

NO. 11 - 5

# 第十二章 气体动理论

2016 - 12 - 2

在本章的学习中，我们将

从物质的**微观结构**出发，

运用**统计方法**研究热力学系统的热学性质。

理解理想气体的宏观状态量（**压强、温度、内能、熵**）和热力学规律（**热力学第二定律**）的**微观本质**和**统计意义**，及大量气体分子的**统计规律**（**能量均分定理、麦克斯韦速率分布律**）。

## 问题：

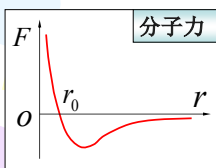
1. 理想气体的压强、温度与气体分子的运动有何关系？
2. 气体的内能与分子的结构有何关系？
3. 熵到底是什么？

## 内容纲要

- 一、理想气体的微观模型
- 二、统计规律和统计方法
- 三、理想气体**压强、温度、内能**的**统计意义**和**微观本质**
- 四、能量均分定理

### 一、物质微观结构的物理图像

1. 宏观物体由大量分子（原子）组成，分子或原子之间有间隙；
2. 分子永不停息作无规则运动；
3. 分子间有相互作用力。



$$r_0 = 2^{1/6} \sigma \sim 10^{-10} \text{ m}$$

$$V(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

$$F(r) = -\frac{dV}{dr} = 24\epsilon \left[ \frac{2\sigma^{12}}{r^{13}} - \frac{\sigma^6}{r^7} \right]$$

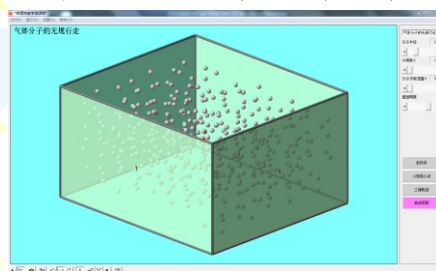
当  $r < r_0$  时，分子力主要表现为斥力；当  $r > r_0$  时，分子力主要表现为引力。

当  $r \rightarrow r_0$  时， $F \rightarrow 0$

### 一、物质微观结构的物理图像

#### 理想气体的微观模型：

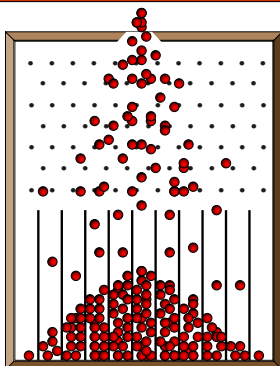
理想气体分子像一个个**极小的**、彼此间**无相互作用**的**弹性质点**，碰撞的瞬间遵守牛顿力学规律。



## 二、统计规律、统计方法

### 1、几个实例：

- ◆ 掷硬币
- ◆ 伽尔顿板



## 二、统计规律、统计方法

### 2、统计规律：

大量随机事件的**整体行为**所具有的规律性。

“单个分子的位置、速度随机” →

“气体具有确定的压强、温度”

### 3、研究这类问题的方法称为统计方法。

设  $N_i$  为第  $i$  格中的粒子数， 粒子总数  $N = \sum_i N_i$

**概率** 落在第  $i$  格中的粒子数占总数的比例（在第  $i$  格中出现的的可能性大小）

**平均值、方均值、方差、分布函数**  $P_i = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_i}{N}$

**归一化条件**  $\sum_i P_i = \sum_i \frac{N_i}{N} = 1$

## 三、理想气体的压强

### 1、等概率假设

对于处在**平衡态的孤立系统**，其各个可能的**微观态**出现的概率相等。  $P_1(t) = P_2(t) = \dots = P_w(t) \doteq \frac{1}{w}$

对于处于平衡态的理想气体而言，等概率假设可表述为：

- 每个分子处在容器中任一点的机会相等；

$$n = \frac{N}{V} = \frac{\Delta N_1}{\Delta V_1} = \frac{\Delta N_2}{\Delta V_2} = \dots$$

- 分子沿空间各个方向运动机会相同；

$$\bar{v}_{+x} = \bar{v}_{-x} = \bar{v}_{+y} = \bar{v}_{-y} = \bar{v}_{+z} = \bar{v}_{-z} \quad \bar{v}_x = \bar{v}_y = \bar{v}_z = 0$$

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

微观态总数

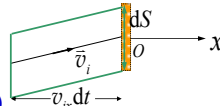
## 三、理想气体的压强

### 2、理想气体的压强公式

压强是大量气体分子对容器壁频繁碰撞的平均效果。

$$p = \frac{\bar{F}}{S} = \frac{dI}{S dt dS}$$

● 一个分子在一次碰撞中对  $dS$  的冲量  $dI_i = 2mv_{ix} \quad (v_{ix} > 0)$



- $dt$  时间内所有分子对  $dS$  的总冲量  $dI$

$$dI = \sum_i m n_i v_{ix}^2 dt dS \quad (\text{气体分子的平均平动动能})$$

- 压强  $p = \frac{1}{3} n m \overline{v^2} = \frac{2}{3} n \bar{\epsilon}_k$   $\bar{\epsilon}_k = \frac{1}{2} m \overline{v^2}$

## 三、理想气体的压强

说明：  $p = \frac{1}{3} n m \overline{v^2} = \frac{2}{3} n \bar{\epsilon}_k$

#### (1) 压强的微观实质：

压强是大量分子之间和分子与容器壁频繁碰撞产生的；

#### (2) 压强的统计意义：

- 压强是大量分子的集体表现，对个别分子无意义。

#### (3) 该公式的正确性通过与实验定律对比间接证明。

## 四、理想气体的温度

### 1、理想气体的物态方程

$$pV = \nu RT = \frac{m'}{M} RT$$

$$k = \frac{R}{N_A} = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \quad \text{玻耳兹曼常数}$$

$$pV = NkT$$

$$\text{分子数密度 } n = \frac{N}{V}$$

$$p = nkT$$

## 四、理想气体的温度

### 2. 理想气体的温度公式

$$\bar{\varepsilon}_k = \frac{3}{2} kT \quad p = \frac{2}{3} n \bar{\varepsilon}_k \quad p = nkT$$

### 3. 说明:

(1) 温度的微观实质:

分子无规则热运动剧烈程度的量度。

(2) 温度的统计意义:

温度是大量分子的集体表现, 对个别分子无意义。

(3) 在同一温度下, 各种理想气体分子平均平动动能相等。

**例1** 理想气体体积为  $V$ , 压强为  $p$ , 温度为  $T$ , 一个分子的质量为  $m$ ,  $k$  为玻尔兹曼常量,  $R$  为摩尔气体常量, 则该理想气体的分子数为:

(A)  $pV/m$  (B)  $pV/(kT)$

(C)  $pV/(RT)$  (D)  $pV/(mT)$

B

**例2** 一瓶氮气和一瓶氦气密度相同, 分子平均平动动能相同, 而且它们都处于平衡状态, 则它们

(A) 温度相同、压强相同。

(B) 温度、压强都不同。

(C) 温度相同, 但氮气的压强大于氮气的压强。

(D) 温度相同, 但氮气的压强小于氮气的压强。

C

## 问题:

1. 对于双原子分子或多原子分子, 分子有一定的内部结构, 除平动外还有分子的转动和分子内原子间的相对振动, 分子的平均动能和温度关系  $\bar{\varepsilon}_k = \frac{3}{2} kT$  是否仍然成立?

## 五、能量均分定理

### 1. 空间自由度

决定物体的空间位置至少需要的独立坐标的数目。

#### ● 刚体的一般运动包括:

刚体质心的平动和绕质心的转动。

#### ● 要确定刚体在空间的位置, 需要确定:

① 质心的位置  $(x, y, z)$ ;

② 刚体绕过质心的转轴的方位  $(\theta, \varphi)$ ;

③ 刚体转轴从起始位置转过的角度  $\psi$ 。

#### ● 自由刚体有6个自由度。3个平动 + 3个转动

## 五、能量均分定理

### 2. 能量均分定理

(1) 分子平动能按自由度分配

$$\frac{1}{2} m \overline{v_x^2} = \frac{1}{2} m \overline{v_y^2} = \frac{1}{2} m \overline{v_z^2} = \frac{1}{2} kT \quad \text{对于刚性分子 } v_k = 0$$

(2) 分子动能按自由度分配  $\bar{\varepsilon}_k = \frac{1}{2} (t + r + v_k) kT$

(3) 分子能量按自由度分配 —— 能量均分定理

能量自由度  $i = t + r + v$

$$\bar{\varepsilon} = \frac{i}{2} kT = \frac{1}{2} (t + r + v) kT$$

刚性分子  $v = 0$  非刚性分子  $v = 2v_k$

对于处在温度为  $T$  的平衡态的经典系统, 粒子每个自由度对应的平均能量相等, 均为  $kT/2$

## 五、能量均分定理

分子 \ 自由度	$t$ 平动	$r$ 转动	$v$ 振动	$i$ 总
单原子分子	3	0	0	3
刚性双原子分子	3	2	0	5
非刚性双原子分子	3	2	2	7
刚性三原子分子	3	3	0	6
非刚性三原子分子	3	3	6	12

能量均分定理是经典的**Boltzman**统计中一个重要定理，只有对于满足**经典极限条件**的粒子系统才成立。

(在各个能级上的粒子数远小于该能级的简并量子态数)  
(高温，低密度)

## 今日作业

12 — 7, 8, 10, 11