

# 第三篇

## 热 学

### 第9章

### 气体动理论



# Heat

## 五、对真实气体的几点简介

### 1. 分子的平均碰撞次数 平均自由程

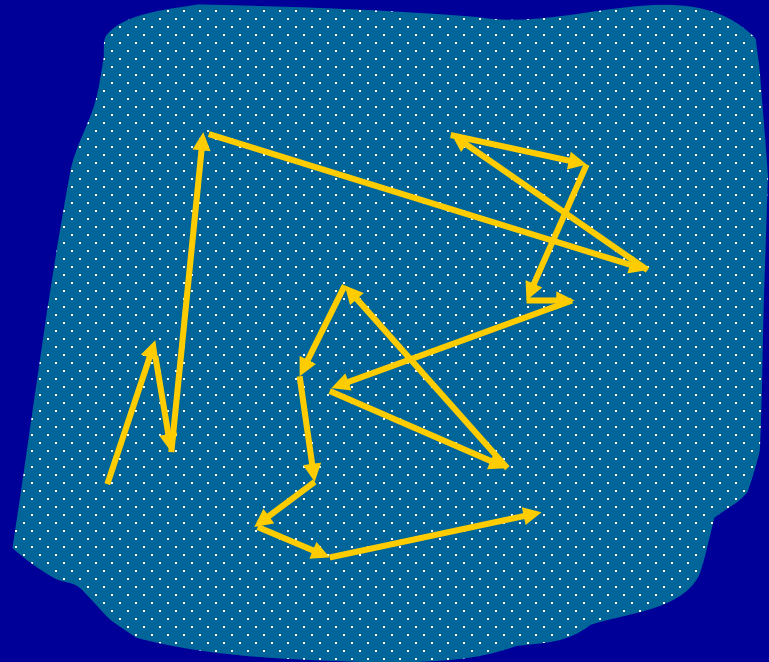
(Mean Collision Times & Mean Free Path of Molecular )

#### (1) 分子的平均碰撞频率 $\bar{Z}$

一个分子单位时间内和其它分子碰撞的平均次数，称为分子的平均碰撞频率。

假设

每个分子都可以看成直径为 $d$ 的弹性小球，分子间的碰撞为完全弹性碰撞。大量分子中，只有被考察的特定分子A以平均相对速率 $\bar{u}$ 运动，其它分子都看作静止不动。

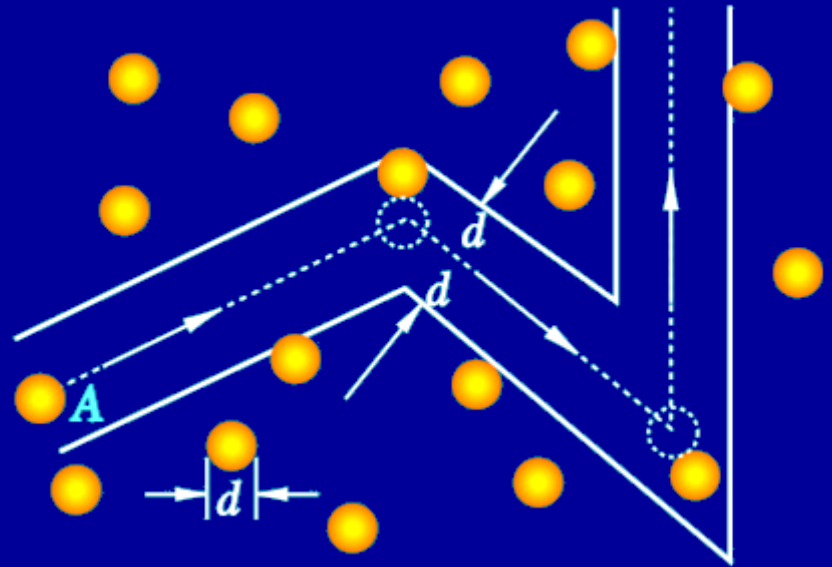


● 单位时间内与分子 A  
发生碰撞的分子数为

$$n\pi d^2 \bar{u}$$

● 平均碰撞频率为

$$\bar{Z} = n\pi d^2 \bar{u}$$



● 考虑到所有分子实际上都在运动，则有  $\bar{u} = \sqrt{2}\bar{v}$

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

用宏观量  $p$  、  $T$  表示的平均碰撞频率为

$$\bar{Z} = \sqrt{2}n\pi d^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

和  $\bar{u}$  应当构成如图 1 所示的等腰三角形, 则

$$\bar{u} = 2\bar{v}\sin\frac{\bar{\theta}}{2}$$

这样, 问题归结为一点: 在全空间立体角  $\Omega = 4\pi$  范围内计算平均值

$$\bar{\theta} = \frac{1}{4\pi} \int_{\Omega} \theta d\omega = \frac{1}{4\pi} \int_0^{\pi} 2\pi\theta \sin\theta d\theta = \frac{\pi}{2} \quad (2)$$

将此结果代入式(1)即得

$$\bar{u} = \sqrt{2}\bar{v}$$

另外, 按照平均值的理论和方法, 也可在先确定各物理量

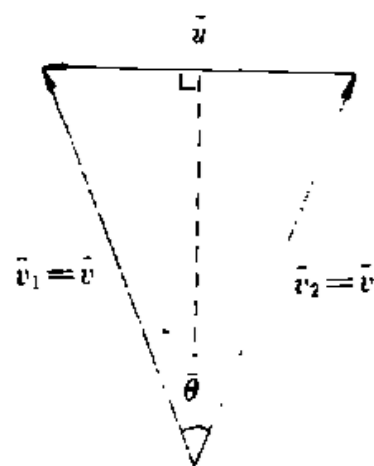
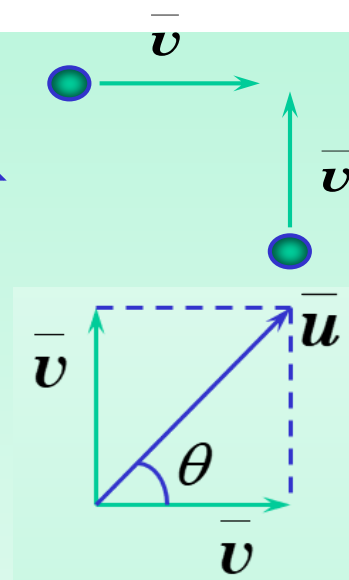


图 1 同类气体分子的平均速率与平均相对速率的关系

由统计观点可知, 分子在各个方向发生碰撞的概率是相同的, 分子在  $0^\circ \sim 180^\circ$  发生都可以发生碰撞, 平均起来碰撞夹角为  $90^\circ$ 。

$$\bar{u} = \sqrt{2}\bar{v}$$

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



## (2) 分子的平均自由程 $\bar{\lambda}$

分子在连续两次碰撞之间自由运动的平均路程，称为分子的平均自由程。

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

用宏观量  $p$ 、 $T$  表示的分子平均自由程为

$$\bar{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 p}$$

★ 说明

在标准状态下，各种气体分子的平均碰撞频率的数量级约为  $10^9 \text{ s}^{-1}$ ，平均自由程的数量级约为  $10^{-7} \sim 10^{-8} \text{ m}$ 。

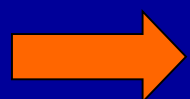
**例9.** 试计算氮在标准状态下的分子平均碰撞频率  $\bar{Z}$  和平均自由程  $\bar{\lambda}$ ，已知氮分子的有效直径为  $3.70 \times 10^{-10} \text{ (m)}$

**解：** (1) 根据分子平均速率：

$$\bar{v} = 1.60 \sqrt{\frac{RT}{M}} = 1.60 \sqrt{\frac{8.31 \times 273}{28 \times 10^{-3}}} = 453 \text{ m/s}$$

标准状态下任何分子数密度：

$$n_0 = 2.69 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$$



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

$$= \sqrt{2} \times 3.14 \times (3.7 \times 10^{-10})^2 \times 453 \times 2.69 \times 10^{25}$$

$$= 7.41 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$$

即每秒钟内平均碰撞次数达到70亿次之多！

## (2) 平均自由程:

$$\bar{\lambda} = \frac{\bar{v}}{Z} = \frac{453}{7.41 \times 10^9} = 6.11 \times 10^{-8} \text{ m}$$

即平均自由程为**1 m**的亿分之一，约为氮分子有效直径的**200倍**。

➤ 如果维持**T**不变，将压强下降  $P_2 = 1.33 \times 10^{-2} Pa$

$$\boxed{\bar{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 P}} \longrightarrow \bar{\lambda}_2 = \frac{P_1}{P_2} \bar{\lambda}_1$$
$$= \frac{1.01 \times 10^5}{1.33 \times 10^{-2}} \times 6.11 \times 10^{-8}$$
$$= 0.464 \text{ m}$$

气体	$\bar{\lambda}$	$d$ (m)
氢	$1.123 \times 10^{-7}$	$2.7 \times 10^{-10}$
氧	$6.47 \times 10^{-8}$	$3.6 \times 10^{-10}$
氮	$1.798 \times 10^{-7}$	$2.2 \times 10^{-10}$
氩	$6.66 \times 10^{-8}$	$3.2 \times 10^{-10}$

表1. 标准状态下，一些常见气体分子的 $\bar{\lambda}$ 和 $d$

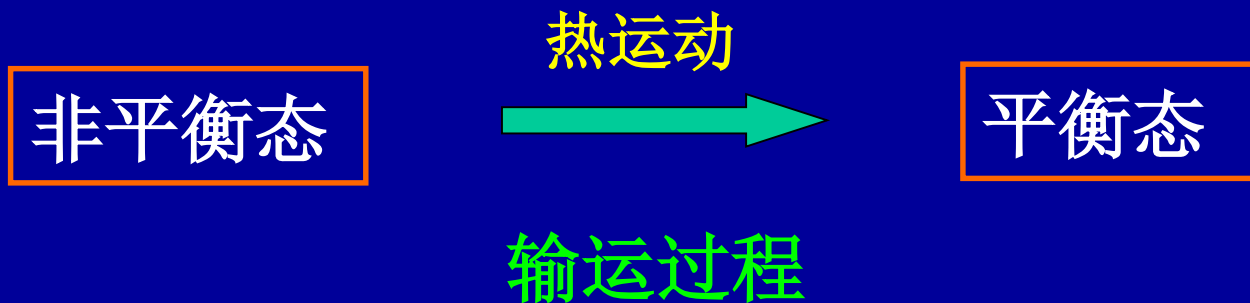
压强 (Pa)	$1.01 \times 10^5$	$1.33 \times 10^2$	1.33	$1.33 \times 10^{-2}$	$1.33 \times 10^{-4}$
$\bar{\lambda}$ (m)	$7 \times 10^{-8}$	$5 \times 10^{-8}$	$5 \times 10^{-3}$	$5 \times 10^{-1}$	50

表2.  $0^\circ\text{C}$  时，空气分子在不同压强下的 $\bar{\lambda}$



## 2. 偏离平衡态

Non-Equilibrium State



动量的输运——内摩擦或粘滞现象

能量的输运——热传导

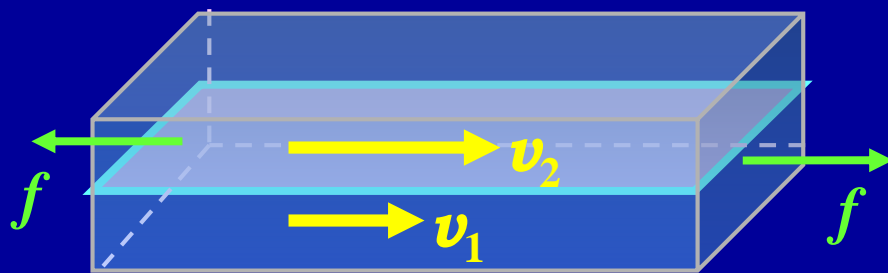
质量的输运——扩散

★ **说明** 实际上，这三种迁移现象往往是同时存在的。

# 常见的气体内的迁移现象有三种

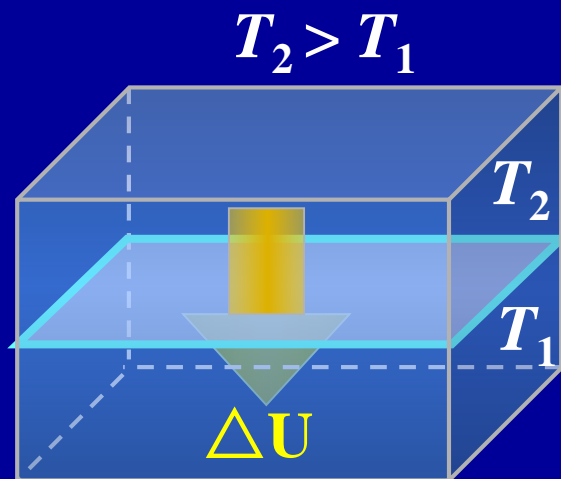
## ●内摩擦现象或粘滞现象

气体内各层之间因流速不同而有宏观上的相对运动时，气层之间的定向动量迁移现象。宏观上表现为相邻部分之间有摩擦作用。



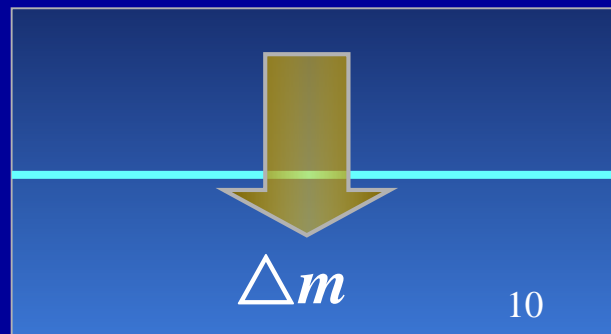
## ●热传导现象

由于气体内各处温度不同，通过分子的碰撞而产生的能量迁移现象。



## ●扩散现象

当气体内各处的分子数密度不同或各部分气体的种类不同时，其分子由于热运动而相互掺合，在宏观上产生的气体质量迁移现象。



## (1) 内摩擦（粘滞现象）

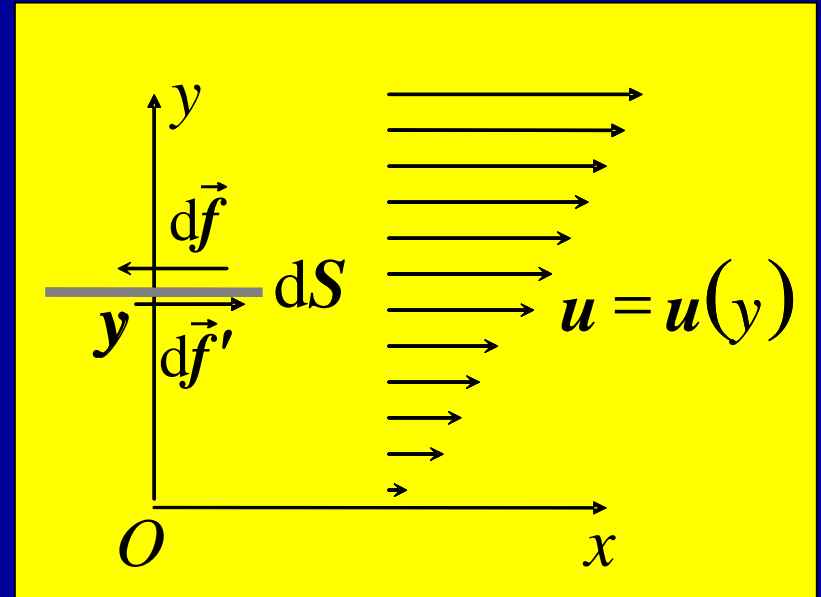
$$\text{粘滞力: } df = -\eta \left( \frac{du}{dy} \right) dS$$

$\eta > 0$ , 叫粘滞系数或粘度

$$dP_{\text{动量}} = df dt = -\eta \left( \frac{du}{dy} \right) dS dt$$

由气体动理论可得:

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



黄淑清等 《热学教程》第二版  
高等教育出版社 p. 264

## (2) 热传导

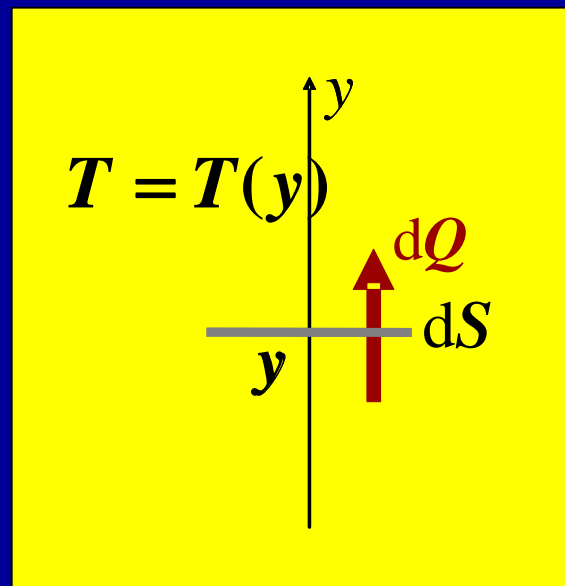
$$dQ = -\kappa \frac{dT}{dy} dS dt$$

$\kappa > 0$ , 称为热导率

可以证明:

$$\kappa = \frac{1}{3} n m_f \bar{v} \lambda \frac{C_{V,m}}{M}$$

$M$ : 气体摩尔质量



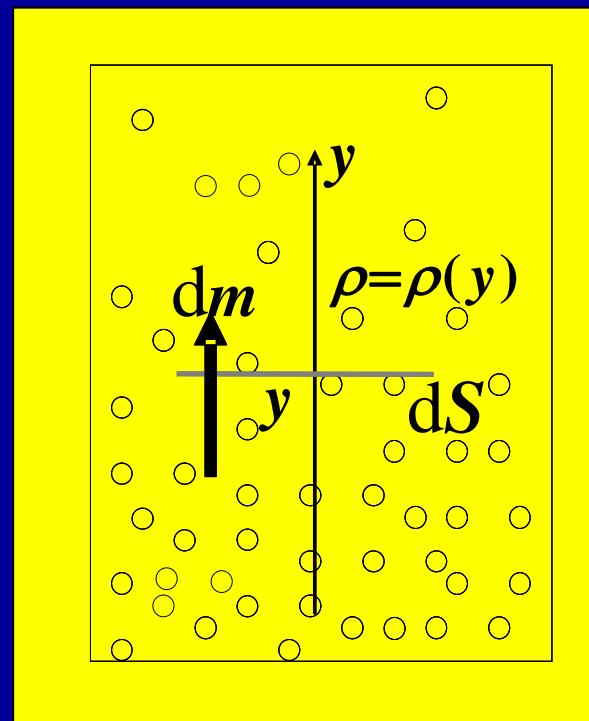
### (3) 气体的扩散

$$dm = -D \frac{d\rho}{dy} dS dt$$

$D$ 为扩散系数

根据气体动理论可导出：

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



### 3. 范德瓦尔斯方程

(Van der Waals Equation )

➤ 理想气体

$$P = nKT$$

事实上，当压强在几十个大气压的范围内，气体许多行为都近似的符合理想气体状态方程

压强很高

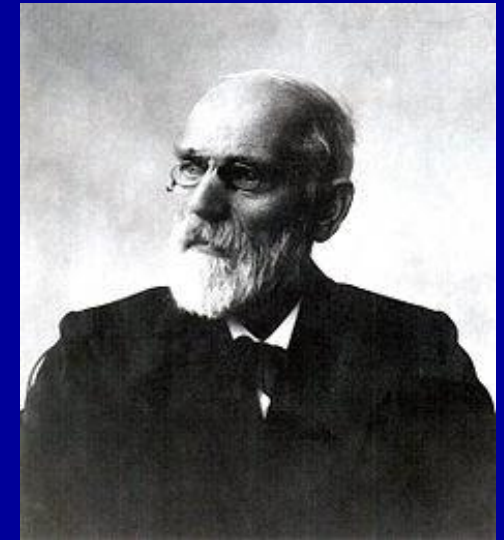
$$P = ?KT$$

找到符合气体实际行为的状态方程，人们从理论和实验上进行了大量工作：

非理想气体状态方程： 范德瓦尔斯方程



The Nobel Prize in Physics 1910  
Johannes Diderik van der Waals



J. D. Van der Waals  
(1837~1923)

The Nobel Prize in Physics 1910 was awarded to **Johannes Diderik van der Waals** "*for his work on the equation of state for gases and liquids*".

范德瓦尔斯认为:

理想气体微观模型: 忽略了分子的**大小**

忽略了分子的**引力**

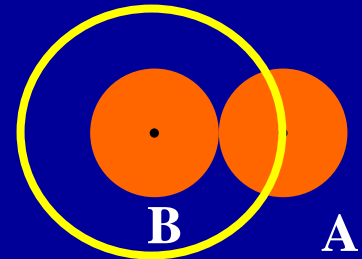
压强很高

~~——无引力的弹性质点~~

# (1) 分子体积引起的修正

分子体积的估算:

分子的有效直径:  $10^{-10} \text{ m}$



每mol气体内分子的固有体积:

$$N_A \times \frac{4}{3} \pi r^3 \approx 2.5 \times 10^{-6} (\text{m}^3)$$

➡  $V = \frac{4}{3} \pi d^3 = 8 \times \frac{4}{3} \pi r^3$

分子处于最紧密状态所必须占有的空间为分子固有体积的4倍! 1mol最紧密气体的体积设为b:

标态	约占1/2500	约占1/2	$1.01 \times 10^8 \text{ Pa}$
$v_0 = 22.4 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \leftarrow b \approx 10^{-5} (\text{m}^3) \rightarrow v = 22.4 \times 10^{-6} \text{ m}^3$			



那么，**1 mol** 理想气体状态方程：

$$PV_m = RT$$



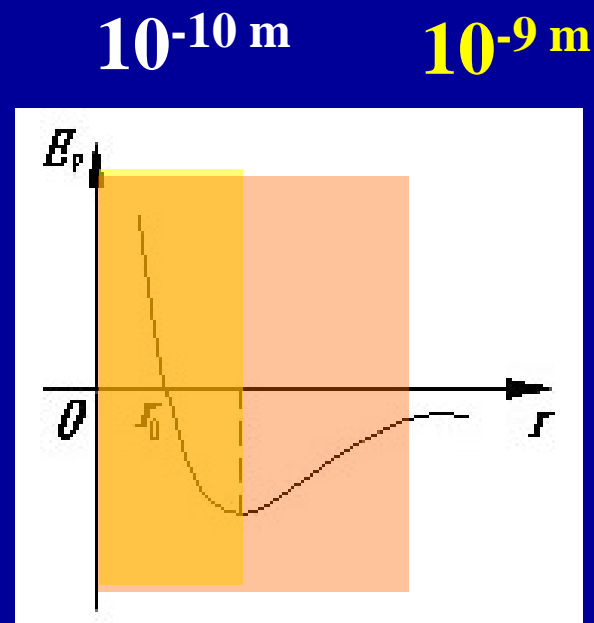
$$P(V_m - b) = RT \quad b \approx 10^{-5}(\text{m}^3)$$

## (2) 分子引力引起的修正

有效作用半径：

$$r_e = 10^{-9} \text{ m}$$

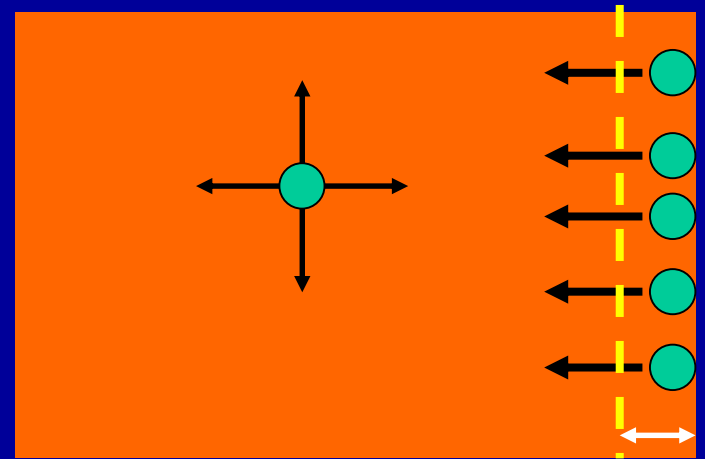
$r > r_e$  理想气体处理



在此薄层里的分子将会受到指向气体的拉力，垂直于器壁方向上的动量减小，那么



$$P = \frac{RT}{V_m - b} - |\Delta P|$$



$$r_e = 10^{-9} \text{ m}$$

$$|\Delta P| = \text{单位时间内与单位面积容器壁相碰的分子数} \propto n_0 \propto \frac{1}{V_m} \\ \times \text{引力引起的每个动量减小} \propto n_0 \propto \frac{1}{V_m}$$

$$\text{所以 } |\Delta P| = \frac{a}{V_m^2} \longrightarrow (P + \frac{a}{V_m^2})(V_m - b) = RT$$

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

# 本章小节

系统与外界、平衡态、准静态过程、  
温度（温标）、理想气体（三条假设）

## 理想气体的状态方程

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

$$PV = NkT \quad P = nkT$$

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

• 压强  $P = \frac{2}{3} n \overline{\varepsilon_{kt}}$

• 温度  $\overline{\varepsilon_{kt}} = \frac{3}{2} kT$

• 内能 （能量按自由度均分）

单个气体分子内能  $E = \frac{i}{2} kT$

1mol 气体分子内能  $E_{N_A} = \frac{i}{2} RT$

统计规律：

- 归一化条件
- 等概率原理

三个特征速率  $v_p = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$   $\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$   $\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$

$$\overline{g(v)} = \frac{\int g(v) dN / N}{\int dN / N} = \frac{\int g(v) f(v) dv}{\int f(v) dv}$$

分布函数  $\frac{dN_v}{N} = f(v) dv$

能量分布  $w = \frac{N_i}{N} \propto e^{-\varepsilon_i/(kT)}$   $P = P_0 e^{-mgh/(kT)}$

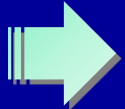
速率分布  $\frac{dN_v}{N} = 4\pi v^2 \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-mv^2/(2kT)} dv$

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

## ★ 分子的碰撞——平均碰撞频率与平均自由程

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

## ★ 偏离平衡态

动量的输运  粘滞现象  $dP = df dt = -\eta \left( \frac{du}{dy} \right) dS dt$

能量的输运  热传导  $dQ = -\kappa \frac{dT}{dy} dS dt$

质量的输运  扩散  $dm = -D \frac{d\rho}{dy} dS dt$

## ★ 范德瓦尔斯方程 $\left\{ \begin{array}{l} \text{体积修正} \\ \text{分子引力修正} \end{array} \right.$