

第三章 气体平衡态的分子动理论基础

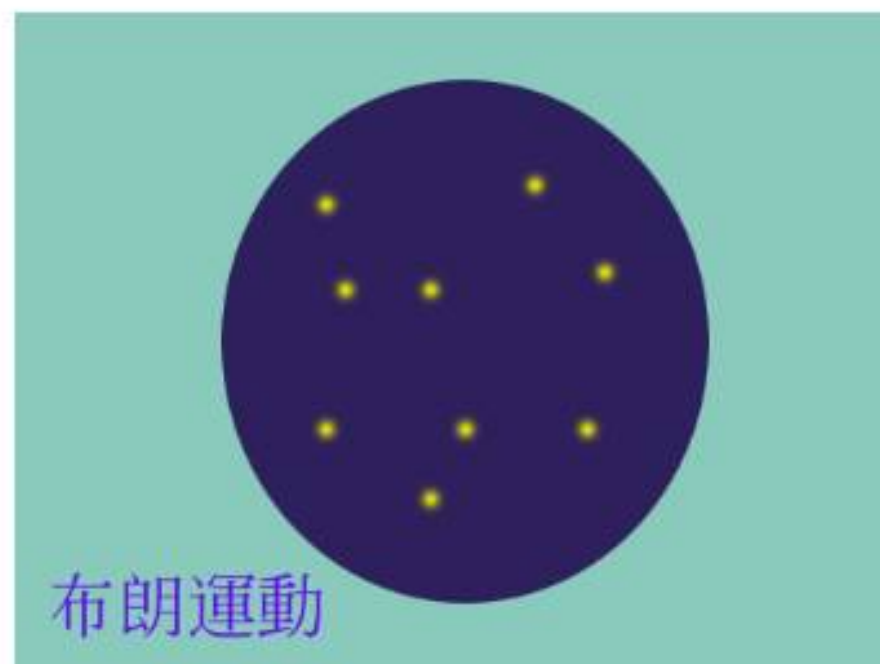
- ❖ 气体分子热运动的通性
- ❖ 分子间的相互作用力
- ❖ 气体的微观模型
- ❖ 理想气体的压强
- ❖ 温度的微观解释
- ❖ 范德瓦尔斯方程
- ❖ 分子间的碰撞

气体分子热运动的通性

- ❖ 气体分子的热运动是无序的，它可以在任意方向上运动，也可以具有任意大小的速率。平衡态下，分子在各个方向上运动机会均等，而速度有确定的统计分布规律。
- ❖ 物质分子无规则运动的最早例证：布朗运动。

布朗运动

- ❖ 悬浮在液体或气体中的固体微粒受到周围液体或气体分子的冲撞而做的无规则运动。



布朗运动证实了原子、分子的存在及运动

- ❖ 问：经过一段时间后，布朗粒子离开初始位置的距离

布朗粒子的方均位移

- ❖ 一般布朗粒子的直径为 $10^{-4} \sim 10^{-5} \text{cm}$.
- ❖ 如果媒质为水，每秒碰撞次数为 $10^{14} \sim 10^{21}$ ，
空气为 10^{15}
- ❖ 每隔0.01秒测一次。采用“醉汉模型”。

$$P_N(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n}$$

为简单起见,令步长均为 l ,则当 N 步中向右走的步数为 n 时,

$$x = [n - (N - n)]l = (2n - N)l$$

可以预期 $\bar{x} = 0$ 。让我们来计算 $\overline{x^2}$:

$$\begin{aligned} \overline{x^2} &= \sum_{n=0}^N x^2 P_N(n) \\ &= \sum_{n=0}^N (2n - N)^2 l^2 \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n} \end{aligned}$$

接下去的计算中要遇到:

$$\sum_{n=0}^N n P_N(n) \quad \text{以及} \quad \sum_{n=0}^N n^2 P_N(n)$$

在例 1.3.1 中,我们已经求出:

$$\sum_{n=0}^N n P_N(n) = \sum_{n=1}^N \frac{N!}{(n-1)!(N-n)!} p^n q^{N-n} = Np$$

使用同样的技巧,继续计算:

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^N n^2 P_N(n) &= \sum_{n=1}^N n^2 \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n} \\ &= \sum_{n=1}^N [1 + (n-1)] \frac{N!}{(n-1)!(N-n)!} p^n q^{N-n} \\ &= Np + \sum_{n=2}^N \frac{N(N-1)(N-2)!}{(n-2)![(N-2)-(n-2)]!} p^2 p^{n-2} q^{(N-2)-(n-2)} \end{aligned}$$

在第二项中,令 $n' = n-2$, $N' = N-2$, 则上式化为:

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^N n^2 P_N(n) &= Np + N(N-1)p^2 \sum_{n'=0}^{N'} \frac{N'!}{n'!(N'-n')!} p^{n'} q^{N'-n'} \\ &= Np + N(N-1)p^2 \end{aligned}$$

利用式(3.1.2)和(3.1.3)不难得到式(3.1.1)的最后计算结果:

$$\overline{x^2} = Nl^2[(N-1)(p-q)^2 + 1]$$

当 $p=q=\frac{1}{2}$ 时,

❖ 由于 N 正比于观测时间 t ,所以, $\overline{x^2}$ 正比于 t 。这是随机过程的典型结果。

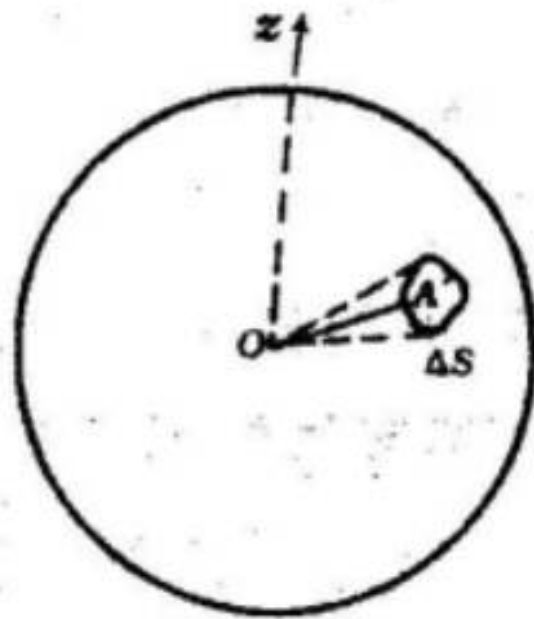
布朗运动说明了涨落现象

- ❖ 与大颗粒固体想必，布朗微粒线度很小，与之碰撞的媒质分子相对少，所以涨落明显。
- ❖ 媒质作用在布朗粒子上的力可以分为两部分：
 - 平均效果。例如：对于水，平均效果宏观表现为粘滞力，按照流体力学公式，为：
 - ❖ 根据流体力学的朗之万方程
 - ❖ 爱因斯坦用统计方法导出的扩 $-6\pi r\eta v$
 - 平均力背景上的随机涨落力。

←两者完全一致

分子运动方向的统计描述

- ❖ 分子无择优方向
 - › 以球面描述分子运动方向。



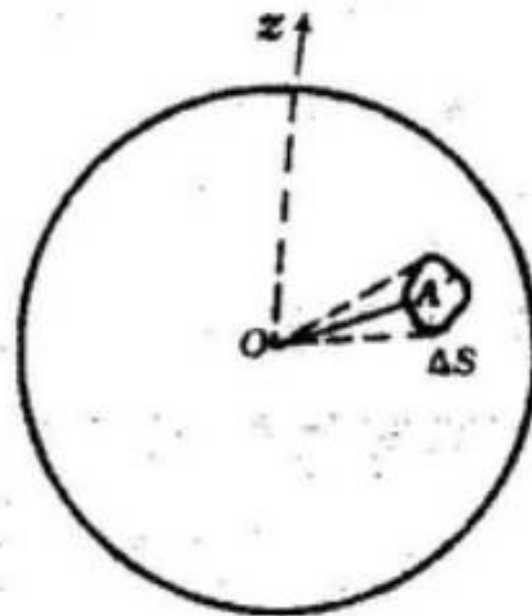
在一确定方向附近运动的分子数目

❖ 球面角

$$\Delta N_A = N \times \frac{\Delta S}{4\pi r^2}$$

$$\Delta \Omega = \frac{\Delta S}{r^2}$$

$$\Delta N_A = N \frac{\Delta \Omega}{4\pi}$$



❖ 采用极坐标

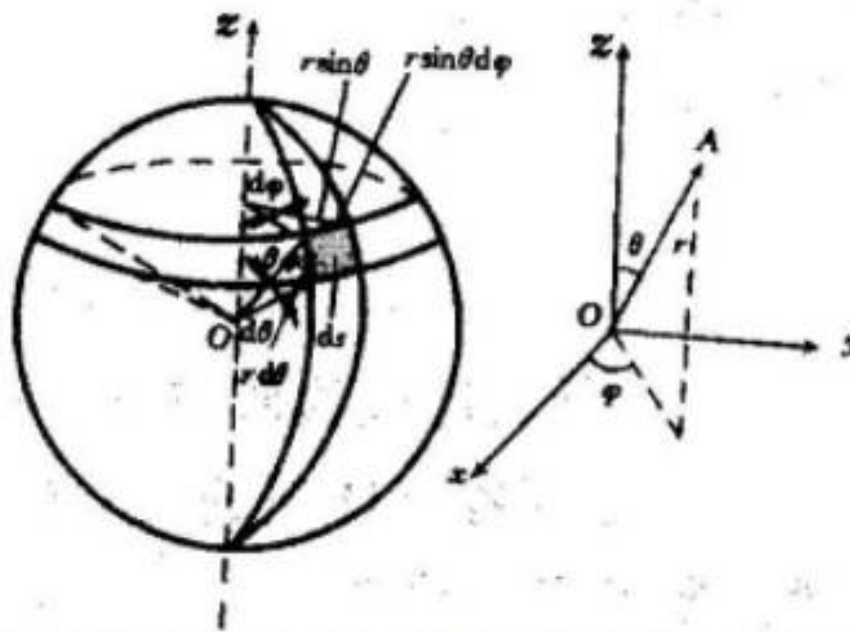
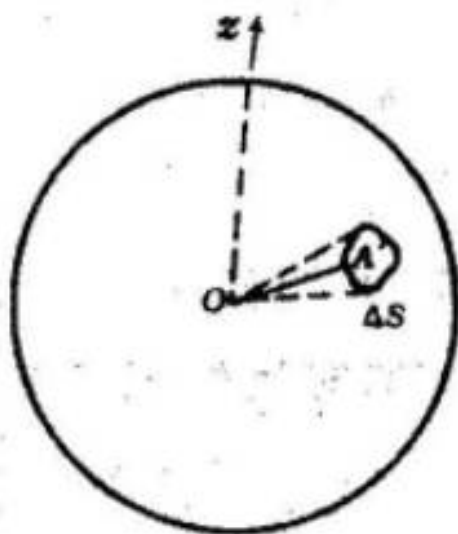
$$dS = r^2 \sin\theta d\theta d\varphi$$

dS 对 O 点所张的立体角微分元为：

$$d\Omega_{\theta,\varphi} = \frac{dS}{r^2} = \sin\theta d\theta d\varphi$$

运动方向局限在该立体角微分元内的分子数为：

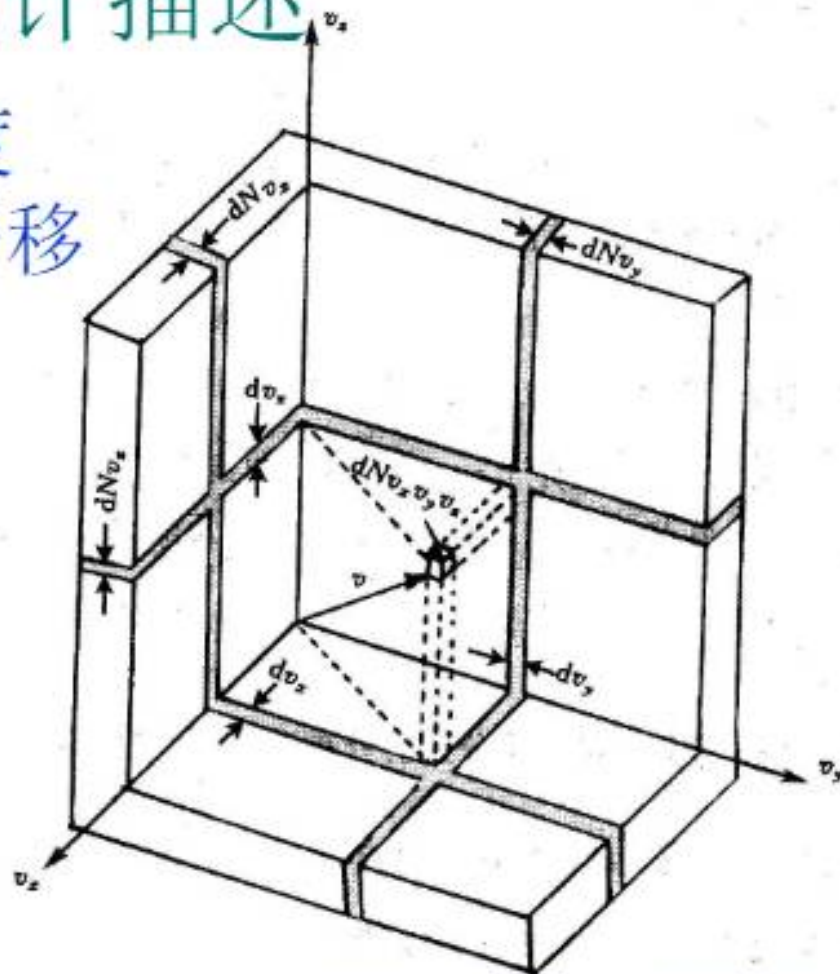
$$dN_{\theta,\varphi} = N \frac{d\Omega_{\theta,\varphi}}{4\pi} = N \frac{\sin\theta d\theta d\varphi}{4\pi}$$



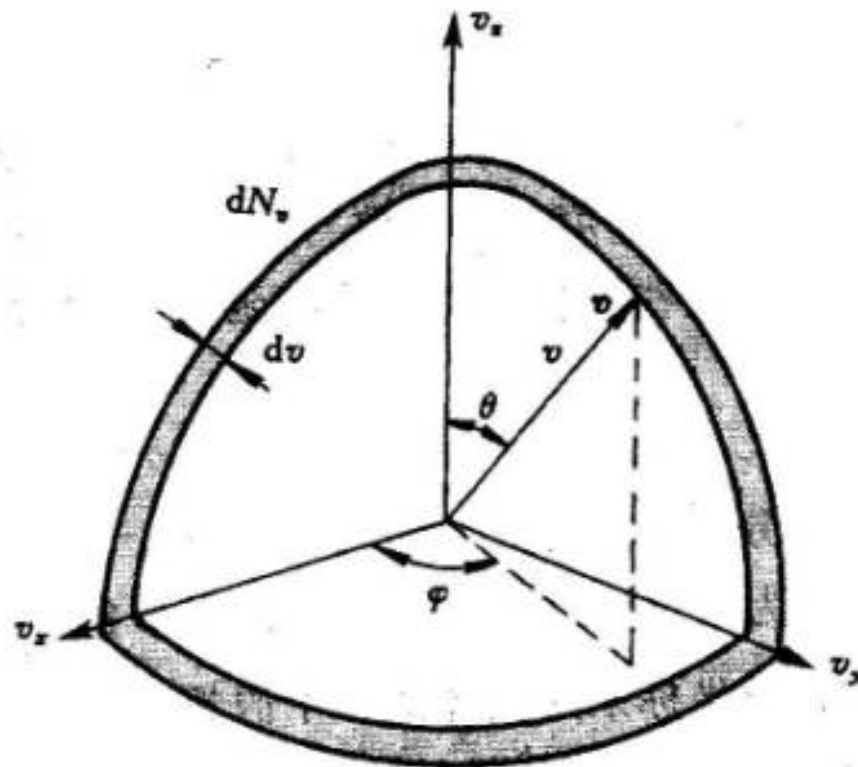
分子按速度分布及按速率分布的统计描述

❖ 速度空间：所有速度矢量的起始点都平移到原点。

- › 一维
- › 二维
- › 三维



极坐标表示的速度空间



速度分布函数

❖ 速度分量的分布函数

$$dN_{v_x} = Nf(v_x)dv_x$$

❖ 速度分布函数

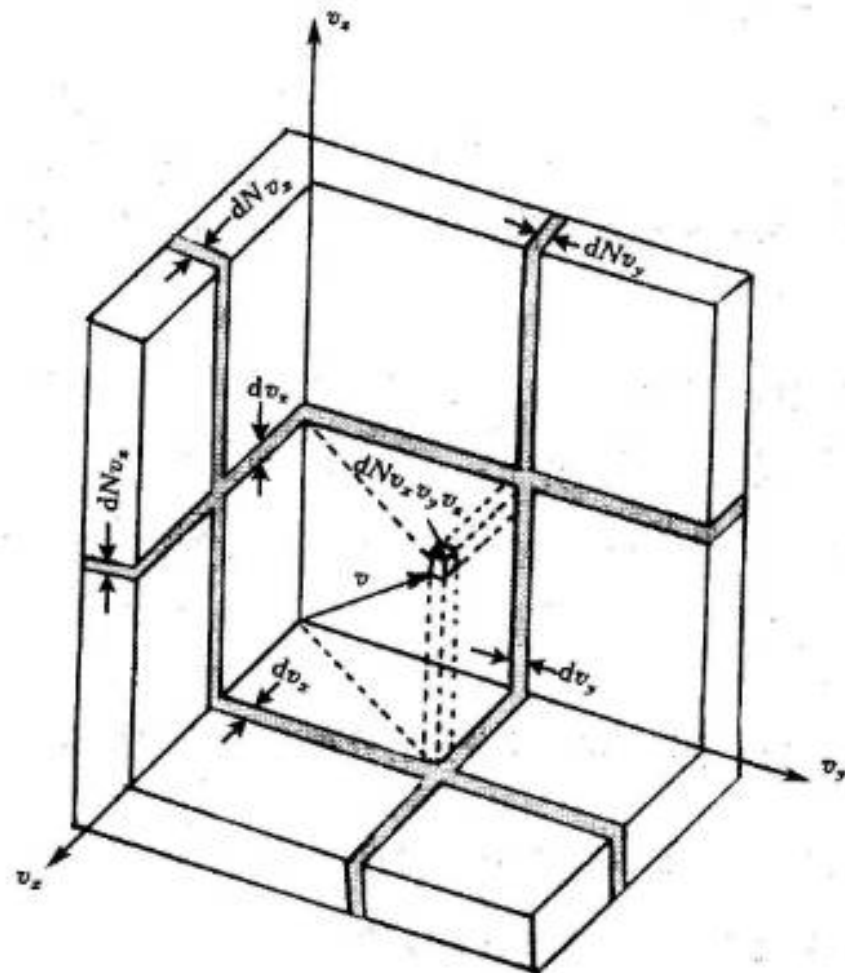
$$dN_{v_x, v_y, v_z} = Nf(v_x, v_y, v_z)dv_x dv_y dv_z$$

$$dN_{v_x} = \int_{-\infty}^{\infty} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} dv_z N f(v_x, v_y, v_z) dv_x$$

$$f(v_x) = \int_{-\infty}^{\infty} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} dv_z f(v_x, v_y, v_z)$$

$$f(v_y) = \int_{-\infty}^{\infty} dv_x \int_{-\infty}^{\infty} dv_z f(v_x, v_y, v_z)$$

$$f(v_z) = \int_{-\infty}^{\infty} dv_x \int_{-\infty}^{\infty} dv_y f(v_x, v_y, v_z)$$

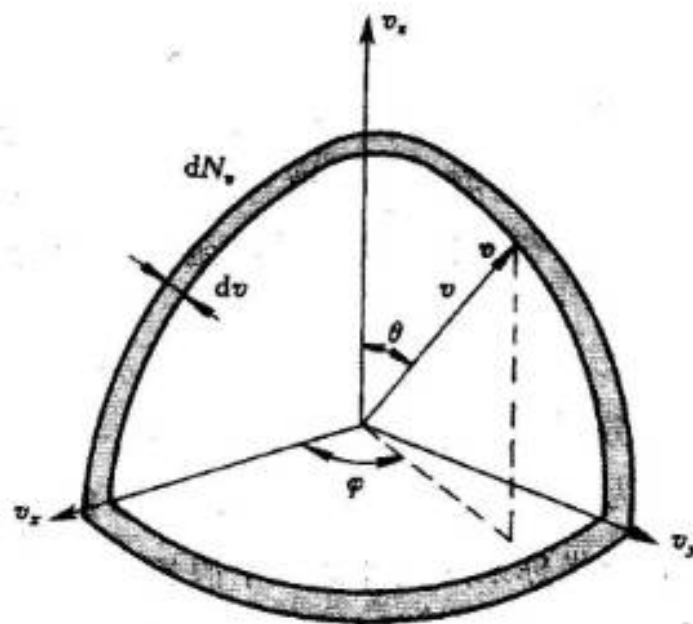


速率分布函数

$$dN = f(v_x, v_y, v_z) 4\pi v^2 dv$$

式中 $4\pi v^2 dv$ 是这薄球壳的体积。

$$f(v) = 4\pi v^2 f(v_x, v_y, v_z)$$



分子间相互作用力

- ❖ 必有相互作用力
- ❖ 必定能发生相互排斥
- ❖ 原子与分子的相互作用力使其聚集在一起并趋于有序。但分子的无规则热运动破坏有序排列。

化学键

- ❖ 共价键
- ❖ 金属键
- ❖ 离子键

氢键

- ❖ 对物质的物理性能影响很大。特别是作为水分子间的主要结合力。使其有高沸点。这对自然与人类意义重大。




- 
- ❖ 分子间作用力是除共价键、离子键、金属键之外的基团间和分子间的相互作用力的总称。

范德瓦尔斯力

- ❖ 分子间吸引力主要研究的是氢键力与范德瓦尔斯力。它们近距离作用，是“近程力”。
范德瓦尔斯力作用距离在 $1\text{E-}9\text{m}$
- ❖ 分子靠的足够近时，即相互排斥
- ❖ 无论分子间相互吸引还是排斥，都必须用量子力学才能透彻解释。

范德瓦尔斯力的经典解释

- ❖ 静电力：极性分子之间
- ❖ 诱导力：极性与非极性分子之间
- ❖ 色散力：（与频率有关）非极性分子之间由于涨落引起的瞬间电偶极矩之间的相互吸引力
- ❖ 此三统称“范德瓦尔斯力”，相互作用能都与分子间距的6次方成反比。

- 
- ❖ 气体分子热运动的通性
 - ❖ 分子间的相互作用力
 - ❖ 气体的微观模型
 - ❖ 理想气体的压强
 - ❖ 温度的微观解释
 - ❖ 范德瓦尔斯方程
 - ❖ 分子间的碰撞

建立微观模型

- ❖ 从实验出发
- ❖ 根据说明问题的需要

几个估计

❖ 分子数密度。对于气体：根据阿伏伽德罗定律：

$$\rho n^0 = 6.02 \times 10^{23} / 22.4 \times 10^{-3} = 2.69 \times 10^{25} (\text{m}^{-3})$$

❖ 水蒸气中分子的平均间距：

$$\bar{L} = \sqrt[3]{\frac{1}{n_0}} = 3.34 \times 10^{-9} (\text{m})$$

❖ 液态水中的分子线度

$$D = \sqrt[3]{\frac{1.8 \times 10^{-5}}{6.02 \times 10^{23}}} = 3.1 \times 10^{-10} (\text{m})$$

气体分子的力心模型

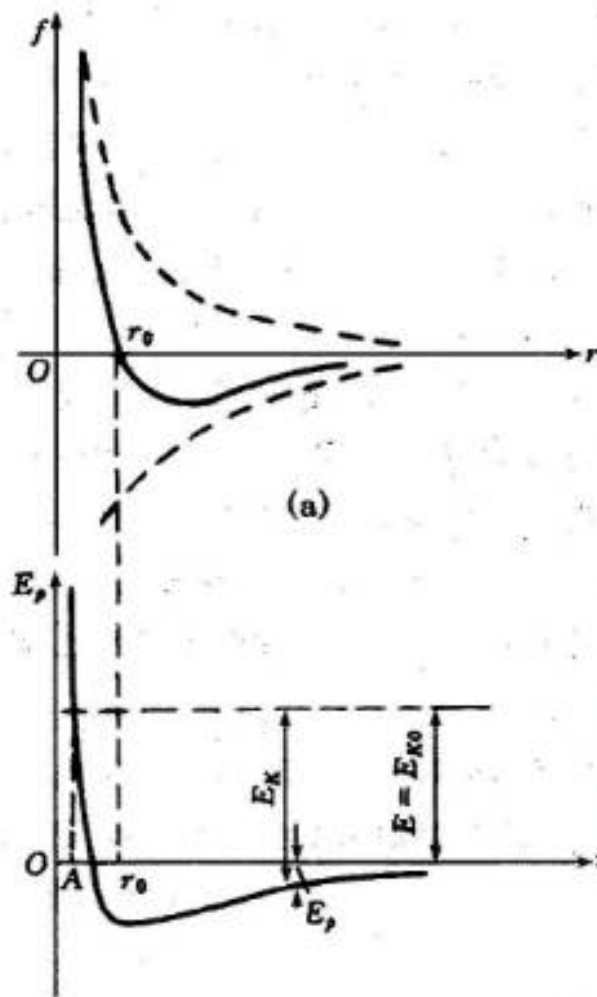
- ❖ 采用半经验公式:

$$f = \frac{\lambda}{r^s} - \frac{\mu}{r^t}, (s > t)$$

- ❖ 可以定义其势能为:

$$E_p(r) = - \int_{\infty}^r f dr = \frac{\lambda'}{r^{s-1}} - \frac{\mu'}{r^{t-1}}$$

- ❖ 当 r 超过一定距离时, 吸引力可以忽略不计。这个距离可以视为分子吸引力的作用半径, 一般为 $10e-9m$ 。
- ❖ $s \sim 9-15, t \sim 4-7$ 。称 $s=13, t=7$ 时为“勒纳-琼斯”势。



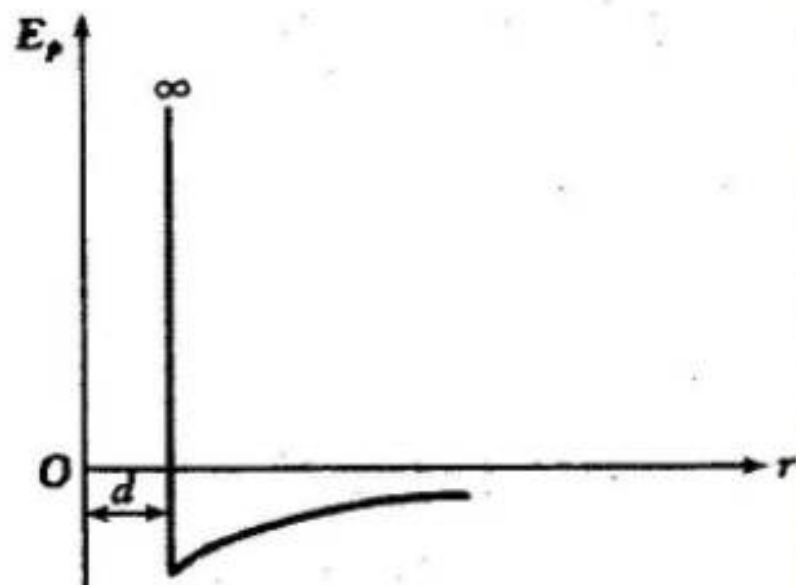
❖ 用势能曲线可以解释分子间的“碰撞”过程

- › 当相对距离 r 大于分子间引力的有效力程时，彼此无受力作用， E 等于初始动能。
- › 当 r 大小进入引力作用范围后，两分子详细。动能逐步加大，势能减小
- › 当 $r=r_0$ 时，势能最小，相对动能最大
- › r 进一步减小，两分子开始排斥，动能变小，势能增大
- › 到 $r=r_0$ 时，动能全部转换为势能，两分子不能再靠近，由于排斥力的作用，相互分开
- › 如是逐渐接近并吸引到排斥而离开的过程，就是分子间的“碰撞”。

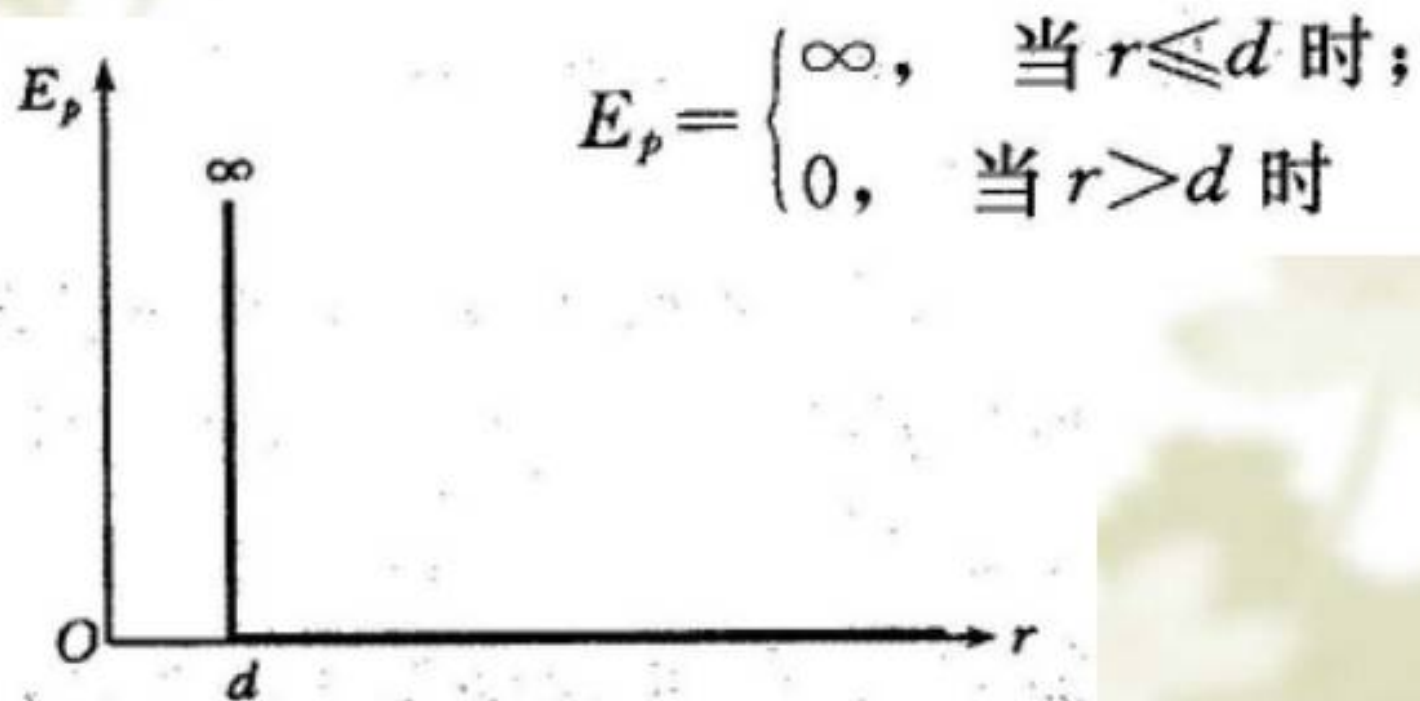
苏则朗分子力模型

- ❖ 分子为彼此有吸引力的刚性小球

$$E_p = \begin{cases} \infty, & \text{当 } r \leq d \text{ 时;} \\ -\frac{\mu'}{r^{s-1}}, & \text{当 } r > d \text{ 时。} \end{cases}$$



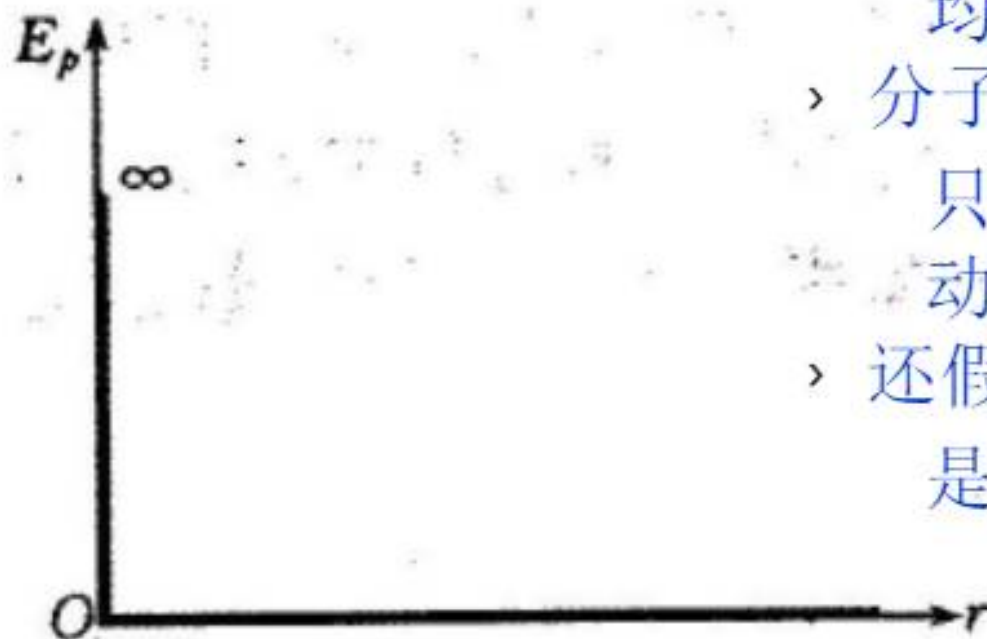
气体分子无吸引力刚性球模型



理想气体模型

❖ 将分子看成有效直径为0的质点

- › 分子本身线度与分子平均间距相比可以忽略
- › 分子彼此无相互作用，
只在与器壁碰撞时发生动量变化。
- › 还假设分子与器壁碰撞是完全弹性的。



- ❖ 分子热运动中，高度的变化不大。即使低温下，平均动能也比重力势能的改变大得多，因此可以不考虑气体在容器内密度随重力的变化。
- ❖ 理想气体模型不能用于讨论分子间的碰撞