

第9章 温度和气体动理论

§ 9.1 平衡态

§ 9.2 温度的概念

△ § 9.3 理想气体温标

§ 9.4 理想气体状态方程

§ 9.5 气体分子的无规则运动

§ 9.6 理想气体的压强

§ 9.7 温度的统计意义

§ 9.8 能量均分原理

§ 9.9 麦克斯韦速率分布律

△ § 9.10 麦克斯韦速率分布律的实验验证

§ 9.11 玻尔兹曼分布律

§ 9.12 实际气体等温线

§ 9.13 范德瓦尔斯方程

§ 9.14 非平衡态 输运过程

§ 9.1 平衡态

一. 热力学系统与外界

热力学系统——热力学研究的对象

外界——热力学系统以外与系统作用的物体。

例如汽缸：



1. 宏观量

从整体上描述系统的状态量，
一般可以直接测量。

例如： M, P, V, T

2. 微观量

描述系统中单个微观粒子的物理量, 一般只能间接测量。

例如: $m, \vec{v}, d \cdots$

分子的质量、速度、直径、动量、能量等。

微观量与宏观量有一定的内在联系。

例如: 气体的压强

是大量分子撞击器壁的平均效果,

它与大量分子对器壁的冲力的平均值有关。

二. 平衡态

系统内部没有定向物质流和能量流的状态，

表现：系统的宏观性质不随时间改变。

限定条件：没有外界影响。

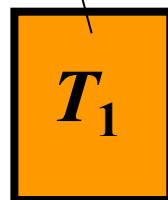
注意：1) 区分平衡态和稳定态

绝热壁



平衡态

恒温器1



绝热壁

恒温器2

稳定态

2) 平衡态是一种微观意义上的动态平衡

微观运动状态随时在变, 不变的只是宏观量

↓
微观量的统计平均值

平衡态是一种理想状态.

三. 平衡态参量

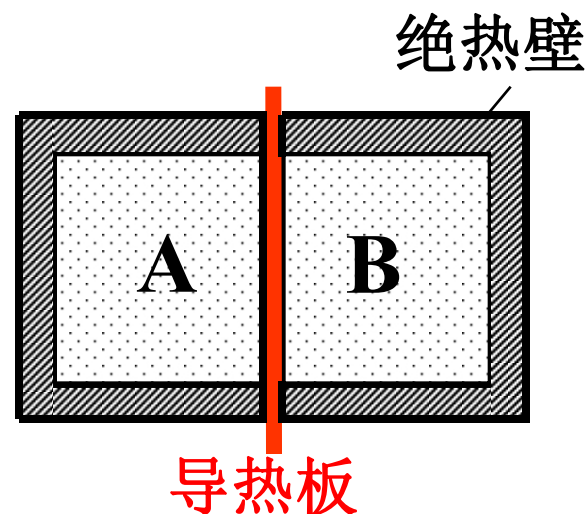
描述处于平衡态的系统状态的宏观参量,
如 M, P, T 等。

一组态参量 $\xrightleftharpoons[\text{对应}]{\text{描述}}$ 一个平衡态

§ 9.2 温度的概念

一. 热平衡态

两系统在热接触情况下，有分子热运动能量的传递，相当长时间后达到的共同平衡态称为热平衡态。



二. 温度

态参量 P 、 V 、 T 中， T 是热学特有的物理量，它就是用热平衡的概念来定义的

实验表明

若 A 与 C 热平衡
B 与 C 热平衡 } 同一平衡态，则 A 与 B 热平衡

即：“分别与第三个系统处于同一热平衡态的两个系统必然也处于热平衡。”

... .. 热平衡定律（热力学第零定律）

定义 温度：

处于同一热平衡态下的热力学系统所具有的共同的宏观性质, 称为温度。

一切处于同一热平衡态的系统有相同的温度。

因此，温度取决于系统内部分子（对质心）的热运动状态，与系统的整体运动无关。

△ § 9.3 温标

温标：温度的数字表示法

建立温标的必要条件：

测温物质 测温属性 固定点

理想气体温标（定压、定容）

水的三相点（水、水汽、冰共存）温度

$$T = 273.16 \text{ K, 即 } t = 0.01 \text{ }^{\circ}\text{C}.$$

§ 9.4 理想气体状态方程

给定系统，其平衡态参量间满足一定关系：

$$f(M, P, T, V) = 0$$

此关系式称为该系统的状态方程

如理想气体状态方程

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

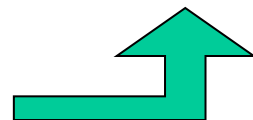
m —气体质量， M —气体摩尔质量

R —普适气体常量

方程的另一形式

$$P = nkT$$

代入 $m = Nm_{\text{分}}$, $M = N_A m_{\text{分}}$



$n = (N/V)$ 分子数密度

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

——玻尔兹曼常量

k ——统计物理的特征常量

§ 9.5 气体分子的无规则运动

分子之间有频繁的碰撞。

自由程——分子在相邻两次碰撞之间的路程

一. 平均碰撞频率

一个分子在单位时间内与其他分子碰撞的平均次数, 称为平均碰撞频率 \bar{Z}

研究碰撞不能再把分子看成质点

模型: 分子是直径为 d 的刚性小球;
除碰撞外, 无相互作用力。

碰撞因相对运动产生

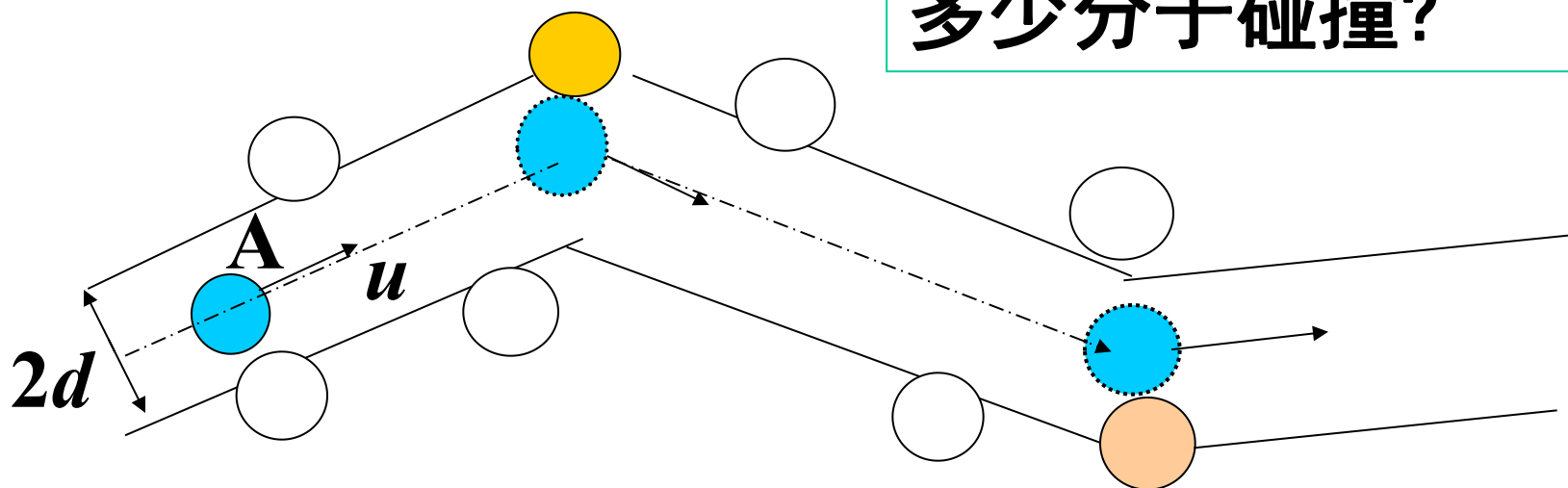
第一步：简化

选取一标识分子A，

设A以平均**相对**速率 \bar{u} 运动，
其他分子静止。

分子A的路径为折线

一秒钟内它将与
多少分子碰撞？



作曲折圆柱筒：A的球心轨迹为轴，
直径为 $2d$ ，长为 \bar{u}

一秒钟内与分子A碰撞的其他分子
是（球心）位于筒内的分子

圆柱筒内分子数： $\pi d^2 \bar{u} n$

→ $\bar{z} = \pi d^2 \bar{u} n$ n 分子数密度

亦可认为标识分子携带直径为 $2d$ 的圆盘运动，
圆盘扫过处的分子与之相碰。

πd^2 称为**碰撞截面**

第二步：把平均相对速率化为平均速率

由统计物理可得 $\bar{u} = \sqrt{2} \bar{v}$ （不推导）

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

数量级的估算:

氧气 O_2 , $d \approx 3 \times 10^{-10} \text{m}$

标准状态 $\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \sqrt{\frac{8 \times 8.31 \times 273}{\pi \times 32 \times 10^{-3}}} = 425 \text{m/s}$

$$n = 2.68 \times 10^{25} / \text{m}^3$$

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

$$= \sqrt{2} \pi (3 \times 10^{-10})^2 \times 425 \times 2.68 \times 10^{25}$$

$$= 4.55 \times 10^9 / \text{s}$$

碰撞极其频繁!

二. 平均自由程

相邻两次碰撞之间的平均路程

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

$$\therefore \bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n} \xrightarrow{P=nkT} \bar{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 P}$$

取决于分子数密度

当 T 一定时, 压强越小, 平均自由程越大

例: 空气, $t=0^\circ\text{C}$, $d \approx 3.5 \times 10^{-10}\text{m}$

$\bar{\lambda} \sim P$ 如下表

P (mmHg)	760	1	10^{-4}	10^{-6}
$\bar{\lambda}$ (m)	7×10^{-8}	5×10^{-5}	5×10^{-1}	50

若 $\bar{\lambda} > l$ （容器的线度）

可以认为 $\bar{\lambda}_{\text{实际}} = l$

碰撞主要发生在气体分子与器壁之间
（通常技术上所谓的真空）

§ 9.6 理想气体的压强

关于统计的初步概念

随机事件（偶然事件）

事件的发生不可预测

统计规律性

一定条件下，大量随机事件，从总体上表现出具有规律性。

实例：掷骰子

“哪个数字出现”——随机事件

六个数字出现的“机会”相等——统计规律性

概率

设实验总次数（事件总次数）： N ；
其中某随机事件 i 出现的次数： N_i

定义 $P_i = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_i}{N}$ i 事件出现的概率

规律性 \longleftrightarrow 确定的概率

掷骰子——各数字出现的概率相等 $=1/6$
(条件：正方体，质量均匀分布)

概率运算的某些法则：

两独立事件A、B同时出现，其概率

$$P = P_A \cdot P_B$$

涨落

对随机事件（或变量）进行测量，测量总次数 N （有限），其中事件A出现的次数

$$N_A \neq P_A N$$

测量值 \neq 统计平均值，而是围绕统计平均值上下起伏——涨落。

$N \uparrow$, 涨落 \downarrow 涨落不是实验仪器的误差！

统计规律和涨落是统计学的两个基本特征。

理想气体的压强

理想气体：

宏观定义：在各种压强下都严格遵守波义耳定律的气体。

从分子理论观点：任何物质系统

- ◆由大量分子组成
- ◆分子处于永不停息的无规则运动状态
- ◆分子之间存在相互作用力

微观定义：忽略分子间相互作用的气体；
是最简单的热力学系统。

一. 理想气体的微观模型

1. 对单个分子的力学性质的假设

- 1) 分子是质点，不占体积（因为分子的线度 \ll 分子间的平均距离）。
- 2) 分子之间除碰撞瞬间外，
无相互作用力（近独立子系）。
碰撞为弹性（动能不变）
- 3) 服从牛顿力学——经典粒子

2. 对分子集体的统计性假设

- 1) 平衡态时分子按位置的分布均匀。
- 2) 平衡态时分子运动速度大小在 $(0 \rightarrow \infty)$ 间不断变化，而分子速度按方向的分布各向同性。

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

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

n_i —— 速率为 v_i 的分子数密度

二. 理想气体压强公式的推导

压强——大量分子作用于器壁的平均效果

讨论：一定质量 平衡态 理想气体

导出步骤：

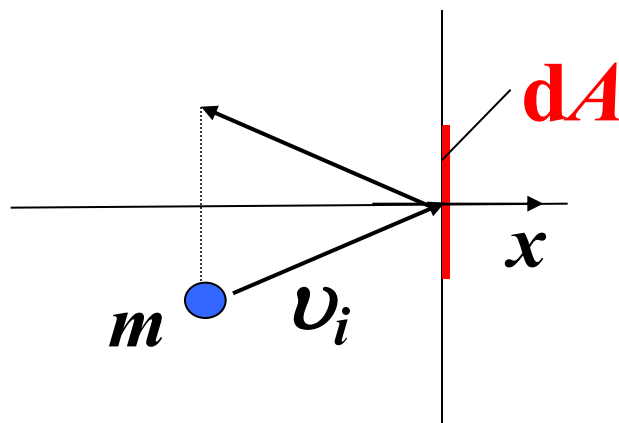
(1) 考虑一个分子碰壁一次对器壁的冲量

一个分子碰壁一次的

动量改变 $-2m v_{ix}$

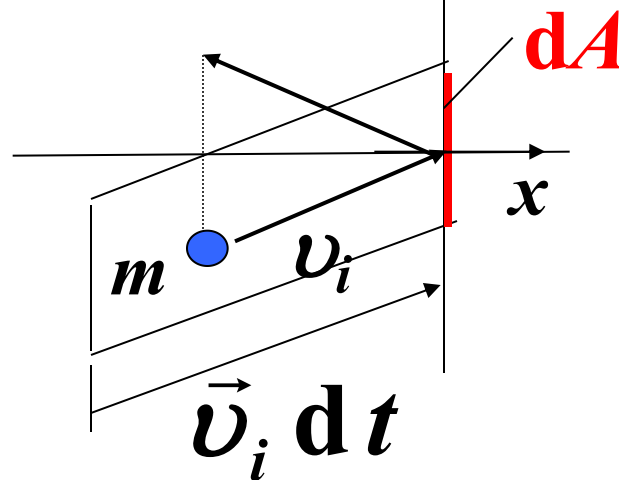
对器壁的冲量为

$$2m v_{ix}$$



(2) 考虑速度在 $\vec{v}_i \rightarrow \vec{v}_i + d\vec{v}_i$ 区间的一组分子在 dt 时间内对面积 dA 的冲量

取小斜柱体，体内的该组分子在 dt 时间内给 dA 的冲量为



$$dI_i = (2m v_{ix}) \cdot n_i \cdot (v_{ix} dt \cdot dA)$$

(3) 考虑 dt 内，所有各组分子对 dA 的冲量

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

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

取消 $v_{ix} > 0$ 的限制

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

改写 $\sum_i n_i v_{ix}^2$

$$= n \frac{\sum_i v_{ix}^2}{n} m dt dA$$

$$= n \overline{v_x^2} m dt dA \quad \text{统计假设} \quad = \left(\frac{1}{3} n \overline{v^2} m \right) dt dA$$

(4) 求出压强

$$P = \frac{dF}{dA} = \frac{dI}{dt dA} = \frac{1}{3} nm \overline{v^2}$$

$$\overline{\varepsilon_t} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} \text{ —— 分子的平均平动动能}$$

$$\longrightarrow P = \frac{1}{3} nm \overline{v^2} = \frac{2}{3} n \left(\frac{1}{2} m \overline{v^2} \right) = \frac{2}{3} n \overline{\varepsilon_t}$$

$$P = \frac{2}{3} n \overline{\varepsilon_t} \text{ —— 压强公式}$$

把宏观量 P 与微观量的统计平均值 $\overline{v^2}, \overline{\varepsilon_i}$ 联系起来。**压强只有统计意义！**

思考：推导过程中为什么不考虑小柱体内会有某些速度为 \vec{v}_i 的分子被碰撞出来？

§ 9.7 温度的统计意义

将 $P = nkT$ 代入压强公式，得 $nkT = \frac{2}{3} n \overline{\varepsilon_t}$

$$\longrightarrow \overline{\varepsilon_t} = \frac{3}{2} kT$$

理想气体的分子平均平动动能与温度成正比，与气体种类无关！

温度的微观本质： 分子无规则运动激烈程度的量度；分子无规运动的平均平动动能的度量。

温度也只有统计意义。

$\sqrt{v^2}$ 分子的方均根速率

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

相同温度下，不同气体的分子有相同的平均平动动能；不同的方均根速率。

例：在0°C时

O₂分子 $\sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{3 \times 8.31 \times 273.15}{32 \times 10^{-3}}} = 461 \text{ m/s}$

H₂分子呢？ $\sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{3 \times 8.31 \times 273.15}{2.02 \times 10^{-3}}} = 1840 \text{ m/s}$

§ 9.8 能量均分定理

研究分子的能量时，不能再把分子看成质点，而要考虑它的结构。

分子运动：除平动外有转动和振动。

一. 自由度和分子运动的自由度*i*

自由度： 确定物体位置所需的独立坐标数。

气体分子运动自由度 （原子看作质点）

1. 单原子分子

i = 3 如 $\text{H}_e, \text{N}_e, \text{Ar} \dots$

2. 刚性(原子间距一定)双原子分子

$i=5$ ($t=3$, $r=2$) 如 H_2 , O_2 , CO ...

若是非刚性分子,

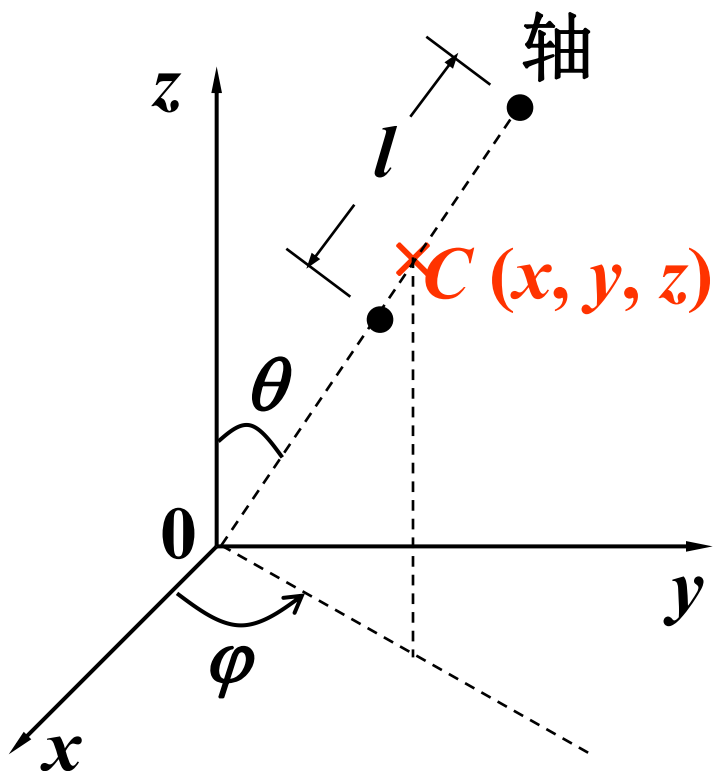
距离 l 变:

ν 振动自由度,

$$\nu = 1$$

总自由度:

$$i = t + r + \nu = 6$$



3. 刚性多原子分子

$i=6$ ($t=3, r=3(\theta, \varphi, \psi)$), 如 H_2O 等

若是非刚性分子,

距离 l 变:

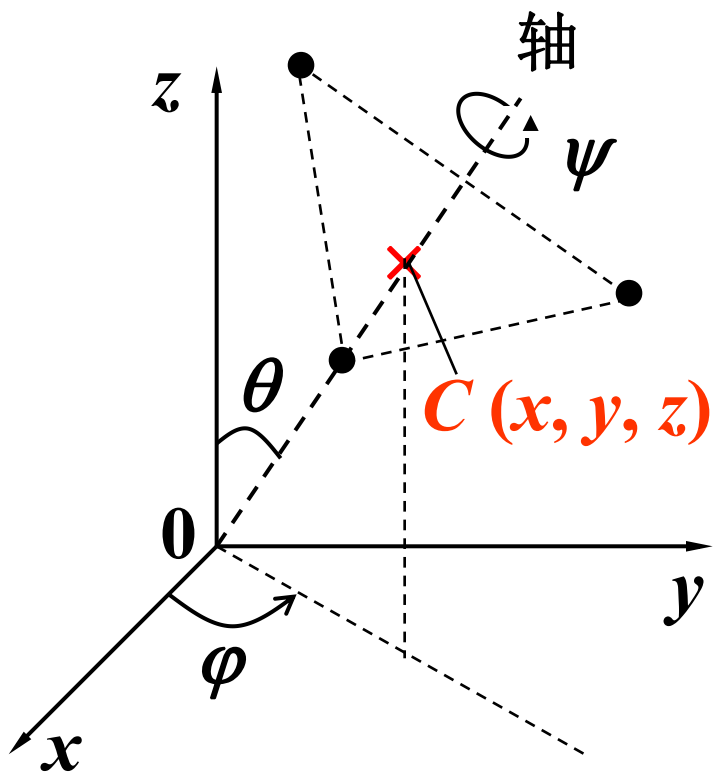
设分子中的原子数为 N

总自由度:

$$i = t + r + \overset{\text{应}}{\nu} = 3N$$

平动和转动自由度共有6个

$$\text{振动自由度 } \nu = 3N - 6$$



二. 能量按自由度均分原理

根据统计假设，分子的平动在 x, y, z 三个方向上平权，所以

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

对应每个平动自由度的平均能量相同

对刚性分子

因对应平动自由度和转动自由度之间的能量可以通过碰撞转换，其中无优势运动。

推广：

在平衡态时，一个气体分子在每个自由度的平均动能都相等，等于 $(1/2)kT$

-----能量按自由度均分

对非刚性分子

还有原子间振动。

振动模型：“弹性振子”

→ 每一份平均振动动能相应有一份相等的平均振动势能

一个分子热运动的平均能量为

$$\bar{\varepsilon} = \frac{t + r + 2v}{2} kT$$

t : 平动自由度, r : 转动自由度
 v : 振动自由度

能量均分定理的更普遍的说法是: 能量中
每具有一个平方项

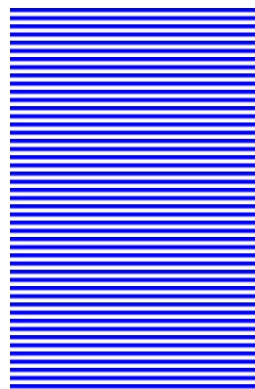
就对应一个 $(1/2)kT$ 的平均能量。
(对平动、转动、振动都适用)

一般来说，分子有平动、转动、振动动能。

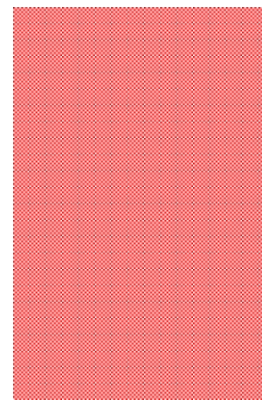
根据量子理论，分子平动、转动、振动能量都是分立的，而且 t ， r ， v 的能量间距不同。



振动能级间隔大
($\sim 10^{-2} - 10^{-1}$ eV)



转动能级间隔小
($\sim 10^{-3} - 10^{-5}$ eV)



平动能级更小
可以看作连续

一般情况下 ($T < 10^3 \text{ K}$),

振动能级间隔大, 极少跃迁,

不起交换能量作用

……称为 振动自由度 ν “冻结”。

这时分子可视为刚性分子。

我们只讨论刚性分子。

对刚性分子, 因为振动自由度 “冻结” $\nu = 0$

$$\therefore i = t + r = \begin{cases} 3 \text{ (单)} \\ 5 \text{ (双)} \\ 6 \text{ (多)} \end{cases}$$

所以，根据 能量均分定理

分子热运动的平均动能（刚性）为

$$\bar{\varepsilon} = \frac{i}{2} kT = \frac{t+r}{2} kT = \begin{cases} \frac{3}{2} kT & (\text{单}) \\ \frac{5}{2} kT & (\text{双}) \\ \frac{6}{2} kT & (\text{多}) \end{cases}$$

三. 气体的内能

内能： 广义而言，指系统内部各构成层次的各种运动形式的能量的总和。

热学中，通常指气体内所有**分子的热运动动能**和**分子之间**相互作用势能之和。

$$E = E_K + E_P = E(T, V)$$

(注意： 不包括气体整体的机械运动能)

理想气体的内能

由理气模型 $\rightarrow E_p=0$,

$$\therefore E = E_k, \rightarrow \mathbf{E=E(T)}$$

$$E = E_K = N \overline{\varepsilon_K} = N \frac{i}{2} kT = N \frac{i}{2} \frac{R}{N_A} T$$

$$E = \nu \frac{i}{2} RT$$

ν ----气体的摩尔数

——理想气体内能公式

区分几个量：

$$\frac{1}{2}kT$$

一个分子在一个自由度上的平均动能，
与分子类别无关。

（室温下数量级： 10^{-21} J ）

$$\frac{i}{2}kT$$

一个分子的平均热运动能量，
与分子类别有关。

$$\nu \frac{i}{2}RT$$

理想气体内能，与气体类别及
摩尔数有关

§ 9.9 麦克斯韦速率分布律

气体分子的速率为随机变量，平衡态下其分布具有统计规律

经典观点：分子速率在 $0 \rightarrow \infty$ 范围内连续取值

v ：为连续随机变量

一. (速率)分布函数的一般意义

设分子总数为 N （通常极大）

速率在 $v \rightarrow v + dv$ 区间的分子数为 dN_v

(dv --- 宏观小，微观大)

一个分子速率为 $\nu \rightarrow \nu + d\nu$ 的概率

$$dP = (dN_\nu / N) \propto d\nu$$

一般地说, dP 与 ν 的值有关, 可以写成

$$dP = \left(\frac{dN_\nu}{N} \right) = f(\nu) d\nu$$

$$f(\nu) = \frac{dP}{d\nu} = \frac{dN_\nu}{N d\nu}$$



-----速率分布函数

速率分布函数的含义：

速率 v 附近, 单位速率区间分子数
占总分子数的比例;

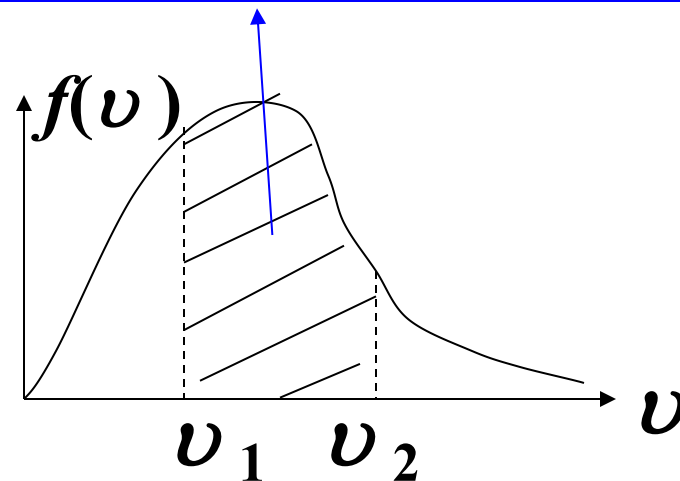


或一个分子的速率处于 v 附近, 单位速率区
间的概率

【思考】 $\int_{v_1}^{v_2} f(v) dv$ 的物理含义?

$$\int_{\nu_1}^{\nu_2} f(\nu) d\nu \quad \underline{\nu_1 \rightarrow \nu_2 \text{ 分子数占总分子数比}}$$

◆ 分布曲线及相关意义



◆ $f(\nu)$ 的性质

$$\int_0^{\infty} \frac{dN_{\nu}}{N} = 1 \longleftrightarrow \int_0^{\infty} f(\nu) d\nu = 1$$

归一化条件。

◆ 分布函数的应用：

已知分布函数 $f(v)$ ，可求

给定速率区间的分子的平均速率

给定速率区间的分子数

例1. 已知分布曲线如图，

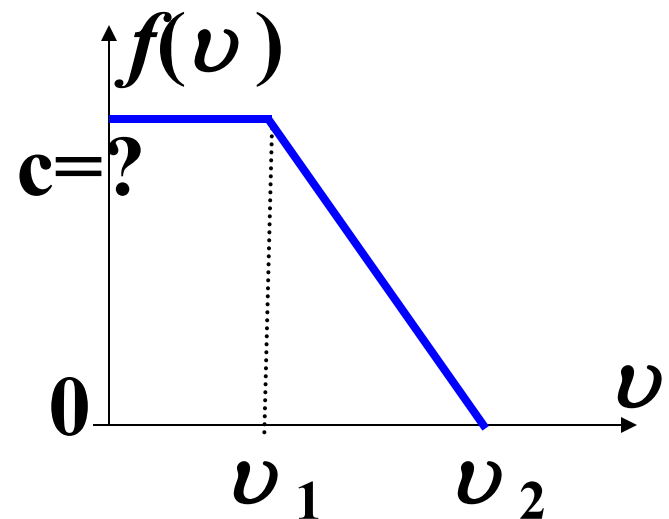
求：常量 c 。

由归一化条件， 有

$$c v_1 + (1/2)c(v_2 - v_1) = 1$$

解得：

$$c = \frac{2}{v_1 + v_2}$$



例2. 求例1中速率 $v_1 \rightarrow v_2$ 区间分子数比率及 $0 \rightarrow v_1$ 分子的平均速率。

解： 题求速率范围分子数比率为图中三角形面积，故

$$\frac{\Delta N}{N} = \int_{v_1}^{v_2} f(v) dv = \frac{1}{2} c(v_2 - v_1) = \frac{v_2 - v_1}{v_1 + v_2}$$

$0 \rightarrow v_1$ 区间分子的平均速率：

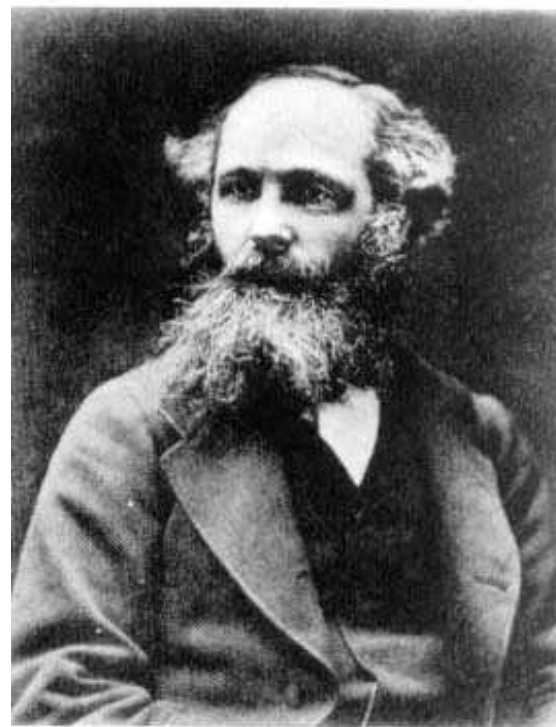
普遍关系

$$\overline{v_{0 \rightarrow v_1}} = \frac{\int_0^{v_1} v dN_v}{\int_0^{v_1} dN_v} = \frac{\int_0^{v_1} v \frac{dN_v}{N}}{\int_0^{v_1} \frac{dN_v}{N}} = \frac{\int_0^{v_1} v f(v) dv}{\int_0^{v_1} f(v) dv} = \frac{\int_0^{v_1} c v dv}{\int_0^{v_1} c dv} = \frac{1}{2} v_1$$

思考：如果要求全部分子的平均速率，
计算的一般公式如何写？

说明：分布函数的意义，性质及应用
适用于任意连续随机变量情况。

二. 麦克斯韦速率分布函数 1859.



麦克斯韦

麦克斯韦由统计方法推导出：

在平衡态时，理想气体分子的速率分布函数

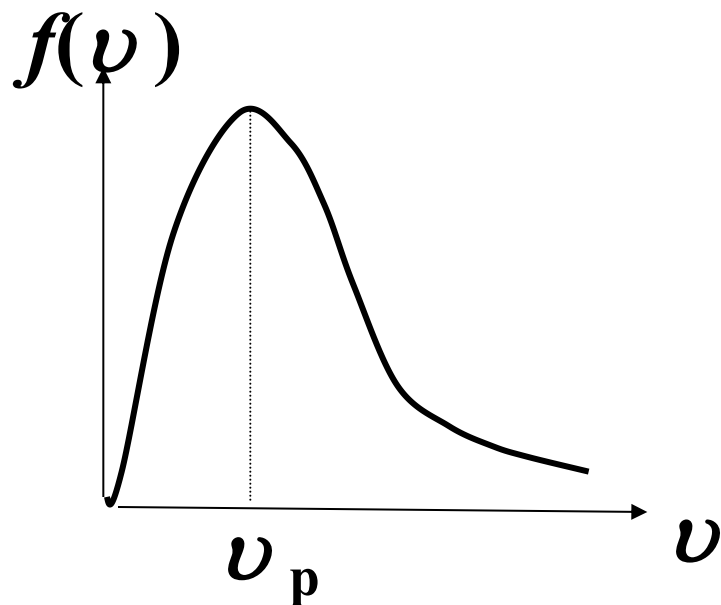
$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$

m —— 分子质量

麦氏分布曲线特征：

$$f(v) \propto v^2, e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$

有极值 —— 最概然速率 v_p



三. 三种统计速率

1. 最概然速率 v_p

$f(v)$ 取极大值对应的速率

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

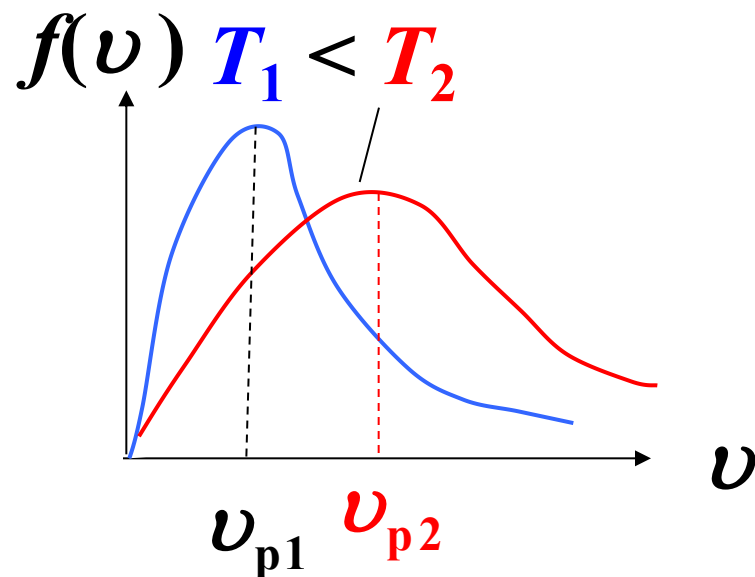
$$\longrightarrow v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} \cong 1.41 \sqrt{\frac{RT}{M}}$$

v_p 的意义：一个分子的速率在 v_p 附近的
的概率密度最大

或：在 ν_p 附近的单位速率区间内的分子数
占总分子数的**百分比最高**

当系统一定时

$$T^{\uparrow} \Rightarrow \begin{cases} \nu_p \uparrow \\ f(\nu_p) \downarrow \end{cases}$$



物理解释：

速率大的分子数比例增大，气体分子的热运动更激烈。而曲线下面的总面积恒为1.

2. 平均速率 \bar{v}

$$\bar{v} = \frac{\int v \mathrm{d} N_v}{N} = \frac{\int_0^{\infty} v N f(v) \mathrm{d} v}{N}$$

$$= \int_0^{\infty} v f(v) \mathrm{d} v \quad \text{一般式}$$

对麦氏速率分布经计算得

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

3. 方均根速率 $\sqrt{\overline{v^2}}$

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

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

排序： $v_p : \bar{v} : \sqrt{\overline{v^2}} = 1.41 : 1.60 : 1.73$

注意： 上述大小顺序仅对麦氏速率分布适用

***理想气体的状态方程也可以用微观理论导出：**

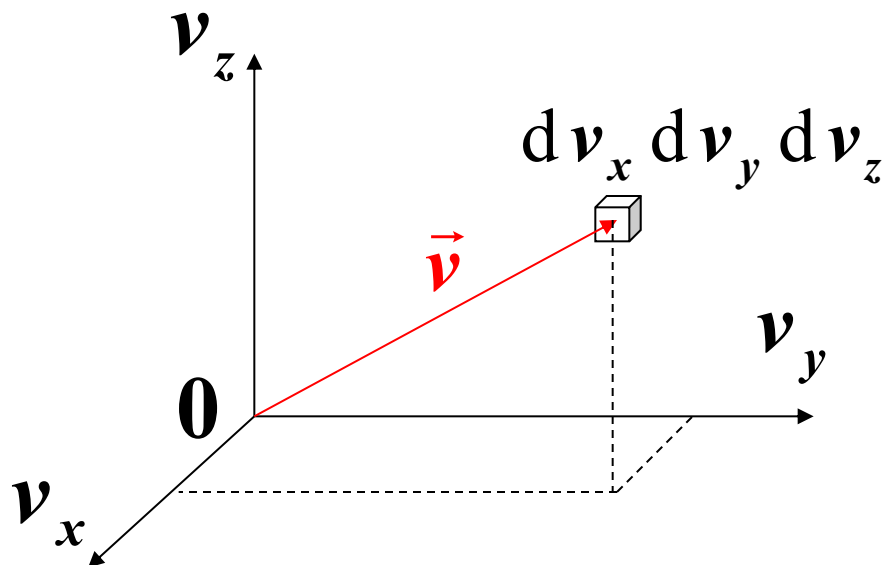
$$P = \frac{1}{3}nm\overline{v^2} \quad + \quad \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

$$\longrightarrow P = nkT$$

(P 的微观本质) (麦氏分布)

体现微观理论与宏观规律的一致性

四. 速度空间和麦氏速度分布



速度空间中的一点，代表一定的速度，
由矢径 表示 $\vec{v}(v_x, v_y, v_z)$

麦克斯韦最早得出的是下面分子**速度分布**规律
(推导可见书，不作要求)

“在平衡态，理想气体分子的速度分量在
 $v_x \rightarrow v_x + dv_x$, $v_y \rightarrow v_y + dv_y$, $v_z \rightarrow v_z + dv_z$ 区间内的
分子数占总分子数的比为”

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

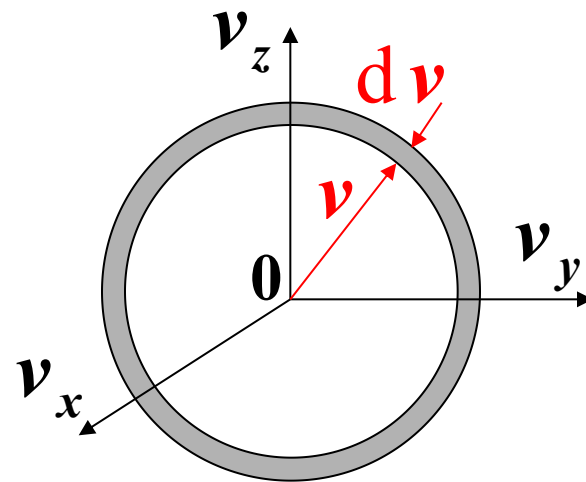
∴ 麦氏速度分布函数为

$$F(\vec{v}) = \frac{dN_{\vec{v}}}{N \cdot dv_x dv_y dv_z} = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$

意义：在速度空间中，分布在 \vec{v} 附近单位体积内的
分子数占总分子数的比

讨论:

由 $F(\vec{v}) \rightarrow f(v)$



若分子速度的大小被限制
在 $v \rightarrow v + dv$ 内, 方向可以任意
这些分子的速度矢量端点都在
半径为 v , 厚度为 dv 的球壳内。

由于在平衡态时分子速度的方向是均匀分布的
取球壳的体积 $4\pi v^2 dv$ 作为体积元, 有

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

∴ 麦氏速率分布函数

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

§ 9.10 麦克斯韦速率分布律的实验验证（自学）

实验结果符合麦克斯韦速率分布率

§ 9.11 玻尔兹曼分布律

玻耳兹曼

L. Boltzmann

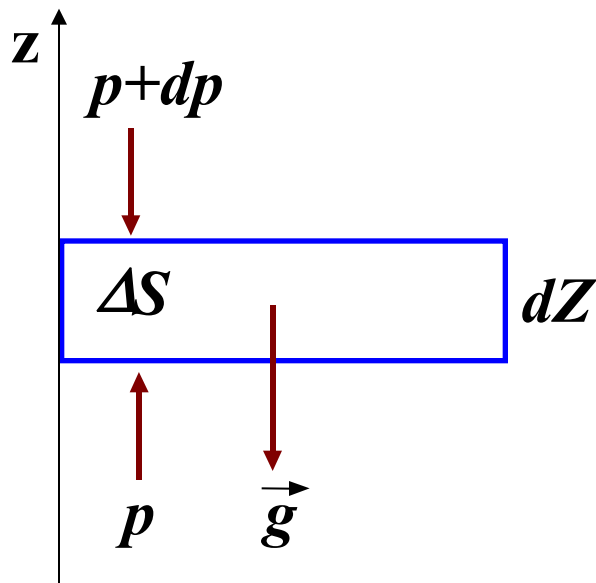
(1844-1906)

奥地利物理学家



一. 气体在重力场中密度随高度的变化

(高度不大, 近似等温)



$$(p + dp)ds + mgndsdz = pds$$

$$dp = -nmgdz$$

$$p = nkT, \rightarrow dp = kTdn$$

$$\int_{n_0}^n \frac{dn}{n} = - \int_0^z \frac{mg}{kT} dz$$

$$n = n_0 e^{-mgz / kT}$$

n_0 为势能 mgz 为零处的分子数密度

$$p(z) = p_0 e^{-mgz/kT}$$

把重力势能 mgz 用分子在任意保守力场中的势能表示，推广得到玻耳兹曼密度分布律

$$n = n_0 e^{-\frac{mgz}{kT}} = n_0 e^{-\frac{\mathcal{E}_p}{kT}}$$

二. 麦克斯韦—玻耳兹曼能量分布律

r 附近小体积中的分子数为

$$dN = n_0 e^{-\varepsilon_0 / \epsilon_0} dx dy dz$$

将位置区间和速度区间同时考虑，

即 $dx dy dz dv_x dv_y dv_z$

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

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

$$\frac{dN_{\vec{r},\vec{v}}}{N} = c \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\varepsilon_k + \varepsilon_p}{kT}} dx dy dz dv_x dv_y dv_z$$

——麦克斯韦-玻尔兹曼分布律

分布律意义：处于某运动状态 \vec{r}, \vec{v} 的分子数与该状态**分子能量** $\varepsilon = \varepsilon_k + \varepsilon_p$ 有关

$$\frac{dN_{\vec{r},\vec{v}}}{N} \propto e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}$$

——**玻尔兹曼因子**

例：一盛有气体的容器以角速度 ω 绕竖直轴在水平面内均匀转动，求容器中气体分子的数密度分布（分子质量为 m ）

解：建立随容器转动的参考系—非惯性系。

距轴线 r 处分子受惯性离心力 $\vec{f} = m \omega^2 \vec{r}$

→ 保守力场 → 分子势能

轴线处势能为零 $\longrightarrow \varepsilon_p = \int_0^r \vec{f} \cdot d\vec{r} = -\frac{1}{2} m \omega^2 r^2$

∴ 密度分布

$$n = n_0 e^{\frac{m \omega^2 r^2}{2kT}}$$

不同质量粒子

$$\frac{n_1}{n_2} = \exp\left(\frac{m_1 - m_2}{kT} \omega^2 r^2\right)$$

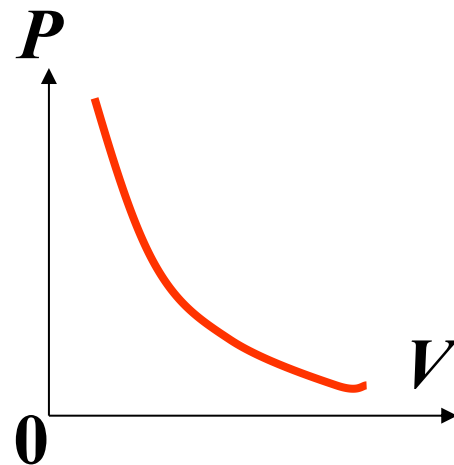
高速离心分离技术

§ 9.12 实际气体等温线

理想气体的等温线是双曲线

(1 mol)
$$PV_m = RT$$

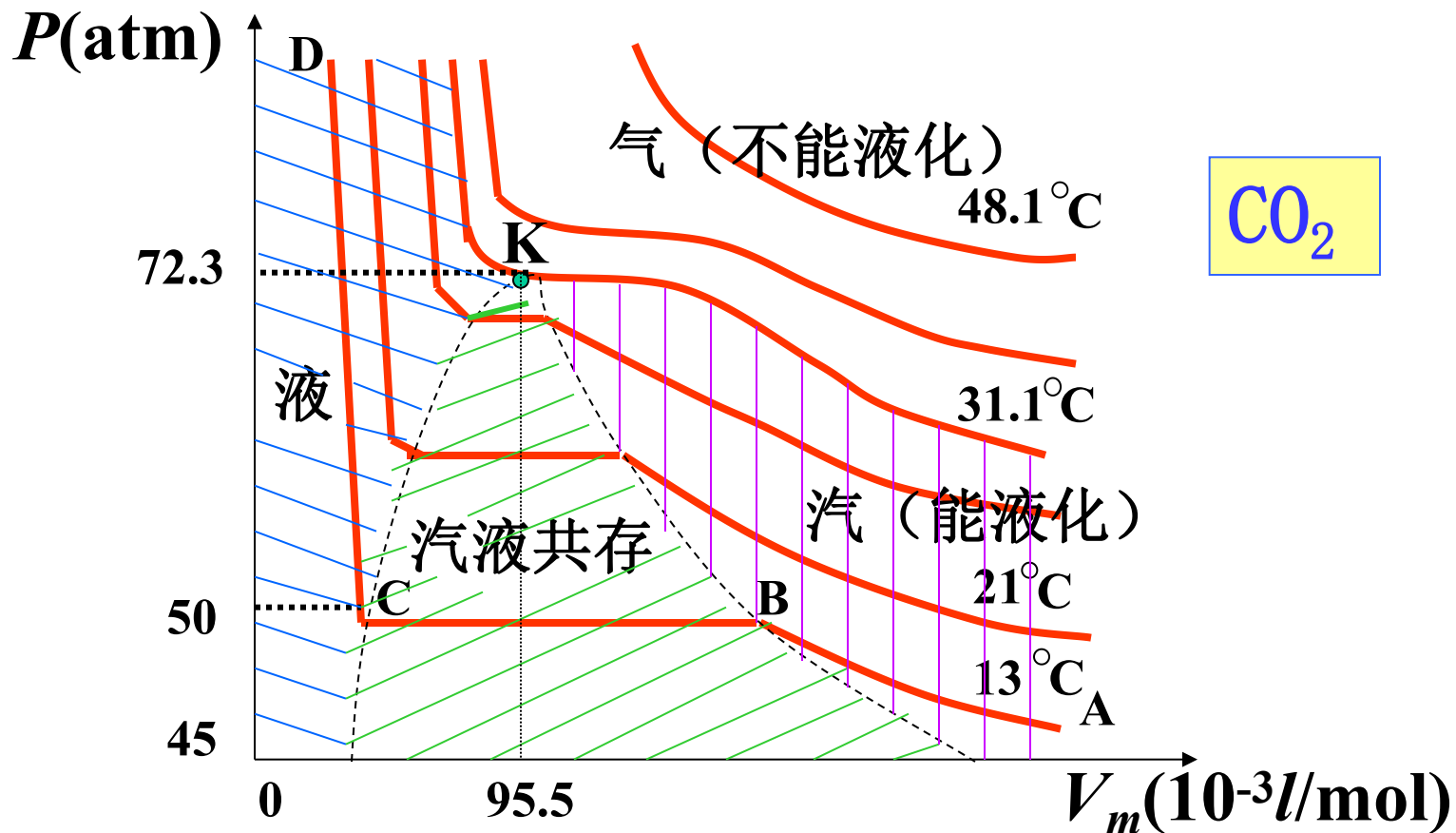
在非常温或非常压的情况下，
气体就不能看成理想气体了，
我们称它为实际气体。



实际气体的等温线是什么样子的呢？

下图为较大压强范围内的

CO_2 的等温实验曲线：



- ◆ 饱和蒸汽压与体积无关。
- ◆ 临界等温线，临界点 K(压强、体积、温度)。
- ◆ 临界温度以上的气体不能液化。

临界态

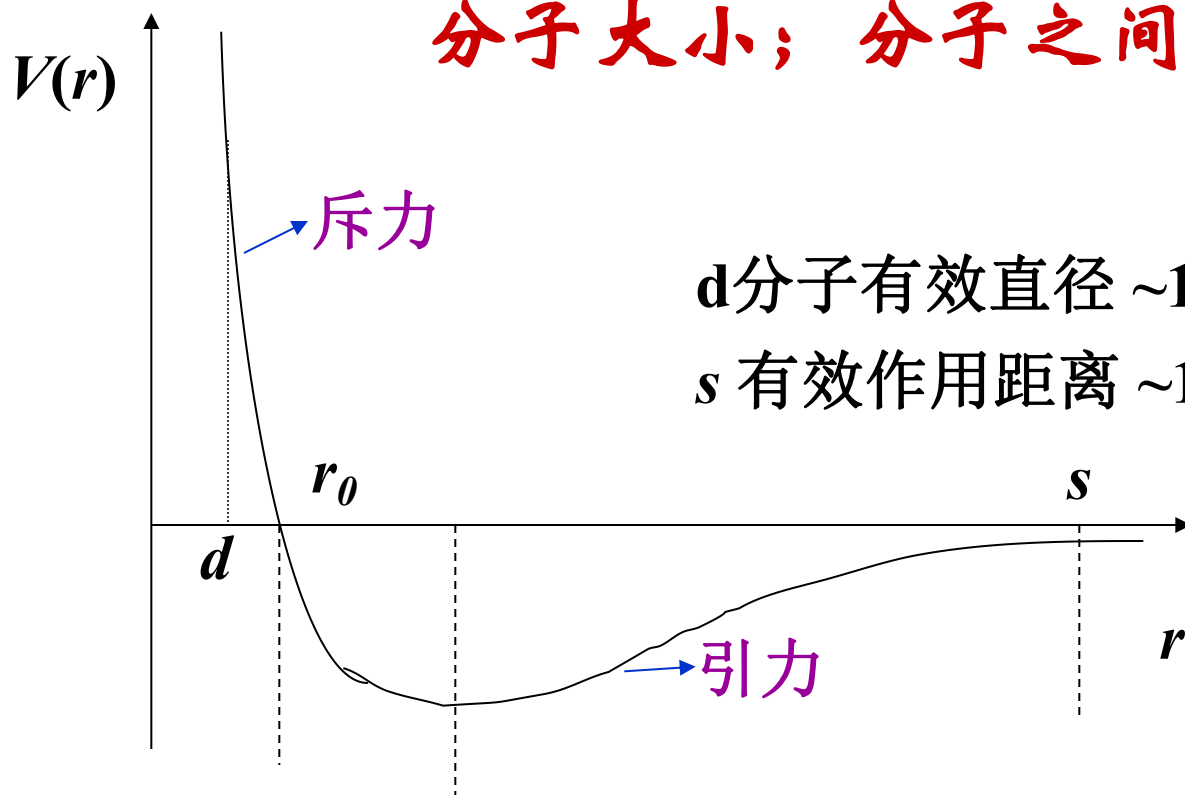
§ 9.13 范德瓦尔斯方程

一. 范氏气体模型

范德瓦尔斯对理想气体模型修正。

两方面的修正：

分子大小； 分子之间作用力

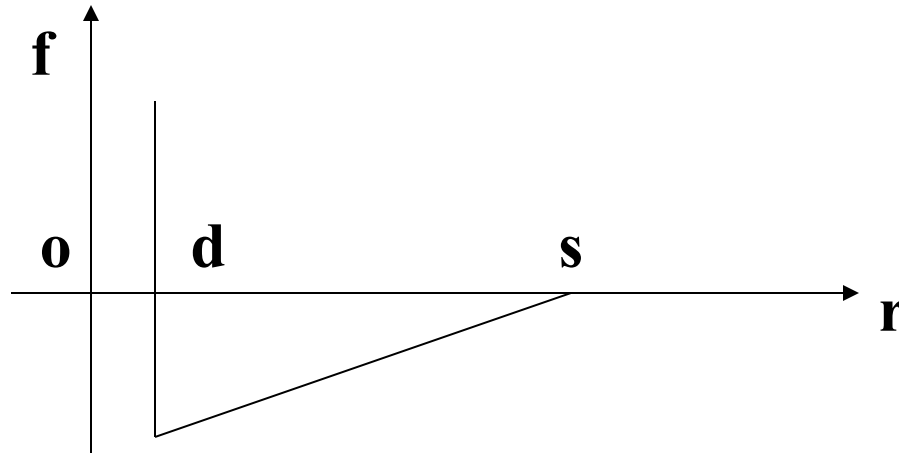


d 分子有效直径 $\sim 10^{-10} \text{ m}$

s 有效作用距离 $\sim 10^{-9} \text{ m}$

范氏假设:

1. 分子有大小。直径为 d 的刚性球
2. 分子间有作用力。在 $d-s$ 内有引力



二. 范氏方程

对1 mol理想气体，状态方程为 $p = \frac{RT}{V_m}$

P —不考虑分子间引力时气体对器壁的压强，
 V_m —分子自由活动空间的体积

1. 分子体积引起的修正

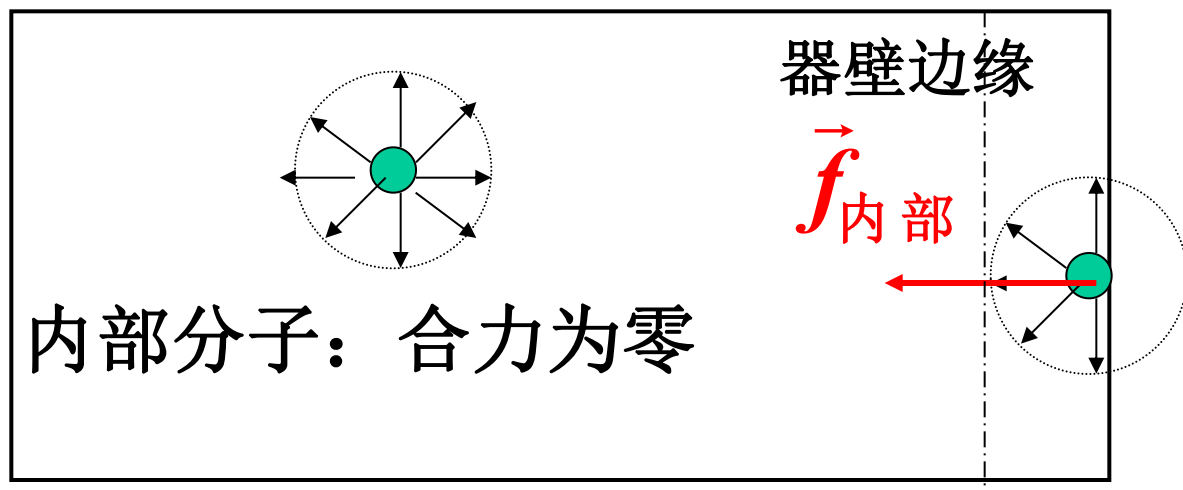
分子自由活动的空间为 $V_m - b$

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

理论上 b 约为分子本身体积的 4 倍

估算 b 值 $\sim 10^{-6} \text{ m}^3$

2. 分子间引力引起的修正



边缘分子：
合力向内

压强减小

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - P_m$$

方程修正为：

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

.....1mol气体的范德瓦尔斯状态方程

P — 气体对器壁的压强

V_m — 1mol气体的容体（即容器体积）

a — 分子间作用力修正； b — 分子大小修正

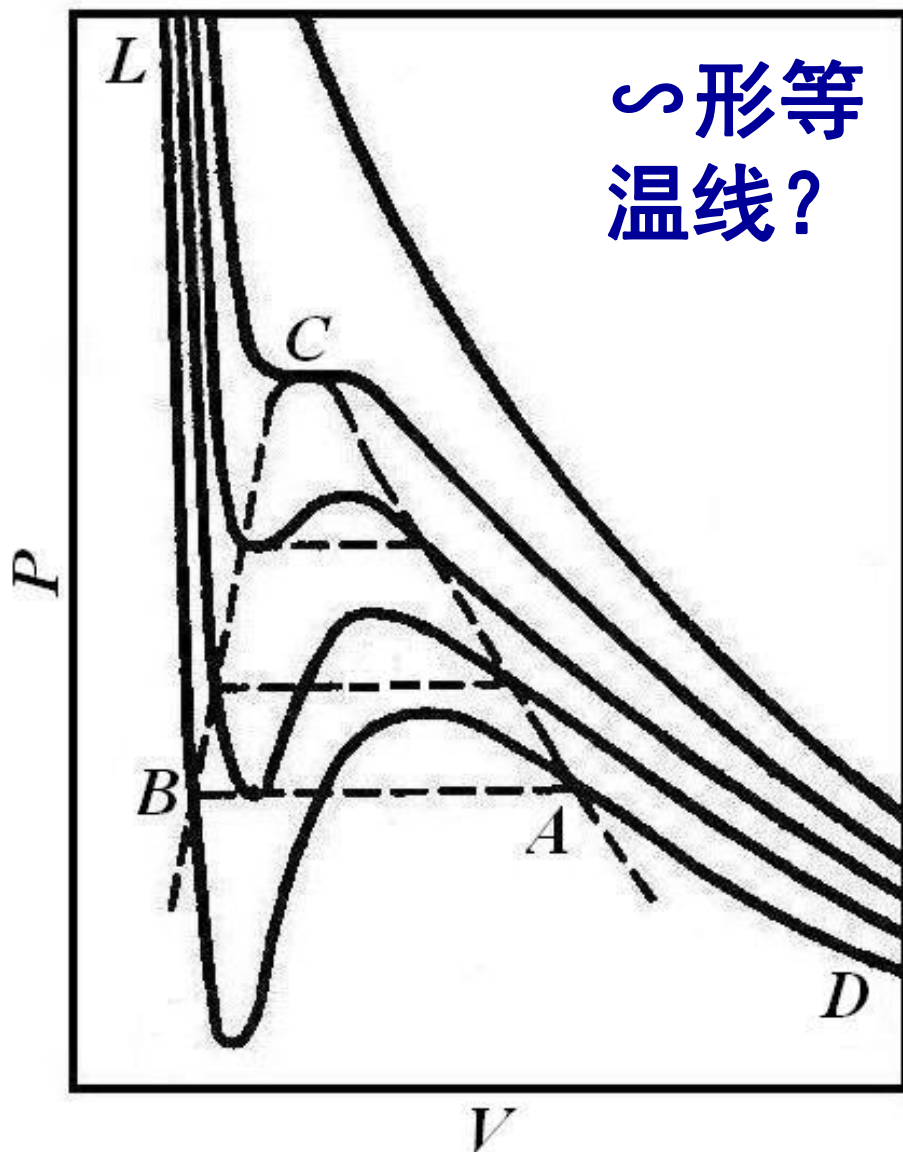
m 千克的范德瓦尔斯气体

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

$$\left(p + \frac{v^2 a}{V^2}\right)(V - vb) = vRT$$

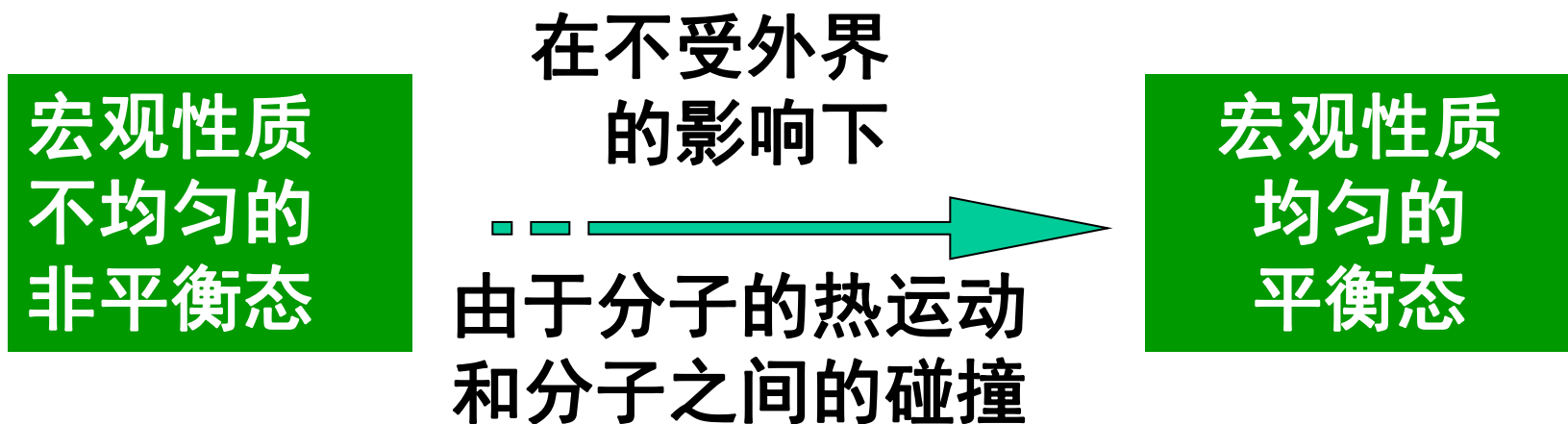
范德瓦耳斯方程较好地给出实际气体状态变化关系，对实际气体偏离理想气体的性质作出定性解释。

是许多近似方程中最简单和使用最方便的一个。推广后可近似地应用到液体状态。



范德瓦耳斯等温线

§ 9.14 输运过程



基本输运过程：内摩擦，热传导，扩散

其宏观规律形式相近；微观机理同。

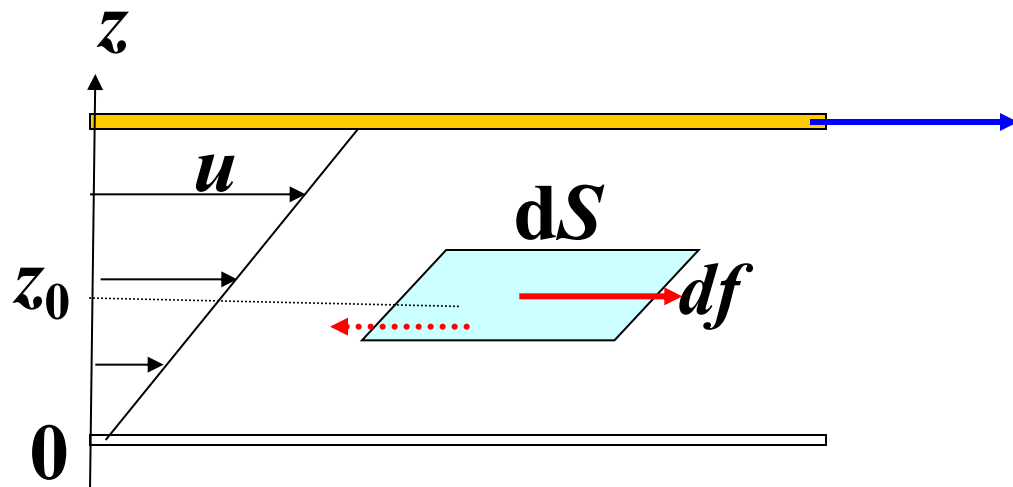
一. 内摩擦

流体内部各部分流动速度不同时，
各层流体之间有（内）摩擦力。

设两个大平板之间装有流体，板间各层流体的定向运动速度不同，存在**流速梯度**。

z_0 处面元 dS

其上下层之间的
内摩擦力



1. 宏观实验规律

$$d f = \eta \left(\frac{d u}{d z} \right)_{z_0} d S$$

η内摩擦系数
(或粘滞系数)

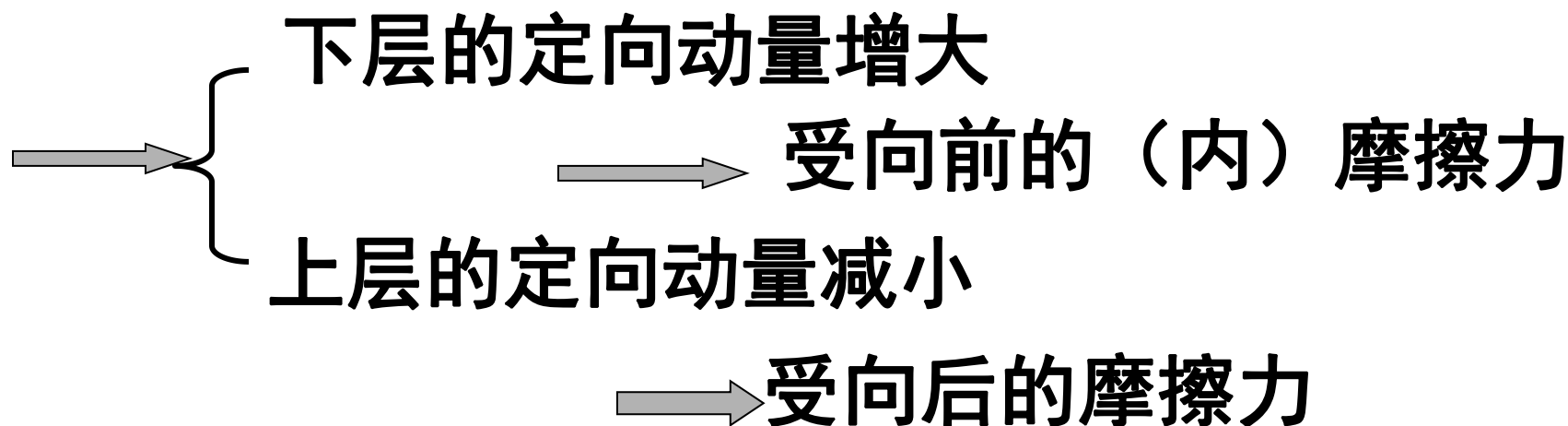
2. 微观本质

各层分子无规则热运动+不同的定向运动速度

下层的分子携带较小的定向动量

上层的分子携带较大的定向动量

热运动：上下层分子交换；碰撞同化



结论：内摩擦现象从微观上看, 是大量分子在无序的热运动中输运定向动量的过程

* 规律的导出（简化方法）

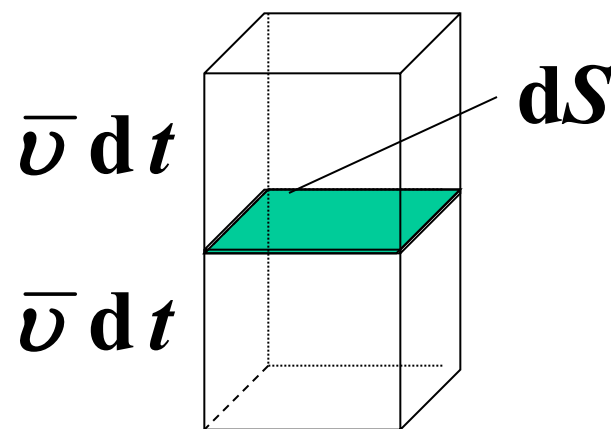
简化模型：

- 1) 分子运动方向只有六种： $\pm x, \pm y, \pm z$ 轴
每一方向等概率，
- 2) 分子以平均速率运动

→ dt 时间内，通过 dS 交换的分子对的数目为

dS 上下长方体内分别向
上下运动的分子

$$\frac{1}{6} n (\bar{v} dt \cdot dS)$$



所交换的分子**运输的动量**是多少？

3) 一次同化假设：碰撞一次取得当地性质

4) 越过 dS 面的分子都是在离 dS 面距离为 $\bar{\lambda}$ 处发生最后一次碰撞的

→ **由上到下携带的动量** $\vec{p}_{z_0+\bar{\lambda}}$

由下到上携带的动量 $\vec{p}_{z_0-\bar{\lambda}}$

dt 内, dS 下方的流体层增加的定向动量为

$$dp = \frac{1}{6} n \bar{v} dS dt \left(p_{z_0+\bar{\lambda}} - p_{z_0-\bar{\lambda}} \right)$$

$$= \frac{1}{6} n \bar{v} dS dt \left(\frac{dp}{dz} \right)_{z_0} \cdot 2\bar{\lambda}$$

该流体层相应受到的内摩擦力

$$d f = \frac{d p}{d t} = \frac{1}{3} n \bar{v} \bar{\lambda} \left(\frac{d p}{d z} \right)_{z_0} d S$$

$$p = m u$$

→

$$d f = \frac{1}{3} n m \bar{v} \bar{\lambda} \left(\frac{d u}{d z} \right)_{z_0} d S$$

与实验规律比较, 有

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

微观模型的检验

测量 η 与宏观量 P, T 的关系

二. 热传导

系统内存在温度差时产生热量传递的现象
实验的宏观规律

沿 z 方向有温度梯度，在 dt 时间内，
通过 z_0 处 dS 面，沿 z 方向传递的热量为

$$dQ = -\kappa \left(\frac{dT}{dz} \right)_{z_0} dS dt \quad \kappa \text{——导热系数}$$

“ — ” 的意义：热量总是由高温处传向低温处

微观本质

因分子的无规则运动而输运了分子的热运动能量

三. 扩散

讨论**自扩散**——系统总密度均匀，
但其组分密度不均匀。 如CO和N₂

实验的宏观规律

某组分沿 z 方向有密度梯度

在 dt 时间内，通过 z_0 处 dS 面，

沿 z 方向扩散的质量为

$$dM = -D \left(\frac{d\rho}{dz} \right)_{z_0} dS dt \quad D \text{---扩散系数}$$

微观本质

交换的分子数不等而输运了分子（质量）