

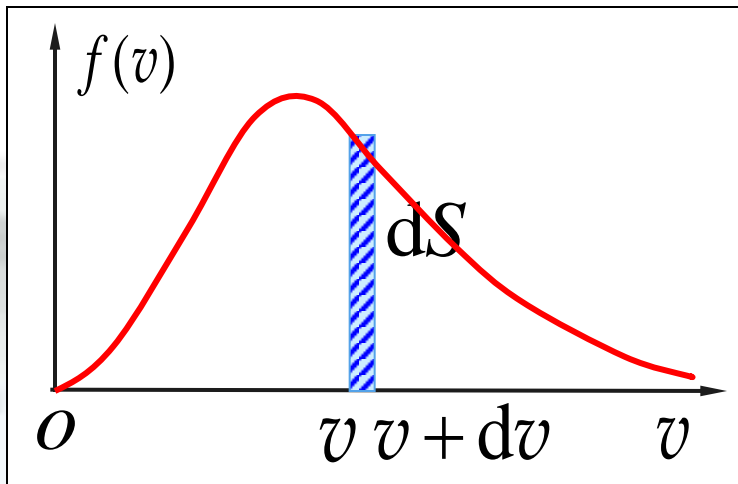
A photograph of a modern high-speed train, primarily white with blue and yellow accents, traveling on a concrete bridge. The train is angled towards the right. The background shows a cloudy sky and some greenery.

第四章 气体动理论



4.5.1 气体分子的速率分布 分布函数

◆ 分子的速率分布函数



$$\frac{dN}{N} = f(v)dv = dS$$

◆ 归一化条件

$$\int_0^{\infty} f(v)dv = 1$$

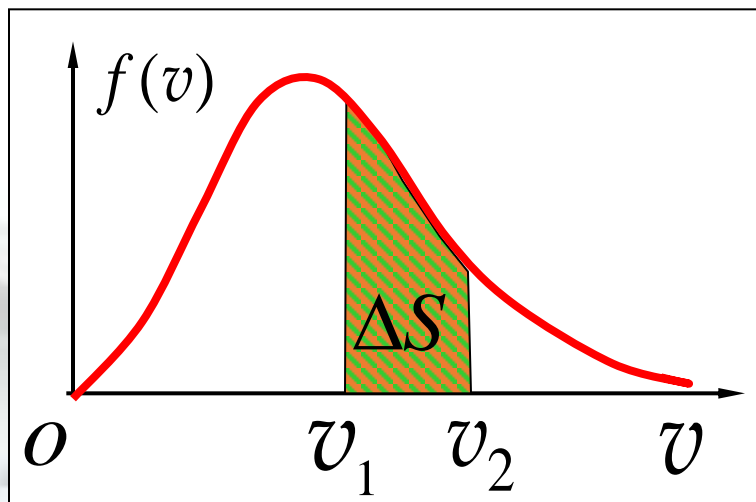
$$f(v) = \lim_{\Delta v \rightarrow 0} \frac{\Delta N}{N \Delta v} = \frac{dN}{N dv}$$

物理意义

表示在温度为 T 的平衡状态下，速率在 v 附近单位速率区间的分子数占总分子数的百分比。

表示速率在 $v \rightarrow v + dv$ 区间的分子数占总分子数的百分比。

4.5.1 气体分子的速率分布 分布函数



$$\frac{dN}{N} = f(v)dv = dS$$

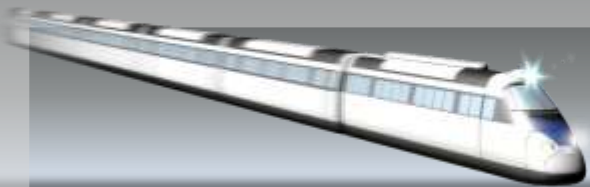
速率位于 $v \rightarrow v + dv$ 内分子数

$$dN = Nf(v)dv$$

速率位于 $v_1 \rightarrow v_2$ 区间的分子数 $\Delta N = \int_{v_1}^{v_2} Nf(v)dv$

速率位于 $v_1 \rightarrow v_2$ 区间的分子数占总数的百分比

$$\Delta S = \frac{\Delta N_{(v_1 \rightarrow v_2)}}{N} = \int_{v_1}^{v_2} f(v)dv$$



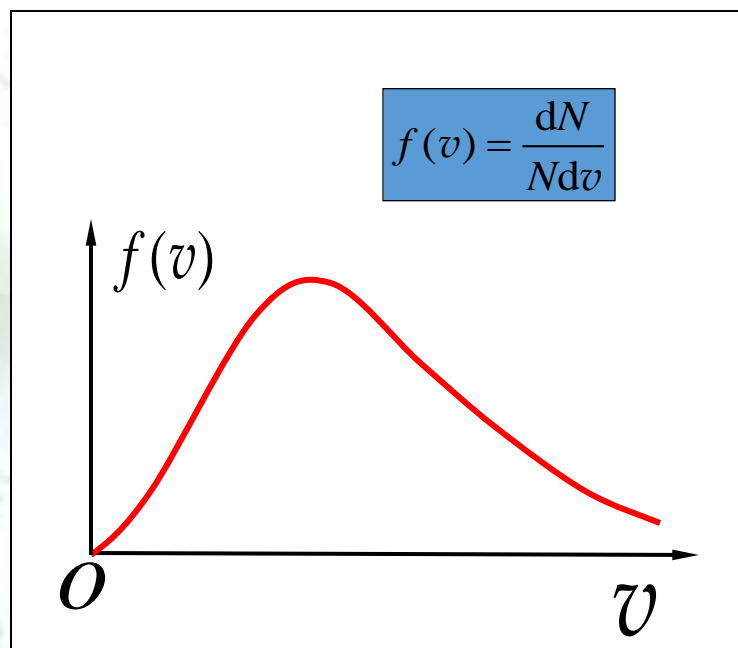
4.5.2 麦克斯韦速率分布规律

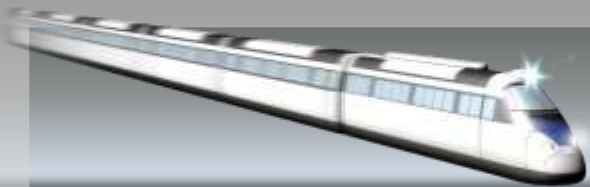
◆ 麦氏分布函数

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2$$

$$\frac{dN}{N} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv$$

反映理想气体在热动平衡条件下，各速率区间分子数占总分子数的百分比的规律。

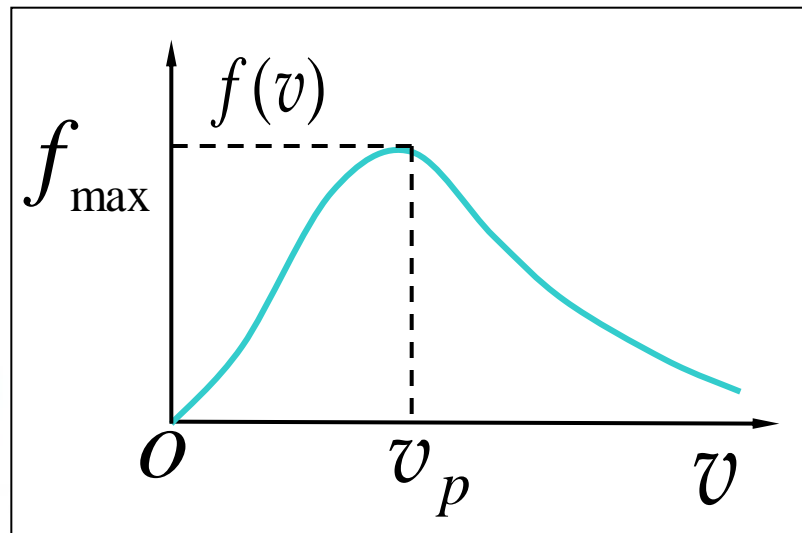




4.5.3 分子速率的3个统计值

1 最概然速率 v_p

$$\frac{df(v)}{dv} = 0$$



根据分布函数求得

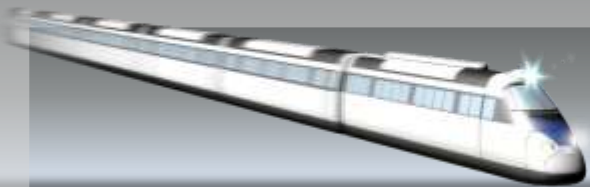
$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \approx 1.41 \sqrt{\frac{kT}{m}}$$

$$\because M_{mol} = mN_A, R = N_A k$$

$$\therefore v_p \approx 1.41 \sqrt{\frac{RT}{M_{mol}}}$$

物理意义

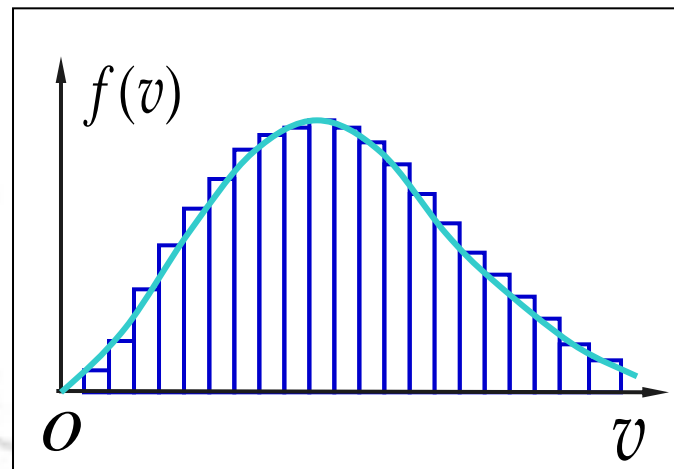
气体在一定温度下分布在最概然速率 v_p 附近单位速率间隔内的相对分子数最多。



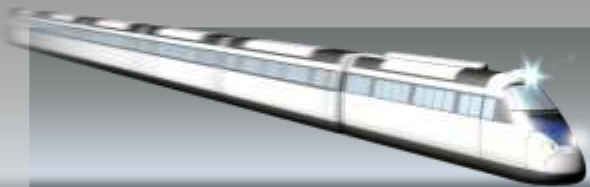
4.5.3 分子速率的3个统计值

2 平均速率 \bar{v}

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} v f(v) dv$$



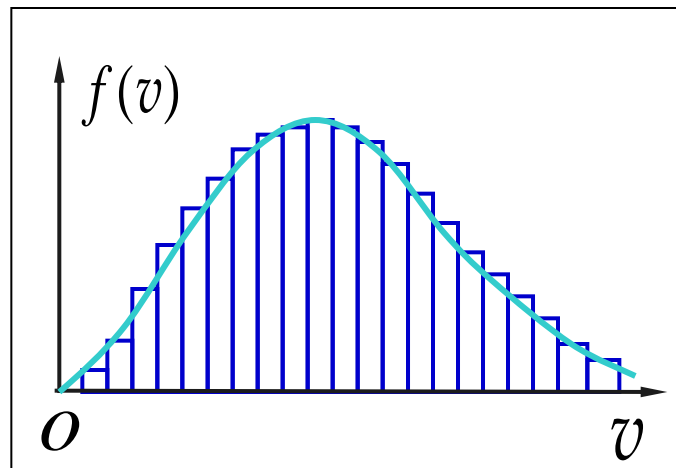
$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_{mol}}} \approx 1.60 \sqrt{\frac{RT}{M_{mol}}}$$



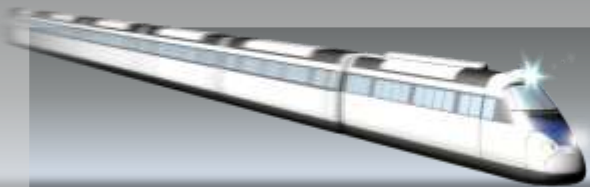
4.5.3 分子速率的3个统计值

3 方均根速率 $\sqrt{\overline{v^2}}$

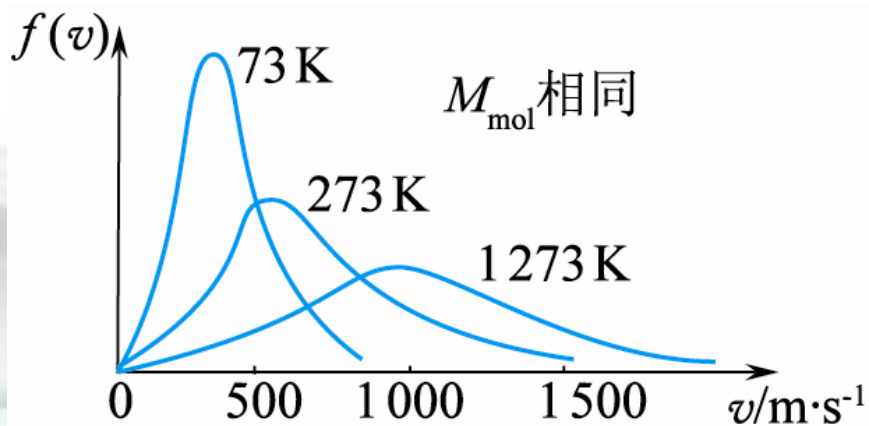
$$\overline{v^2} = \int_0^{\infty} v^2 f(v) dv$$



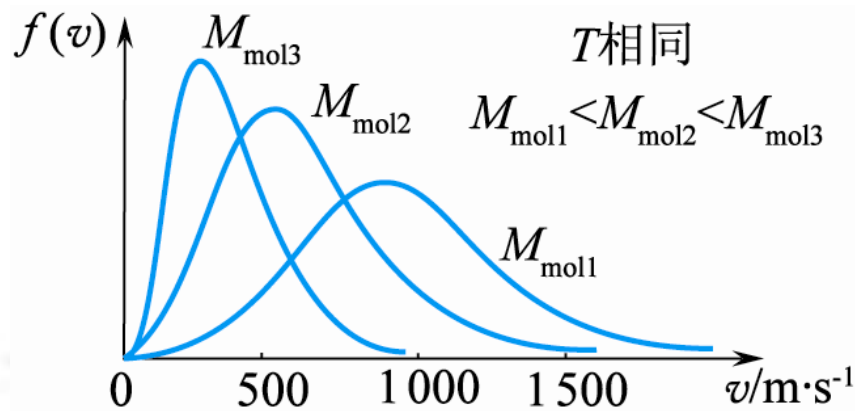
$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M_{mol}}} \approx 1.73 \sqrt{\frac{RT}{M_{mol}}}$$



4.5.3 分子速率的3个统计值



不同温度下分子速率分布



不同质量的分子速率分布

4.7 分子的平均碰撞频率和平均自由程

问：在常温下，气体的方均根速率（或平均速率）达几百米每秒。为什么打开一瓶香水后，香味要经过几秒到十几秒才能传过几米的距离？

➤ **自由程：**分子在任意两次连续碰撞之间自由通过的路程。碰撞频率：单位时间内一个分子与其它分子碰撞的次数。



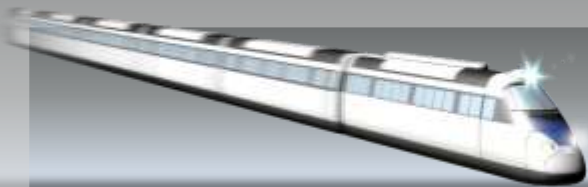
播放

暂停

上一页

下一页

返回目录

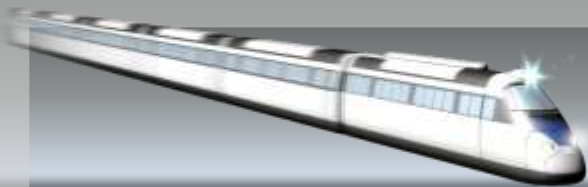


4.7.1 平均碰撞频率 \bar{Z}

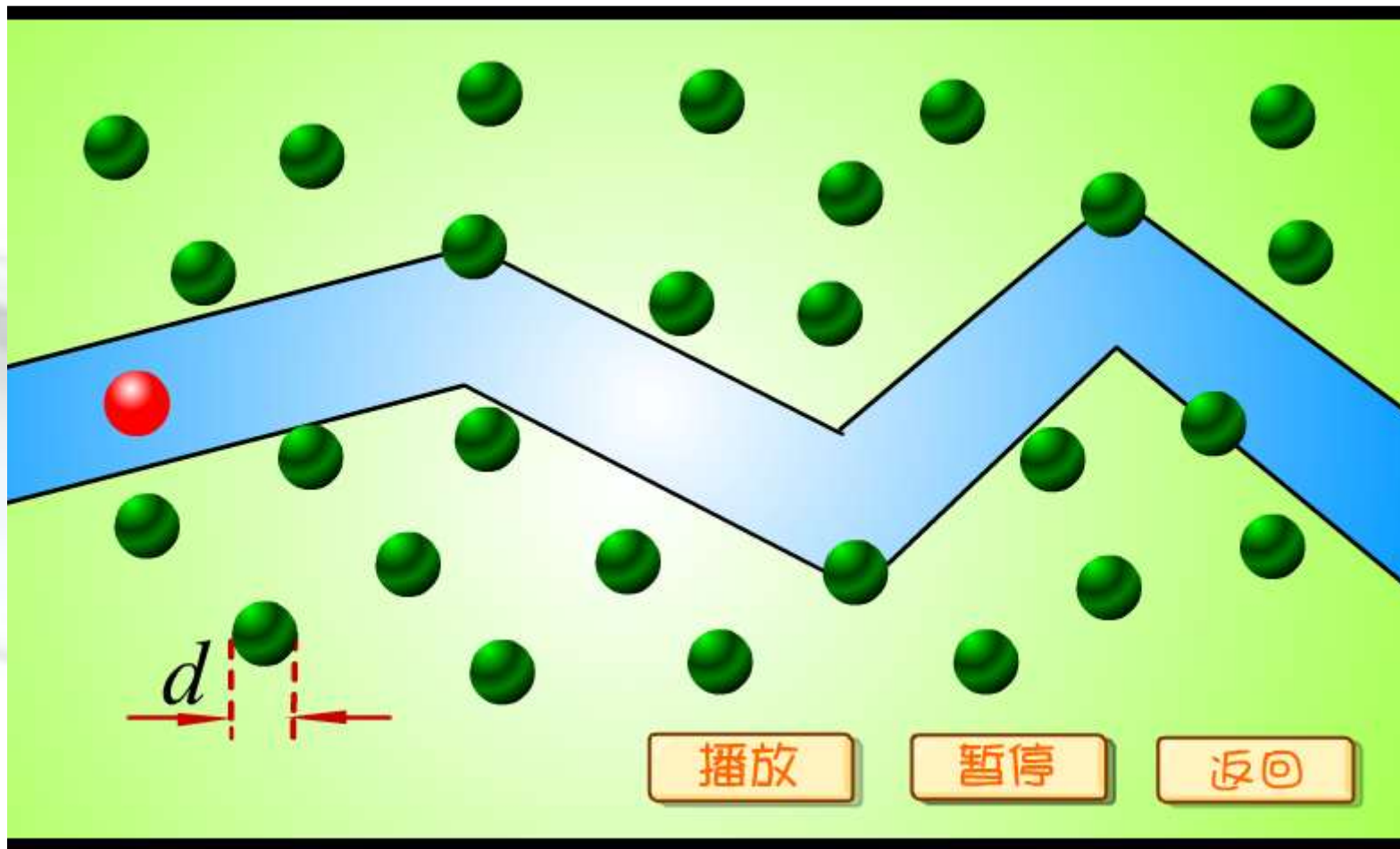
◆ 分子平均碰撞频率：单位时间内一个分子与其他分子碰撞的平均次数。

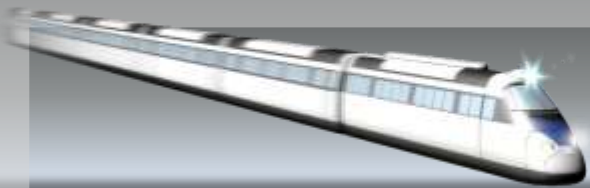
简化模型

1. 分子为弹性小球，
2. 分子有效直径为 d （分子间距平均值），
3. 其余分子都静止，A分子以平均速率 \bar{u} 相对其他分子运动。



4.7.1 平均碰撞频率 \bar{Z}





4. 7. 1 平均碰撞频率 \bar{Z}



图 7-10 气体分子的碰撞

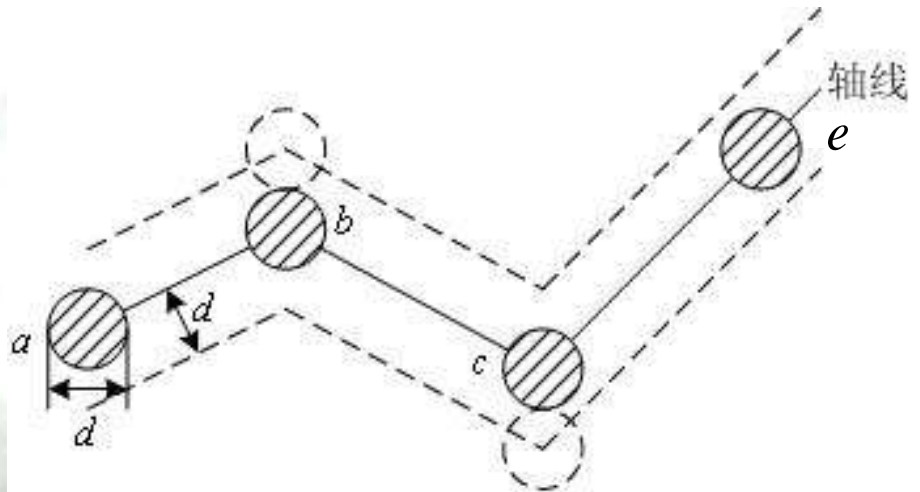
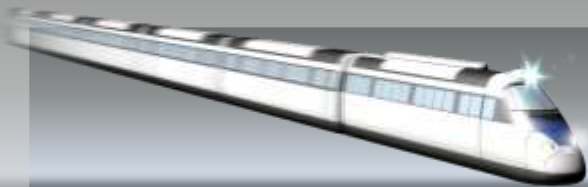


图 7-11 \bar{Z} 的计算



4.7.1 平均碰撞频率 \bar{Z}



图 7-10 气体分子的碰撞

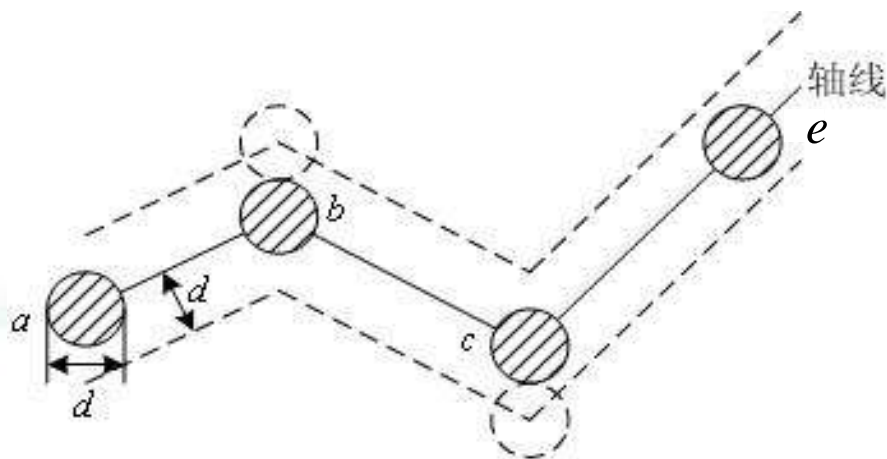


图 7-11 \bar{Z} 的计算

单位时间内平均碰撞频率

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

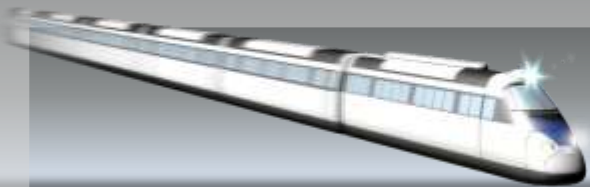
$\pi d^2 = \sigma$ 称为分子的碰撞截面

考虑其他分子的运动

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

分子平均碰撞频率

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



4.7.2 平均自由程 $\bar{\lambda}$

◆ 分子**平均自由程**：每两次连续碰撞之间，一个分子自由运动的平均路程。

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

$$p = nkT$$

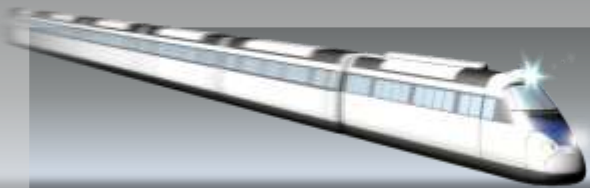
$$\bar{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 p}$$

$$T \text{ 一定时 } \bar{\lambda} \propto \frac{1}{p}$$

$$p \text{ 一定时 } \bar{\lambda} \propto T$$

$\bar{\lambda}$ 的数量级是 10^{-7}m ，是分子有效直径的1000倍。

\bar{z} 的数量级是 10^9秒^{-1} ，即一秒种要碰撞几十亿次。

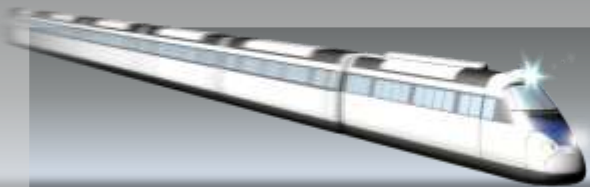


4.7.2 平均自由程 $\bar{\lambda}$

例题 4-8 已知空气在标准状态 (0°C 和一个大气压) 下的摩尔质量为 $M_{\text{mol}} = 2.89 \times 10^{-2} \text{ kg/mol}$, 分子的碰撞截面 $\sigma = 5 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$, 求: (1) 空气分子的有效直径 d ; (2) 平均自由程 $\bar{\lambda}$ 和平均碰撞频率 \bar{Z} ; (3) 分子相继两次碰撞之间的平均飞行时间 $\bar{\tau}$ 。

解 空气在标准状态下, 温度 $T = 273\text{K}$, 压强 $p = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$

(1) 由分子碰撞截面的定义 $\sigma = \pi d^2$, 得空气分子有效直径为



4.7.2 平均自由程 $\bar{\lambda}$

$$d = \sqrt{\frac{\sigma}{\pi}} = \sqrt{\frac{5 \times 10^{-19}}{3.14}} = 3.99 \times 10^{-10} (\text{m})$$

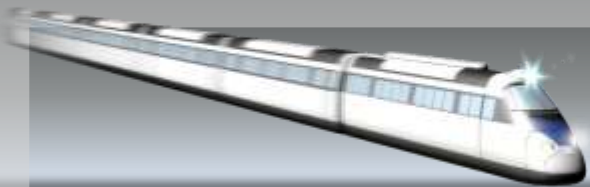
(2) 在标准状态下，空气分子平均速率以及分子数密度分别为

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_{\text{mol}}}} = \sqrt{\frac{8 \times 8.31 \times 273}{3.14 \times 2.89 \times 10^{-2}}} = 4.47 \times 10^2 (\text{m/s})$$

$$n = \frac{p}{kT} = \frac{1.013 \times 10^5}{1.38 \times 10^{-23} \times 273} = 2.69 \times 10^{25} (\text{/m}^3)$$

平均自由程为

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n} = \frac{1}{\sqrt{2} \sigma n} = \frac{1}{\sqrt{2} \times 5 \times 10^{-19} \times 2.69 \times 10^{25}} = 5.26 \times 10^{-8} (\text{m}) \approx 132d$$



4.7.2 平均自由程 $\bar{\lambda}$

由此可见，分子的平均自由程约为有效直径的 132 倍。

平均碰撞频率为

$$\bar{Z} = \frac{\bar{v}}{\bar{\lambda}} = \frac{4.47 \times 10^2}{5.26 \times 10^{-8}} = 8.50 \times 10^9 \text{ (/s)}$$

(3) 因为分子连续两次碰撞之间平均自由飞行的路程为 $\bar{\lambda}$ ，平均飞行速率为 \bar{v} ，所以分子在相继两次碰撞之间平均飞行时间为

$$\bar{\tau} = \frac{\bar{\lambda}}{\bar{v}} = \frac{1}{\bar{Z}} = \frac{1}{8.5 \times 10^9} = 1.18 \times 10^{-10} \text{ (s)}$$

复习总结

4.1.3 理想气体状态方程

1 理想气体

理想气体宏观定义：遵守三个实验定律的气体。

2 理想气体的状态方程

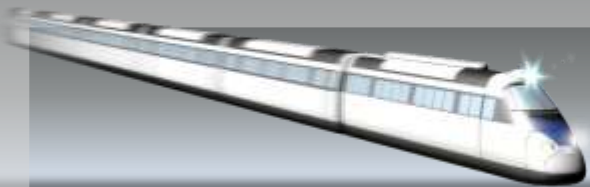
状态方程：理想气体平衡态下各个状态参量之间的关系式。

$$pV = \frac{M}{M_{mol}} RT$$

M_{mol} 为气体的摩尔质量

M 为气体质量

R 为普适气体常量 $R = 8.31 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$



4.2.2 理想气体的压强公式

4 压强

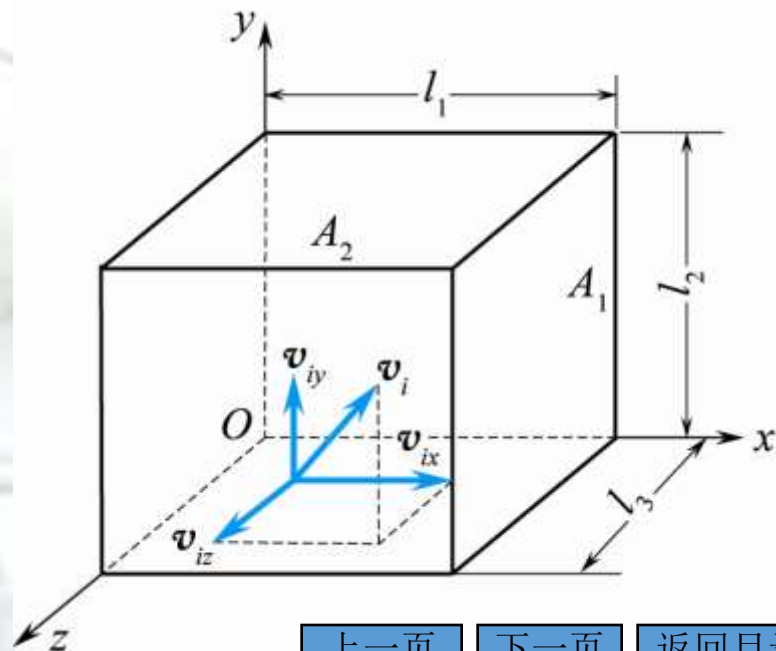
$$p = \frac{\overline{F}_x}{l_2 l_3} = \frac{m}{l_1 l_2 l_3} \sum_{i=1}^N v_{ix}^2 = \frac{mN}{l_1 l_2 l_3 N} \sum_{i=1}^N v_{ix}^2$$

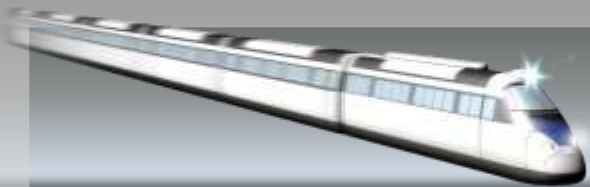
分子数密度

$$n = \frac{N}{l_1 l_2 l_3}$$

$$\text{且 } \overline{v_x^2} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_{ix}^2$$

$$\therefore p = nm \overline{v_x^2}$$





4.2.2 理想气体的压强公式

平衡态下 $\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}$ 及 $\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}$

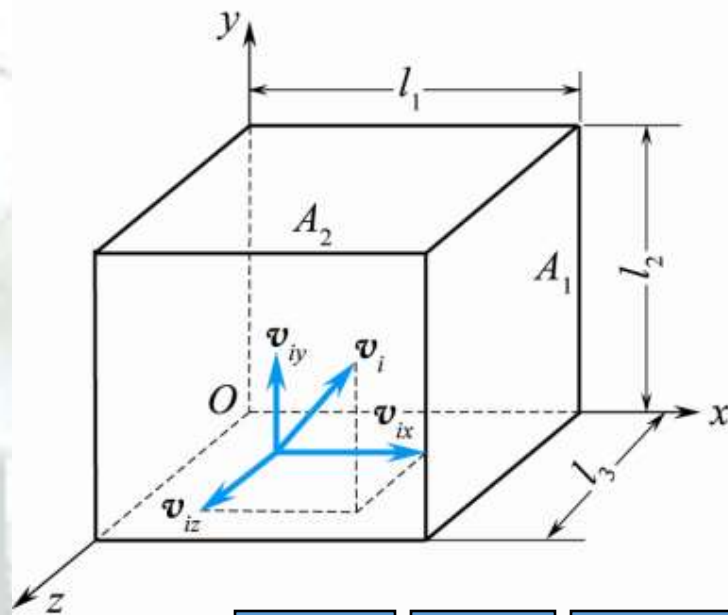
$$\therefore \overline{v_x^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2} \quad p = \frac{1}{3} nm \overline{v^2} = \frac{2}{3} n \left(\frac{1}{2} m \overline{v^2} \right)$$

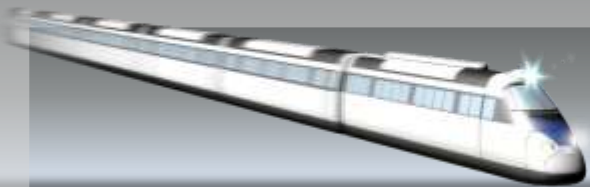
分子平均平动动能

$$\overline{\varepsilon_{kt}} = \frac{1}{2} m \overline{v^2}$$

$$p = \frac{2}{3} n \left(\frac{1}{2} m \overline{v^2} \right) = \frac{2}{3} n \overline{\varepsilon_{kt}}$$

称为理想气体的压强公式。它表明，气体的压强正比于分子数密度和分子的平均平动动能。





4.2.2 理想气体的压强公式

压强的物理意义

$$p = \frac{2}{3} n \overline{\varepsilon_{kt}}$$

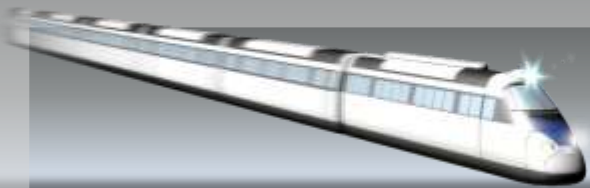
宏观可测量量

微观量的统计平均值

压强的微观解释：

- (1) 压强是对大量分子的分子数密度和分子平均平动动能的统计平均结果。——这就是宏观量 P 与微观量 $\overline{\varepsilon_{kt}}$ 之间的关系。
- (2) 气体压强是指：容器壁的单位面积上受到的大量分子碰撞冲力的时间平均值。

因此，对少量分子或个别分子上述公式不成立。



4.3 温度的统计解释

4.3.1 温度的统计解释

$$pV = \frac{M}{M_{mol}} RT \rightarrow p = \frac{N}{V} \cdot \frac{R}{N_A} T = \frac{2}{3} n \bar{\varepsilon}_{kt}$$

阿伏加德罗常数

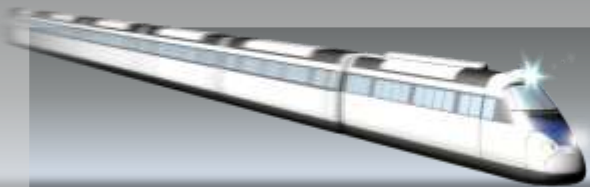
$$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

玻尔兹曼常量

$$k = \frac{R}{N_A} = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

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

$$p = nkT$$

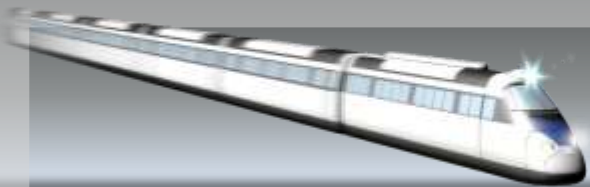


4.3.2 气体分子的方均根速率

$$\frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT \rightarrow \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M_{mol}}}$$

方均根速率和气体的**热力学温度**的平方根成正比，与气体的**摩尔质量**的平方根成反比。

对于同一种气体，温度越**高**，方均根速率越大。在同一温度下，气体分子质量或摩尔质量越**大**，方均根速率就越**小**。



4.4.1 自由度

自由度数目

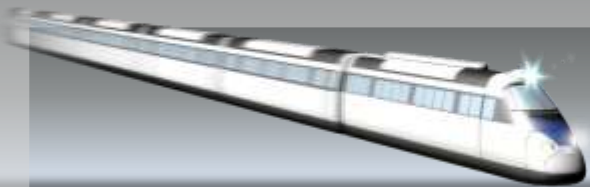
$$i = t + r$$

平动

转动

刚性分子自由度

分子 \ 自由度	t 平动	r 转动	i 总
单原子分子	3	0	3
双原子分子	3	2	5
多原子分子	3	3	6



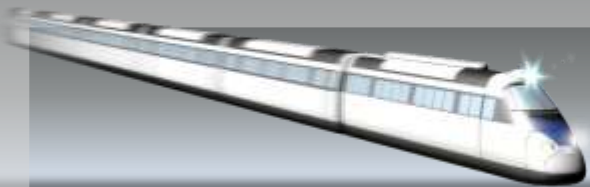
4.4.3 分子的平均总动能

1, 一个自由度为*i*的刚性分子所具有的平均总动能为

$$\bar{\varepsilon}_k = \frac{i}{2} kT$$

单原子分子 $\bar{\varepsilon}_k = \frac{3}{2} kT$ 全为平均平动能

双原子分子 $\bar{\varepsilon}_k = \frac{5}{2} kT$ 平均平动能为 $\frac{3}{2} kT$
平均转动能为 $\frac{2}{2} kT = kT$

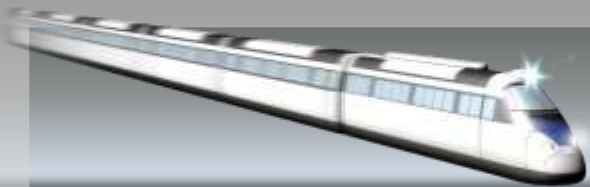


4.4.3 分子的平均总动能

多原子分子 $\bar{\varepsilon}_k = \frac{6}{2}kT$ 平均平动能为 $\frac{3}{2}kT$
平均转动能为 $\frac{3}{2}kT$

对于刚性分子，它的平均总能量 等于平均总动能 。

- 2 { 对于刚性分子，分子的平均总动能，就是分子的热运动能量。
对于非刚性分子，因其还有振动自由度，其热运动能量 还应包括振动自由度上的振动动能和振动势能。



4.4.4理想气体的内能

1 什么是内能:

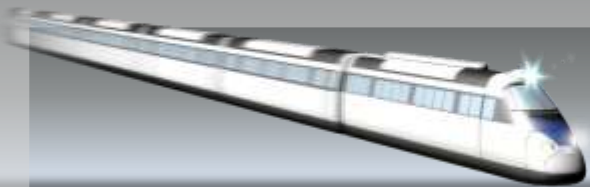
内能是指系统内所有分子的热运动动能和分子间相互作用势能之总和。

2 理想气体内能

(1) 由于理想气体不计分子间相互作用力, 因此理想气体的内能仅为热运动动能之总和。

(2) 设热力学体系内有N个刚性分子, 则N个分子的平均总动能的总和——即内能为

$$E = N \cdot \frac{i}{2} kT$$



4.4.4 理想气体的内能

$$E = N \cdot \frac{i}{2} kT = \frac{Nm}{N_A m} \cdot \frac{i}{2} N_A kT = \frac{M}{M_{\text{mol}}} \frac{i}{2} RT$$

$$E = \frac{M}{M_{\text{mol}}} \frac{i}{2} RT$$

说明 1 理想气体的内能只取决于分子运动的自由度 i 和热力学温度 T ，或者说理想气体的内能只是温度 T 的单值函数，即 $E = f(T)$ 。

2 对于一定量的某种理想气体，内能的改变只与初、末态的温度有关，即

$$\Delta E = \frac{M}{M_{\text{mol}}} \frac{i}{2} R(T_2 - T_1)$$

只要 $\Delta T = T_2 - T_1$ 相同， ΔE 就相同，而与过程无关。

3 根据理想气体状态方程 $pV = \frac{M}{M_{\text{mol}}} RT$ ，内能可以写成 $E = \frac{i}{2} pV$

作业：



**例4.5 课后习题4.9 4.12 4.13 4.14
4.16**

**请大家准备一个新本子写作业，认真
对待！**

