

A photograph of a high-speed train, possibly a Shinkansen, traveling on an elevated concrete bridge. The train is white with blue and yellow accents. 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

设平衡态时，气体分子的总数为 $N$ ，将气体分子所有可能的速率（经典物理中为 $0\sim\infty$ ），按照从小到大的顺序排列，分成一系列相等的速率间隔 $\Delta v$ ，例如

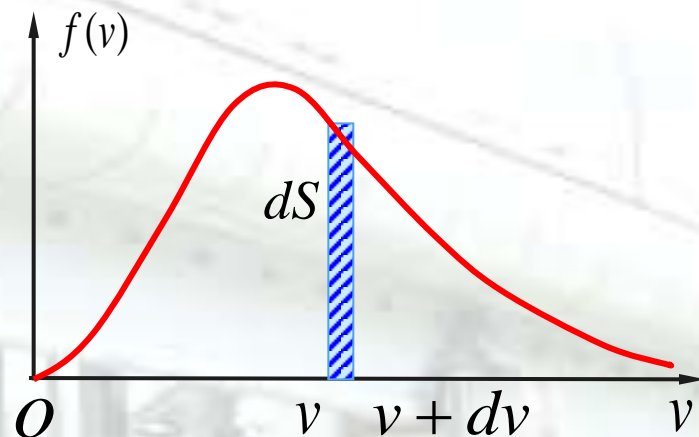
$0\sim 100\text{m/s}$ ,  $100\sim 200\text{m/s}$ ,  $200\sim 300\text{m/s}$ , ...

则分布在速率 $v$ 附近单位速率间隔内的分子数占总分子数的比率为（ $\Delta N$ 为 $\Delta v$ 范围内的分子数）

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

归一化:

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



## 4.5.1 气体分子的速率分布 分布函数

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

速率位于  $v \rightarrow v + dv$  内分子数占总分子数的比例

- ✓ 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  $v_1 \rightarrow v_2$  区间的分子数占分子总数的比例:

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

- ✓ 与速率有关的物理量的平均值

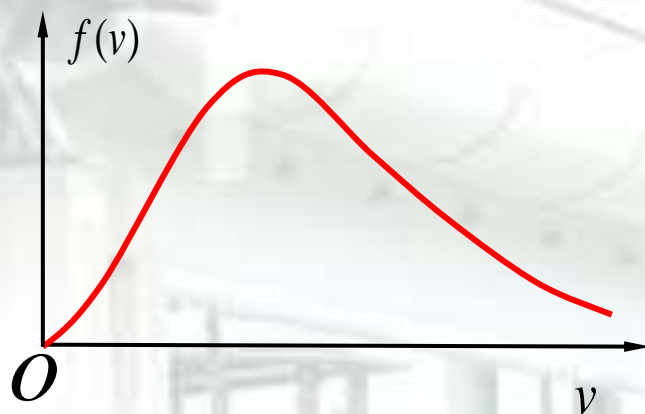
$$\overline{g(v)} = \frac{\sum_i g(v_i) \Delta N_i}{N} = \frac{\int g(v) dN}{N} = \int g(v) f(v) dv$$

## 4.5.2 麦克斯韦速率分布规律

### ◆ Maxwell速率分布函数

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

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



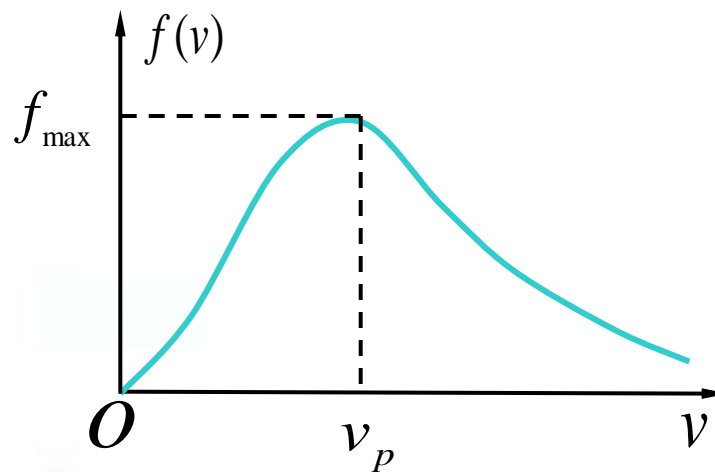
## 4.5.3 分子速率的3个统计值

### 1 最概然速率 $v_p$

$$\frac{df(v)}{dv} = 0 \Rightarrow v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \approx 1.41 \sqrt{\frac{kT}{m}}$$

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

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



**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 $\bar{v}$

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

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

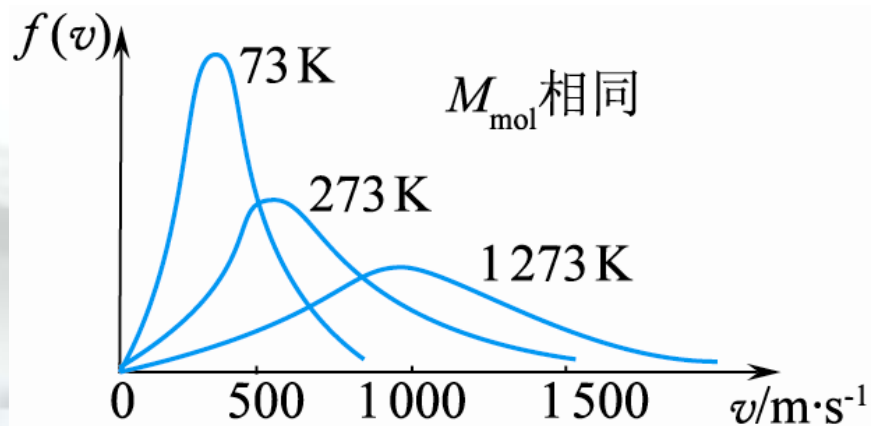
### 3 方均根速率 $\sqrt{\overline{v^2}}$

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

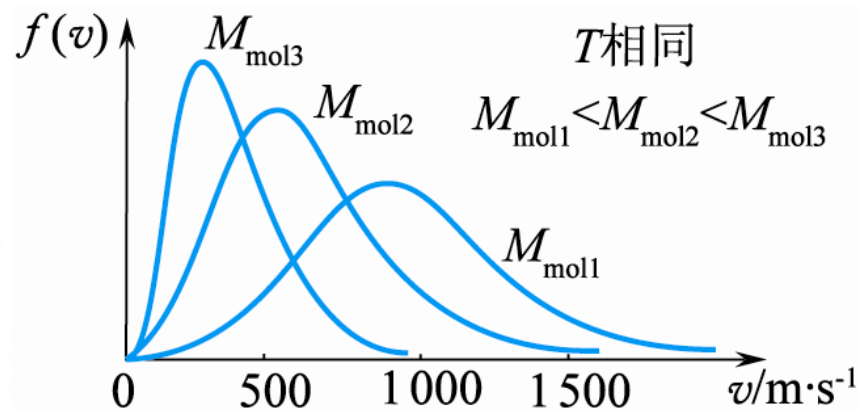
$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M_{mol}}} \approx 1.73 \sqrt{\frac{RT}{M_{mol}}}$$



### 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

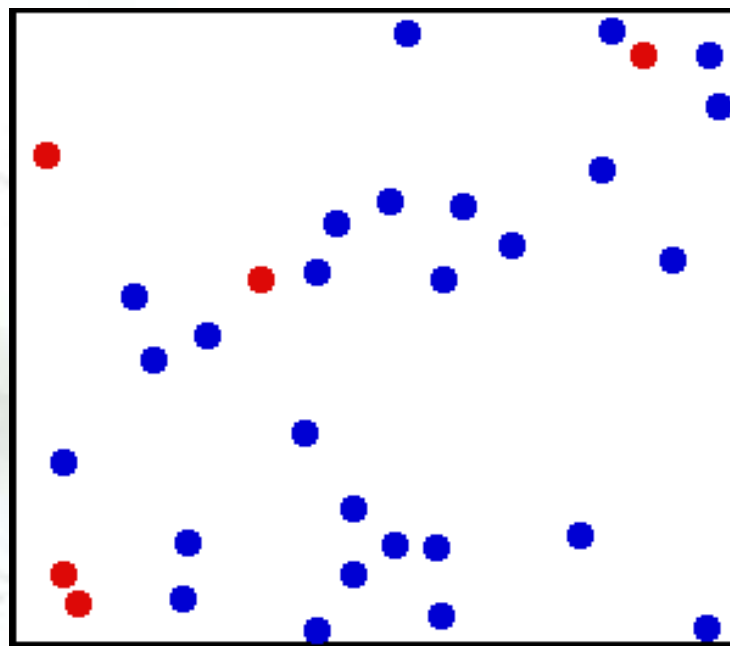
## 4.7 分子的平均碰撞频率和平均自由程



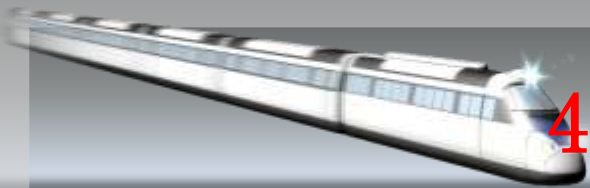
**问：**在常温下，气体的方均根速率（或平均速率）达几百米每秒。为什么打开一瓶香水后，香味要经过几秒到十几秒才能传过几米的距离？

➤ **碰撞频率：**单位时间内一个分子与其它分子碰撞的次数。

➤ **自由程：**分子在任意两次连续碰撞之间自由通过的路程。







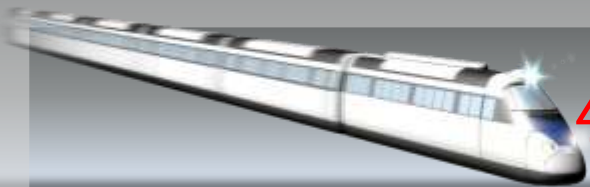
## 4.7.1 平均碰撞频率

◆ 分子**平均碰撞频率**：单位时间内一个分子与其它分子碰撞的平均次数。

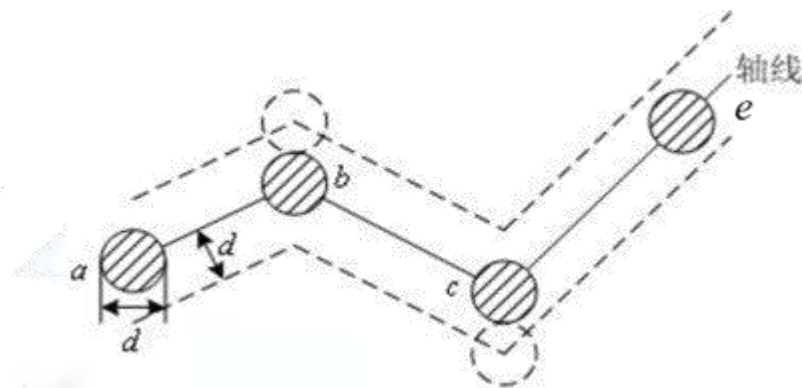
### 简化模型

- ✓ 分子为弹性小球
- ✓ 分子有效直径为 $d$ （分子间距平均值）
- ✓ 其余分子都静止，A分子以平均速率 $\bar{u}$ 相对其它分子运动



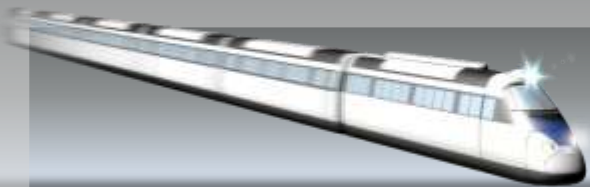


## 4.7.1 平均碰撞频率



- ✓ 单位时间内平均碰撞频率:  $\bar{Z} = \pi d^2 \bar{u} n = \sigma \bar{u} n$ , 碰撞界面为  $\sigma$
  - ✓ 考虑其它分子的运动:  $\bar{u} = \sqrt{2} \bar{v}$ ,  $\bar{v}$  为分子平均速率
- 分子平均碰撞频率:  $\bar{Z} = \sqrt{2} \pi d^2 \bar{v} n$

$\bar{Z}$  的数量级是  $10^9$ /秒, 即一秒种要碰撞几十亿次



## 4.7.2 平均自由程

◆ 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

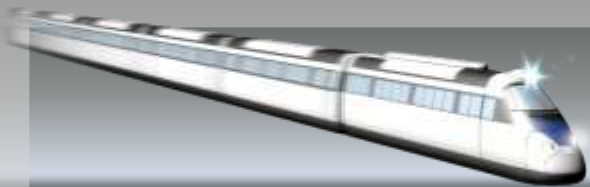
$$\bar{\lambda} = \frac{\bar{v}}{\bar{Z}} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n}$$



$$p = nkT$$

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

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



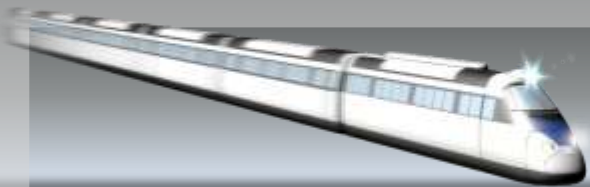
## 4.7.2 平均自由程

**例题4-6** 已知空气在标准状态（0°C和一个大气压）下的摩尔质量  $M_{\text{mol}}=2.89 \times 10^{-2}\text{kg/mol}$ ，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）由分子碰撞界面的定义，得空气分子有效直径为

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



## 4.7.2 平均自由程

(2) 在标准状态下，空气分子平均速率及分子数密度分别为

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

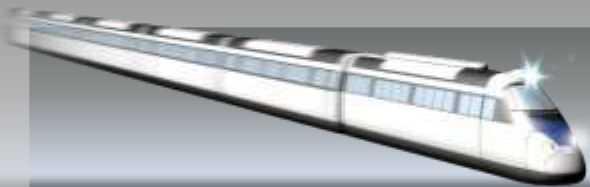
$$n = \frac{p}{kT} = \frac{1.013 \times 10^5}{1.38 \times 10^{-23} \times 273} = 2.69 \times 10^{25} \text{ 个/m}^3$$

平均自由程为

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

平均碰撞频率为  $\bar{Z} = \frac{\bar{v}}{\bar{\lambda}} = \frac{4.47 \times 10^2}{5.26 \times 10^{-8}} = 8.50 \times 10^9 \text{ 次/s}$

(3) 两次碰撞间的飞行时间为  $\bar{\tau} = \frac{\bar{\lambda}}{\bar{v}} = \frac{1}{\bar{Z}} = \frac{1}{8.5 \times 10^9} = 1.18 \times 10^{-10} \text{ s}$



# 复习总结

## 1. 理想气体

理想气体宏观**定义**：遵守三个实验定律的气体。由实验确定。在压强不太大（与大气压比较）和温度不太低（与室温比较）

## 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

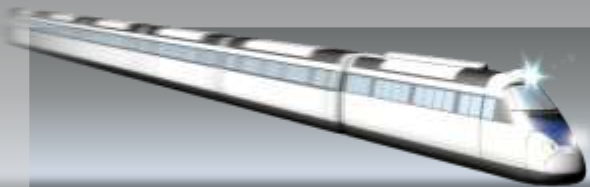
$$pV = \frac{M}{M_{mol}} RT$$

$M_{mol}$ ：气体的摩尔质量

$M$ ：气体的质量

$R=8.31J/(mol \cdot K)$ ：普适气体常量





# 复习总结

压强的物理意义

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

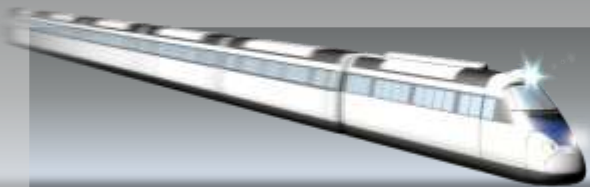
宏观可测量量

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。
- 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。

对少量分子或个别分子上述公式成立吗？



# 复习总结

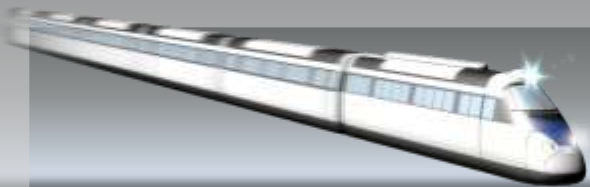
## 温度 $T$ 的物理意义

$$\overline{\varepsilon_{kt}} = \frac{3}{2} kT$$

- ① 温度是分子平均平动动能的量度（反映热运动的剧烈程度）
- ② 温度是大量分子的集体表现，个别分子无意义
- ③ 在同一温度下，各种气体分子平均平动动能均相等（与第零定律一致）

注意

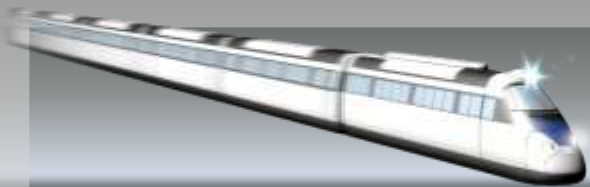
热运动与宏观运动的区别：温度所反映的是分子的无规则运动，它和物体的整体运动无关，物体的整体运动是其中所有分子的一种有规则运动的表现。



# 复习总结

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

- ① 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。
- ② 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**。



# 复习总结

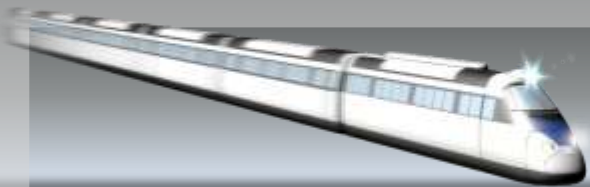
## 4. 什么是自由度?

决定一个物体的空间位置所需要的独立坐标数。

自由度数目  $i=t+r$ ,  $t$ :平动translation,  $r$ :转动rotation

### 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



# 复习总结

5. 一个自由度为*i*的刚性分子所具有的平均总动能为

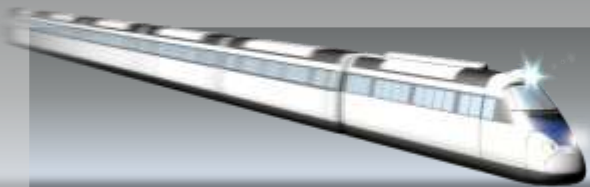
$$\bar{\varepsilon}_k = \frac{i}{2} kT$$

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

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，即分子热运动能量。对于**非刚性分子**，因还有**振动自由度**，其热运动能量还应包括振动自由度上的动能与势能。



# 复习总结

## 6. 什么是内能:

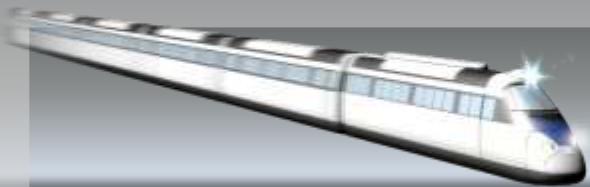
内能是指系统内所有分子的热运动动能和分子间相互作用势能之总和。

## 7. 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

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





# 复习总结

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

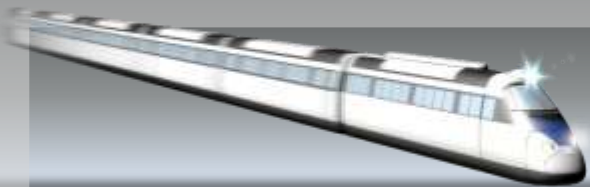
说明:

- ✓ 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 $E=f(T)$
- ✓ 对于一定量的理想气体，内能的改变只与初、末的温度有关，即

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

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

- ✓ 根据理想气体状态方程 $pV = \frac{M}{M_{mol}} RT$ ，内能 $E = \frac{i}{2} pV$



# 作业

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！！！！