Physical Chemistry 03

MKQ

September 9, 2019

Contents

1 气体分子动理论 < 现在基本不太用了 >

只能算平动, 现在转动什么的都可以算气体分子在 * 经典力学 * 下的 * 统计平均描述 *

1.1 气体压强的统计解释

- 选一个面元
- 气体分子质量:m
- 选择一群速度为 v_i , 数量为 n_i 的分子
- 计算它们撞到器壁上的动量改变

$$\Delta I = \sum 2mn_i v_{ix}^2 \Delta S = nm\bar{v_x^2}\Delta S$$

- 然后计算力
- 计算所有分子 $<$ 其中一半是反方向的所以再除以二 $>$

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

$$E_k = \frac{1}{2}mv^2$$

$$p = \frac{2}{3}n\bar{E}_k$$

1.2 气体温度的统计解释

$$pV = \frac{N}{N_A}RT = NkT$$

$$E_k = \frac{3}{2}kT$$

温度 T 是运动分子平均动能的量度

1.2.1 均方根速率 (root mean square rate)

$$v_r ms = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

和温度直接关联

2 Maxwell 分布和应用

2.1 统计规律性和概率分布

- 平衡态理想气体热运动速率在 (v~v+dv) 内的概率
- $$P(v\ v+dv) = \frac{dN}{N} = f(v)dv$$
- 概率密度函数

$$f(v) = \frac{P(v\ v+dv)}{dv} = \frac{dN}{Ndv}$$

出现在 v 附近单位速率空间内的概率, 就是理想气体的概率分布函数

- 满足归一化条件

定义域积分为 1 \[
\]

2.1.1 可以解决的问题

- 速率在 v 附近 dv 的间隔内的分子数

$$dN = Nf(v)$$

- 一个与速率有关的函数 F(v) 的平均值

$$F\bar(v) = \frac{1}{N}\sum F(v)dN = \sum F(v)f(v)dv$$

2.1.2 人物

- Maxwell
- Boltzman <S=klnΩ>

2.2 Maxwell 分布律

任意速度分量独立而且相同

$$f(\ (v)) = f(v_x, v_y, v_z) = f(v^2) = f(v_x)f(v_y)f(v_z)$$

然后两边对 $\mathrm{v_x}$ 求导

$$\frac{df(v_x)}{f(v_x)} = -\beta dv_x^2$$

$$f(v_x) = C_1 e^{-\beta v_x^2}$$

就得到

$$f(\ (v)) = f(v_x, v_y, v_z) = Ce^{-\beta(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}$$

由椭圆积分带入归一化条件解 β

$$C = (\frac{\beta}{\pi})^{\frac{3}{2}}$$

还有

$$E_k = \frac{3}{2}kT$$

$$E_k = \frac{1}{2}m\iiint(v_x^2, v_y^2, v_z^2)f(v_x, v_y, v_z)dv_x dv_y dv_z$$

2.3 Maxwell 速率分布公式

$$f((v)) = (\frac{m}{2\pi kT})^{\frac{3}{2}}e^{-\frac{1}{2}mv^2/kT}$$

2.3.1 坐标变换把它变成球坐标

$$d(v) = dv_x dv_y dv_z = v^2 \sin\rho dv d\rho d\phi$$

$$f((v))d(v) = f(v, \rho, \phi)v^2 sin\rho dv d\rho d\phi = 4\pi(\frac{m}{2\pi kT})^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{1}{2}mv^2/kT} v^2 dv$$