

内容回顾

1. 麦克斯韦速率分布函数

$$f(v) = \frac{1}{N} \frac{dN}{dv} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2$$

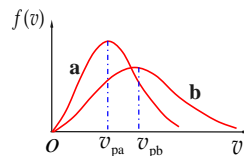
2. 统计速率

(1) 最概然速率 $v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$ 表示速率分布函数的特征

(2) 平均速率 $\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$ 说明分子间的碰撞、气体的输运问题

(3) 方均根速率 $v_{rms} = \sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$ 说明理想气体的压强、温度等状态量的微观本质和统计意义

例1: 两种气体（氢气和氧气），在相同温度下的速率分布曲线如图所示。则 a 为 氧气，b 为 氢气。



最概然速率两侧概率相等？

$$\frac{N_{\text{左}}}{N} = \int_0^{v_p} f(v) dv = 42.8\%$$

$$\frac{N_{\text{右}}}{N} = \int_{v_p}^{\infty} f(v) dv = 57.2\%$$

不等！

例2: 已知分子数 N ，分子质量 m ，分布函数 $f(v)$

求：1) 速率在 $v_p \sim \bar{v}$ 间的分子数；

2) 速率在 $v_p \sim \infty$ 间所有分子动能之和。

$$N_1 = N \int_{v_p}^{\bar{v}} f(v) dv$$

$$N_2 \bar{\epsilon}_k = N \int_{v_p}^{\infty} \frac{1}{2} mv^2 f(v) dv$$

例3: 已知处于平衡态的气体分子分布函数 $f(v)$ ，

求：速率在 $v_1 \sim v_2$ 间的分子的平均速率。

$$\bar{v}_{12} = \frac{\sum_{v_1}^{v_2} v_i \Delta N_i}{\sum_{v_1}^{v_2} \Delta N_i} = \frac{\int_{v_1}^{v_2} v f(v) dv}{\int_{v_1}^{v_2} f(v) dv}$$

NO. 12 - 5

第十二章 气体动理论 (3)

2016-12-9

内容纲要

- 一、玻耳兹曼能量分布率
- 二、分子平均自由程及平均碰撞频率
- 三、热力学第二定律和熵的统计意义

思考问题：

为什么海拔越高的地区，空气越稀薄？

**七、玻耳兹曼能量分布率**

在保守力场作用下，分子同时具有动能和势能，分子的分布需同时考虑速度空间和位置空间。

$$dN_{\substack{v_x \rightarrow v_x + dv_x \\ v_y \rightarrow v_y + dv_y \\ v_z \rightarrow v_z + dv_z \\ x \rightarrow x + dx \\ y \rightarrow y + dy \\ z \rightarrow z + dz}} = N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{\epsilon_k + \epsilon_p}{kT}} dv_x dv_y dv_z dx dy dz$$

$$dN_{\substack{x \rightarrow x + dx \\ y \rightarrow y + dy \\ z \rightarrow z + dz}} = N e^{-\frac{\epsilon_p}{kT}} dx dy dz \iiint \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{\epsilon_k}{kT}} dv_x dv_y dv_z$$

$$= N e^{-\frac{\epsilon_p}{kT}} dx dy dz$$

势能为 ϵ_p 处单位体积内各种速度的分子数密度

$$n = N e^{-\frac{\epsilon_p}{kT}}$$

七、玻耳兹曼能量分布率**麦克斯韦速度分布律：**

- 讨论理想气体在平衡状态中在没有外力场作用下分子按速度分布的情况；
- 这时气体分子在速度空间的分布是均匀的，在各处的数密度相同。

$$\begin{aligned} \frac{dN_{\substack{v_x \rightarrow v_x + dv_x \\ v_y \rightarrow v_y + dv_y \\ v_z \rightarrow v_z + dv_z}}}{N} &= \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}} dv_x dv_y dv_z \\ &= \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{\epsilon_k}{kT}} dv_x dv_y dv_z \end{aligned}$$

如果气体分子处于外力场(如重力场、电场或磁场)中，分子数按空间位置的分布又将遵守什么规律呢？

七、玻耳兹曼能量分布率

1869年 Boltzmann 证明

$$n = N e^{-\frac{\epsilon_p}{kT}}$$

势能为零处单位体积内各种速度的分子数密度

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

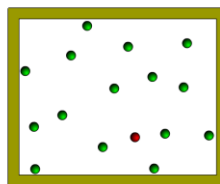
1909年 佩兰 用悬浊液实验证实，1926年因证实布朗运动的分子理论获诺贝尔物理学奖。

在温度不随位置变化时，重力场中的压强

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

思考问题：

2. 室温下，气体分子的平均速率为数百米每秒 ($\bar{v} \approx 1.60 \sqrt{\frac{RT}{M}}$)，为什么花露水的香味扩散几米却需要几秒的时间呢？

分子间的碰撞！**八、分子平均自由程及平均碰撞频率****碰撞使**

- (1) 气体从非平衡态向平衡态过渡；
- (2) 处于平衡态的气体具有恒定的温度和压强；

1. 气体分子碰撞的微观模型

- 无相互作用的弹性小球
- 分子有效直径为 d (分子间距的平均值)。

八、分子平均自由程及平均碰撞频率

2. 描述分子间碰撞的物理量

碰撞频率：分子在单位时间内与其它分子的碰撞次数。

自由程：分子两次相邻碰撞之间自由通过的路程。

处于**平衡态**的气体，
每个分子的碰撞频率和自由程具有随机性，
但大量分子的碰撞频率和自由程**具有一定的统计分布**。

(1) 平均碰撞频率 \bar{Z}

一个分子在单位时间内与其它分子碰撞的**平均次数**。

(2) 平均自由程 $\bar{\lambda}$

分子在连续两次碰撞间所经过的自由路程的**平均值**。

八、分子平均自由程及平均碰撞频率

2. 描述分子间碰撞的物理量

碰撞截面

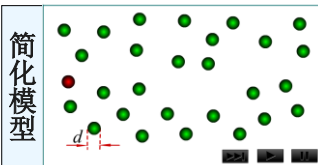
$$(1) \text{ 平均碰撞频率 } \bar{Z} \quad \bar{Z} = \sqrt{2} n \pi d^2 \bar{v}$$

一个分子在单位时间内与其它分子碰撞的**平均次数**。

(2) 平均自由程 $\bar{\lambda}$

分子在连续两次碰撞间所经过的自由路程的**平均值**。

$$\begin{aligned} \bar{\lambda} &= \frac{\bar{v}}{\bar{Z}} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2} n \pi d^2} \\ &= \frac{kT}{\sqrt{2} \pi d^2 p} \end{aligned}$$



研讨问题

在**恒压**下，加热理想气体使其温度升高，则气体分子的平均自由程和平均碰撞频率如何变化？

如果 (1) 体积不变，升高温度呢？

(2) 保持温度不变，体积增大呢？

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

$$p = nkT$$

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

$$\begin{aligned} \bar{\lambda} \uparrow, \quad \bar{Z} \downarrow \\ \bar{\lambda} \downarrow, \quad \bar{Z} \uparrow \\ \bar{\lambda} \uparrow, \quad \bar{Z} \downarrow \end{aligned}$$

例1 已知空气处于标准状态 (0°C , $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$)，
摩尔质量为 $M = 28.9 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}$ ，分子的碰撞截面
为 $\sigma = 5 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$ ，求：(1) 空气分子的有效直径 d ；
(2) 平均自由程和平均碰撞频率。

$$(1) d = \sqrt{\frac{\sigma}{\pi}} \approx 4 \times 10^{-8} \text{ cm} \quad k = \frac{R}{N_A} = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$(2) \bar{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2} p \sigma} \approx 5.28 \times 10^{-8} \text{ m} \quad (3) \text{ 若 } p = 1.33 \times 10^{-3} \text{ Pa}, \text{ 求 } \bar{\lambda}$$

$$\bar{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2} p \sigma} \approx 6.62 \text{ m}$$

$$\bar{Z} = \frac{\bar{v}}{\bar{\lambda}} \quad \bar{v} = 1.60 \sqrt{\frac{RT}{M}}$$

$$\bar{Z} = 8.49 \times 10^9 \text{ Hz}$$

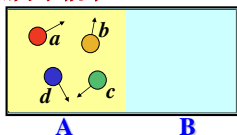
保温瓶壁内真空度越高，
分子平均自由程越大，
分子之间越难碰撞，
保温性能越好。

九、热力学第二定律的统计意义

Statistical Meaning of the Second Law of Thermodynamics

1. 气体自由膨胀过程不可逆的微观解释

(1) **热力学概率 W** 系统在某一**宏观状态**所包含的**微观态数**。



P264 表13-5

(2) 等概率假设：处于**平衡态**时，**孤立系统**中每一**微观状态**出现的**概率相等**。

若某一宏观态包含的微观态越多，则其出现的概率越大。

(3) 微观解释：自由膨胀过程是从**概率小**的宏观状态向**概率大**的宏观状态进行的过程。

九、热力学第二定律的统计意义

2. 热力学第二定律的统计意义

◆ 统计意义：

一个孤立系统内部发生的过程，其方向总是从**微观态少**的宏观状态向**微观态多**的宏观状态进行。

概率小

概率大

有序程度高

无序程度高

◆ 有序：有组织、有结构

无序：组织的溃散、结构的消解

◆ 热功转换、热传递的不可逆性均可由统计意义加以解释。

九、热力学第二定律的统计意义

3. 熵的统计意义

(1) Boltzmann关系式

总系统与子系统的关系

$$\begin{cases} W = W_1 \cdot W_2 \cdots \\ S = S_1 + S_2 + \cdots \end{cases}$$

1877年玻尔兹曼提出一个重要关系式 $S \propto \ln W$

1900年普朗克引进比例系数 k

$$S = k \ln W \quad \text{—— 玻尔兹曼熵公式}$$

(2) 熵的统计意义：孤立系统无序程度的量度。

(3) 熵增加原理 $\Delta S = k \ln \frac{W_2}{W_1} > 0$



例2 气体的绝热自由膨胀

设一绝热容器体积为 V_2 ，用隔板分为AB两部分，A室装有 ν mol的气体，初温为 T ，体积为 V_1 ，B室为真空。现迅速抽去隔板，使气体充满整个容器，求气体的熵变。

$$\Delta S = k \ln W_2 - k \ln W_1$$

$$= k \ln \frac{W_2}{W_1}$$

$$= k \ln \left(\frac{V_2/\tau}{V_1/\tau} \right)^N$$

$$= \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

九、热力学第二定律的统计意义

4. 玻尔兹曼熵的进一步说明：

(1) **粒子系统的平衡态是系统的最概然分布**，它表明系统即使处于平衡态，也存在系统偏离平衡态的可能性，所以宏观系统内部存在偏离平衡态的，有时为熵减的“涨落”现象，是系统内部存在的一种内在随机性。

(2) **克劳修斯熵（热力学熵）**只对平衡态有意义，而**玻尔兹曼熵（统计熵）**对系统任意宏观态（包括非平衡态）均有意义，**玻尔兹曼熵意义更普遍**。

九、热力学第二定律的统计意义

4. 玻尔兹曼熵的进一步说明：

(3) **玻尔兹曼熵**是系统无序性的量度，这一描述已超出了分子热运动的领域，**适用于任何作无序运动的粒子系统**，对大量无序出现的事件（如大量出现的信息）的研究，也应用了熵概念。

(4) 目前，熵已渗透到生物学、化学、经济学、社会学、生命、信息、资源、环境等领域。

今日作业

12-4, 29, 31