

第三章 气体动理论

3.1 3.2

分子运动论

3.3 压强 3.4 温度

3.5 内能

主要内容

3.6 速率分布

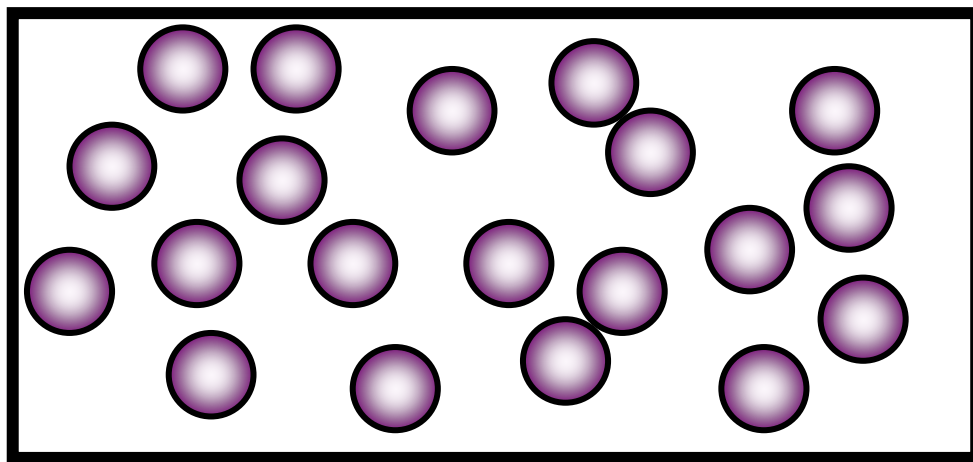
3.7 能量分布

3.1 热力学系统的平衡态

热力学系统： 由大量微观粒子组成的系统。

阿伏伽德罗常数： $N_A = 6.02 * 10^{23} = 1mol$

1mol 氢气中含有六千万亿亿个氢分子



3.1 热力学系统的平衡态

热力学系统的分类

(1) 孤立系统

与外界没有任何联系（没有任何能量或物质交换，或影响可以忽略不计）的热力学系统。（完全孤立的房间）

(2) 封闭系统

与外界只有能量的交换而没有物质的交换的热力学系统。（封闭房间，但有地暖）

(3) 开放系统

与外界既有能量交换又有物质交换的热力学系统称。（开窗子的房间）

3.1 热力学系统的平衡态

物质的形态:

固态: 相互作用强。 晶体: 长程有序

液态: 相互作用较强。 液体: 短程有序

气态: 相互作用弱。 气体: 完全无序

其他: 等离子态, Bose-Einstein凝聚态等

3.1 热力学系统的平衡态

平衡态： 不受外界影响的系统，宏观性质不随时间变化的状态。微观上，粒子仍处于永不停息的无规则运动。

非平衡态： 各个状态参量都在不断变化，无法用统一的参量来描述系统的状态。

系统的状态参量：

压强 (p): Pa

$$p = \frac{F_N}{S}$$

体积 (V): m³

温度 (T): K

$$T(\text{K}) = t(^{\circ}\text{C}) + 273.15$$

宏观量是微观量的统计平均值。

3.1 热力学系统的平衡态

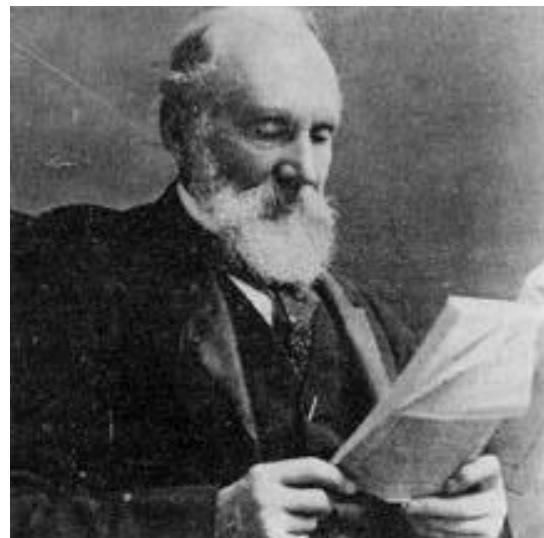
开尔文勋爵是英国著名物理学家、发明家，原名W.汤姆孙。

创立了热力学温度。热力学第二定律的奠基人之一（另一人是克劳修斯）。主持铺设了世界第一条海底电报电缆

“我在过去55年里所极力追求的科学进展，...在失败中必有一些悲伤；但是在科学的追求中，**必要努力带来了许多愉快的斗争**，这就使科学家避免了苦闷，而或许还会使他在**日常工作中相当“快乐”**。

——1896年

开尔文勋爵的任教五十年大会上



开尔文勋爵
(Lord Kelvin)
(1824~1907)

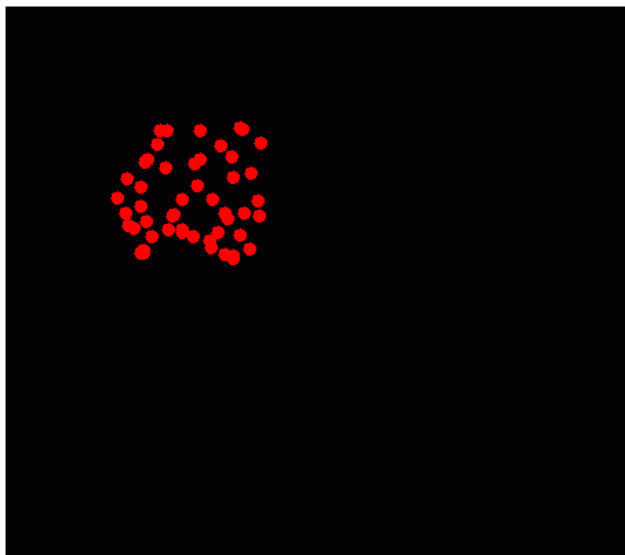
3.2 热运动

热运动：微观粒子做永不停止，无规则的运动

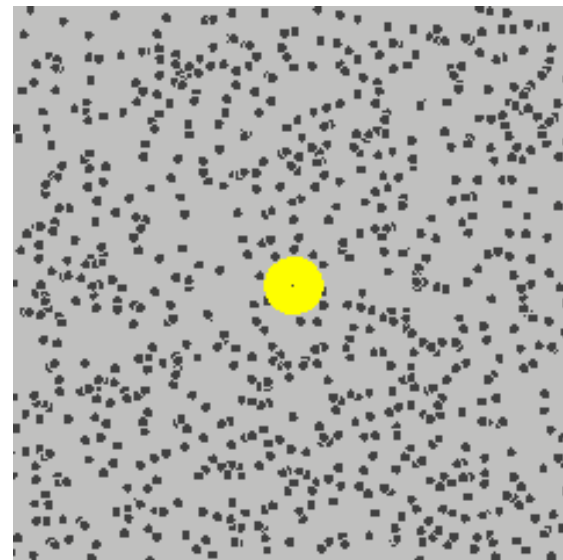
实验依据：扩散现象，布朗运动

平衡态：系统各宏观性质不随时间变化的状态。

热运动尽量使粒子散开，不聚集。



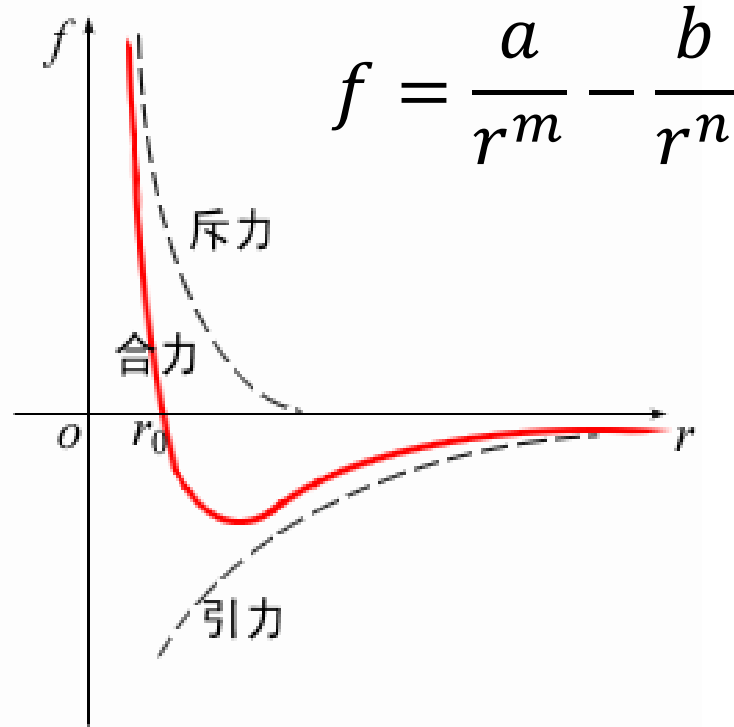
扩散现象



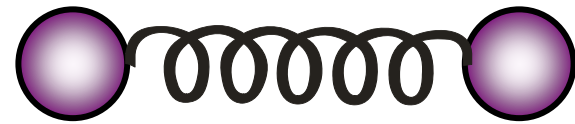
英国植物学家布朗，1827年

3.2 分子力

分子力： 分子之间的相互作用力



来自于分子内部
的电磁相互作用



分子力：使物体保持体积。物质可成**固态或液态**。
升高温度，热运动加剧，可挣脱分子力的束缚，
打破规则排列，成**气态**。

3.3 理想气体压强公式

理想气体模型：

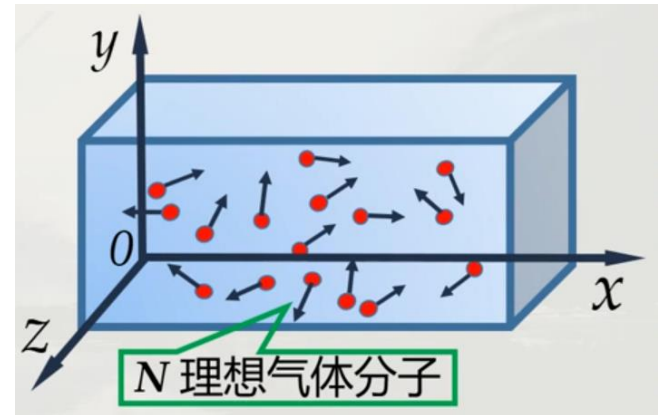
- (1) 分子本身线度远小于分子间的距离，可看作质点。
- (2) 除碰撞外，分子间以及分子与器壁间无相互作用。
- (3) 分子间及分子与器壁间的碰撞是完全弹性的。

平衡态下的理想气体：

- (1) 重力可以忽略。

任意位置，分子数密度相同。

- (2) 任意时刻，分子沿着任意方向运动的概率相同。



3.3 理想气体压强公式

气体压强的本质

(1) 压强是大量分子作用在器壁上的力的统计平均值。

(2) 压强在数值上等于单位时间与器壁相碰撞的所有分子作用于器壁单位面积上的总冲量



温度



分子数密度

3.3 理想气体压强公式

单分子一次碰撞 A_1 墙，施加的冲量： $2mv_{ix}$

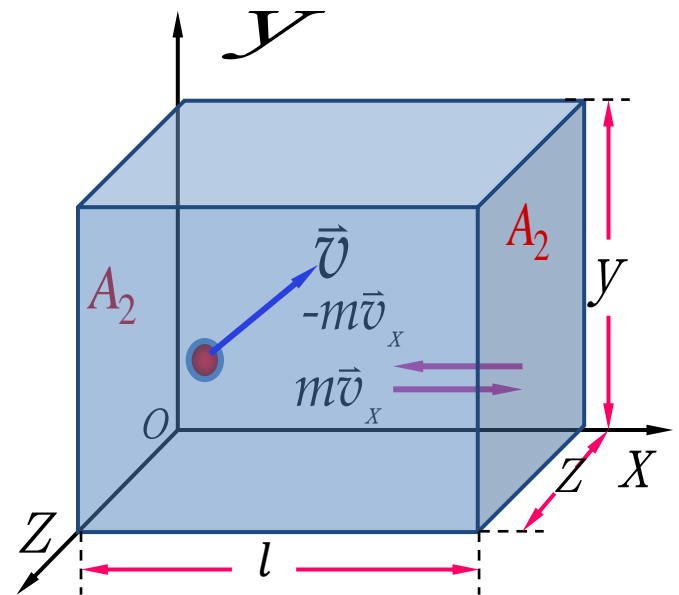
单分子再次碰撞 A_1 墙，需所时间为： $2l/v_{ix}$

单位时间，单分子对 A_1 墙的撞击次数： $v_{ix}/2l$

单位时间，分子对 A_1 墙的冲量为： $2mv_{ix} \frac{v_{ix}}{2l} = \frac{mv_{ix}^2}{l}$

N 个分子对 A_1 墙的平均冲力：

$$\bar{F}_x = \sum_{i=1}^N \frac{mv_{ix}^2}{l}$$



3.3 理想气体压强公式

单位面积上的
平均冲力:

$$p = \frac{1}{l^2} \sum_{i=1}^N \bar{F}_x = \sum_{i=1}^N \frac{mN}{l^3} \frac{v_{ix}^2}{N} = \frac{mN}{l^3} \overline{v_x^2}$$

平衡态时, 气体分子沿任意方向运动的概率相同:

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

理想气体压强公式:

$$p = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m \overline{v^2} = \frac{1}{3} n m \overline{v^2} = \frac{2}{3} n \bar{\varepsilon}$$

分子数密度:

$$n = \frac{N}{V}$$

统计规律!

平均平动动能:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2} m \overline{v^2}$$

注意: $n, \bar{\varepsilon}$ 是统计平均值, 宏观可观测量 p 是统计量。

3.3 理想气体压强公式

作业:

3.17

3.4 温度的统计解释

理想气体状态方程:

$$pV = \mu RT$$

μ : 物质的量 (摩尔数)

R : 摩尔气体常数

$R=8.314 \text{ J / (mol}\cdot\text{K)}$

(日常大小)

$$\mu = \frac{m'}{M} = \frac{Nm}{N_A m}$$

m' : 气体总质量

M : 气体摩尔质量

m : 一个分子的质量

气体的状态方程反映了气体的压强、体积和温度之间的关系。

3.4 温度的统计解释

理想气体状态方程：

$$pV = \frac{N}{N_A} RT \quad p = \frac{N}{V} \frac{R}{N_A} T = n k T$$

玻耳兹曼常数：（极小）

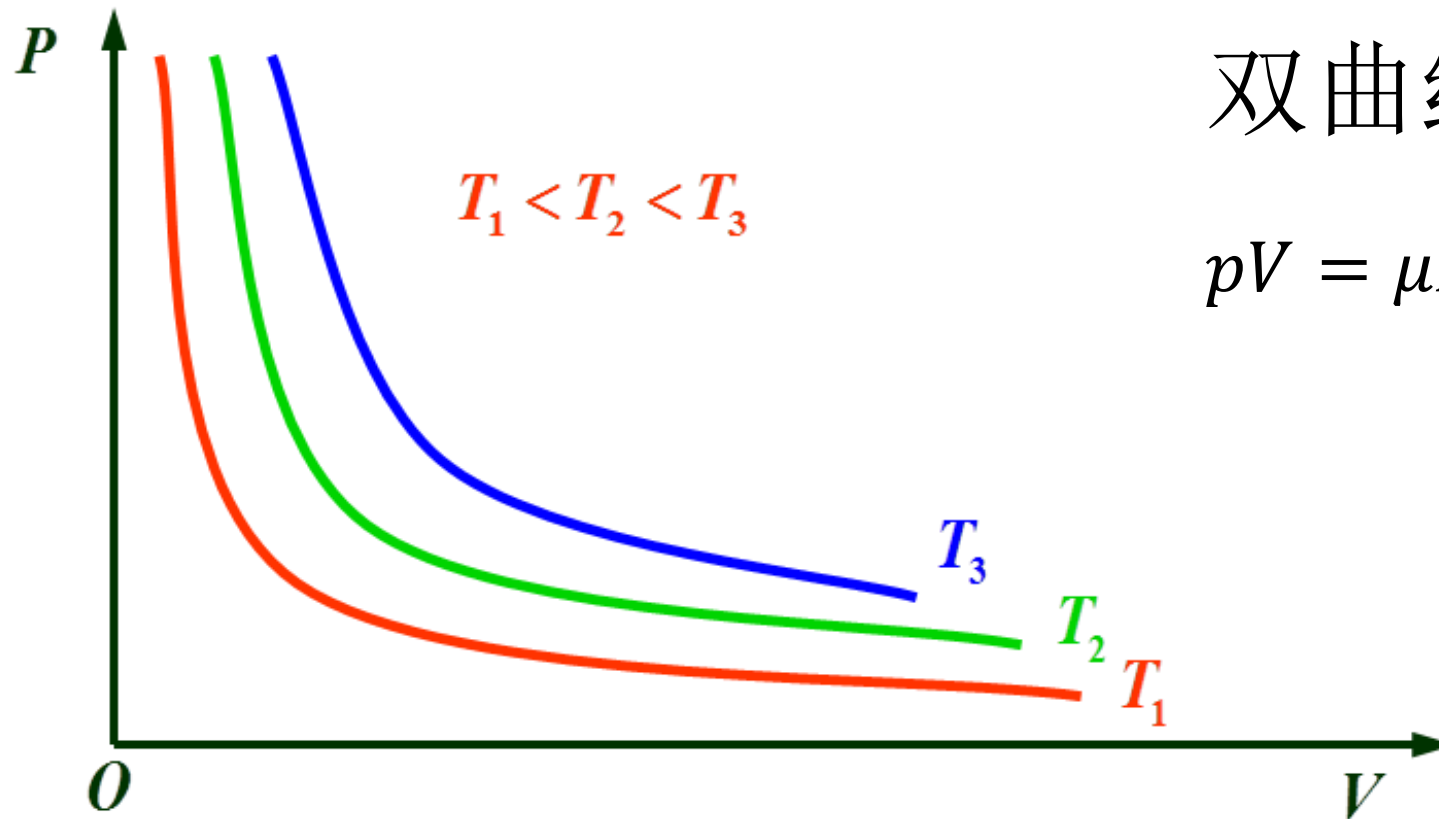
$$k = \frac{R}{N_A} = \frac{8.31 \text{ J/mol} \cdot \text{K}}{6.022 \times 10^{23} / \text{mol}} = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$$

分子数密度 n ：极大

3.4 温度的统计解释

理想气体的等温线：

当气体的温度一定， P 、 V 之间的关系曲线。



双曲线：

$$pV = \mu RT$$

3.4 温度的统计解释

理想气体压强公式: $p = \frac{2}{3}n\bar{\varepsilon}_k$

理想气体状态方程: $p = nkT$

分子平均平动动能: $\bar{\varepsilon}_k = \frac{1}{2}m\overline{v^2} = \frac{3}{2}kT$

分子运动的方均根速率:

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

3.4 温度的统计解释

$$\bar{\varepsilon}_k = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT$$

- 1) 温度是分子平均平动动能的量度。
温度反映热运动的剧烈程度。
- 2) 温度是大量分子的集体表现。
在单分子层面，温度概念不存在。

3.4 温度的统计解释

作业:

3.18

3.19

3.5.1: 自由度

自由度： 确定物体空间位置的独立坐标个数

1) 质心的平动: x, y, z

2) 绕质心轴的转动: α, β, ω

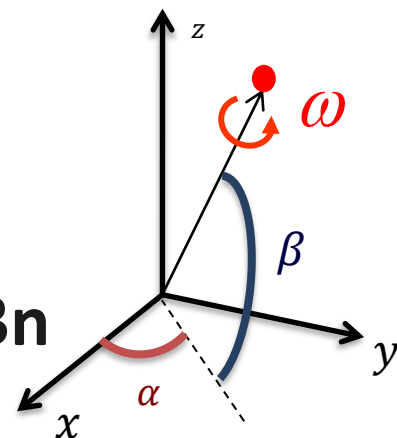
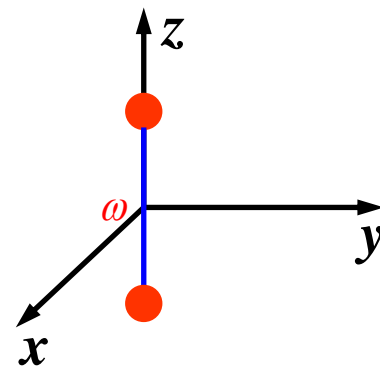
单原子分子自由度: 3 (x, y, z)

刚性双原子分子自由度: 5 (x, y, z, α, β)

非刚性双原子分子自由度: 6 (有振动)

刚性多原子分子自由度: 6 ($x, y, z, \alpha, \beta, \omega$)

n 个原子的非刚性多原子分子自由度最多: $3n$



3.5.2 能量均分定理

各方向运动概率均等 $\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{\overline{v^2}}{3}$

平动动能平均分配: $\frac{1}{2}m\overline{v_x^2} = \frac{1}{2}m\overline{v_y^2} = \frac{1}{2}m\overline{v_z^2} = \frac{1}{2}kT$

能量均分定理: 在温度为 T 的平衡状态下, 分子运动的每一个自由度的**平均动能**都相等, 其大小为 $\frac{1}{2}kT$

- (1) 该定理是平衡态下**大量分子**的统计平均规律。
- (2) 分子动能在**自由度**上均分是大量碰撞结果。
- (3) 对于刚性分子, 动能包括: 平动动能、转动动能

3.5.2 能量均分定理

刚体：考虑平动自由度：t，转动自由度：r

刚性分子平均总能量
(平动动能，转动动能)

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

非刚体：还要考虑振动自由度：s

非刚性分子平均总能量
(还包含了振动动能，振动势能)

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

位力定理：任意振动自由度的动能与势能的平均值相等。

3.5.3 理想气体的内能

理想气体分子的内能：

理想气体忽略了分子间相互作用，其内能等于所有分子能量的总和。

1 mol 理想气体的内能：

$$E = N_A \left(\frac{i}{2} kT \right) = \frac{i}{2} RT$$

i ：该气体分子的自由度。

对于特定气体，分子自由度是确定的，所以理想气体的内能只与温度有关。（这与实验观测是一致的）

3.5.3 理想气体的内能

气体的摩尔定容热容： 1mol气体在体积不变而且没有化学反应相关的条件下，温度改变1K所吸收或放出的热量。

$$C_V = \frac{dE}{dT} = \frac{i}{2} R \quad \text{J/mol}\cdot\text{K}$$

	i	理论 C_V	实验 C_V
单原子	3	12.5	12.5(He)
双原子	5	20.8	21.0(O ₂)
多原子	6	24.9	27.8(水蒸汽-非理想)

3.5.2 能量均分定理

例题：一个系统含有 2×10^{19} 个自由氮气分子，问氮气分子的平动自由度，转动自由度，振动自由度各是多少？如果氮气系统的温度为 200°C ，求该系统的平动动能，转动动能和总内能？如果分子为刚性分子，则系统的总内能是多少？

解：氮气分子的平动自由度 $t=3$ ，转动自由度 $r=2$ ，振动自由度 $s=1$ ，在 200°C 时，该系统的平动动能，转动动能，总内能分别为

$$E_t = N t \frac{kT}{2} = 1.96 \times 10^{-1} \text{ J}$$

$$E_r = N r \frac{kT}{2} = 1.31 \times 10^{-1} \text{ J}$$

$$E_{tot} = N(t + r + 2s) \frac{kT}{2} = 4.57 \times 10^{-1} \text{ J}$$

若分子为刚性，总内能为

$$E_{tot} = N(t + r) \frac{kT}{2} = 3.27 \times 10^{-1} \text{ J}$$

3.5.2 能量均分定理作业

3.20

3.21