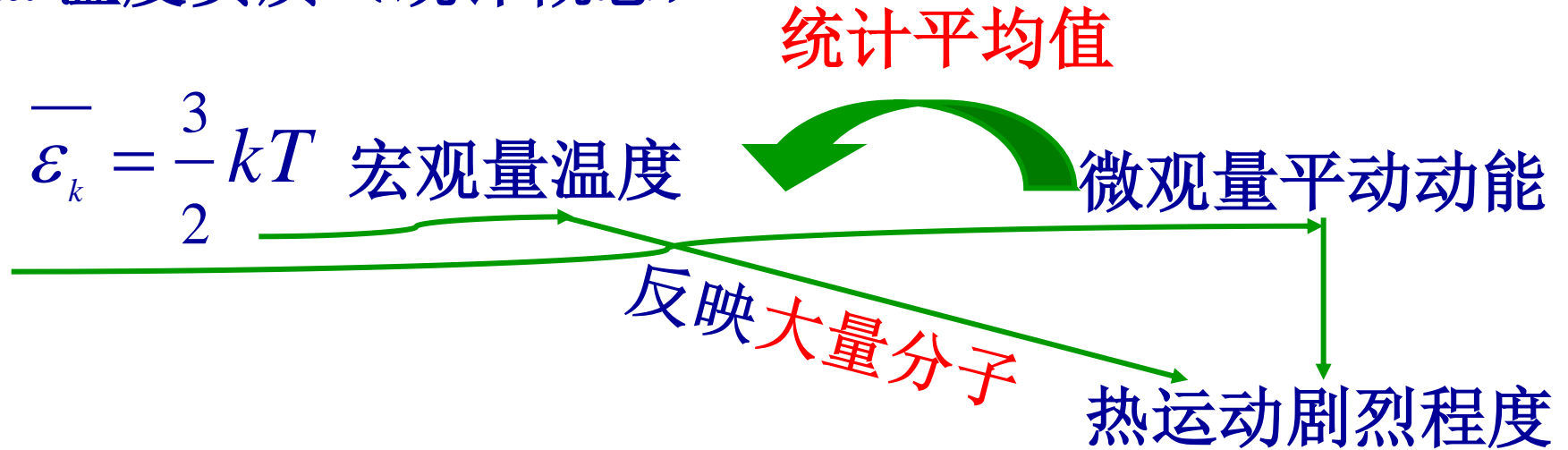
k 为玻尔兹曼(Boltzmann)常数

此式即理想气体的温度公式。它表明分子的平均平动动能与气体的热力学温度成正比。

也就是说，如果几种理想气体分别处于各自的平衡态，只要温度相同，它们的分子平均平动动能必然相同。

温度的统计意义

a. 温度实质（统计概念）



b. 温度反映大量分子热运动的剧烈程度。

c. 温度是分子平均平动动能的量度。若两气体 T 相同，则两气体的分子的平均平动动能 $\bar{\varepsilon}$ 相等。

说明：

1. 把宏观量温度与微观量平动动能的统计平均值联系起来，揭示了温度的实质；
2. 温度越高，分子平均平动动能越大，热运动越剧烈。
3. 温度标志了物体内部分子热运动的剧烈程度，是气体分子平均平动动能的量度。
4. 温度是统计概念，只适用于大量分子的整体；对单个分子，谈温度没有意义。上述关于温度本质的定性结论适用于理想气体，也适用于其他任何物体。
5. 在温度趋于零开时，任何实际气体均变成固体（或液体），温度公式不再适用；因此时分子仍具有振动动能，系统存在零点能。

方均根速率

气体分子速率平方的平均值的平方根。 $\sqrt{\overline{v^2}}$

$$\because \overline{\varepsilon_k} = \frac{3}{2}kT = \frac{1}{2}m\overline{v^2}$$

$$\therefore \overline{v^2} = \frac{3kT}{m}$$

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

各种分子， T 相等， \bar{w} 相等，但 $\sqrt{\overline{v^2}}$ 并不相等。

例 试推导道尔顿分压定律。

解 设几种气体混合贮于一密闭容器中，由于其温度相同，则它们的分子平均平动动能相等。

$$\overline{\varepsilon}_1 = \overline{\varepsilon}_2 = \overline{\varepsilon}_3 = \cdots = \overline{\varepsilon}$$

若各种气体的分子数密度分别为

$$n_1, n_2, n_3, \dots$$

则混合气体的分子数密度为

$$n = n_1 + n_2 + n_3 + \dots$$

将 n 代入 $p = 2n\bar{\varepsilon} / 3$ ，得

$$p = \frac{2}{3}n\bar{\varepsilon} = \frac{2}{3}(n_1 + n_2 + n_3 + \cdots)\bar{\varepsilon}$$

$$\therefore p = \frac{2}{3}n_1\bar{\varepsilon}_1 + \frac{2}{3}n_2\bar{\varepsilon}_2 + \frac{2}{3}n_3\bar{\varepsilon}_3 + \cdots$$

即 $p = p_1 + p_2 + p_3 + \cdots$

—道尔顿分压定律

其中 $p_1 = \frac{2}{3}n_1\bar{\varepsilon}_1, p_2 = \frac{2}{3}n_2\bar{\varepsilon}_2, p_3 = \frac{2}{3}n_3\bar{\varepsilon}_3, \cdots$

例题 一容器内装有气体，温度为 $27\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。问：(1) 压强为 $1.013\times 10^5\text{Pa}$ 时，在 1m^3 中有多少个分子；(2) 在高真空时，压强为 $1.33\times 10^{-5}\text{Pa}$ ，在 1m^3 中有多少个分子？

解：按公式 $p = nkT$ 可知

$$(1) \quad n = \frac{p}{kT} = \frac{1.013 \times 10^5}{1.38 \times 10^{-23} \times 300} \text{m}^{-3} = 2.45 \times 10^{25} \text{m}^{-3}$$

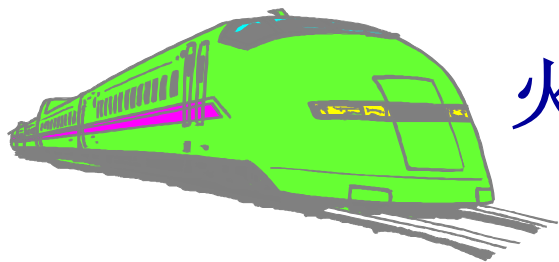
$$(2) \quad n = \frac{p}{kT} = \frac{1.33 \times 10^{-5}}{1.38 \times 10^{-23} \times 300} \text{m}^{-3} = 3.21 \times 10^{15} \text{m}^{-3}$$

可以看到，两者相差 10^{10} 倍。

§ 9-7 能量按自由度均分定理 理想气体的内能

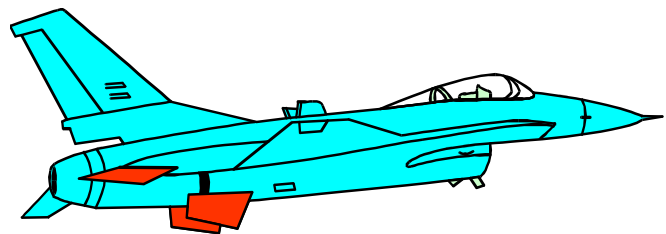
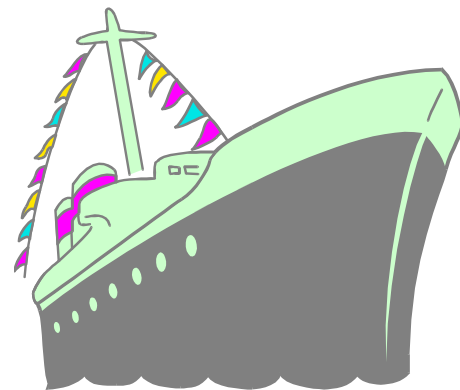
1. 自由度的概念

自由度：确定一个物体在空间的位置所需的独立坐标的数目。它反映了运动的自由程度。



火车：被限制在轨道上运动，自由度为1

轮船：在一水平面上运动，自由度为2



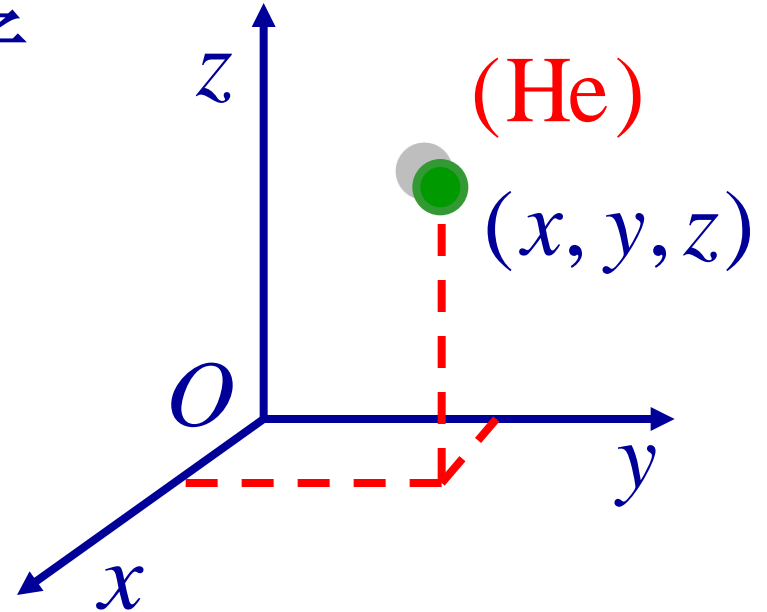
飞机：在空中飞行，自由度为3

自由度：确定一个物体的空间位置所需的独立坐标数，常用 i 表示。

气体分子自由度的确定：按分子结构

(1) **单原子分子**可视为质点，确定其空间位置需**三个**独立坐标，

故**单原子分子**自由度为**3** ($i = 3$)，称为**平动自由度**，如**He**、**Ne**等。



(2) 刚性哑铃型双原子分子，确定其空间位置需分步进行：

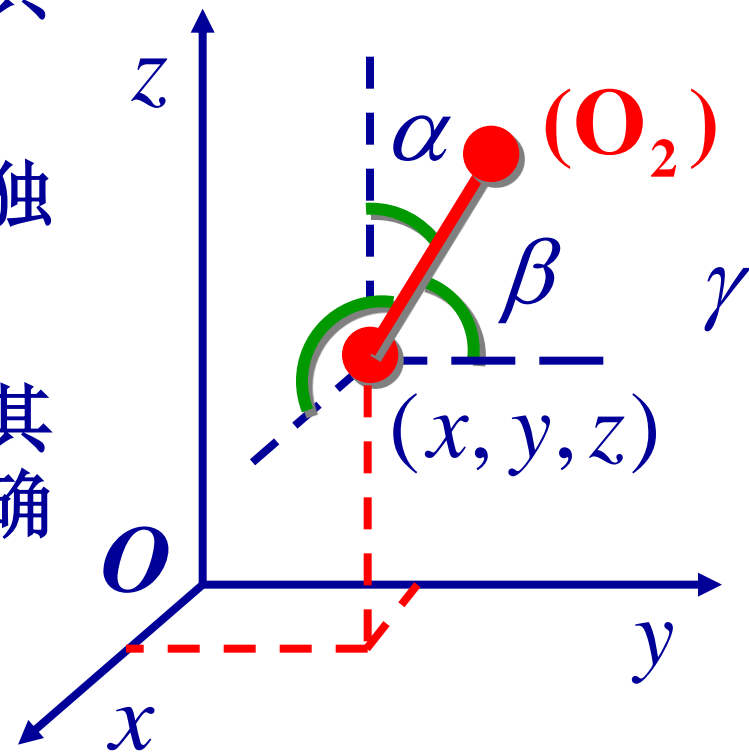
首先确定一个质点的位置需三个独立坐标；

再确定两原子连线的方位；可用其与三个坐标轴的夹角(α , β , γ)来确定，但

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

方位角只有两个独立，故需两个坐标确定其方位，实际上确定了分子的转动状态，称为转动自由度。

刚性哑铃型双原子分子自由度为5 ($i = 5$)。



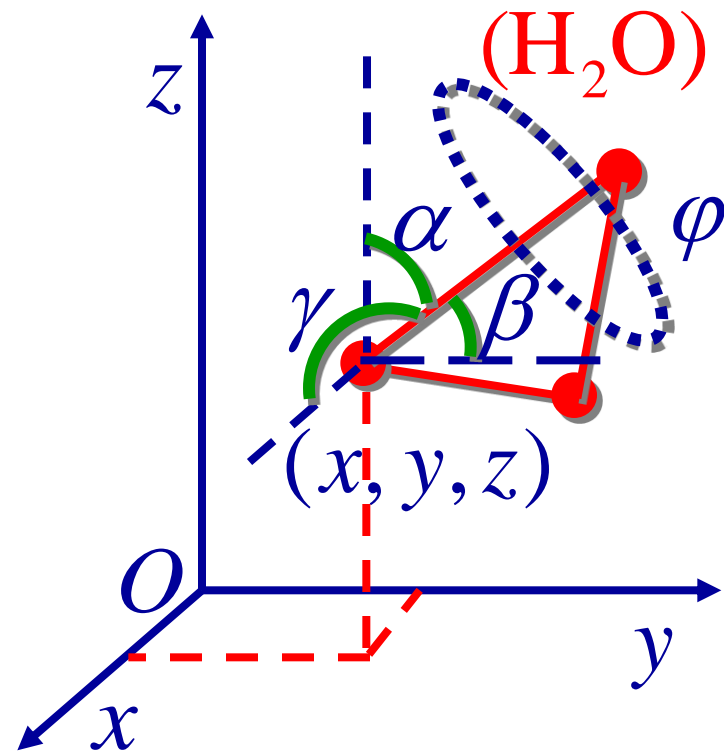
(3) 刚性自由多原子分子，确定其空间位置需分步进行：

首先确定一个质点的位置需三个独立坐标；

再确定两原子连线的方位需两个独立坐标；

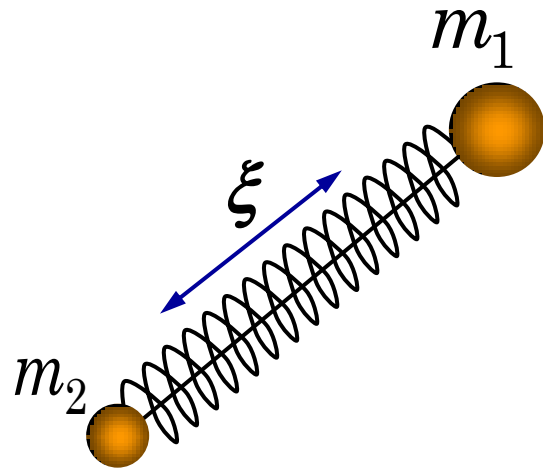
最后确定绕两原子连线的转动的角坐标，需一个独立坐标；

刚性自由多原子分子自由度为6 ($i=6$)。



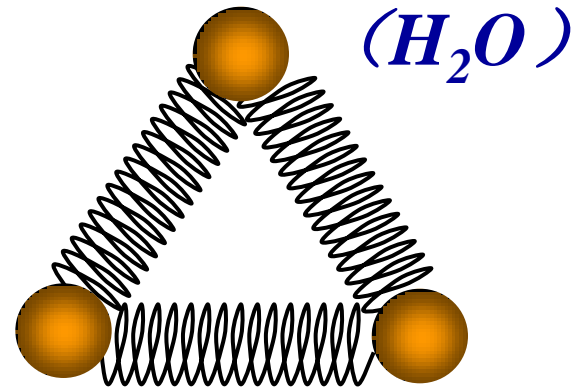
(4) *非刚性多原子分子

振动自由度



振动自由度=1

在常温下，可不予考虑



振动自由度=3

一般地，由 n 个原子构成的非刚性多原子分子，最多有 $i = 3n$ 个自由度，其中：3个平动，3个转动， $(3n - 6)$ 个振动自由度。

2. 能量按自由度均分定理

据理想气体温度公式，分子平均平动动能与温度关系为

$$\overline{\varepsilon_k} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT$$

$$\therefore \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2} = \overline{v^2}, \quad \overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{\overline{v^2}}{3}$$

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

分子在每一个自由度上具有相等的平均平动动能，其大小等于 $\frac{1}{2} kT$ 可推广到振动和转动

能量均分定理

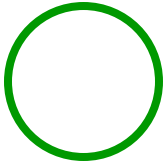
在温度为 T 的平衡态下，物质（气体、液体、固体）分子的每一个自由度都具有相等的平均动能，其大小等于 $kT/2$ 。

对于有 t 个平动自由度， s 个振动自由度和 r 个转动自由度的气体分子，分子的平均总动能为上述三种运动动能之和：

$$\overline{\varepsilon_k} = \frac{1}{2}(t + r + s)kT = \frac{i}{2}kT$$

每个振动自由度上均分有 $kT/2$ 的振动势能

$$\overline{\varepsilon} = \overline{\varepsilon_k} + s \cdot \frac{1}{2}kT = \frac{1}{2}(t + r + 2s)kT$$



3. 理想气体的内能

内能：热力学系统全部微观粒子的能量总和，包括大量分子热运动的动能、分子间的势能、分子内原子内及核内的能量。这里特指前两种，用 E 表示。

对于刚性分子（无振动能量），不计分子间势能，内能仅包括所有分子的平均动能之和。

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

其中 i 为平动以及转动自由度之和。理想气体内能公式，对于刚性分子，不计分子间势能，内能仅是温度的单值函数，与气体的压强、体积无关。

4. 气体的摩尔热容

$$E = \frac{M}{M_{mol}} N_A \cdot \frac{i}{2} kT = \frac{M}{M_{mol}} \cdot \frac{i}{2} RT$$

由热力学已知，摩尔定体热容 C_V

$$\Delta E = \frac{M}{M_{mol}} C_V \Delta T$$

与理想气体内能表达式比较可知

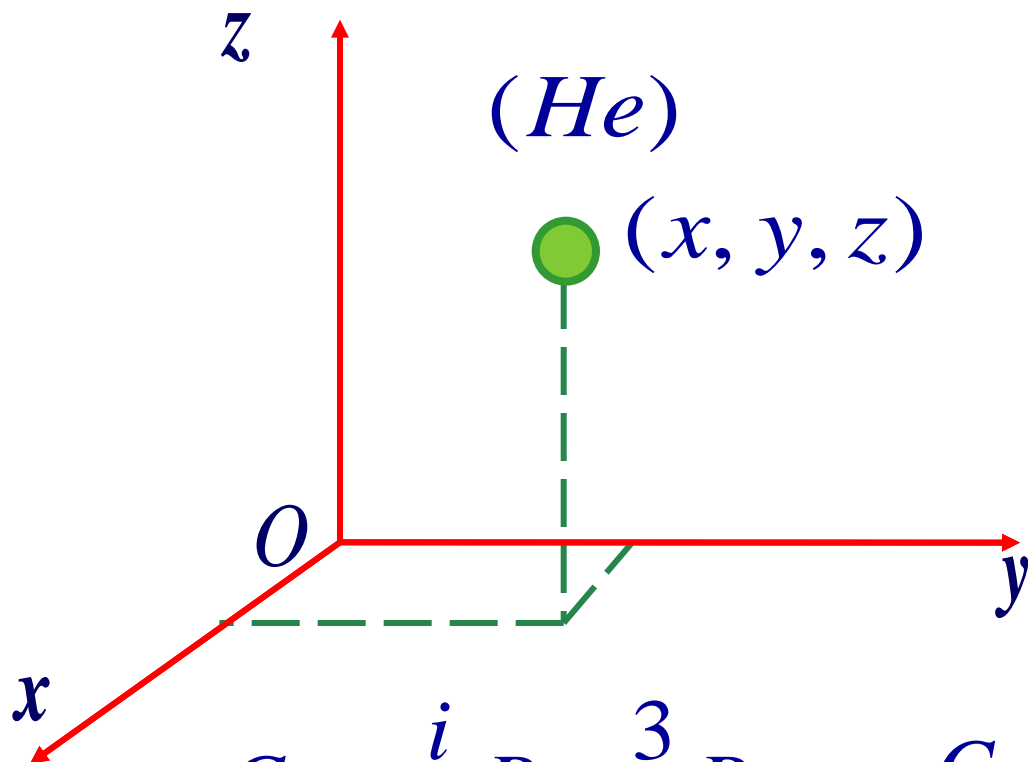
$$C_V = \frac{i}{2} R$$

$$C_p = C_V + R = \frac{i}{2} R + R = \frac{i+2}{2} R$$

$$C_p = C_v + R = \frac{i}{2}R + R = \frac{i+2}{2}R$$

定义 $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{i+2}{i}$ 比热容比
(i : 分子自由度)

分子类型	C_v	C_p	比热容比
单原子分子	?	?	?



分子自由度 $i=3$

$$\therefore C_V = \frac{i}{2} R = \frac{3}{2} R,$$

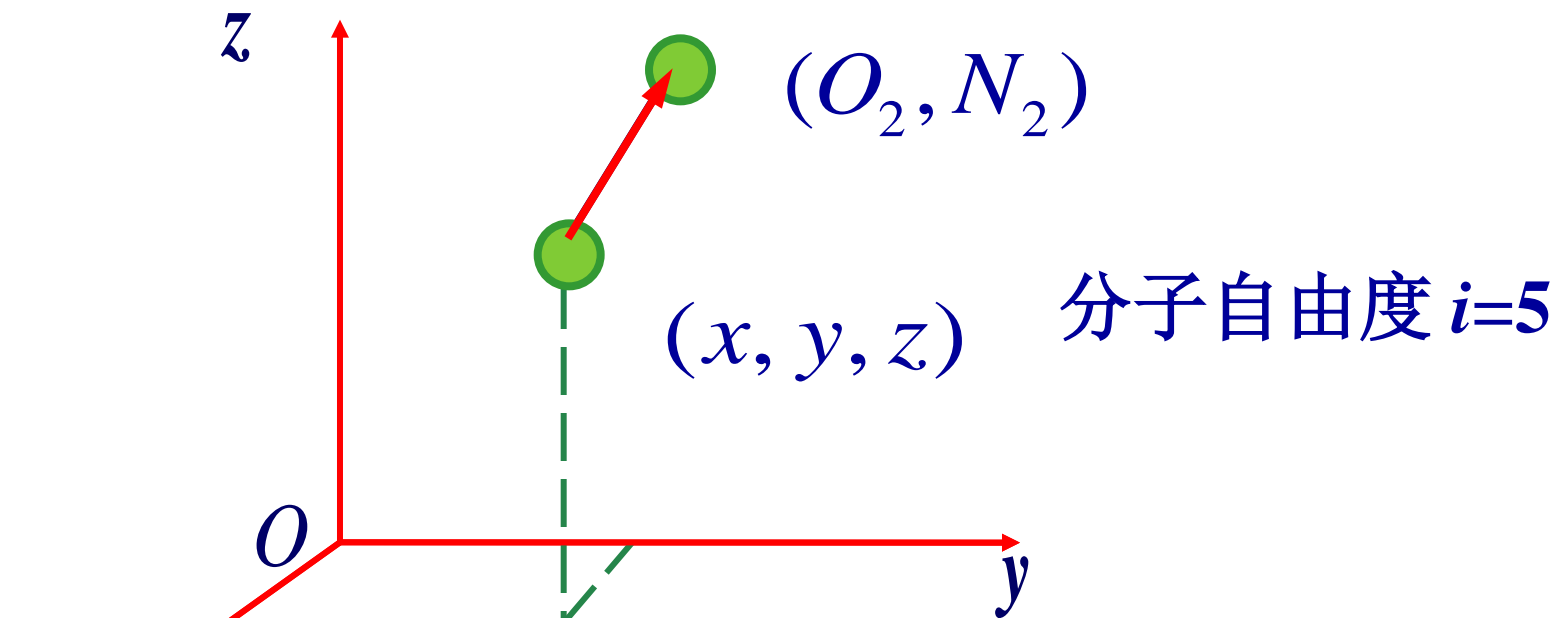
$$C_P = C_V + R = \frac{5}{2} R,$$

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{5}{3}$$

$$C_p = C_v + R = \frac{i}{2}R + R = \frac{i+2}{2}R$$

定义 $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{i+2}{i}$ 比热容比
 (i : 分子自由度)

分子类型	C_v	C_p	比热容比
单原子分子	$(3/2)R$	$(5/2)R$	1.67
刚性双原子	?	?	?



$$\therefore C_V = \frac{i}{2} R = \frac{5}{2} R,$$

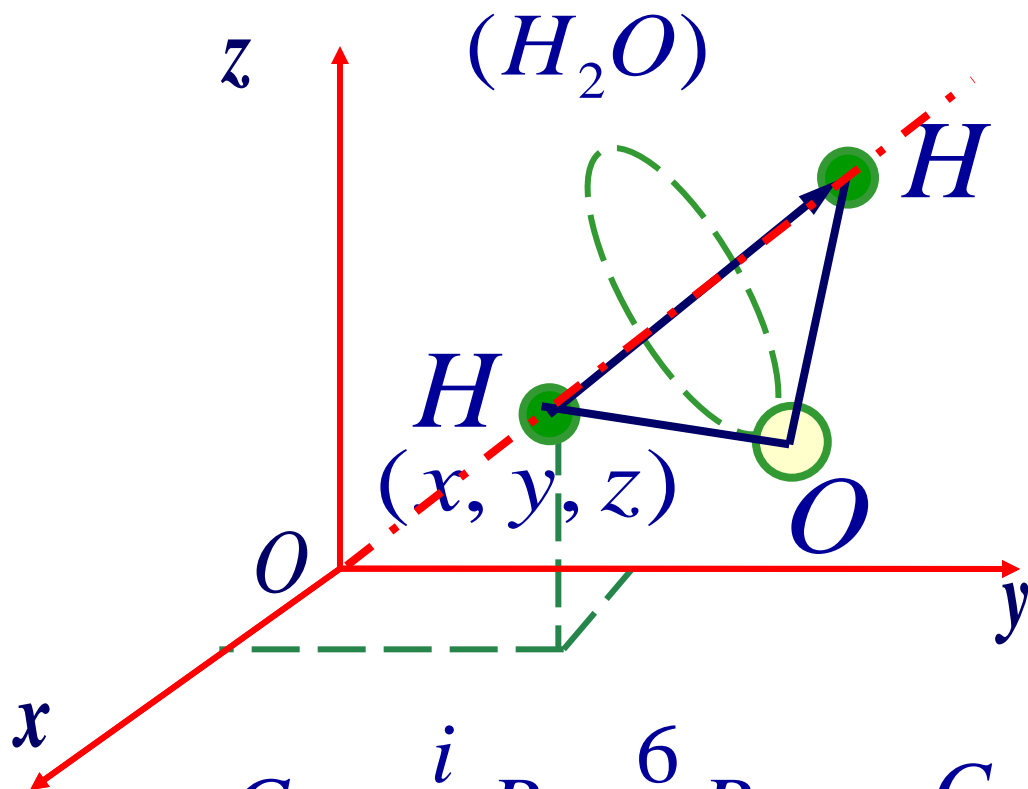
$$C_P = C_V + R = \frac{7}{2} R,$$

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{7}{5}$$

$$C_p = C_v + R = \frac{i}{2}R + R = \frac{i+2}{2}R$$

定义 $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{i+2}{i}$ 比热容比
(i : 分子自由度)

分子类型	C_v	C_p	比热容比
单原子分子	$(3/2)R$	$(5/2)R$	1.67
刚性双原子	$(5/2)R$	$(7/2)R$	1.4
刚性多原子分子	?	?	?



分子自由度 $i=6$

$$\therefore C_V = \frac{i}{2} R = \frac{6}{2} R,$$

$$C_P = C_V + R = \frac{8}{2} R,$$

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{4}{3}$$

$$C_p = C_v + R = \frac{i}{2}R + R = \frac{i+2}{2}R$$

定义 $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{i+2}{i}$ 比热容比
(i : 分子自由度)

分子类型	C_v	C_p	比热容比
单原子分子	$(3/2)R$	$(5/2)R$	1.67
刚性双原子	$(5/2)R$	$(7/2)R$	1.4
刚性多原子分子	$(6/2)R$	$(8/2)R$	1.3

§ 9-5 麦克斯韦速率分布定律

1. 分布函数

例：统计地球上所有人的身高（引入分布函数的概念）

N 为总人数， ΔN_i ：身高在 $h_i \sim h_i + \Delta h$ 之间的人数
称为分布数。

$N = \sum \Delta N_i$ ，表示地球上的总人数

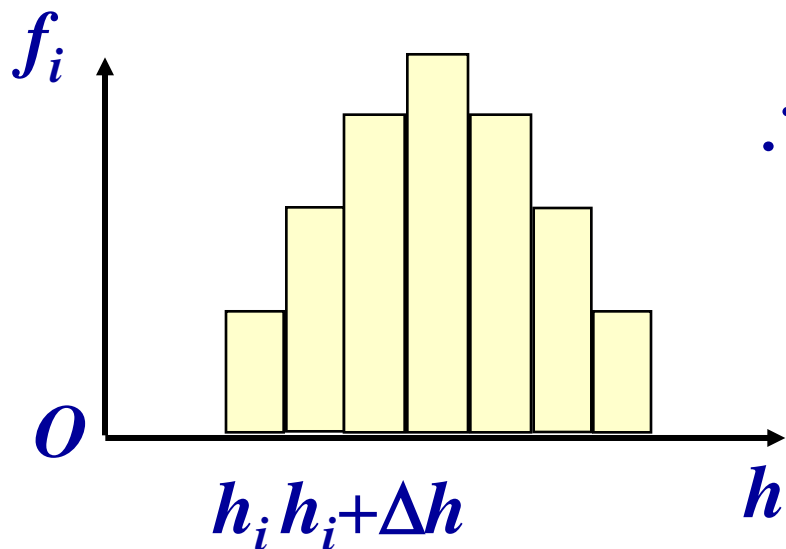
引入： $\Delta F_i = \frac{\Delta N_i}{N}$ ，身高在 $h_i \sim h_i + \Delta h$ 间人数的百分比
归一化的分布数

$\therefore \sum \Delta F_i = \sum \frac{\Delta N_i}{N} = \frac{\sum \Delta N_i}{N} = \frac{N}{N} = 1$ 归一化条件

$$\sum \Delta F_i = \frac{\sum \Delta N_i}{N} = \frac{N}{N} = 1 \quad \text{归一化条件}$$

引入函数 f_i : $f_i = \frac{\Delta F_i}{\Delta h} = \frac{\Delta N_i}{N \cdot \Delta h}$

单位高度间隔内，身高为 h_i 的人数占总人数的比率



$$\begin{aligned} \therefore \sum f_i \Delta h &= \sum \Delta F_i \\ &= \sum \frac{\Delta N_i}{N} = 1 \end{aligned}$$

当 $\Delta h \rightarrow dh$ ， $dN(h)$ 为身高在 $h—h + dh$ 间的人数。

$dF(h) = dN(h)/N$ ，为身高在 $h—h + dh$ 间的比率。

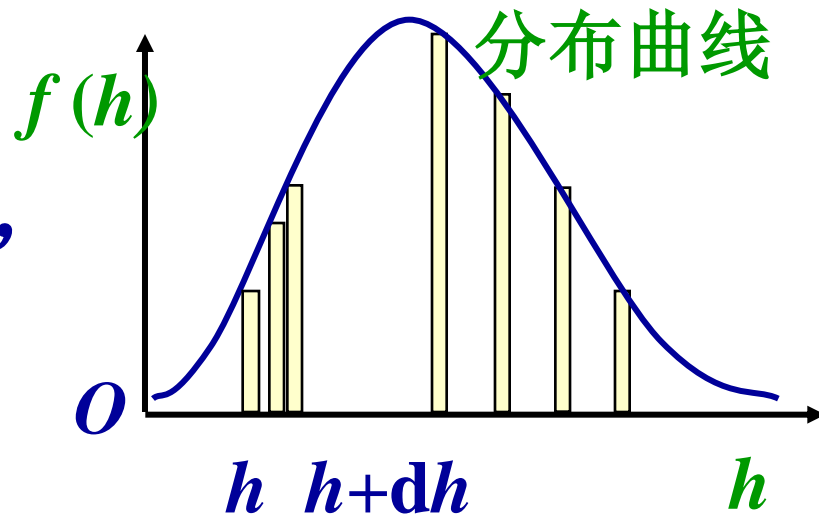
显然： $\int dN(h) = N$ ， $\int dF(h) = 1$

引入 $f(h) = \frac{dN(h)}{N \cdot dh} = \frac{dF(h)}{dh}$ ，

有 $\int f(h)dh = 1$ 。

$f(h)$ 称为：归一化分布函数。

$f(h)$ 表征：在单位高度间隔内，身高为 h 的人数占总人数的比率。(概率密度)

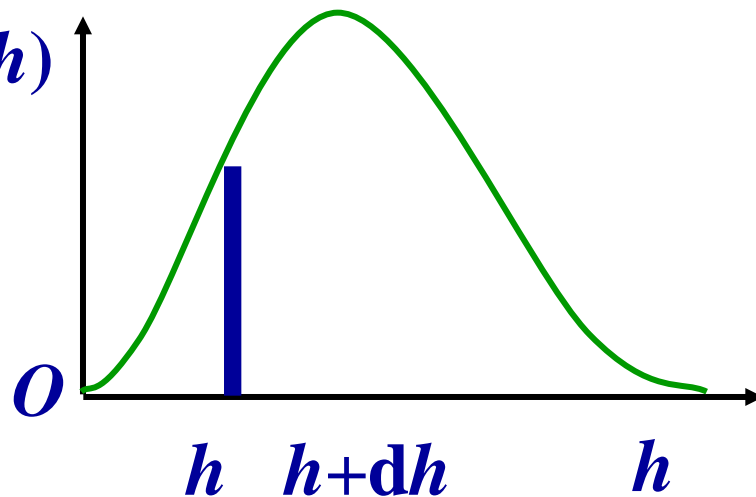


已知分布函数 $f(h)$ ，求平均身高？

高度在 h 和 $h + dh$ 间的 dN 个人的总高度： $h \times dN$

$\therefore N$ 个人的总身高为：

$$\int h dN(h)$$



$\therefore N$ 个人的平均身高为：（定义式： $f(h) = \frac{dN(h)}{N \cdot dh}$ ）

$$\bar{h} = \frac{\int h dN(h)}{N} = \frac{\int h f(h) N dh}{N} = \int h \cdot f(h) dh$$

推广：

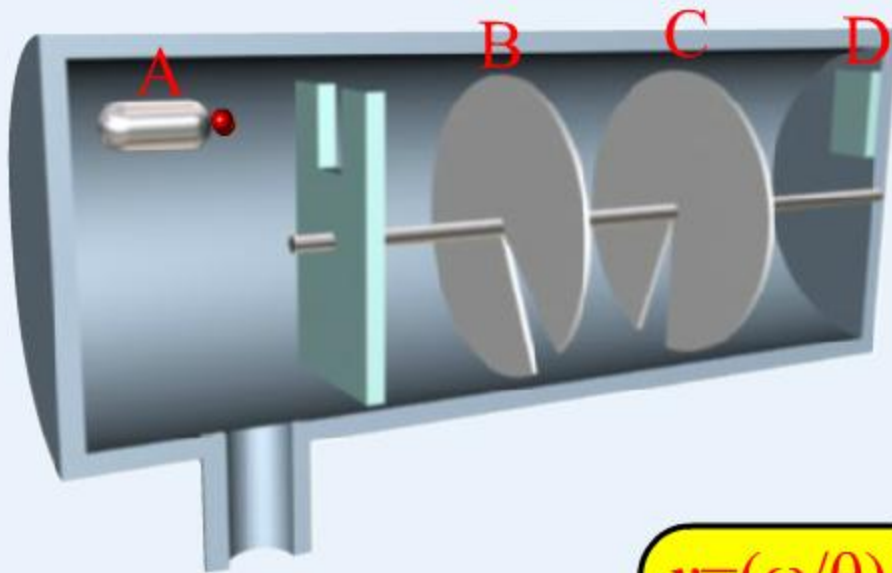
推广至任一变量（物理量） x 的平均值：

$$\overline{x} = \int x \cdot f(x) dx$$

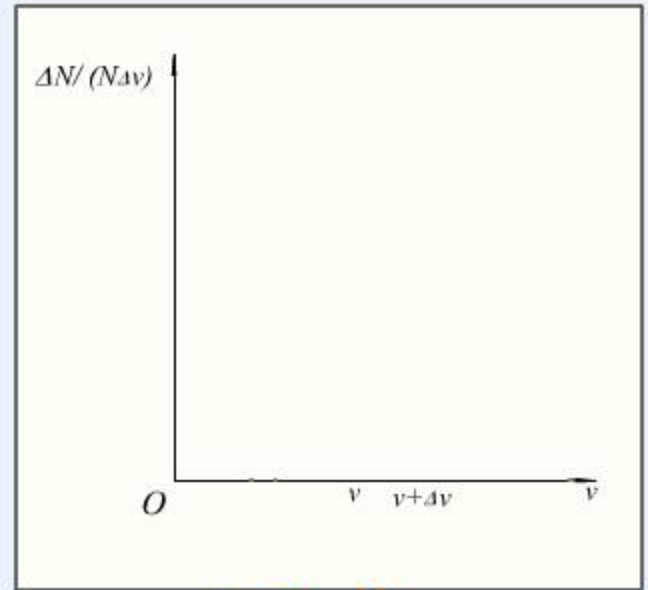
对具有统计性的系统来讲，总存在着确定的分布函数 $f(x)$ 。

因此，写出分布函数 $f(x)$ ，是研究一个系统的关键之处，具有普遍的意义。

2. 气体分子速率分布的实验测定

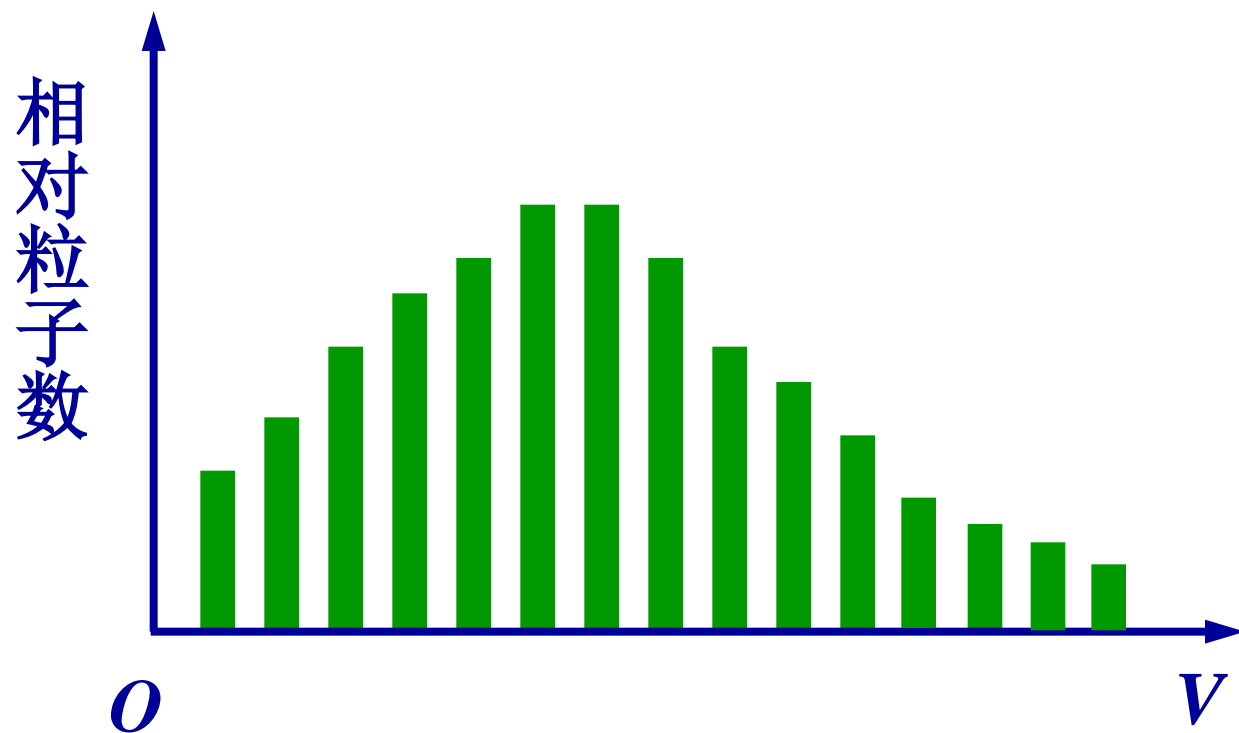


$$v = (\omega / \theta) l$$



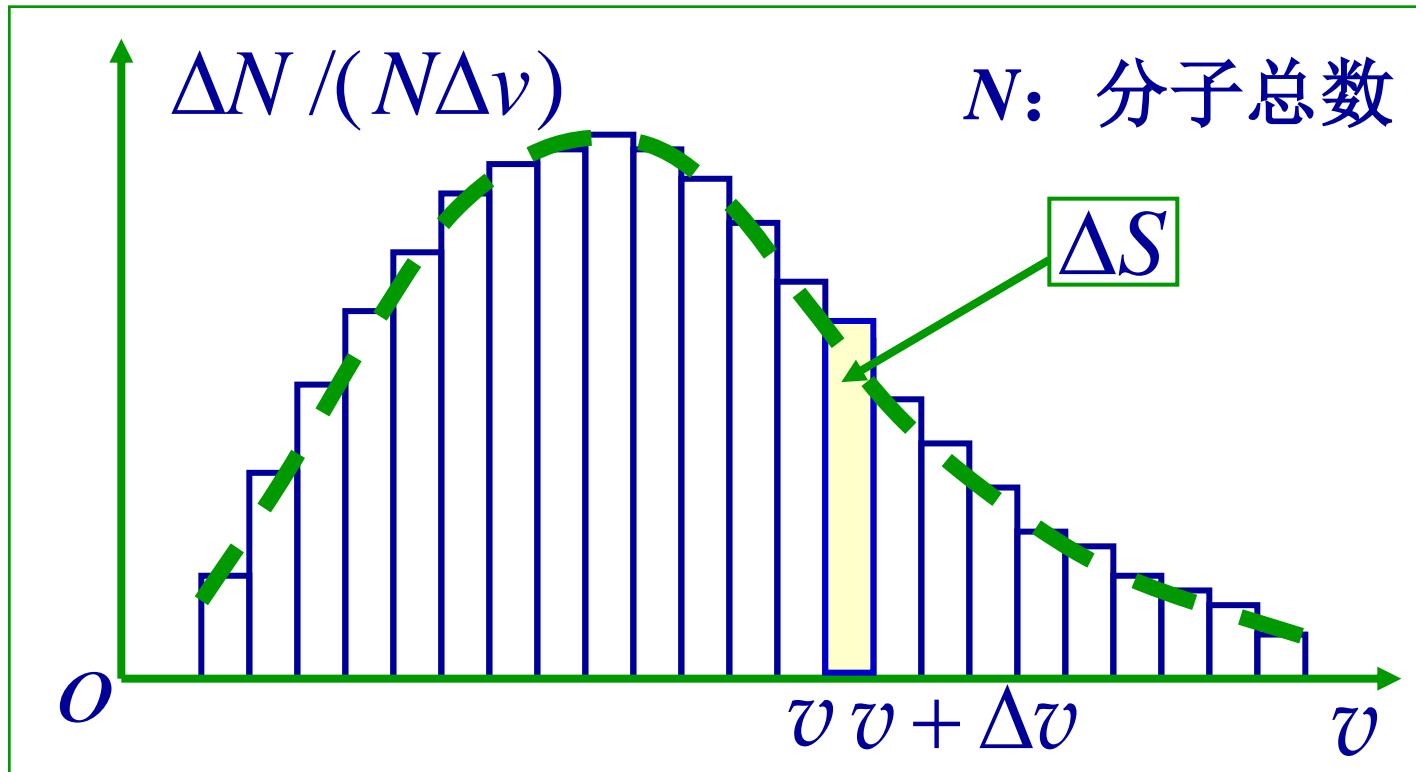
开始
低速
中速
高速

粒子速率分布实验曲线如下所示



粒子速率分布实验曲线

分子速率分布图

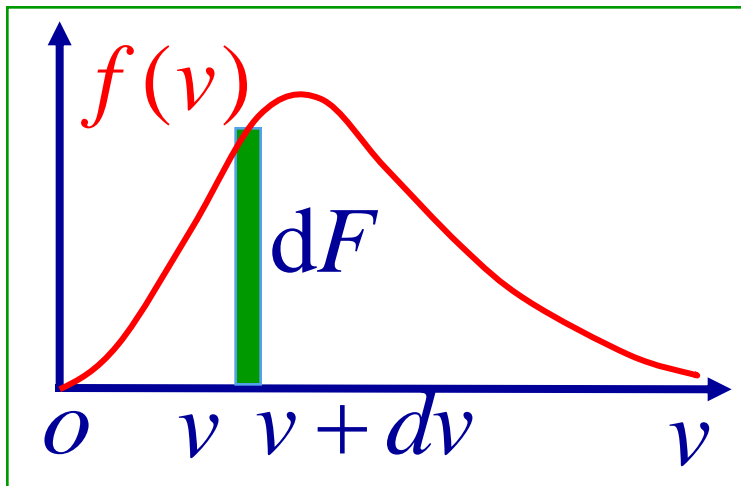


ΔN 为速率在 $v \rightarrow v + \Delta v$ 区间的分子数。

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

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



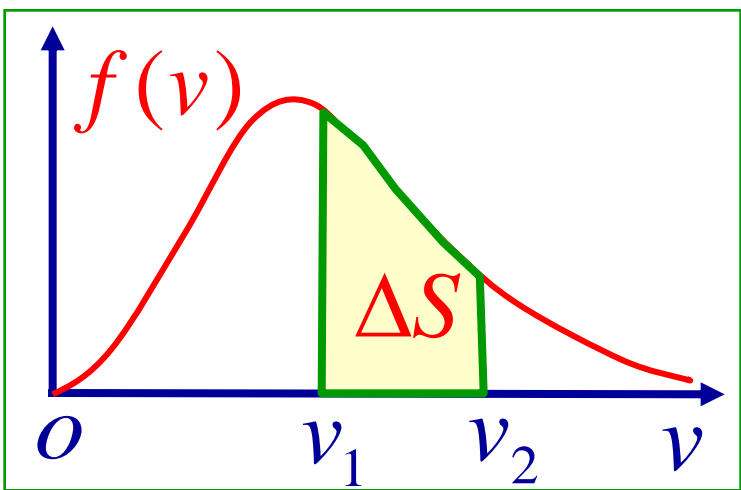
物理意义

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。

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

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

◆ 归一化条件 $\int_0^{\infty} f(v)dv = \int_0^{\infty} \frac{dN}{N} = 1$



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

速率位于 $v \rightarrow v + dv$ 内分子数

$$dN = Nf(v)dv$$

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

速率位于 $v_1 \rightarrow v_2$ 区间的分子数占总数的百分比

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

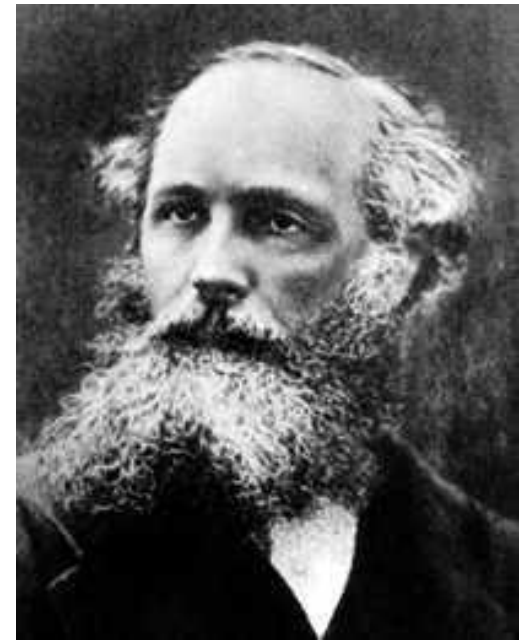
3. 麦克斯韦速率分布律

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

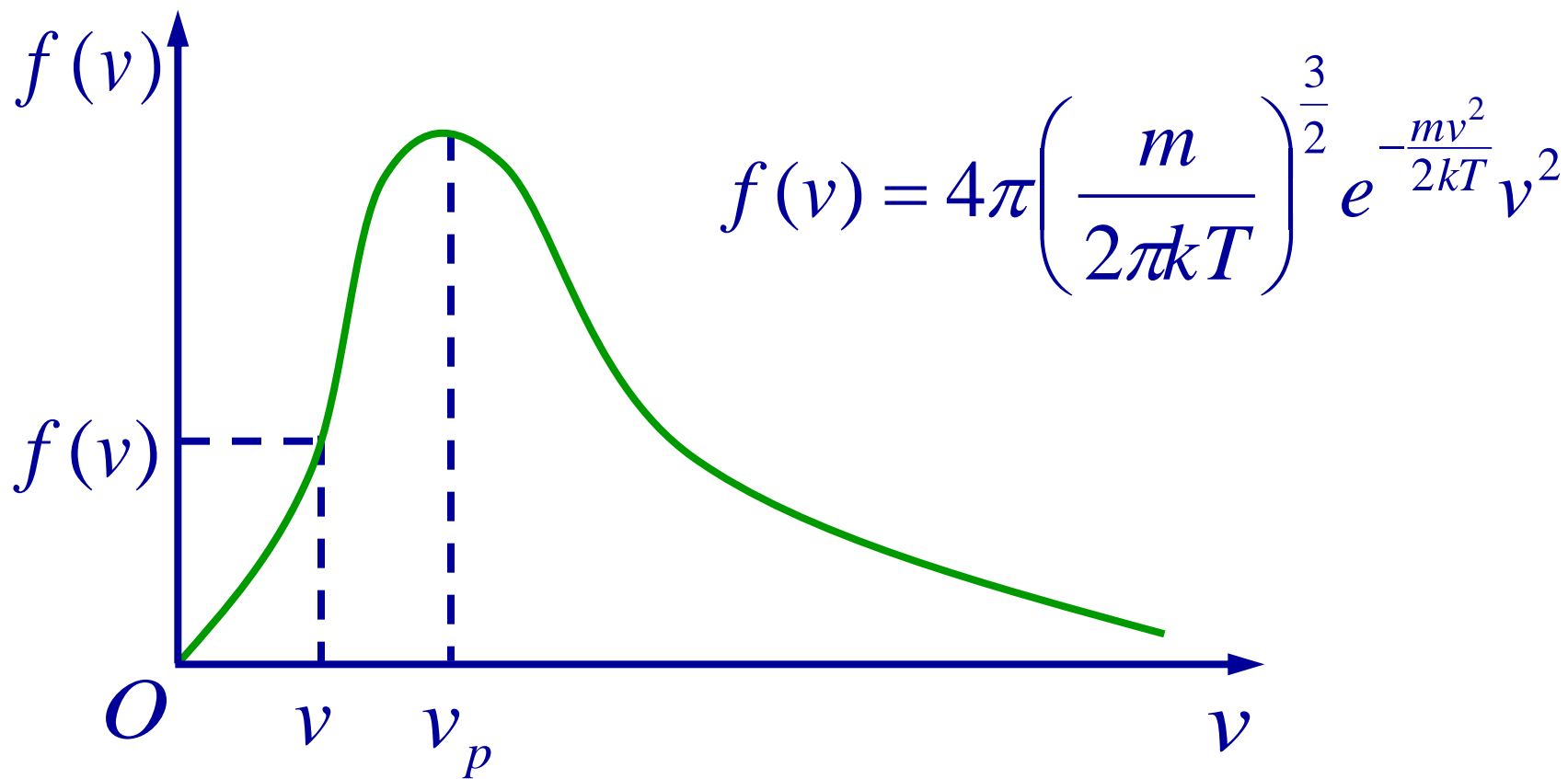
麦克斯韦速率分布函数

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

T 热力学温度； m 单个分子的质量； k 玻尔兹曼常量

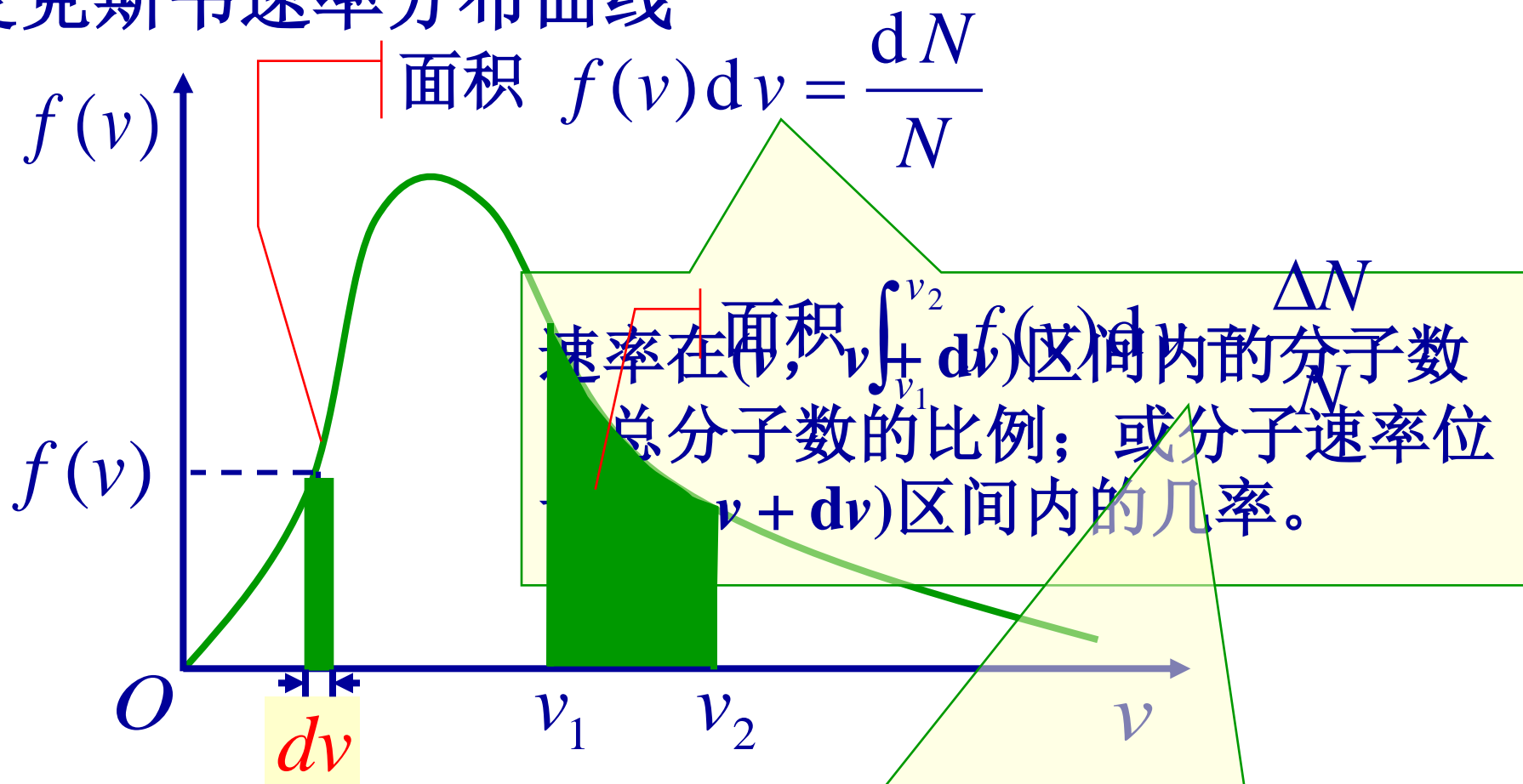


麦克斯韦



麦克斯韦速率分布曲线

麦克斯韦速率分布曲线



速率在 (v_1, v_2) 区间内的分子数占总分子数的比例；或分子速率位于 (v_1, v_2) 区间内的几率。

$f(v)$ 为速率分布函数， n 为分子数密度，
说明下式的物理意义：

(1) $nf(v)dv$

$$\because f(v) = \frac{dN}{Ndv}, n = \frac{N}{V}$$

$$\therefore nf(v)dv = \frac{dN}{V}$$

表示单位体积内分布在速率区间 $v \sim v + dv$ 内的分子数。

$f(v)$ 为速率分布函数， n 为分子数密度，
说明下式的物理意义：

$$(2) \quad Nf(v)dv$$

$$\because f(v) = \frac{dN}{Ndv}$$

$$\therefore Nf(v)dv = dN$$

表示分布在速率区间 $v \sim v + dv$ 内的分子数。

$f(v)$ 为速率分布函数， n 为分子数密度，
说明下式的物理意义：

$$(3) \quad n \int_{v_1}^{v_2} f(v) dv$$

$$\because f(v) = \frac{dN}{Ndv}, n = \frac{N}{V}$$

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

表示分布在单位体积内，速率区间(v_1 , v_2)内的分子数。

$f(v)$ 为速率分布函数， n 为分子数密度，
说明下式的物理意义：

$$(4) \frac{\int_{v_1}^{v_2} v f(v) dv}{\int_{v_1}^{v_2} f(v) dv} = \frac{\int_{N_1}^{N_2} v dN}{N} \bigg/ \frac{\Delta N}{N}$$

$$\therefore f(v) = \frac{dN}{N dv} = \frac{\int_{N_1}^{N_2} v dN}{\Delta N}$$

表示速率在区间 (v_1, v_2) 内的分子的平均速率。

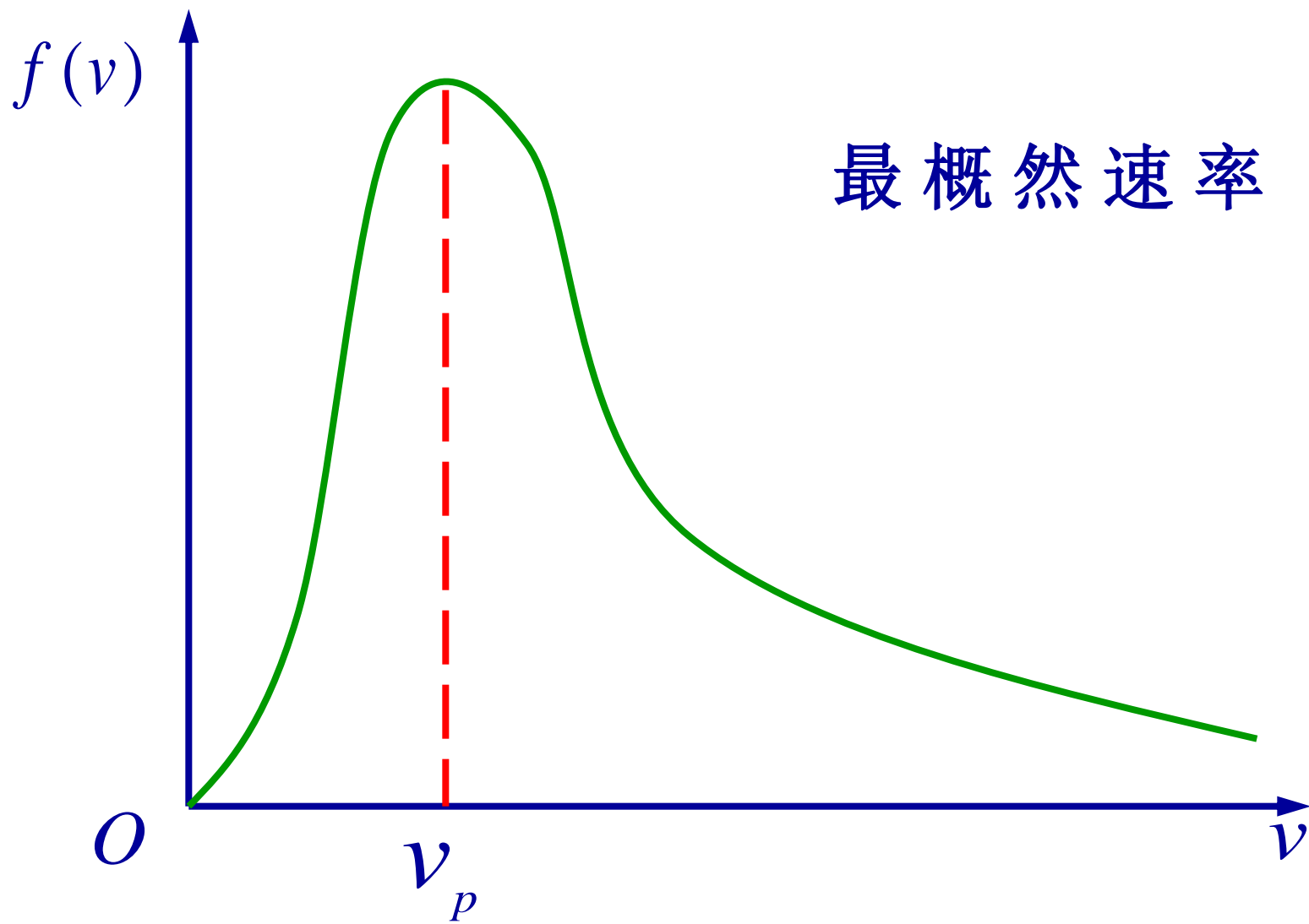
4. 气体速率的三种统计平均值

(1)最概然速率：速率分布函数 $f(v)$ 中的极大值对应的分子速率 v_p 。

极值条件 $\frac{d f(v)}{d v} = 0$

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

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

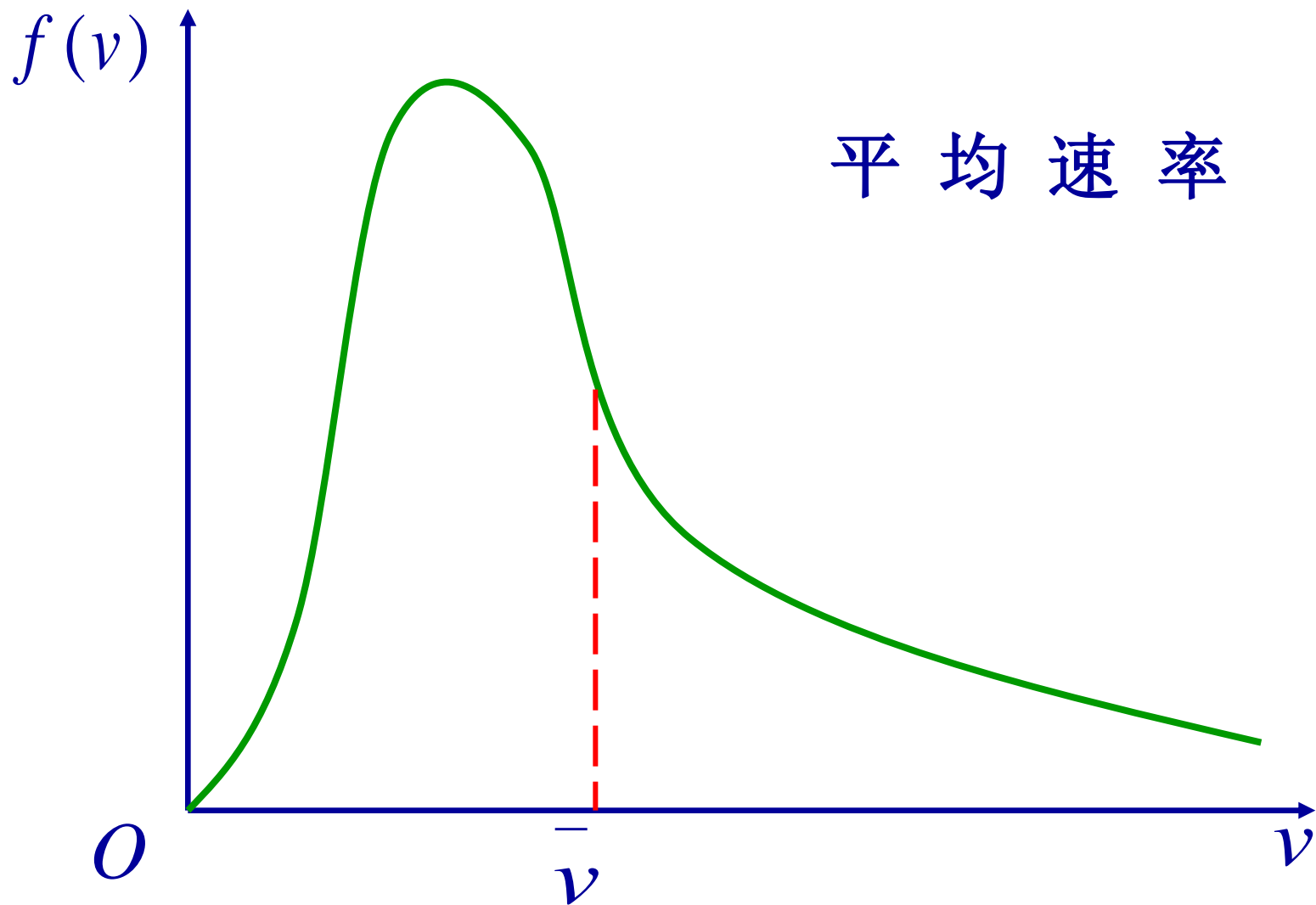


(2)平均速率： 气体分子速率的算术平均值。

$$\bar{v} = \frac{\int_0^N v \, dN}{N} = \int_0^\infty v f(v) \, dv \quad \bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

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

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

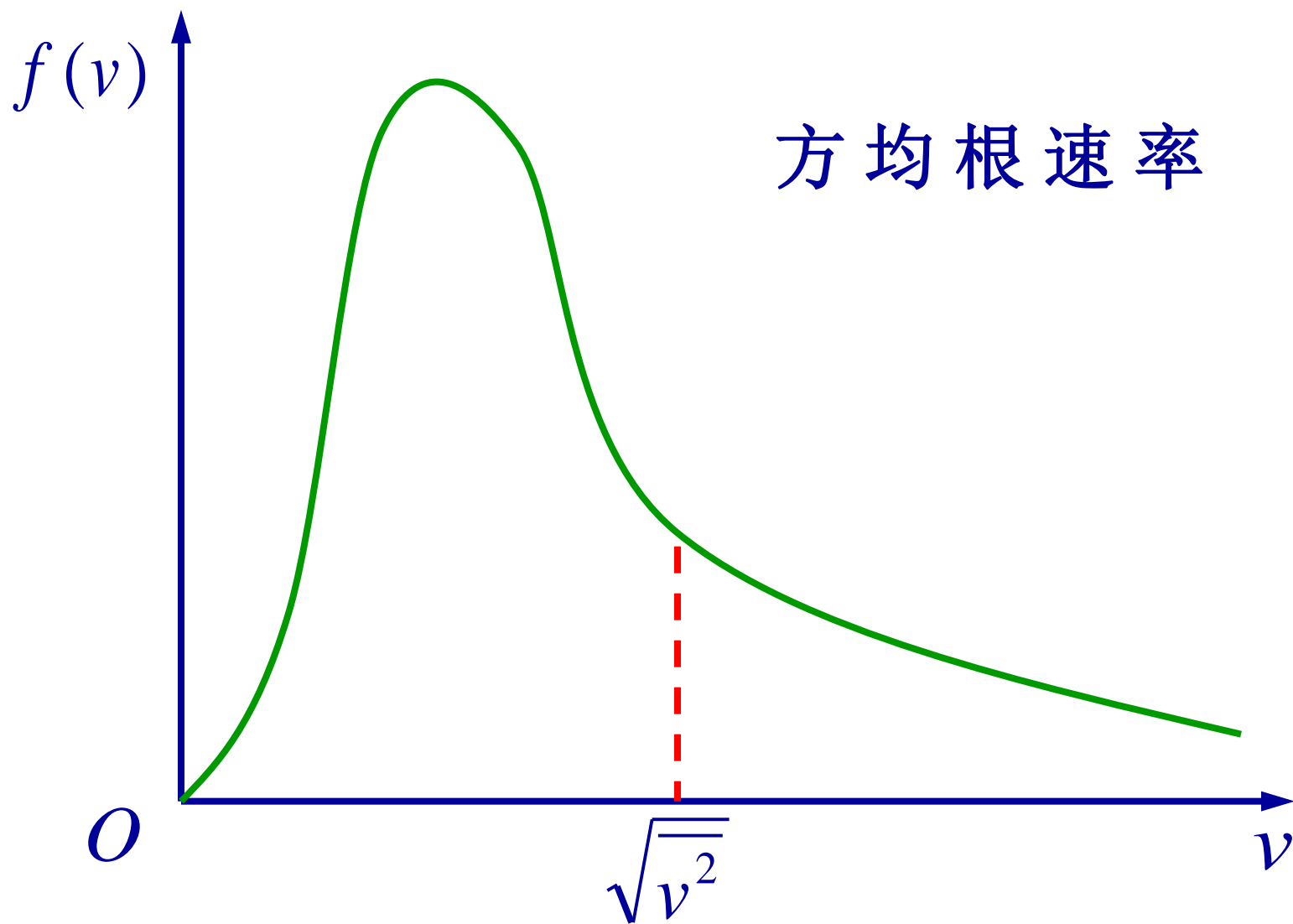


(3)方均根速率：分子速率平方的平均值的平方根。

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

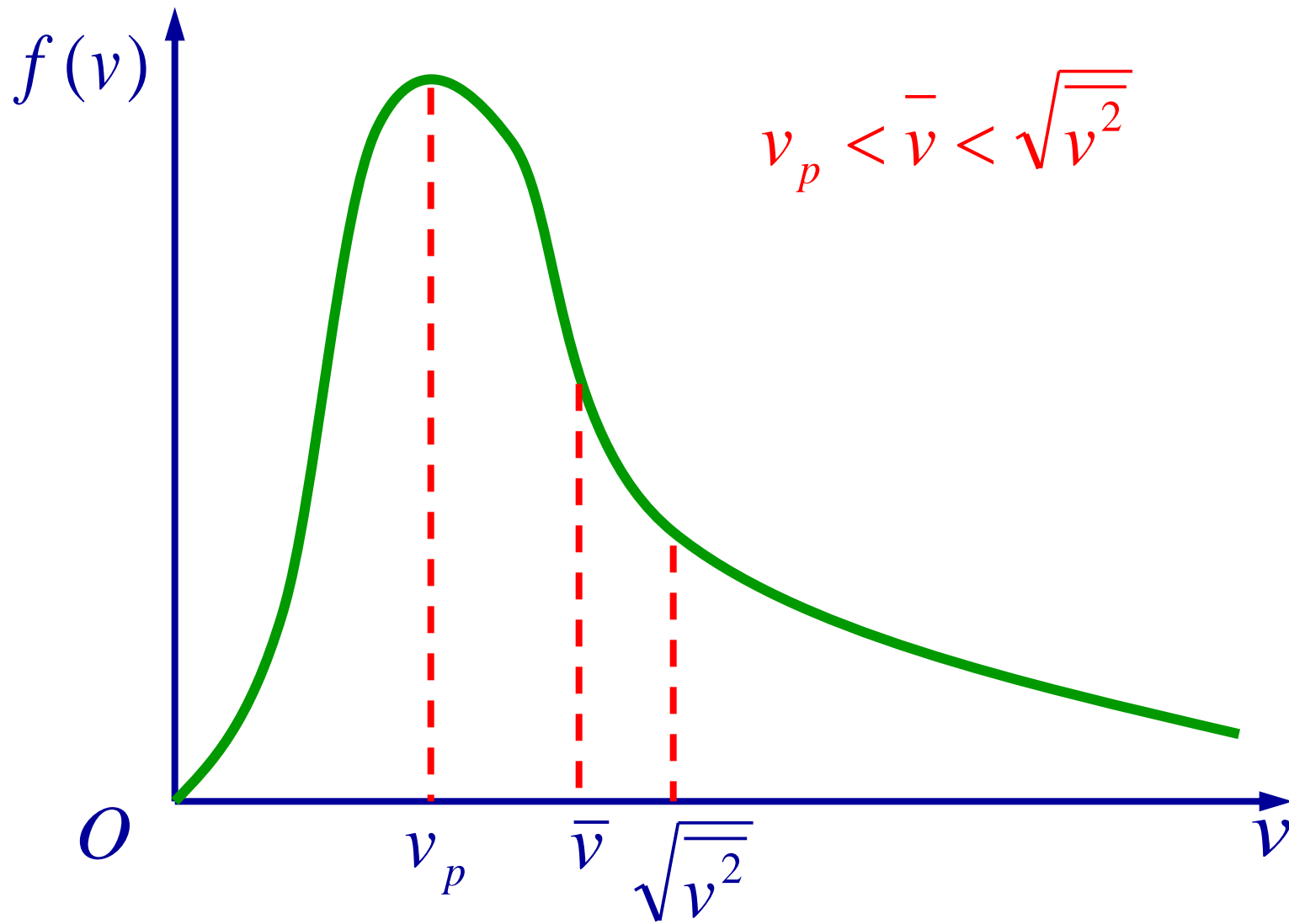
$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2$$

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

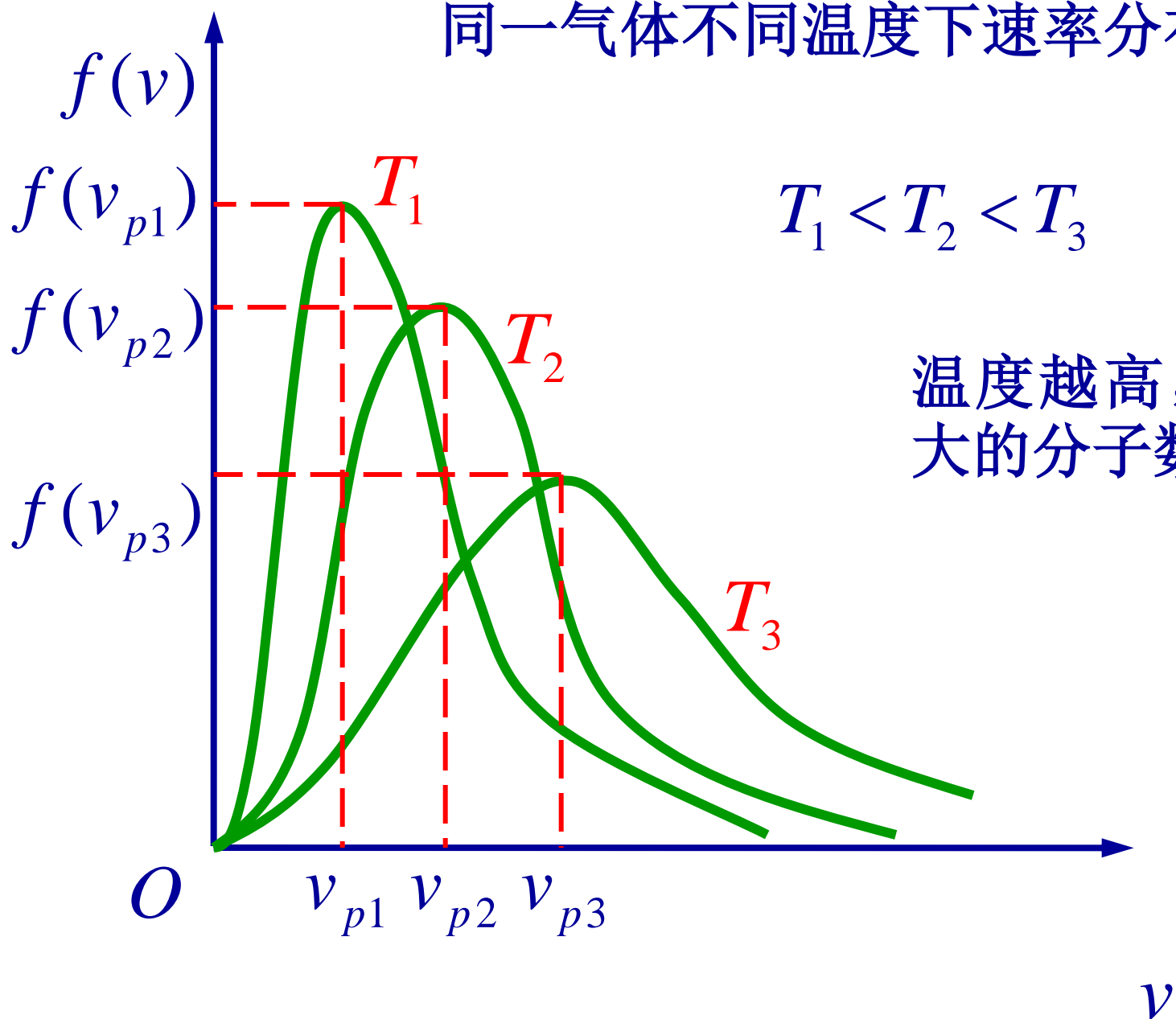


方均根速率

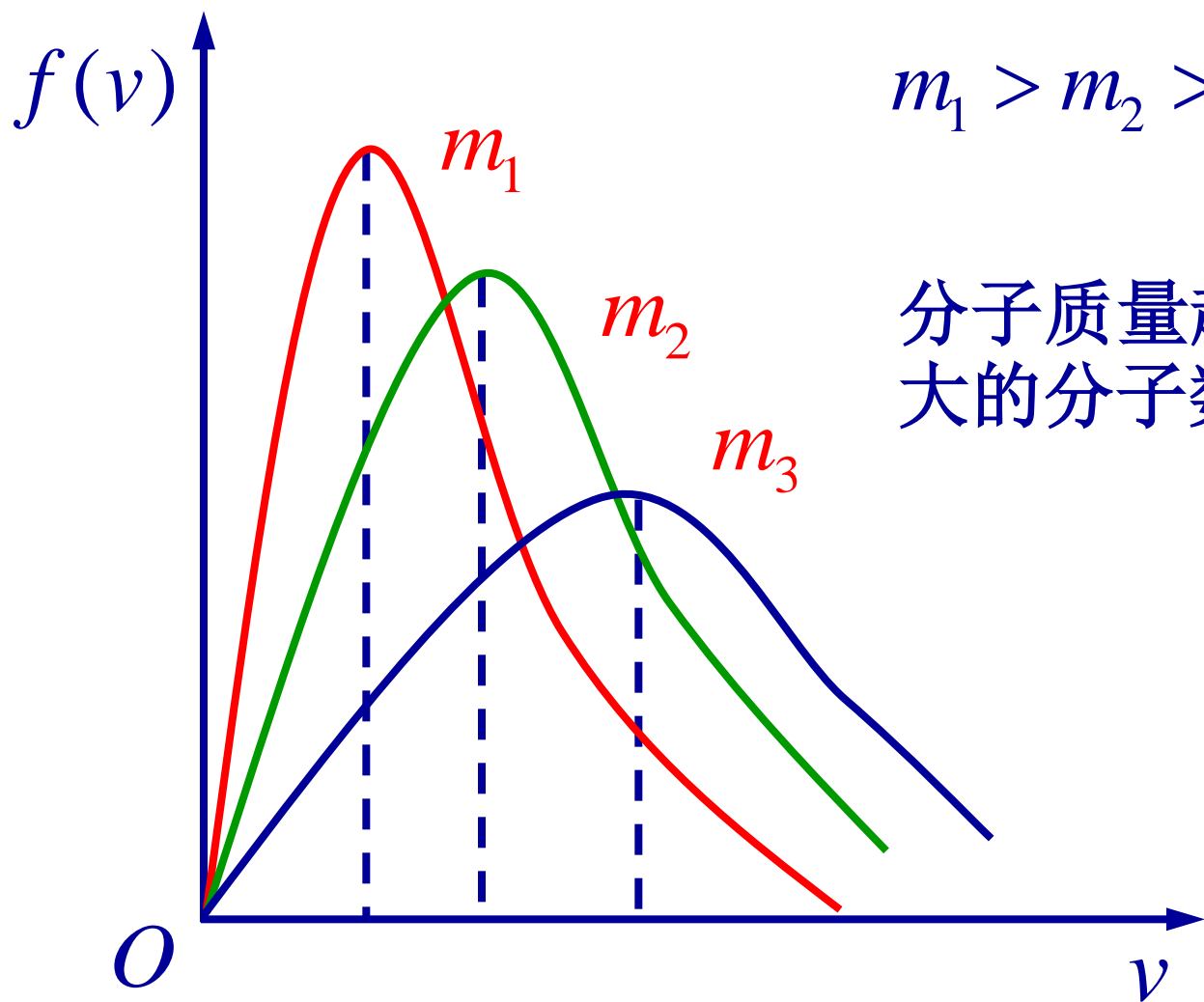
三种速率比较



同一气体不同温度下速率分布比较



同一温度下不同种气体速率分布比较



分子质量越小，速率大的分子数越多。

例题：计算气体分子热运动速率的大小介于 $v_p - v_p/100$ 和 $v_p + v_p/100$ 之间的分子数占总分子数的百分数。

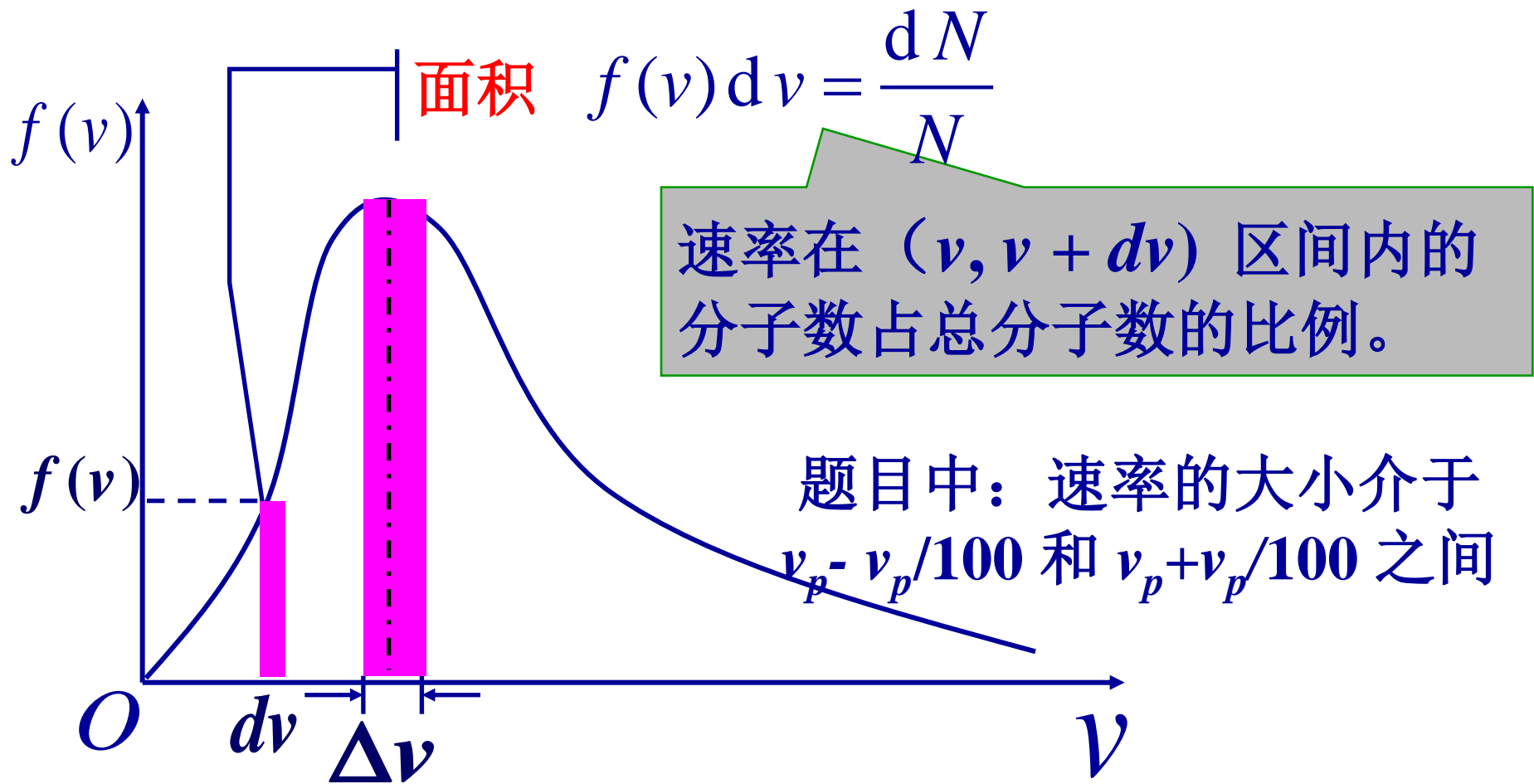
解：根据速率分布函数 $f(v)$ 的定义：

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

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

百分数

反映到分布曲线的图形上...



当 Δv 较小时，面积可近似看成矩形的面积，**=底×高。**

$$\frac{\Delta N}{N} = f(v_p) \Delta v$$

$$f(v_p) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} v_p^2 e^{-\frac{mv_p^2}{2kT}},$$

$$\Delta v = \frac{v_p}{50} \quad v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

$$\begin{aligned} \therefore \frac{\Delta N}{N} &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{2kT}{m} e^{-1} \cdot \frac{1}{50} \sqrt{\frac{2kT}{m}} \\ &= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-1} \cdot \frac{1}{50} \simeq 1.66\%. \end{aligned}$$

§ 9-8 玻尔兹曼分布律

1. 玻尔兹曼分布律

一定量的气体处于平衡态时，若不计外力场的作用，其分子将均匀分布，分子数密度和温度都是处处相等的。

当考虑外力场对气体作用时，其分子数密度和压强将不再是均匀分布了。

1877年玻耳兹曼求出了在外力场中气体分子按能量分布的规律——玻耳兹曼分布律。



玻尔兹曼

由麦克斯韦速率分布律

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

式中因子 $e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$ 指数是一个与分子平动动能有关的量：

$$\varepsilon_k = \frac{1}{2} mv^2 = \frac{1}{2} m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$$

故麦克斯韦速率分布律可以表示为

麦克斯韦速率分布律

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

玻耳兹曼将分布推广到分子在外力场（如重力场）中的情况，认为分子总能量为

$$\varepsilon = \varepsilon_k + \varepsilon_p$$

$$\text{动能} \quad \varepsilon_k = \varepsilon_k(v^2) \quad \text{势能} \quad \varepsilon_p = \varepsilon_p(x, y, z)$$

平衡态下温度为 T 的气体中，位置在 $x \sim x+dx$, $y \sim y+dy$, $z \sim z+dz$ 中，且速度在 $v_x \sim v_x+dv_x$, $v_y \sim v_y+dv_y$, $v_z \sim v_z+dv_z$ 区间分子数为

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

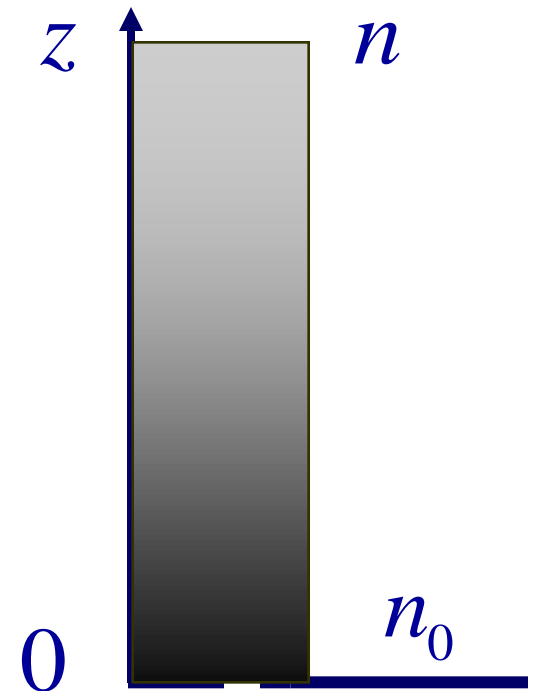
式中 n_0 表示势能 ε_p 为零处单位体积内含有各种速度的分子数。

上式反映了气体分子按能量的分布规律，称为**玻耳兹曼能量分布律**。

2. 重力场中粒子按高度的分布

在重力场中，分子受到两种作用：一是分子热运动，使得分子趋于均匀分布；二是重力作用，使得分子趋于向地面降落。

当这两种作用共同存在而达到平衡时，气体分子在空间形成一种非均匀稳定分布，气体分子数密度和压强都将随高度而减小。



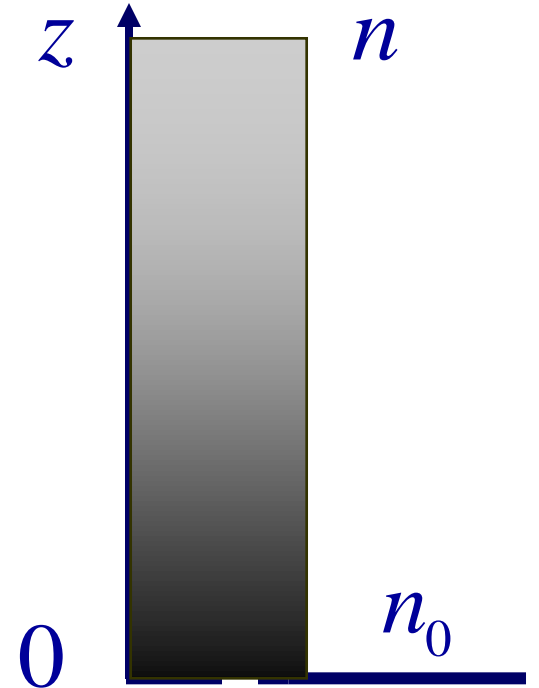
分子按势能 ε_p 分布规律

在 $x \sim x+dx$, $y \sim y+dy$, $z \sim z+dz$ 区间中的分子数为

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

括号内积分为1, 所以

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



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

两边与 $dV=dx dy dz$ 相比，得

势能为 ε_p 处单位体积内含有各种速度的分子数

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

——分子按势能的分布律。

在重力场中，地球表面附近分子的势能为

$$\varepsilon_p = mgh$$

分子在重力场中按势能分布为

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

式中 n_0 、 n 分别为 $h = 0$ 和 $h = h$ 处分子数密度。

说明

- (1) 分子数密度 n 随高度的增大按照指数减小。
- (2) 分子质量 m 越大（重力的作用显著）， n 就减小的越迅速。
- (3) 气体温度越高（分子热运动剧烈）， n 就减小的越缓慢。

气压公式

将地球表面的大气看作理想气体，有

$$p = nkT$$

代入式子 $n = n_0 e^{-\frac{mgh}{kT}}$ ，得气压公式

$$p = p_0 e^{-\frac{mgh}{kT}}$$

结论：大气压强随高度增加按照指数减小。

例 拉萨海拔约为3600 m，气温为273 K，忽略气温随高度的变化。当海平面上的气压为 1.013×10^5 Pa 时，

求

(1) 拉萨的大气压强；

(2) 若某人在海平面上每分钟呼吸17次，他在拉萨呼吸多少次才能吸入同样的质量的空气。 $M = 29 \times 10^{-3}$ kg/mol

解:

(1)由气压公式得

$$\begin{aligned} p &= p_0 e^{-M_{mol}gh/RT} = 1.013 \times 10^5 e^{-29 \times 10^{-3} \times 9.8 \times 3600 / (8.31 \times 273)} \\ &= 0.645 \times 10^5 \text{ pa} \end{aligned}$$

(2)设人每次吸入空气的容积为 V_0 ，在拉萨应呼吸 x 次

$$\text{则有} \begin{cases} p_0(17V_0) = \nu_0 RT \\ p(xV_0) = \nu RT \\ \nu = \nu_0 \end{cases} \quad x = 26.7 \text{次}$$

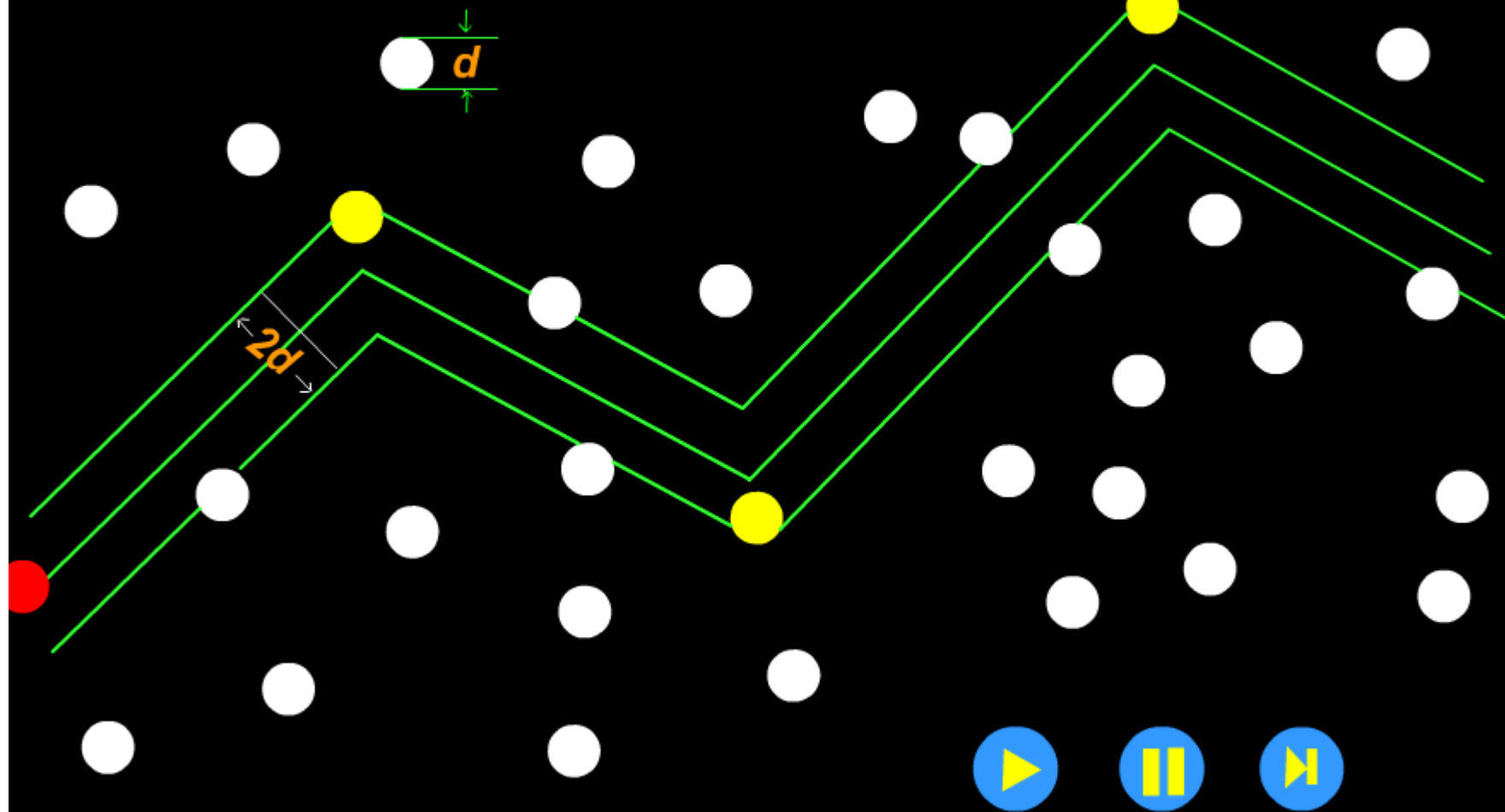
§ 9-9 气体分子的平均自由程

1. 分子碰撞

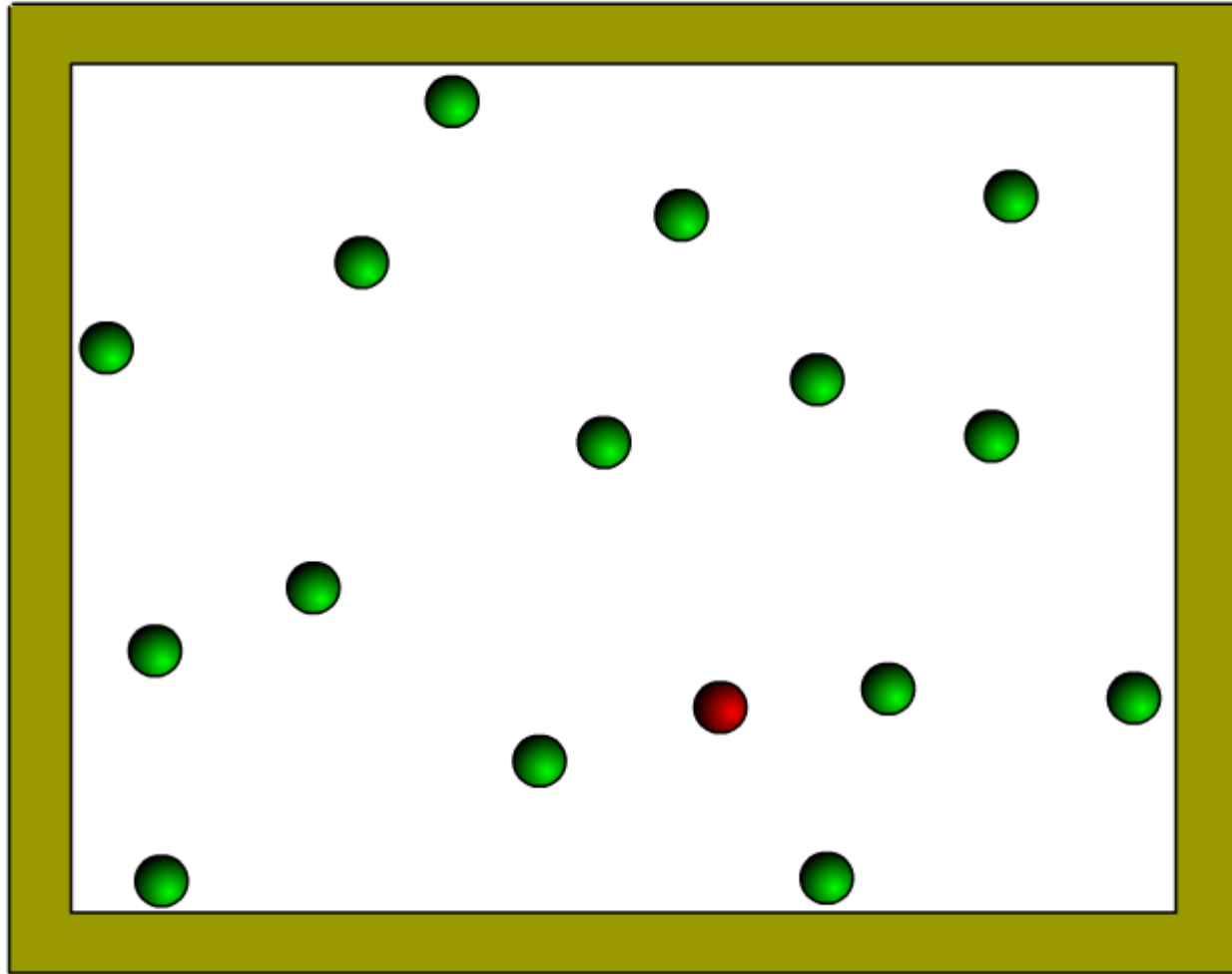
分子相互作用的过程：

- a. 频繁地与其他分子相碰撞，分子的实际运动路径是曲折无规的。
- b. 正是碰撞，使得气体分子能量按自由度均分。
- c. 在气体由非平衡态过渡到平衡态中起关键作用。
- d. 气体速度按一定规律达到稳定分布。
- e. 气体分子相互碰撞的频繁程度，决定了气体扩散、热传导等过程的快慢。
- f. 利用分子碰撞可探索分子内部结构和运动规律。

分子的碰撞



2. 平均自由程 平均碰撞频率

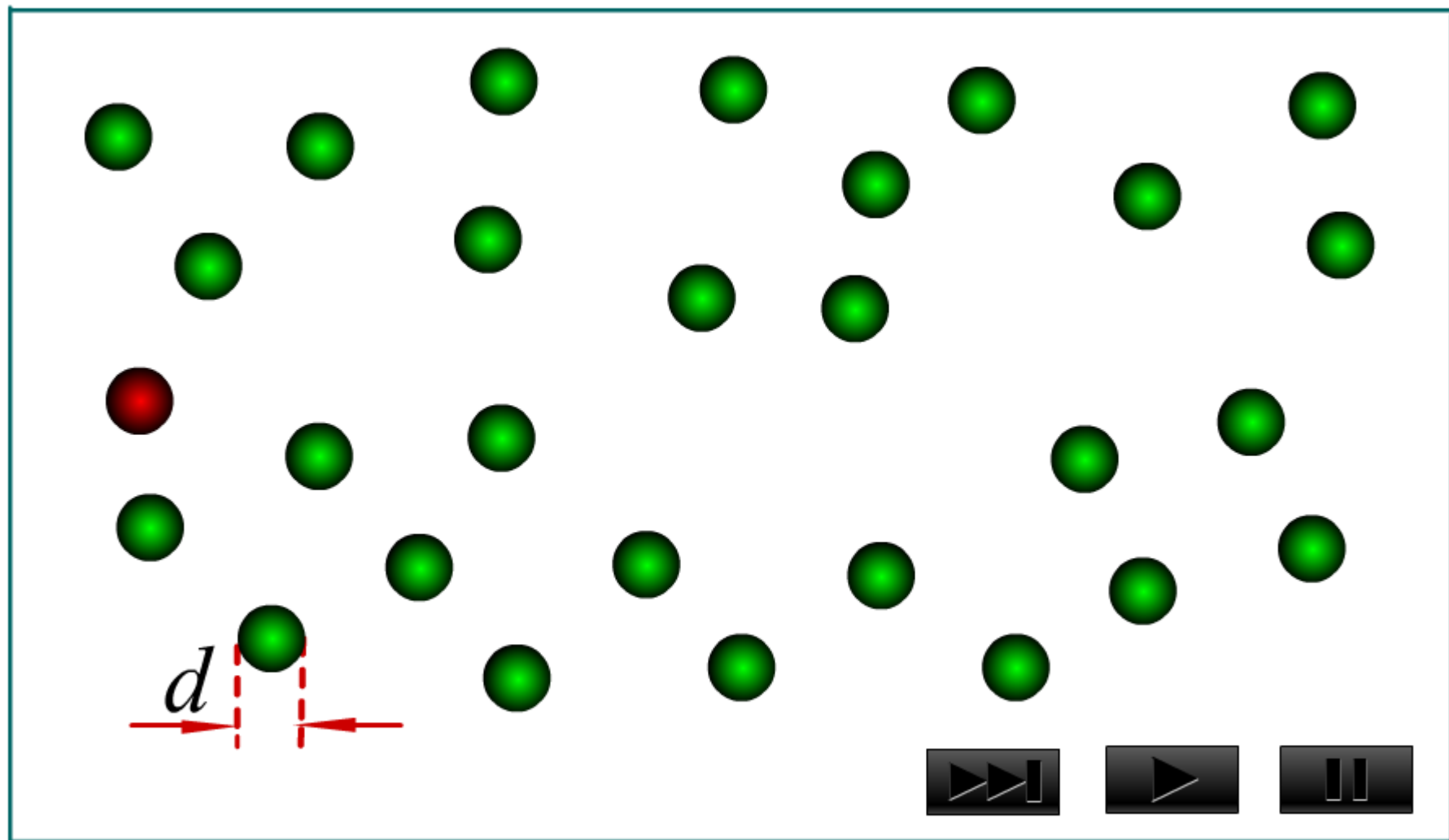


平均自由程：在一定的宏观条件下，一个气体分子在连续两次碰撞间可能经过的各段自由路程的平均值，用 $\bar{\lambda}$ 表示。

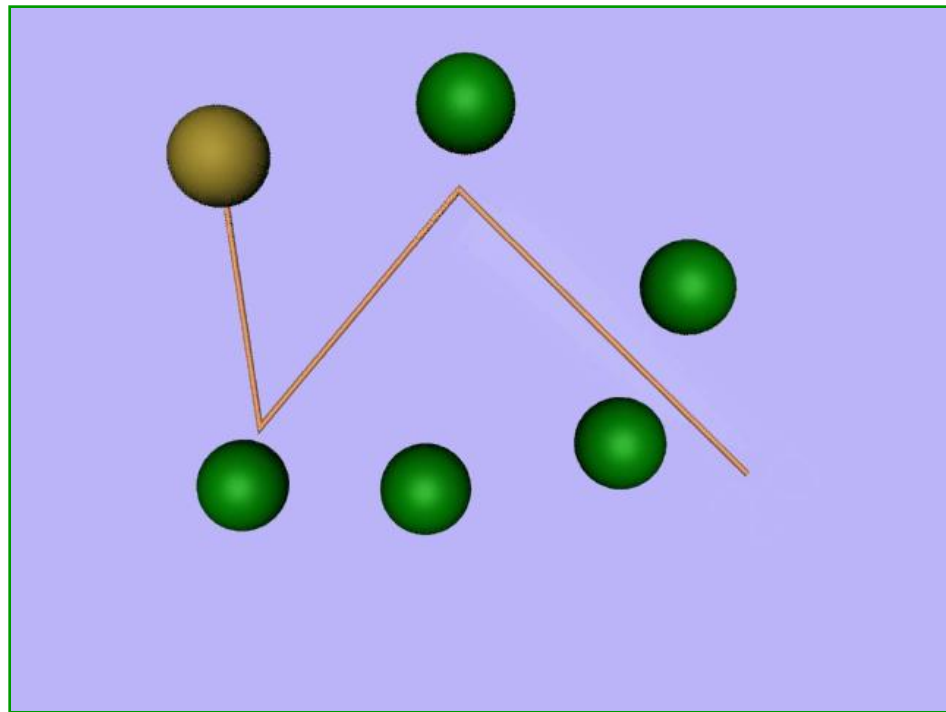
平均碰撞频率：在一定的宏观条件下，一个气体分子在单位时间内受到的平均碰撞次数，用 \bar{Z} 表示。

若在时间 Δt 内，分子运动平均速度为 \bar{v} 。则分子运动平均自由程为

$$\bar{\lambda} = \frac{\bar{v}\Delta t}{\bar{Z}\Delta t} = \frac{\bar{v}}{\bar{Z}}$$



设分子A以平均相对速率 \bar{u} 运动，其他分子不动，只有与分子A的中心距离小于或等于分子有效直径 d 的分子才能与A相碰。



在 Δt 时间内，凡分子中心在以分子A 运动轨迹为轴，半径等于分子有效直径 d ，长为 $\bar{u}\Delta t$ 的曲折圆柱体内的分子均能与 A 相碰，设分子数密度为 n ，则碰撞频率：

$$\bar{Z} = \frac{n\sigma\bar{u}\Delta t}{\Delta t} = n\sigma\bar{u}$$

$$\therefore \bar{u} = \sqrt{2}\bar{v}, \quad \sigma = \pi d^2$$

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

$$\therefore \bar{\lambda} = \frac{\bar{v}}{\bar{Z}} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n}$$

说明：平均自由程与分子有效直径的平方及单位体积内的分子数成反比，与平均速率无关。

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

平均自由程与压强成反比，当压强很小， $\bar{\lambda}$ 有可能大于容器线度，即分子很少与其它分子碰撞，不断与器壁碰撞，其平均自由程即容器的线度。

§ 9-10 气体内的迁移现象

在许多实际问题中，气体常处于非平衡状态，气体内各部分的温度或压强不相等，或各气体层之间有相对运动等，这时气体内将有能量，质量或动量从一部分向另一部分作定向迁移，这就是非平衡态下气体的迁移现象。

迁移现象分为三种：

粘滞现象

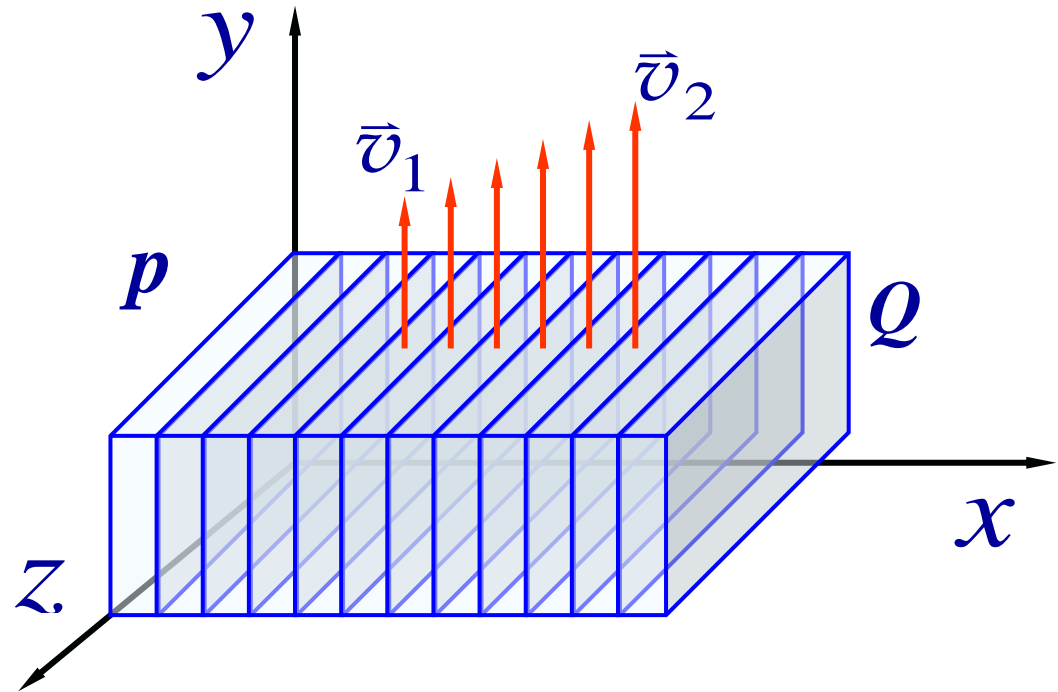
热传导现象

扩散现象

1. 粘滞现象

气体中各层间有相对运动时，各层气体流动速度不同，气体层间存在粘滞力的相互作用。

气体粘滞现象的微观本质是分子定向运动动量的迁移，而这种迁移是通过气体分子无规热运动来实现的。



各层流体的流速 v 是 x 的函数。用流速梯度 $\Delta v / \Delta x$ 表示。在流体内部，相邻流体层之间由于速度不同而互施大小相等方向相反的作用力，称为**内摩擦力或粘滞力**。

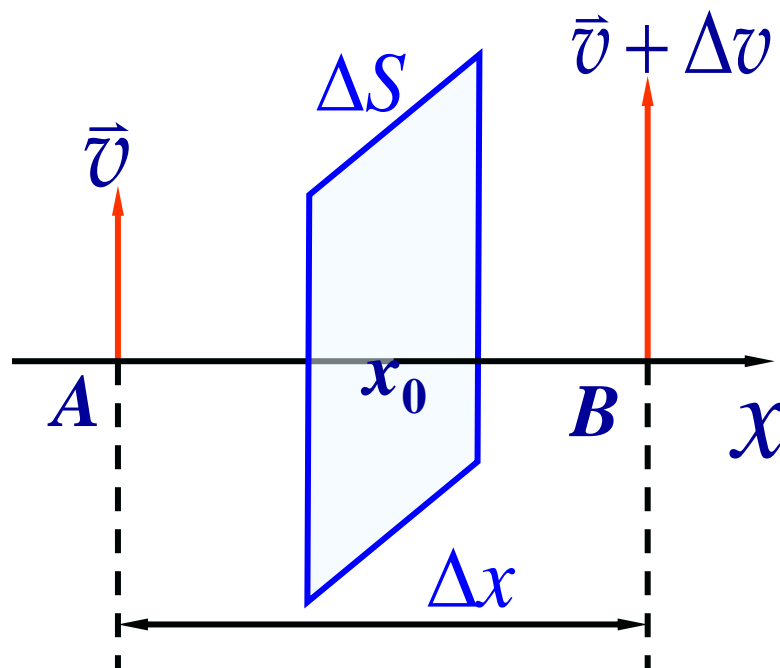
实验表明气体层间的粘滞力

$$f = \eta \frac{\Delta v}{\Delta x} \Delta S$$

η 为粘度（粘性系数）

根据分子运动论可导出

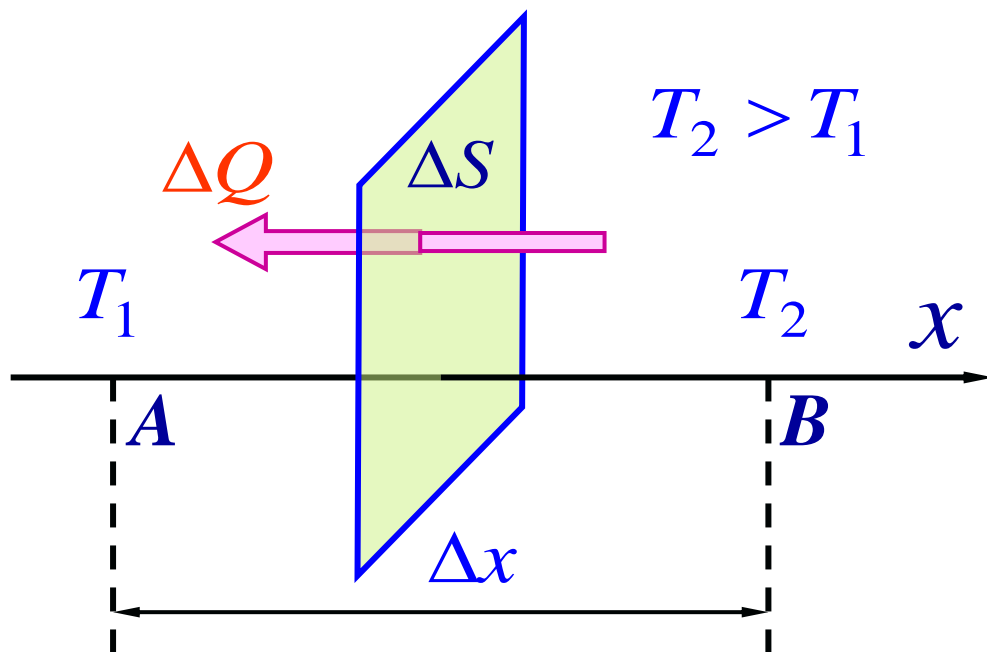
$$\eta = \frac{1}{3} n \mu \bar{v} \bar{\lambda}$$



2. 热传导现象

设气体各气层间无相对运动，且各处气体分子数密度均相同，但气体内由于存在温度差而产生热量从温度高的区域向温度低的区域传递的现象叫作**热传导现象**。

气体内部的温度 T 是 x 的函数,用温度梯度 $\Delta T/\Delta x$ 表示。



实验表明单位时间内通过 ΔS 沿 x 方向传递的热量为:

$$\frac{\Delta Q}{\Delta t} = -\kappa \frac{\Delta T}{\Delta x} \Delta S$$

κ 称为热导率

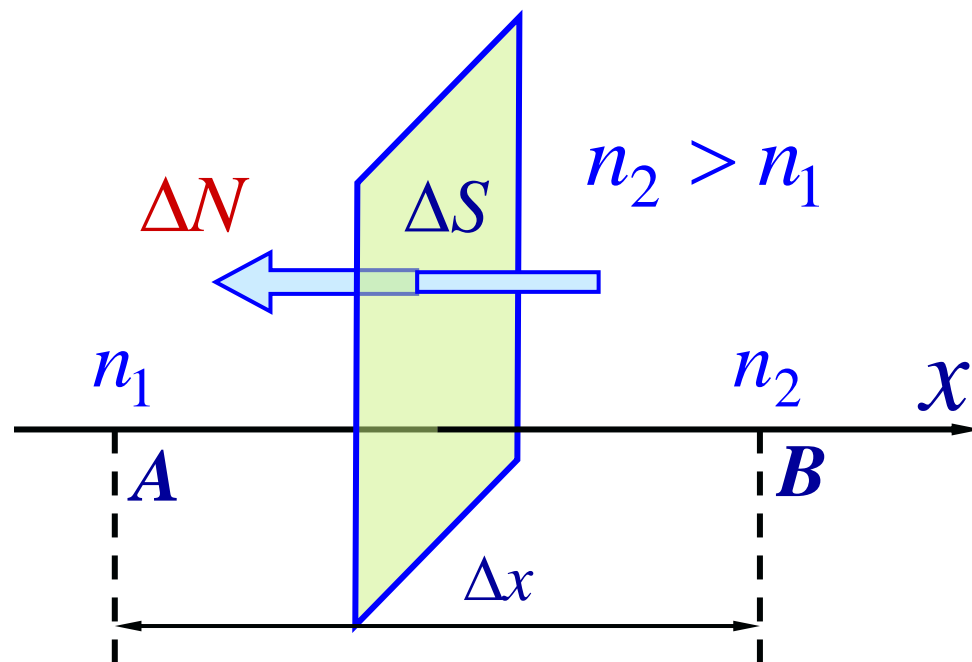
气体热传导现象的微观本质是分子热运动能量定向迁移。这种迁移是通过气体分子无规热运动来实现的。

根据分子运动论可导出 $\kappa = \frac{1}{3} \rho \bar{v} \bar{\lambda} \frac{C_{V,m}}{M}$

3. 扩散现象

自然界气体的扩散现象是常见的现象，容器中不同气体间的互相渗透为互扩散；同种气体因分子数密度不同，温度不同或各层间存在相对运动所产生的扩散现象为自扩散。

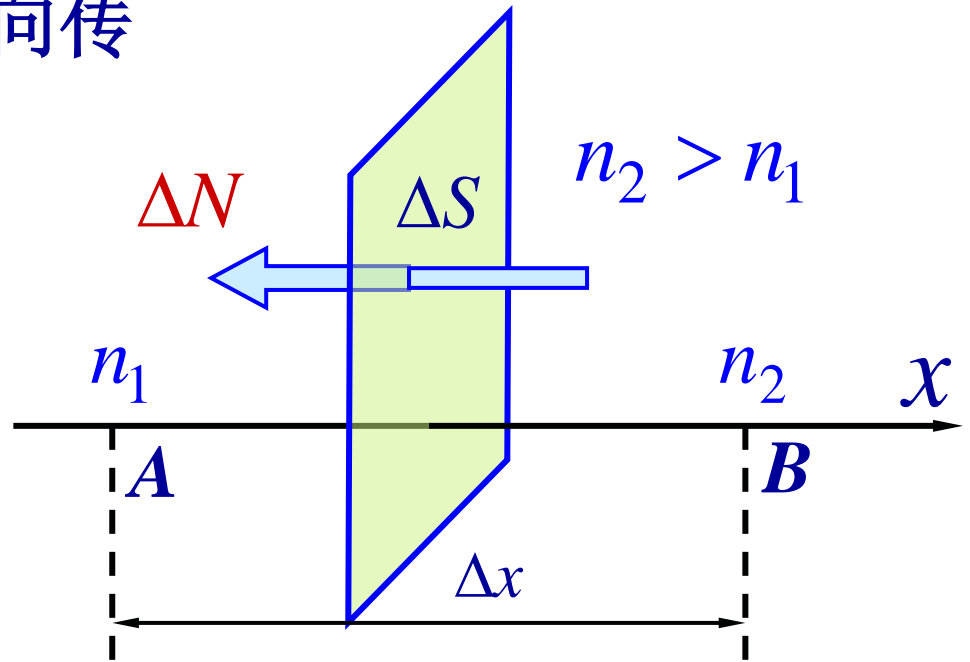
气体内部分子数密度 n 是 x 的函数，用梯度 $\Delta n / \Delta x$ 表示。



单位时间内通过 ΔS 沿 x 方向传递的分子数:

$$\frac{\Delta N}{\Delta t} = -D \frac{\Delta n}{\Delta x} \Delta S$$

$$\frac{\Delta m'}{\Delta t} = -D \frac{\Delta \rho}{\Delta x} \Delta S$$



D 扩散系数

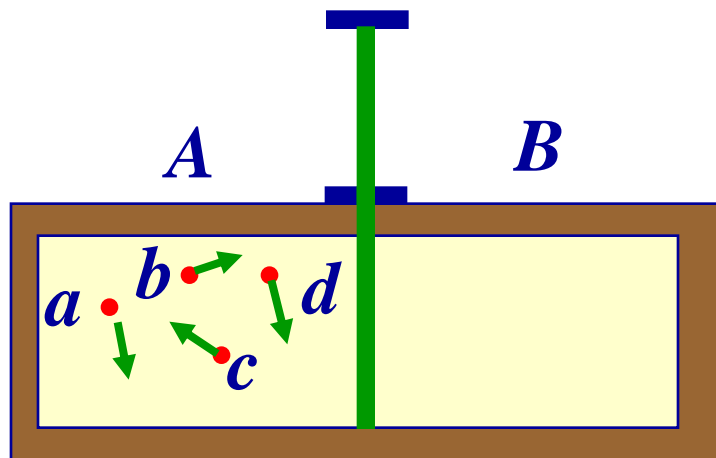
气体扩散现象的微观本质是气体分子**数密度**的定向迁移。这种迁移是通过气体分子无规热运动来实现的。

根据分子运动论可导出

$$D = \frac{1}{3} \bar{v} \lambda$$

§ 9-11 热力学第二定律的统计意义和熵的概念

1. 热力学第二定律的统计意义











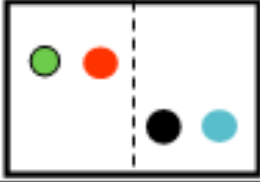







A 室充满气体, B 室为真空;
当抽去中间隔板后, 分子自由膨胀, 待稳定后, 分子据 A 、 B 室分类, 分子处于两室的几率相等, 四个分子在容器中分布共有16种。

分子的分布																	
A	0	abcd	a	b	c	d	bcd	acd	abd	abc	ab	ac	ad	bc	bd	cd	总计
B	abcd	0	bcd	acd	abd	abc	a	b	c	d	cd	bd	bc	ad	ac	ab	
状态数	1	1	4				4				6						16

微观状态（位置）

宏观状态

微观态数 W

	左4, 右0		1
   	左3, 右1		4
  	左2, 右2		6
  			
   	左1, 右3		4
	左0, 右4		1

4个分子全退回 A 室的概率为: $1/16$

上述各状态出现的几率相等，系统处于分布状态数最多的状态的几率最大。

对于 N 个分子的系统与此类似。如 1 mol 气体分子系统，所有分子全退回 A 室的概率为

$$\frac{1}{2^{6 \times 10^{23}}} \rightarrow 0$$

故气体自由膨胀是不可逆的。它实质上反映了系统内部发生的过程总是由概率小的宏观状态向概率大的宏观状态进行；即由包含微观状态数少的宏观状态（有秩序）向包含微观状态数多（混乱无序）的宏观状态进行。与之相反的过程没有外界影响，不可能自动进行。

热力学第二定律的统计意义

一个不受外界影响的孤立系统，其内部发生的过程，总是由概率小的状态向概率大的状态进行，由包含微观状态数目少的宏观状态向包含微观状态数目多的宏观状态进行，这是热力学第二定律的统计意义。

如气体的绝热自由膨胀、热量从高温物体向低温物体的自发传递、热功转换等过程。

2. 熵 熵增原理

玻耳兹曼关系

用 W 表示系统所包含的微观状态数，或理解为宏观状态出现的概率，叫热力学概率或系统的状态概率。

考虑到在不可逆过程中，有两个量是在同时增加，一个是状态概率 W ，一个是熵；

玻耳兹曼从理论上证明其关系如下：

$$S = k \ln W$$

上式称为玻耳兹曼关系， k 为玻耳兹曼常数。

熵的这个定义表示它是分子热运动无序性或混乱性的量度。系统某一状态的熵值越大，它所对应的宏观状态越无序。

热力学第二定律的统计意义的数学描述

$$\because S_b - S_a \geq k \ln \frac{W_b}{W_a} \quad \therefore W_b > W_a$$

孤立系统内部发生的过程，总是由包含微观状态数目少的宏观状态向包含微观状态数目多的宏观状态进行。这是熵增加原理的微观实质。

系统某一状态的熵值越大，它所对应的宏观状态越无序。

孤立系统总是倾向于熵值最大。

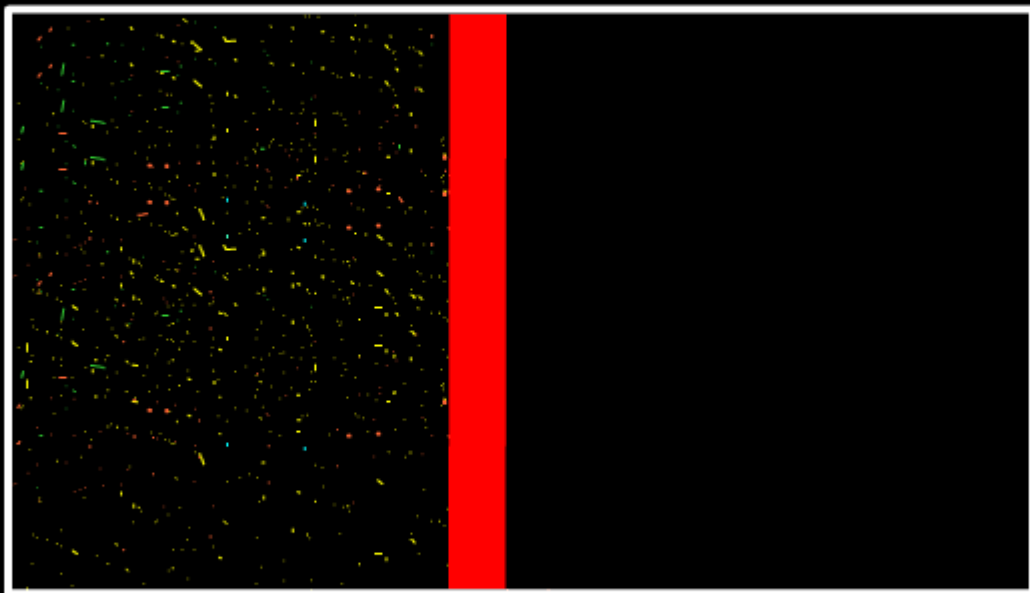
熵增加原理

封闭系统：与外界既不交换物质也不交换能量的系统叫孤立系统。

熵增加原理：在封闭系统中发生的任何不可逆过程，都导致整个系统熵的增加，系统的总熵只有在可逆过程中才是不变的。

如可逆绝热过程是一个等熵过程，绝热自由膨胀是一个熵增加的过程。

理想气体的自由膨胀是不可逆的



理想气体在真空中的自由膨胀



熵增加原理的数学描述

$$S_b - S_a \geq \int_a^b \frac{dQ}{T}$$

$$dS \geq \frac{dQ}{T}$$

以上两式的等号均用于可逆过程，而不等号则用于不可逆过程。

若系统经历绝热过程，则因 $dQ = 0$ ，而有

$$S_b - S_a \geq 0$$

$$dS \geq 0$$

例题 试计算理想气体在等温膨胀过程中的熵变。

解：在这个过程中，对于一指定分子，在体积为 V 的容器内找到它的概率 W_1 是与这个容器的体积成正比的，即

$$W_1 = cV$$

式中 c 是比例系数，对于 N 个分子，它们同时在 V 中出现的概率 W ，等于各单分子出现概率的乘积，而这个乘积也是在 V 中由 N 个分子所组成的宏观状态的概率，即

$$W = (W_1)^N = (cV)^N$$

得系统的熵为

$$S = k \ln W = kN \ln(cV)$$

经等温膨胀熵的增量为：

$$\Delta S = kN \ln(cV_2) - kN \ln(cV_1)$$

$$= kN \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$= \frac{R}{N_A} \frac{N_A M}{M_{mol}} \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{M}{M_{mol}} R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

