



第3章 气体平衡态的分子动理论基本概念

§ 3.1 气体分子热运动的通性

- ❖ 3.1.1 布朗运动
- ❖ 3.1.2 分子运动方向的统计描述
- ❖ 3.1.3 分子按速度分布及按速率分布的统计描述

3.1.1 布朗运动

- ❖ 悬浮在液体或气体中的固体微粒(如花粉、藤黄粒、尘埃等)要受到周围气体或液体分子的冲撞, 由于来自各方向上的冲击作用的不平衡, 悬浮微粒要做无规(随机)运动, 微粒越小, 温度越高, 运动就越激烈。这种现象是1827年由英国植物学家布朗(Robert Brown)慎重地在显微镜下观察到的, 后来就把这种悬浮微粒叫做布朗粒子, 把上述的无规运动叫做布朗运动。

现在让我们来考虑最简单的问题:在经过一段给定的长时间间隔后,布朗粒子离开起始位置的方均位移。该问题已由爱因斯坦及俄国数学家斯莫卢乔夫斯基(Smoluchowski)所解决。

1. 布朗粒子的方均位移

粒子忽左、忽右,犹如一醉汉走路,正好可以用一维“无规行走”模型来讨论.布朗粒子向左挪动和向右挪动的概率 p 与 q 是相等的,即 $p=q=1/2$,设布朗粒子从 $x=0$ 处出发,共走了 N 步,其中向右(沿 X 轴正向)走了 n 步的概率由二项式分布公式给出:

$$\overline{W}_N(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n}$$

为简单起见,令步长均为1,则当 N 步中向右走的步数为 n 时,布朗粒子离原点距离为:

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

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

$$\overline{x^2} = \sum_{n=0}^N x^2 W_N(n) = \sum_{n=0}^N (2n-N)^2 l^2 \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n}$$

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

$$\overline{x^2} = Nl^2$$

又由于步数N正比于观测所用的总时间t, 所以 $\overline{x^2} \propto t$, 这表明布朗粒子的运动显然不是匀速漂移, x^2 与t成正比是随机过程的典型结果.

2.朗之万(P. Langevin)理论

媒质分子作用在布朗粒子上的力可分为两部分，一部分是它的平均效果，在迎着布朗粒子前进的方向上，将有更多的媒质分子与之相碰，所以，平均力表现为宏观的粘滞阻力，按流体力学公式，将其写作 $-6\pi r\eta v$ 其中 r 为布朗粒子半径， v 为粒子速度， η 为媒质粘滞系数，另一部分是在平均力背景上的随机涨落力，当然，布朗粒子还要受到重力和浮力，但如果只考察布朗粒子在水平方向的运动，则可以不计这两个力。

法国物理学家朗之万(P. Langevin)就基于如上考虑，写出布朗粒子在水平方向上的运动方程，即著名的朗之万方程，设初始条件为： $t=0$ 时刻粒子处于 $x=0$ 处，则可由该方程得到：

$$\overline{x^2} = 2 \frac{kt}{6\pi r\eta} t$$

其中 k 为玻耳兹曼常数， T 为媒质的温度， t 仍为观测所用的总时间，此式与前面用无规行走模型计算的结果相符合，都表明：

$$\overline{x^2} \propto t.$$

3.1.2 分子运动方向的统计描述

分子运动无择优方向. 平衡态下, 气体的宏观性质与方向无关, 那么, 在微观上, 分子的运动必然各向机会均等. 为描述这一通性, 我们在空间中任找一点, 以其为球心, 做任意半径 r 的一个球面, 在球面上取确定的一点 A , 便给出了由 O 点到 A 点的一个特定方向. 一般地, 一气体系统的分子数 N 十分巨大, 总有一些分子彼此的运动方向是相近的. 例如, 在前述球面上取一包括有 A 点的面元 ΔS , 运动方向代表点落在 ΔS 上的那些分子, 它们的运动方向就是彼此接近的. 这些分子的数目是: (球坐标系中)

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

采用球极坐标,

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

一分子运动方向局限在该立体角微分元内的概率P是:

$$P = \frac{\sin\theta d\theta d\varphi}{4\pi}$$

3.1.3 分子按速度分布及按速率分布的统计描述

1. 速度空间

它就是以 v_x 、 v_y 、 v_z 为坐标变量的直角坐标系所描述的一个假想空间. 速度矢量可以给出瞬时速度的大小和方向. 把所有分子的速度矢量的起始点都平移到上述坐标系的原点, 那么, 相应速度的大小及方向均由这矢量箭头端点的坐标所完全确定, 因此, 这些矢量的端点就可以作为分子速度的代表点. 分子按速度的分布问题, 便化为求这些代表点在速度空间的分布问题.

速度空间也可以采用球极坐标

一速度矢量的矢径之长, 就是其速率 v , 而极角 θ 和方位角 φ 可以表示出速度的方向. 运动方向在 $\theta \sim \theta + d\theta$ $\varphi \sim \varphi + d\varphi$ 范围内的分子速度矢量必定落在立体角 $d\Omega_{\theta, \varphi} = \sin \theta d\theta d\varphi$ 之内.

两种坐标系之间的变换关系:

$$v_x = v \sin \theta \cos \varphi$$

$$v_y = v \sin \theta \sin \varphi$$

$$v_z = v \cos \theta$$

2.速度分布函数

(1).速度分量的分布函数

气体分子速度x分量的分布函数:

$$f(v_x) = \frac{dN_{v_x}}{Ndv_x}$$

气体分子速度y分量的分布函数:

$$f(v_y) = \frac{dN_{v_y}}{Ndv_y}$$

气体分子速度z分量的分布函数:

$$f(v_z) = \frac{dN_{v_z}}{Ndv_z}$$

$f(v_x)dv_x$ 就是气体分子y和z方向的速度分量任意,而x方向

的速度分量介于 $v_x \sim v_x + dv_x$ 的概率.

由于分子热运动是各向同性的,因此 $f(v_x)$ 、 $f(v_y)$ 、 $f(v_z)$ 必定有相同的函数形式.

(2)速度分布函数:

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

$f(v_x, v_y, v_z)$ 为速度分布函数

$f(v_x, v_y, v_z)dv_x dv_y dv_z$ 是分子速度三分量同时分别处于

$v_x \sim v_x + dv_x$ $v_y \sim v_y + dv_y$ $v_z \sim v_z + dv_z$ 的概率

由于分子在三方向上的速度分布是互相独立的, 因而, 根据相容独立事件的概率乘法定理,

$$f(v_x, v_y, v_z)dv_x dv_y dv_z = f(v_x)dv_x f(v_y)dv_y f(v_z)dv_z$$

$$f(v_x, v_y, v_z) = f(v_x)f(v_y)f(v_z)$$

若已知速度分量的分布函数, 即可求得速度分布函数, 反之, 也可以由 $f(v_x, v_y, v_z)$ 求出速度分量分布函数

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

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

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

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

(3)速率分布函数

在速度空间中, 半径为 v , 厚为 dv 的完整薄球壳里的代表点数目 dN 可以写作:

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

因此

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

§ 3.2 分子间的相互作用力

构成物质的原子或分子彼此之间必定有相互吸引力，物质的性质在很大程度上依赖于其内部原子或分子间的结合力，

“化学键”：共价键、金属键和离子键

范德瓦尔斯(Van der Waals)力，在中性原子或分子之间存在的一种微弱的吸引力，

静电力
诱导力
色散力

§ 3.3 气体的微观模型

一、气体分子参数（标况下）

1、分子密度（1mol）

$$V_{mo} = 22.4 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$n_0 = \frac{6.02 \times 10^{23}}{22.4 \times 10^{-3}} = 2.69 \times 10^{25} (\text{m}^{-3})$$

2、分子平均距离 \bar{L}

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

3、估计水分子的大小

通常条件下1 摩尔液态水的体积为 $1.8 \times 10^{-5} \text{ m}^3$,

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

二、气体分子模型

1、气体分子的力心点模型

$$f = \frac{\lambda}{r^s} - \frac{\mu}{r^t}$$

2、苏则朗(Sutherland)分子力模型

$$E_p = \begin{cases} \infty, & \text{当 } r \leq d \text{ 时;} \\ -\frac{\mu'}{r^{t-1}}, & \text{当 } r > d \text{ 时.} \end{cases}$$

3、气体分子的无吸引力刚性球模型

$$E_p = \begin{cases} \infty, & \text{当 } r \leq d \text{ 时;} \\ 0, & \text{当 } r > d \text{ 时.} \end{cases}$$

4、理想气体模型

$$E_p = \begin{cases} \infty, & \text{当 } r = 0 \text{ 时;} \\ 0, & \text{当 } r > 0 \text{ 时.} \end{cases}$$

§ 3.4 理想气体的压强

一、对气体压强的定性解释

压强 p 就是在大量分子对器壁的极多次碰撞中, 单位面积器壁在单位时间内所获得的平均冲量,

$$p = \frac{dI}{dA dt}$$

dA 微观大, dt 微观长

二、气体分子对器壁的平均碰撞次数

单位时间内、容器中的分子对单位面积器壁的碰撞次数，将其记为 Γ

将容器内均以速率 \bar{v} 运动的分子等分为三队，各自平行于x、y、z轴运动，每一队又等分为两小队，各自沿坐标轴的正方向与负方向运动。做一假想柱体，以 dA 为底，沿z轴方向的高度为 $\bar{v}dt$ ，沿负z轴平行而下运动，占柱体内分子总数六分之一的分子定能在 dt 内与 dA 相碰，这些分子的数目显然是，

$$dN_{\downarrow} = \frac{n}{6}(\bar{v}dt \cdot dA)$$

其中 n 为气体中的分子数密度。因此：

$$\Gamma = \frac{dN_{\downarrow}}{dA dt} = \frac{1}{6}n\bar{v}$$

利用气体分子速度分布律求 Γ (在直角坐标系下)

第*i*组分子 $\vec{v}_i(v_{ix}, v_{iy}, v_{iz})$,

$$n_i = n f(v_{ix}, v_{iy}, v_{iz}) dv_{ix} dv_{iy} dv_{iz}$$

$$N_{ix} = n_i \bar{v}_x = n_i v_{ix} dA dt$$

$$= n v_{ix} f(v_{ix}, v_{iy}, v_{iz}) dv_x dv_y dv_z dt dA$$

各种速度的分子在 dt 内与 dA 相碰的次数:

$$\int_0^{+\infty} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} dv_z n f(v_x, v_y, v_z) v_x dA dt = n \int_0^{+\infty} dv_x f(v_x) v_x dA dt$$

$$\Gamma = n \int_0^{+\infty} dv_x f(v_x) v_x$$

在球极坐标下

$$\Gamma = \frac{1}{4} n \bar{v}$$

三、理想气体压强公式

记容器内理想气体分子的质量为 m , 设容器壁光滑, 于是, 速度 x 的分量介于 $v_x \sim v_x + dv_x$ ($v_x > 0$) 的分子与器壁碰撞一次施予器壁的冲量为 $2mv_x$, 而那些 $v_x > 0$ 且介于 $v_x \sim v_x + dv_x$ 之内而 v_y 、 v_z 任意的分子在 dt 内对 dA 的碰撞次数为

$$nv_x f(v_x) dv_x dA dt$$

那么，它们施给器壁的冲量应共计为：

$$(2mv_x)[nv_x f(v_x)dv_x dA dt] = 2nmv_x^2 f(v_x)dv_x dA dt$$

进而考虑到容器中所有 $v_x > 0$ 的分子都可以与 dA 相碰，则它们在 dt 内施予 dA 的总冲量

$$dI = 2nm \int_0^{\infty} dv_x v_x^2 f(v_x) dA dt$$

$$\text{式中 } \int_0^{\infty} dv_x v_x^2 f(v_x) = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} dv_x v_x^2 f(v_x) = \frac{1}{2} \overline{v_x^2}$$

$$dI = nm \overline{v_x^2} dA dt$$

$$p = \frac{dI}{dt dA} = n m \overline{v_x^2}$$

由于平衡态下分子运动无择优方向,所以

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

而分子热运动的平均平动能 $\overline{\varepsilon_t} = \frac{1}{2} m \overline{v^2}$ 最后得到

$$p = \frac{1}{3} m n \overline{v^2} = \frac{2}{3} n \overline{\varepsilon_t}$$

这就是理想气体压强公式.

理想气体内部的压强:

$$p = \frac{2}{3} n \overline{\varepsilon_t}$$

其中 $\overline{\varepsilon_t}$ 就是气体分子热运动的平均平动能, n 为分子数密度

§ 3.5 温度的微观解释

理想气体状态方程: $P = nkT$

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

分子热运动的平均平动能: $\bar{\varepsilon}_t = \frac{3}{2}kT$

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

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}$$

§ 3.6 范德瓦尔斯方程

1、分子固有体积所引起的修正

$$pV_m = RT \quad \text{当计及分子本身体积时} \quad p(V_m - b) = RT$$

对于每一种给定的气体，均有一基本确定的b值

2、分子间吸引力所引起的修正

吸引力势必减小分子与它碰撞时的分速度，从而削弱了气体施予器壁的压强，就比只计斥力却忽略引力时的压强 $p = \frac{RT}{V_m - b}$ 有一差额 Δp

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \Delta p \qquad \Delta p = \frac{a}{V_m^2}$$

$$(p + \nu^2 \frac{a}{V^2})(V - \nu b) = \nu RT$$

ν 为摩尔数

§ 3.7 分子间的碰撞

一、平均自由程 $\bar{\lambda}$

碰撞频率 Z

$\bar{\lambda}$ Z 和热运动平均速率 \bar{v} 之间有简单的关系:

$$\bar{\lambda} = \frac{\bar{v}}{Z}$$

相对运动速率: $\bar{u} = \sqrt{2}\bar{v}$

$$Z = n\pi d^2 \bar{u} \Delta t / \Delta t = \sqrt{2} n \pi d^2 \bar{v}$$

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

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

$$Z = 4\pi d^2 p \sqrt{\frac{1}{\pi m k T}}$$

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

二、分子碰撞(散射)截面

$$\sigma = \frac{\pi}{4} (d_A + d_B)^2$$

d_A d_B 为相碰分子有效直径

同类分子的碰撞

$$z = \sqrt{2} n \sigma \bar{v}$$

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2} n \sigma}$$

三、气体分子按自由程的分布

$$-dN = CNdx$$

$$N = N_0 e^{-x/\lambda}$$

$$\frac{N}{N_0} = e^{-x/\lambda}$$

就是分子自由行进了 x 路程尚未遭到碰撞而得以残存的概率

第三章结束