

NO. 12 - 2

第十二章 气体动理论

2016 - 12 - 6

内容纲要

- 一、能量均分定理
- 二、理想气体的内能及摩尔热容
- 三、麦克斯韦气体分子速率分布律 及三个统计速率
- 四、玻耳兹曼能量分布率

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运动, 分子的平均动能和温度关系 $\epsilon_k = \frac{3}{2} kT$ 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 (θ, ϕ);
- ③ 刚体转轴从起始位置转过的角度 ψ 。

- 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 (按自由度) 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 $\epsilon_k = \frac{1}{2} (t + r + v_k) kT$

- (3) 分子能量按自由度分配——能量均分定理

$$\text{能量自由度 } i = t + r + v \quad \epsilon = \frac{1}{2} (t + r + v) kT = \frac{i}{2} kT$$

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。

(高温, 低密度)

五、能量均分定理

经典统计和量子统计的研究对象和研究方法相同：

都根据对物质微观结构和相互作用的认识，用概率统计的方法，研究由大量粒子组成的系统的宏观物理性质及其微观解释，并揭示其统计规律性。

不同点： 详见《基础物理学教程》(第二版), 陆果, 高等教育出版社, 655-657

经典统计

- 以经典力学为基础，粒子运动状态具有连续性；
- 粒子全同不可分辨，交换后状态变化；
- 例如：玻尔兹曼分布（气体分子速度的最概然分布）

量子统计

- 以量子力学为基础，粒子运动状态不连续；
- 粒子全同不可分辨，交换后状态不变！
- 例如：**玻色分布**（光子、 π 介子等玻色子的最概然分布，不遵从泡利不相容原理）；**费米分布**（电子、质子等费米子的最概然分布，遵从泡利不相容原理）。

五、能量均分定理

3. 理想气体的内能和摩尔热容

(1) 一般气体的内能：

所有分子无规则运动的能量 + 分子间势能

理想气体的内能：

所有分子无规则运动的能量 $E = \nu \frac{i}{2} RT$

(2) 理想气体的摩尔热容 —— 经典热容理论

$$C_{V,m} = \frac{1}{\nu} \frac{dQ_V}{dT} = \frac{1}{\nu} \frac{dE}{dT} = \frac{i}{2} R$$

$$\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} = \frac{i+2}{i}$$

$$C_{p,m} = C_{V,m} + R = \frac{i+2}{2} R$$

仅取决于分子的自由度，与气体种类、温度无关！

五、能量均分定理

(3) 理论值与实验值的比较

●自由度相同的气体，热容并不完全相同；

●单原子分子气体的热容实验、理论值相符；

●气体的热容与温度有关；

表 4-3 在 29°C 和标准大气压下各种气体的 $C_{V,m}$ 、 $C_{p,m}$ (单位: $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$) 和 γ 的理论值和实验值

气体名称	理论	实验	理论	实验	理论	实验
单原子气体						
He	$\frac{5}{2}R = 20.8$	20.8	$\frac{7}{2}R = 29.1$	29.1	1.67	1.67
Ar	$\frac{5}{2}R = 20.8$	20.8	$\frac{7}{2}R = 29.1$	29.1	1.67	1.67
双原子气体						
H ₂	$\frac{5}{2}R = 20.8$	20.8	$\frac{7}{2}R = 29.1$	29.1	1.40	1.40
O ₂	$\frac{5}{2}R = 20.8$	20.8	$\frac{7}{2}R = 29.1$	29.1	1.40	1.39
NH ₃	$\frac{7}{2}R = 29.1$	29.1	$\frac{9}{2}R = 37.4$	37.4	1.33	1.32
多原子气体						
CO ₂	$\frac{7}{2}R = 29.1$	29.1	$\frac{9}{2}R = 37.4$	37.4	1.33	1.30

表 5-4 在 0°C 时, 几种气体 $C_{V,m}$ 实验值的比较 (单位: $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)

原子数	单原子	双原子	三原子
气体	He	N ₂	O ₂
$C_{V,m}$	12.477	12.472	13.758

表 5-5 在不同温度下几种双原子气体 $C_{V,m}$ 实验值的比较 (单位: $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)

温度/°C	氢 H ₂	氧 O ₂	氮 N ₂	一氧化碳 CO
0	20.302	20.959	20.809	20.808
200	20.926	22.500	21.156	21.332
400	21.081	24.443	22.261	22.659
600	21.478	25.887	23.605	24.087
800	22.157	26.888	24.786	25.259
1000	22.969	27.599	25.724	26.155
1200	23.840	28.173	26.448	26.825
1400	24.685	28.684	27.005	27.331

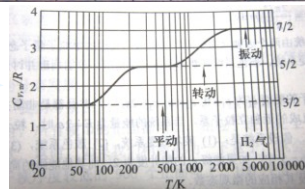
五、能量均分定理

(3) 理论值与实验值的比较

●多原子分子气体的热容随温度呈阶梯状增长；

表 5-6 在不同温度下, 氢的 $C_{V,m}$ 实验值的比较 (单位: $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)

温度/°C	-233	-183	-76	0	500	1000	1500	2000	2500
$C_{V,m}$	12.46	13.59	18.31	20.21	21.19	22.95	25.04	26.71	27.96



五、能量均分定理

说明：经典热容理论存在一些缺陷！

原因在于：

(1) 能量均分定理采用理想气体模型，认为分子为无相互作用的弹性质点；

而实际分子间有相互作用、分子有大小。

(2) 能量均分定理以经典力学为基础建立，认为原子、分子等微观粒子的能量可以连续变化；

而近代物理学表明：原子、分子等微观粒子的运动遵循量子力学规律（能量不连续，只能取一些分立的值）。

例 某种理想气体的定压摩尔热容量

$$C_{p,m} = 29.1 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$$

求该气体分子在 $T=273K$ 时的平均转动动能。

$$i = 5 \quad r = 2$$

$$\bar{\epsilon}_{kt} = \frac{2}{2} kT = 3.77 \times 10^{-21} J$$

例 闭合容器 ($V = 5 \times 3 \times 3 \text{ m}^3$, $T = 293 \text{ K}$) 内有空气 (视为刚性双原子分子理想气体) 空气的

$M = 29 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, 密度 $\rho = 1.29 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

求: (1) 空气的平均平动动能总和;

(2) 如果温度升高 1.0 K , 则气体内能变化多大?

$$(1) \bar{E}_{\text{kt}} = \frac{3}{2} \frac{\rho V}{M} RT = 7.31 \times 10^6 \text{ J}$$

$$(2) \Delta E = \frac{5}{2} \frac{\rho V}{M} R \Delta T = 4.16 \times 10^4 \text{ J}$$

问题:

2. 处于平衡态的气体分子具有确定的速度平方平均值 ($= \frac{3kT}{m}$), 反映了大量分子无规则运动的统计规律性。

气体分子的速度遵循怎样的分布规律?

六、麦克斯韦气体分子速率分布律

Law of Maxwell Speed Distribution of Gas Molecules

Theory: Maxwell 1859

Experiment: Stern 1920

1. 气体分子速率分布的测定

(1) 实验装置及原理

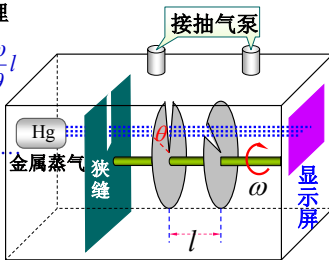
$$\theta \approx 2^\circ \quad \frac{l}{v} = \frac{\theta}{\omega}, \quad v = \frac{\omega}{\theta} l$$

$$\omega_1, \omega_2, \omega_3, \dots$$

$$v_1 + \Delta v, v_2 + \Delta v, v_3 + \Delta v, \dots$$

$$d_1, d_2, d_3, \dots$$

$$\frac{\Delta N_1}{N}, \frac{\Delta N_2}{N}, \frac{\Delta N_3}{N}, \dots$$



六、麦克斯韦气体分子速率分布律

1. 气体分子速率分布的测定

(2) 实验结果

一定种类的气体在一定温度下, 其分子按速率的分布是确定的, 其具有一些共同的特点:

① 相对分子数 $\frac{\Delta N}{N}$ 与分子的速率 v 以及所取速率间隔 Δv 的大小有关;

② 速率特别大或者特别小的分子的相对分子数都很小, 而位于某一速率间隔中的相对分子数最大;

③ 速率间隔 Δv 取得越大, 则相对分子数越大。

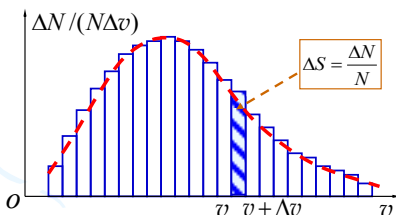
用 $\frac{\Delta N}{N \Delta v}$ 来消除 Δv 的影响, 表示在速率 v 附近单位速率区间内的相对分子数。

④ 若改变气体种类或温度再做实验, 分布情况会有差异, 但仍然具有上述特点。

六、麦克斯韦气体分子速率分布律

1. 气体分子速率分布的测定

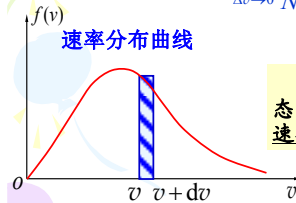
(2) 实验结果



六、麦克斯韦气体分子速率分布律

1. 气体分子速率分布的测定

$$(3) \text{速率分布函数} \quad \lim_{\Delta v \rightarrow 0} \frac{\Delta N}{N \Delta v} = \frac{1}{N} \frac{dN}{dv} = f(v)$$



物理意义

表示在温度为 T 的平衡状态下, 分子速率在 v 附近单位速率区间的概率 (概率密度)。

$$\int_0^{\infty} f(v) dv = 1 \quad (\text{归一化条件})$$

$f(v)$ 的具体形式是 ?

六、麦克斯韦气体分子速率分布律

2. 麦克斯韦气体分子速率分布律

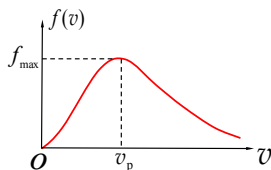
- ◆ 麦克斯韦速率分布率 (无外场作用时, 近独立经典全同自由粒子的最概然分布)

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

- ◆ 麦氏速率分布函数 $f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2$

- ◆ 麦氏速率分布曲线
最概然速率

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



六、麦克斯韦气体分子速率分布律

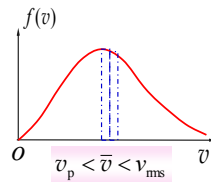
3. 三种统计速率

(1) 最概然速率 v_p $v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} \approx 1.41 \sqrt{\frac{RT}{M}}$

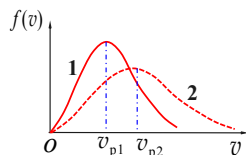
(2) 平均速率 \bar{v} $\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \approx 1.60 \sqrt{\frac{RT}{M}}$

(3) 方均根速率 $\sqrt{v^2}$

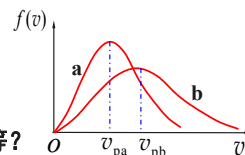
$$v_{ms} = \sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \approx 1.73 \sqrt{\frac{RT}{M}}$$



例: 同一种气体, 在不同温度下的速率分布曲线如图所示。则 $T_1 < T_2$ 。



例: 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?

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

不等!

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

问题: 你能用所学的知识解释大气中氢气含量比氧气少吗?

第二宇宙速度 (逃逸速度): 使物体脱离地球引力范围所需的最小速度。

$$v_2 = \sqrt{\frac{2Gm_E}{R_E}} = \sqrt{2gR_E} = 11.2 \times 10^3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$v_{ms H_2} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3 \times 8.31 \times 300}{0.002}} = 1.93 \times 10^3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$v_{ms O_2} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3 \times 8.31 \times 300}{0.032}} = 483 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

例 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。

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

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

说明: 方均速率 $\bar{v^2}$ 可用于计算分子的平均平动动能, 说明气体的压强、温度、内能等状态量的微观本质和统计意义。

例 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。

$$\frac{\int_{v_1}^{v_2} v f(v) dv}{\int_{v_1}^{v_2} f(v) dv}$$

说明: 平均速率 \bar{v} 用于说明分子间的碰撞、气体的输运问题。

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分布和空间位置分布。

$$dN_{\substack{v_x \rightarrow v_x + dv_x \\ v_y \rightarrow v_y + dv_y \\ v_z \rightarrow v_z + dv_z \\ x \rightarrow x + dx \\ y \rightarrow y + dy \\ z \rightarrow z + dz}} = n_0 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{\epsilon_k + \epsilon_p}{kT}} dv_x dv_y dv_z dx dy dz$$

$$dN_{\substack{x \rightarrow x + dx \\ y \rightarrow y + dy \\ z \rightarrow z + dz}} = n_0 e^{-\frac{\epsilon_p}{kT}} dx dy dz$$

势能为 ϵ_0 处单位体积内各种速度的分子数密度

势能为零处单位体积内各种速度的分子数密度

1909年 佩兰 悬浊液实验证实

$$n = n_0 e^{-\frac{\epsilon_p}{kT}} \xrightarrow{\text{等温}} p = p_0 e^{-\frac{mgz}{kT}}$$

今日作业

12 - 15, 18, 23, 24