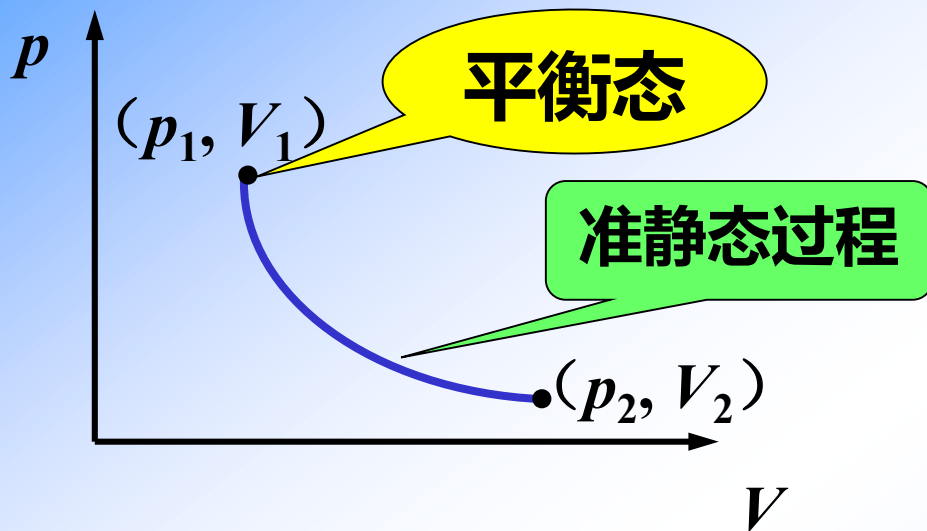


回顾：



绝热自由膨胀是什么过程？

## 热力学第零定律

温度

理想气体状态方程

$$pV = \nu RT$$

或  $pV = NkT$

或  $p = nkT$

# 第3节 理想气体的压强和温度

## pressure & Temperature of Ideal Gas

### 一、压强

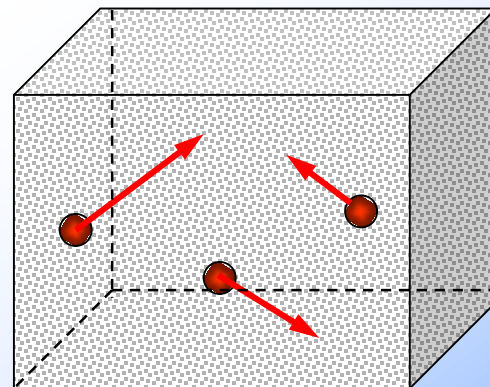
利用理想气体的微观模型及统计假设推导出压强公式。

设长方体 $V$ 中有 $N$ 个理想气体分子

单位体积有  $n = N/V$  个分子，

每个分子质量为  $m_f$

每个分子速度的大小、方向均不相同，热平衡下，分子与6个壁都碰撞，各个面所受的压强相等。



将所有分子分成若干组，每组内分子的速度大小、方向都相同

第  $i$  组的分子速度为  $\vec{v}_i$      $\vec{v}_i = \vec{v}_i(v_{ix}, v_{iy}, v_{iz})$

第  $i$  组的分子数密度为  $n_i$  总分子数密度:  $n = \sum_i n_i$

任取面积为  $dA$ , 垂直  $x$  轴处的器壁, 计算上  $dA$  的压强

(1) 速度为  $\vec{v}_i$  的单个分子在一次碰撞中对器壁的作用

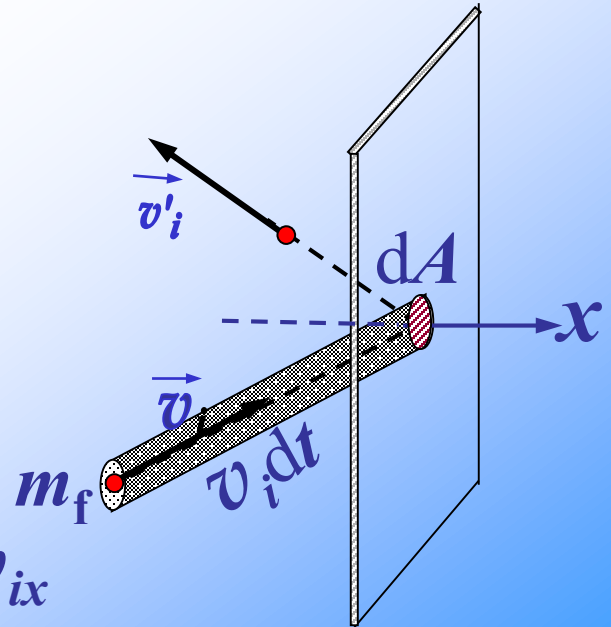
碰撞前  $\vec{v}_i = \vec{v}_i(v_{ix}, v_{iy}, v_{iz})$

碰撞后  $\vec{v}_i' = \vec{v}_i'(-v_{ix}, v_{iy}, v_{iz})$

碰撞前后动量改变

$$\Delta p_i = -2m_f v_{ix}$$

分子施于  $dA$  的冲量  $\Delta I_i = 2m_f v_{ix}$



(2)  $dt$  时间内具有  $\vec{v}_i$  的分子施于  $dA$  的冲量

取  $v_i dt$  为斜楞长、 $dA$  为底的斜柱体

斜柱体的体积为:  $v_{ix} dt dA$  分子数为:  $n_i v_{ix} dt dA$

$dt$  内施于  $dA$  的冲量

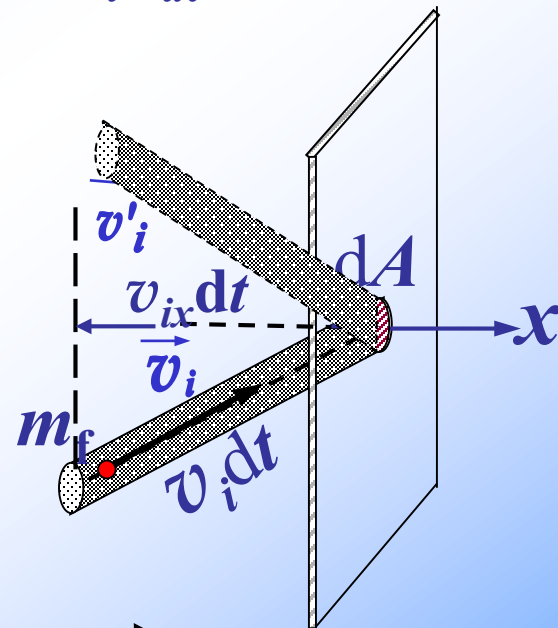
$$\begin{aligned} dI_i &= 2m_f v_{ix} \times n_i v_{ix} dt dA \\ &= 2m_f n_i v_{ix}^2 dt dA \end{aligned}$$

(3) 所有分子施于  $dA$  的冲量

$$dI = \sum_i dI_i = \sum_{i(v_{ix} > 0)} 2m_f n_i v_{ix}^2 dt dA$$

按几率分布  $v_{ix} > 0$ ,  $v_{ix} < 0$  的分子数各占一半

$$\begin{aligned} dI &= \frac{1}{2} \sum_i 2m_f n_i v_{ix}^2 dt dA \\ &= \sum_i m_f n_i v_{ix}^2 dt dA \end{aligned}$$





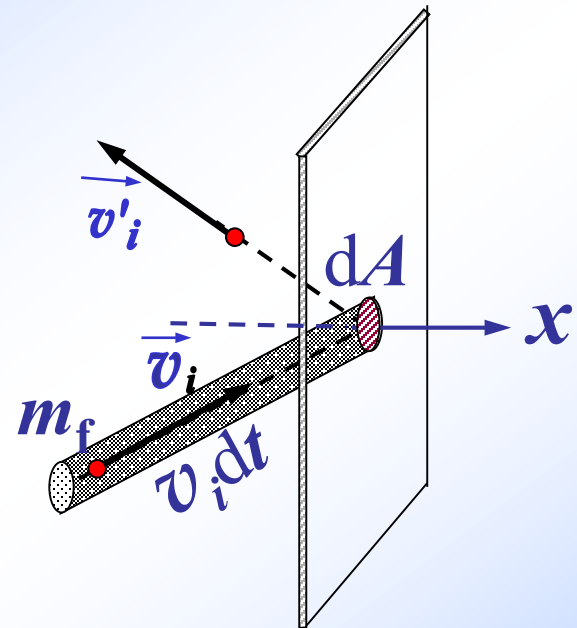
$$dI = \sum_i m_f n_i v_{ix}^2 dt dA$$

根据冲量定义:  $dI = F dt$  得  $F = \frac{dI}{dt}$

(4)  $dA$  受到压强

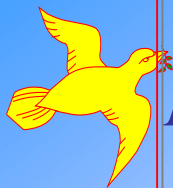
$$\begin{aligned} p &= \frac{F}{dA} = \frac{dI}{dt dA} \\ &= \sum_i m_f n_i v_{ix}^2 \\ &= m_f \left( \sum_i n_i v_{ix}^2 \right) \end{aligned}$$

即:  $p = n m_f \overline{v_x^2}$



$$\overline{v_x^2} = \frac{\sum_i n_i v_{ix}^2}{n}$$





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

$$p = \frac{1}{3} nm_f \overline{v^2} = \frac{2}{3} n \left( \frac{1}{2} m_f \overline{v^2} \right) \longrightarrow p = \frac{2}{3} n \overline{\varepsilon_t}$$

$$\overline{\varepsilon_t} = \frac{1}{2} m_f \overline{v^2} \text{ —— 分子的平均平动动能}$$

## 讨论

- 1<sup>o</sup>  $p$  的意义: 大量分子与器壁不断碰撞的结果, 是统计平均值, 对单个分子谈压强毫无意义.
- 2<sup>o</sup> 压强公式把宏观量  $p$  与微观量  $n$ 、 $\overline{\varepsilon_t}$  联系起来了, 揭示了宏观量和微观量的关系.

## 二、温度

$$\left. \begin{aligned} p &= nkT \\ p &= \frac{2}{3} n \overline{\varepsilon_t} \end{aligned} \right\} \overline{\varepsilon_t} = \frac{3}{2} kT$$

理想气体分子的平均平动动能

微观量      宏观量

### 物理意义

#### 1° $T$ 的微观实质

理想气体分子的平均平动动能只与温度  $T$  有关,  $T \uparrow, \varepsilon_t \uparrow$   
温度是物体内部分子无规则运动的剧烈程度的标志.

#### 2° 温度 $T$ 是宏观量——统计意义 是大量微观分子热运动的集体表现.

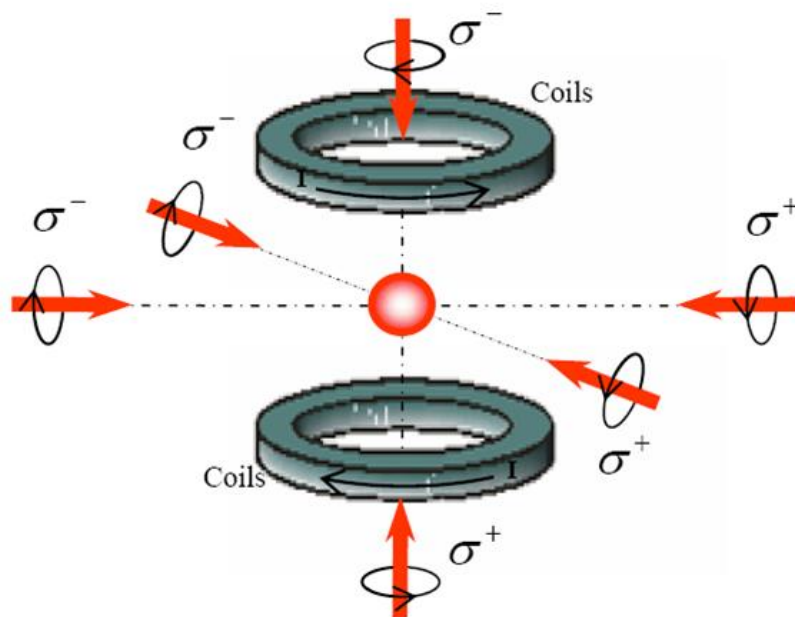
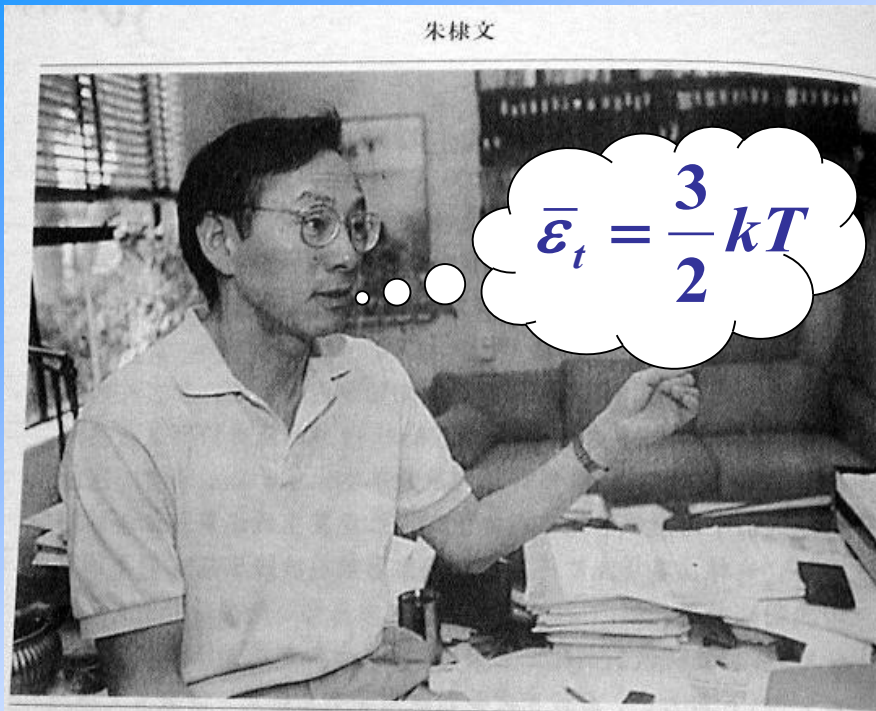
问: 一个分子的温度是多少? **没有意义!**

#### 3° 对分子热运动

$\varepsilon_t \neq 0, \therefore T \neq 0$ , 绝对零度是不可能实现的.



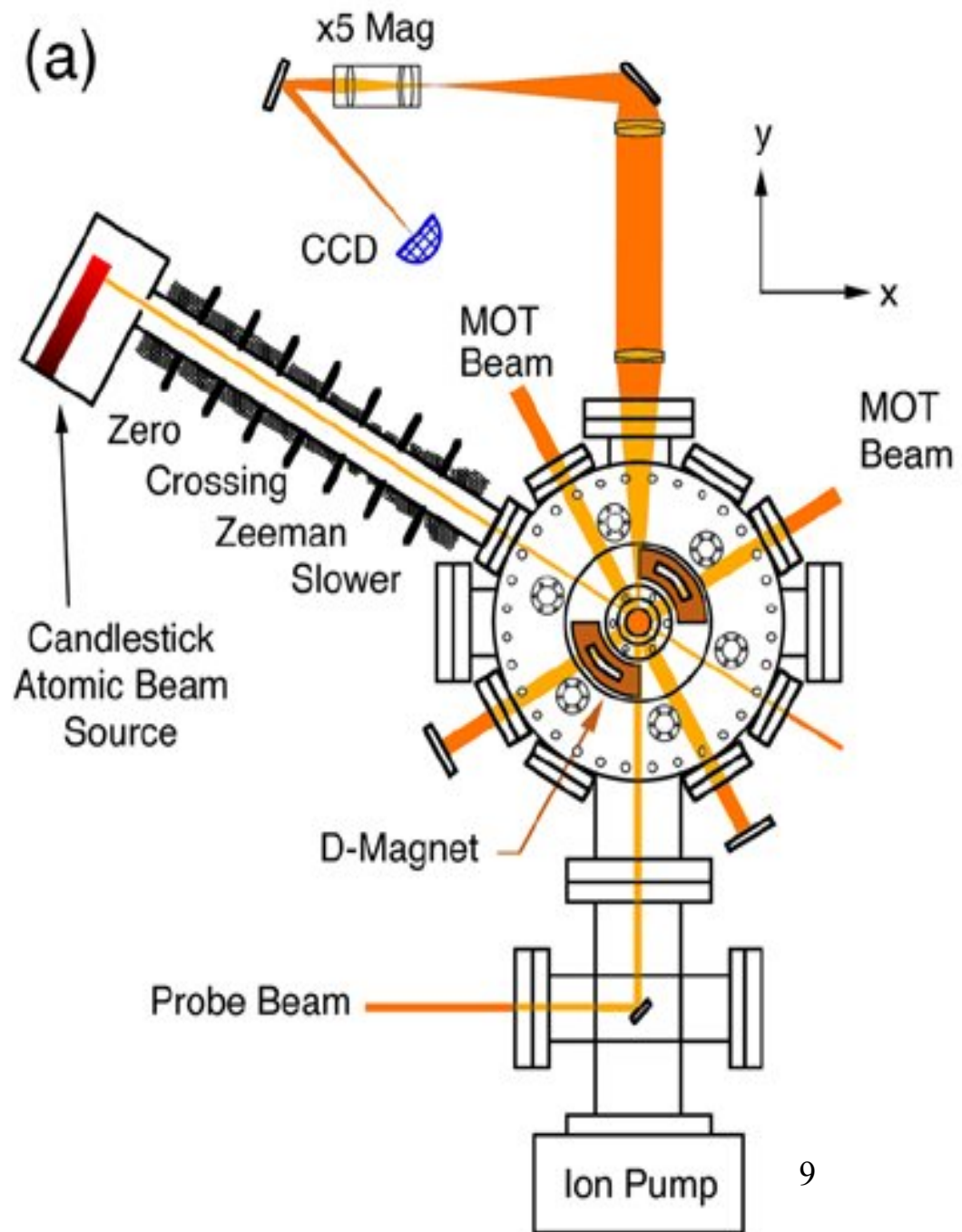
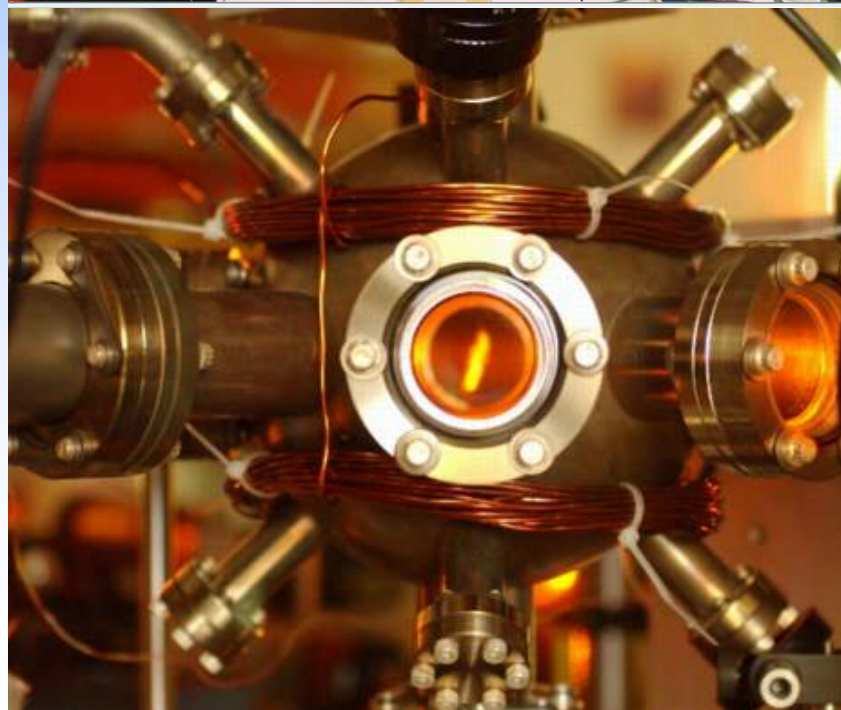
朱棣文



1985年贝尔实验室朱棣文小组 三对方向相反的激光束分别沿 $x, y, z$ 三个方向照射钠原子。在6束激光交汇处的钠原子团就被冷却下来，温度达到了240 mK。

朱棣文 (Steven .Chu)、达诺基 (C.C.Tannoudji) 和菲利普斯 (W.D.Phillips) 获得了1997年诺贝尔物理奖。





科普：

宇宙的平均温度为2.73 K ( $-270.42^{\circ}\text{C}$ ) ---wiki

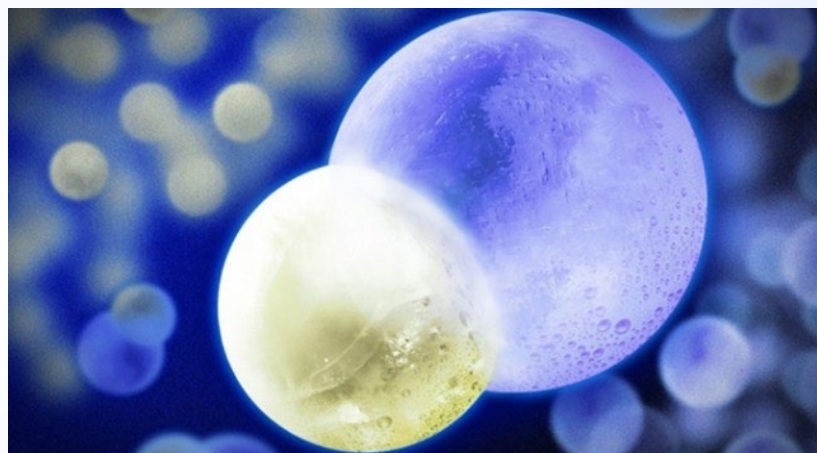
原子冷却



将钠原子冷却至450 pK的低温

A Leanhardt *et al. Science* 301, 1513 (2003)

分子冷却



<https://news.mit.edu/2015/ultracold-molecules-0610>

冷却到500nK温度时的钠钾分子 (NaK)

J. W. Park *et al. Physical review letters* 114(20), 205302 (2015)



#### 4° 分子速率的一种统计平均值 (方均根速率)

$$\overline{\varepsilon_t} = \frac{1}{2} m_f \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT \rightarrow \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m_f}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

例如：  $t = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$  时，氧气分子  $\sqrt{\overline{v^2}} = 461\text{ m/s}$

氢气分子  $\sqrt{\overline{v^2}} = 1.84 \times 10^3\text{ m/s}$

在常温下气体分子的速率与声波在空气中的传播速率等量级。

**例2** 在多高温下理想气体分子的平均平动动能等于  $1\text{ eV}$ 。

**解：** 根据气体分子的平均平动动能公式  $\overline{\varepsilon_t} = \frac{3}{2} kT$

$$T = \frac{2\overline{\varepsilon_t}}{3k} = \frac{2 \times 1.6 \times 10^{-19}\text{ J}}{3 \times 1.38 \times 10^{-23}\text{ J} \cdot \text{K}^{-1}} = 7.73 \times 10^3\text{ K}$$

## 讨论

一瓶氦气和一瓶氮气密度相同，分子平均平动动能相同，而且它们都处于平衡状态，则它们

(A) 温度相同、压强相同。

(B) 温度、压强都不同。

★ (C) 温度相同，但氦气的压强大于氮气的压强。

(D) 温度相同，但氦气的压强小于氮气的压强。

分析 
$$p = nkT = \frac{N}{V} kT = \frac{N \cdot m_0}{V} \frac{k}{m_0} T = \frac{m}{V} \frac{k}{m_0} T = \rho \frac{k}{m_0} T$$

$$\because m_0(\text{N}_2) > m_0(\text{He}) \quad \therefore p(\text{N}_2) < p(\text{He})$$

**例2** 理想气体的温度为 $27^{\circ}\text{C}$ ，求该气体分子的平均平动动能。

**解：已知**  $T = 273 + 27 = 300\text{K}$

由温度公式得

$$\bar{\varepsilon}_k = \frac{3}{2}kT = 1.5 \times 1.38 \times 10^{-23} \times 300 = 6.21 \times 10^{-21} \text{J}$$

## 第4节 能均分定理 理想气体的内能

### Equipartition Theorem of Energy & Internal Energy of Ideal Gas

除了平动动能, 分子还具有转动动能, 以及分子内部原子之间的振动能量。为了讨论平衡态下分子的转动能量和振动能量, 需引入分子自由度的概念。

#### 一、气体分子的自由度

决定一物体的空间位置所需要的独立坐标数  
——物体的自由度 (通常由  $i$  表示)

1. 确定一质点位置  $(x, y, z)$  需3个独立坐标数  
即 自由度为3 ——称平动自由度  $t = 3$

例如单原子分子: 氦(He)、氖(Ne)  $i = t = 3$



## 2. 确定一线段的位置

首先确定线段上一个点

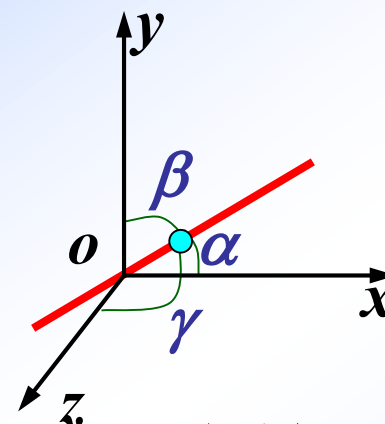
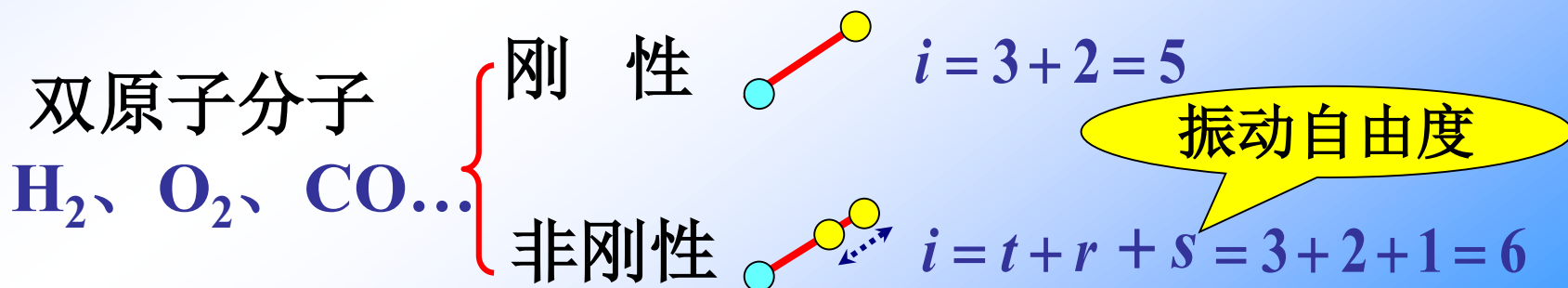
需  $t=3$  个平动自由度

确定线段的方位, 还需  $(\alpha, \beta, \gamma)$  3个转动坐标.

$$\because \cos^2 \alpha + \cos^2 \beta + \cos^2 \gamma = 1$$

故转动自由度  $r=2$

所以一线段的自由度为  $i = t + r = 3 + 2 = 5$



### 3. 确定一刚体的位置

确定刚体的质心和轴线要5个自由度  $t=3$ 、 $r=2$   
确定刚体绕轴转动加一个自由度  $r=1$

所以，刚体的自由度数  $i = t + r = 3 + 3 = 6$

三原子分子：H<sub>2</sub>O...

刚性

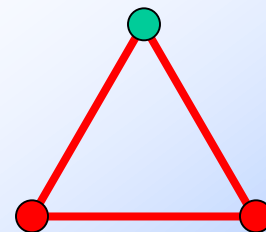
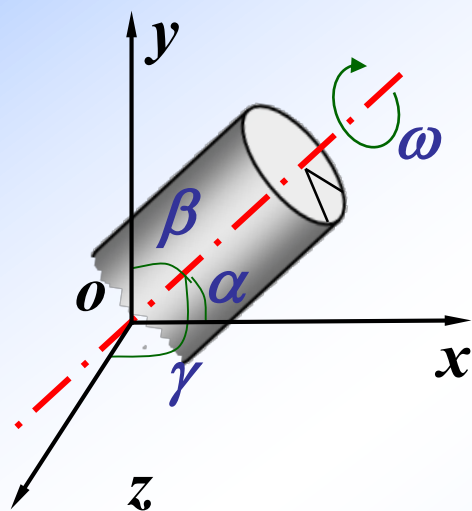
$$i = t + r = 3 + 3 = 6$$

非刚性

$$i = t + r + s = 3 + 3 + 3 = 9$$

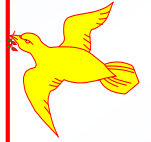
三原子(以上)非刚性分子

$$i = t + r + s = 3 + 3 + 3n - 6 = 3n$$



## 二、能量按自由度均分定理

$$\overline{\varepsilon_t} = \frac{1}{2} m_f \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT$$



### 1. 分子平均平动动能 $\overline{\varepsilon_t}$

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

按自由度均分

$$\frac{1}{2} m_f \overline{v_x^2} = \frac{1}{2} m_f \overline{v_y^2} = \frac{1}{2} m_f \overline{v_z^2} = \frac{1}{3} \left( \frac{1}{2} m_f \overline{v^2} \right) = \frac{1}{3} \overline{\varepsilon_t} = \frac{1}{2} kT$$

每个平动自由度上都得到相同的平均动能：

$$\overline{\varepsilon_{tx}} = \overline{\varepsilon_{ty}} = \overline{\varepsilon_{tz}} = \frac{1}{2} kT$$

（这是由于分子无规则运动中不断碰撞的结果）

**推论：**那么，当分子还有转动和振动自由度时，是否每个自由度上都具有同样份额的平均动能呢？

情况确实如此！

## 2. 分子平均平动动能 $\overline{\varepsilon_t}$ 按自由度均分的推广 ——能量按自由度均分定理

### 经典统计理论证明

对于处在温度为  $T$  的平衡态下的系统，气体分子每个自由度（平动、转动、振动）的平均动能相等，都等于  $kT/2$ 。

所以具有  $i$  个自由度的分子的总平均动能为

$$\boxed{\overline{\varepsilon_k} = \frac{i}{2} kT} \begin{cases} \text{刚性双原子分子: } i = t + r = 5, \overline{\varepsilon_k} = \frac{5}{2} kT \\ \text{刚性三原子分子: } i = t + r = 6, \overline{\varepsilon_k} = \frac{6}{2} kT \\ \text{分子平均动能的} \\ \text{总和一般形式为: } \overline{\varepsilon_k} = \frac{i}{2} kT = \frac{t + r + s}{2} kT \end{cases}$$

动能按自由度均分的原理体现的是统计规律。

### 三、理想气体的内能

#### 一般气体的内能

- 分子平均动能(平动、振动、转动)的总和
- 原子间振动平均势能的总和
- 分子间相互作用的势能总和

#### 理想气体的内能

- 分子平均动能(平、振、转)的总和  $\bar{\epsilon}_k = \frac{t+r+s}{2}kT$
- 原子间振动平均势能的总和  $\bar{\epsilon}_p = \frac{s}{2}kT$

所以，一个分子的平均总能量为

$$\bar{\epsilon} = \bar{\epsilon}_k + \bar{\epsilon}_p = \frac{i}{2}kT + \frac{s}{2}kT = \frac{t+r+2s}{2}kT$$

(非刚性分子才有 $s$ )



$$\bar{\varepsilon} = \frac{t+r+2s}{2} kT$$

——一个理想气体分子的平均总能量

\* 1mol理想气体的内能为:  $E_{N_A} = N_A \frac{t+r+2s}{2} kT = \frac{t+r+2s}{2} RT$

\*  $\nu$  mol理想气体的内能为:  $E = \nu \frac{t+r+2s}{2} RT$

$$E = \frac{t+r+2s}{2} \nu RT$$

对单原子分子气体:  $E = \frac{3}{2} \nu RT$

对双原子分子气体

- 刚性:  $E = \frac{5}{2} \nu RT$
- 非刚性:  $E = \frac{7}{2} \nu RT$

◆ 分子的平均能量

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

◆ 1 mol 理想气体的内能

$$E_{mol} = N_A \bar{\varepsilon} = \frac{i}{2} RT$$



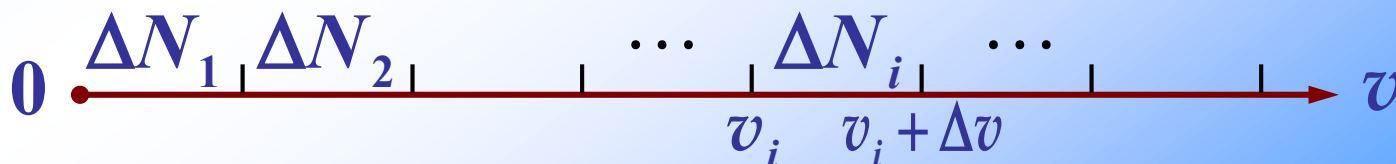
## 第5节 气体分子的速度和能量分布

### Speed & Energy Distribution of Gas Molecule

#### 一、麦克斯韦速率分布律

处于平衡态的理想气体，不管分子在容器中的空间位置如何，也不论分子速度的方向如何。只考虑 $N$ 个分子按速率的分布，这样得到的规律称为麦克斯韦速率分布律。

系统在一定的温度下，气体分子按速率有一个确定的分布；因此以一定的间隔划分，说明每个间隔内的分子数，给出系统的一个确定的宏观态



经典力学认为气体分子速率是在 $0 \sim \infty$ 的连续分布；因此气体分子按速率分布要求指出在 $v \sim v+dv$ 的速率间隔 $dv$ 内分子数 $dN_v$ 占总分子数 $N$ 的百分比是多少？

$d\omega = \frac{dN_v}{N}$  —— 气体分子速率介于 $v \sim v+dv$ 之间的概率  
这一概率与哪些因素有关呢？

- (1) 与速率间隔  $dv$  的大小有关： $\frac{dN_v}{N} \propto dv$
- (2) 与速率  $v$  的分布有关：在速率间隔一样大的情况下，不同速率大小附近的概率不同。

$$\text{因此 } \frac{dN_v}{N} = f(v) \cdot dv \quad \text{或} \quad f(v) = \frac{dN_v}{N dv}$$

**物理意义**

——  $f(v)$  称为速率分布函数

处在温度为 $T$ 的平衡态下的气体，处于 $v$ 附近的单位速率区间的分子数占总分子数的比率，或概率密度。

## 1. 麦克斯韦分子速率分布律（1859年）

在温度为 $T$ 平衡态下，理想气体中分子速率在 $v$ 到 $v+dv$ 之间的分子数 $dN_v$ 占总分子数 $N$ 的百分比为

$$\frac{dN_v}{N} = 4\pi v^2 A e^{-\alpha^2 v^2} dv$$
$$A = \left( \frac{m_f}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}}$$
$$\alpha^2 = \frac{m_f}{2kT}$$

$T$ —气体热力学温度  
 $m_f$ —一个气体分子质量  
 $k$ —玻耳兹曼常数

这个规律称为麦克斯韦速率分布律。

$$f(v) = \frac{dN_v}{Ndv} = 4\pi v^2 \left( \frac{m_f}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{m_f v^2}{2kT}}$$

$f(v)$  称为麦克斯韦速率分布函数。

## 2. 分布曲线的特征

(1) 曲线下的一小块面积表示

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

速率在 $v \sim v+dv$ 区间内的分子数占总分子数的比率。

(2) 具有大速率和小速率的

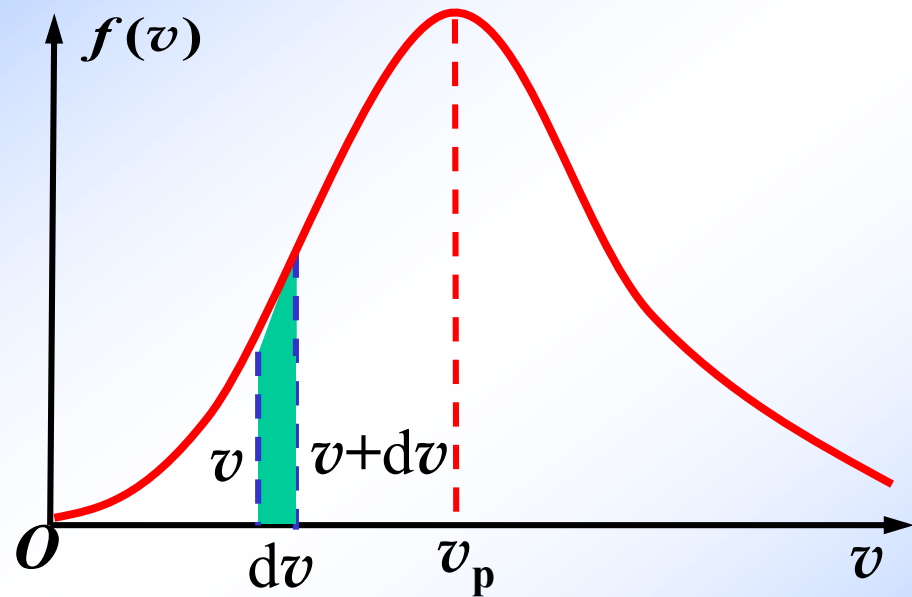
分子数都比较少，具有中等速率的分子数很多。

(3) 与 $f(v)$ 的极大值相应的速率 $v_p$ 叫“最概然速率”，

**意义** { \* 对大量分子而言，在相同的速率间隔中，  
气体分子的速率在 $v_p$ 附近的分子数最多。  
\* 对单个分子而言，速率在 $v_p$ 附近的几率最大。

(4) 整个曲线下的总面积为 1

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

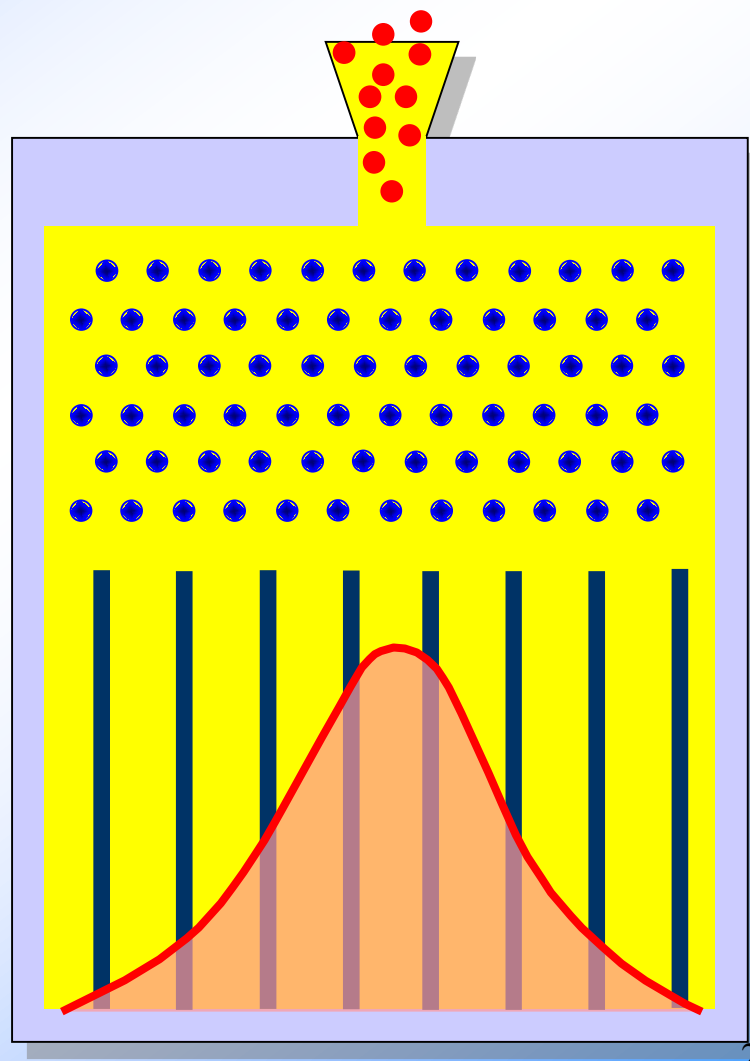


——分布函数的归一化条件

气体中每个分子的运动无规可循, 具有极大的偶然性, 但整体上来看, 却存在着一定的规律。

这种对大量偶然事件的整体起作用的规律称为统计规律。

演示：伽尔顿板动画



$f(v)$  物理意义

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

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数的百分比。

$f(v)dv$  的物理意义：

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



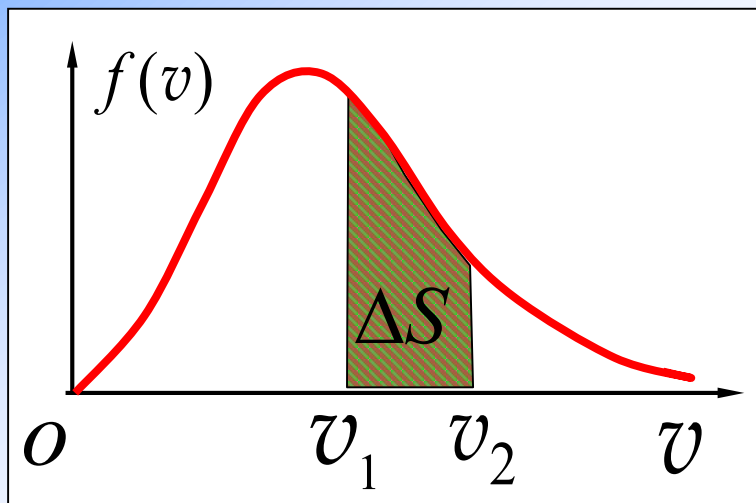
速率在  $v \rightarrow v + dv$  内分子数:  $dN = Nf(v)dv$

速率位于  $v_1 \rightarrow v_2$  区间的  
分子数:

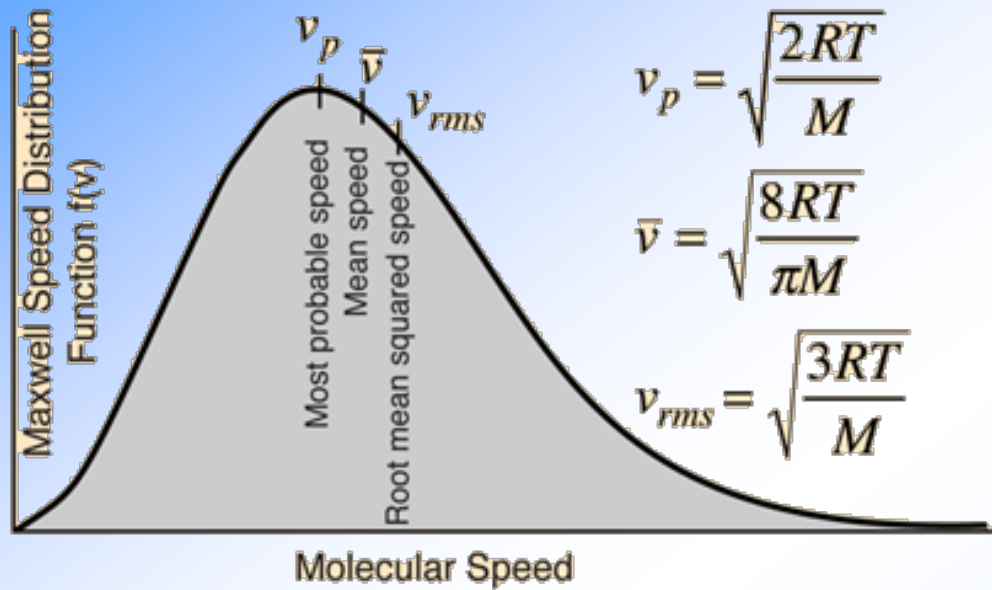
$$\Delta N = \int_{v_1}^{v_2} N f(v) dv$$

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

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



$$f(v) = 4\pi \left[ \frac{M}{2\pi RT} \right]^{\frac{3}{2}} v^2 \exp \left[ \frac{-Mv^2}{2RT} \right]$$



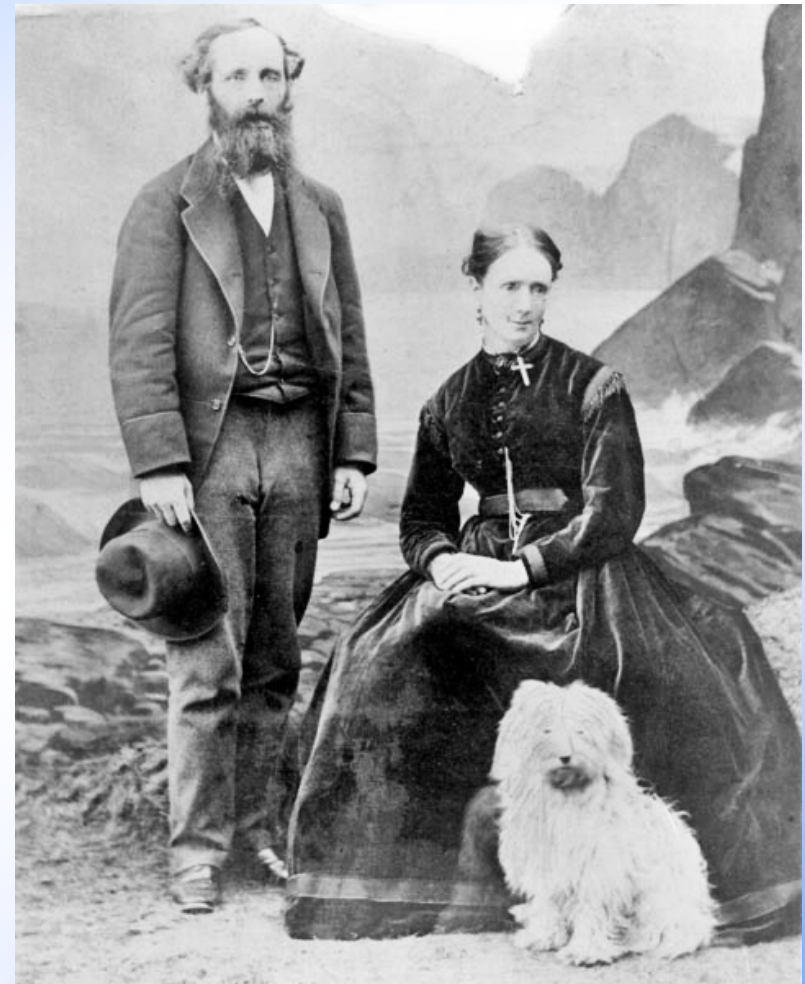
$$v_p = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

$$v_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

## 麦氏分布函数

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



**James and Katherine  
Maxwell  
1869**

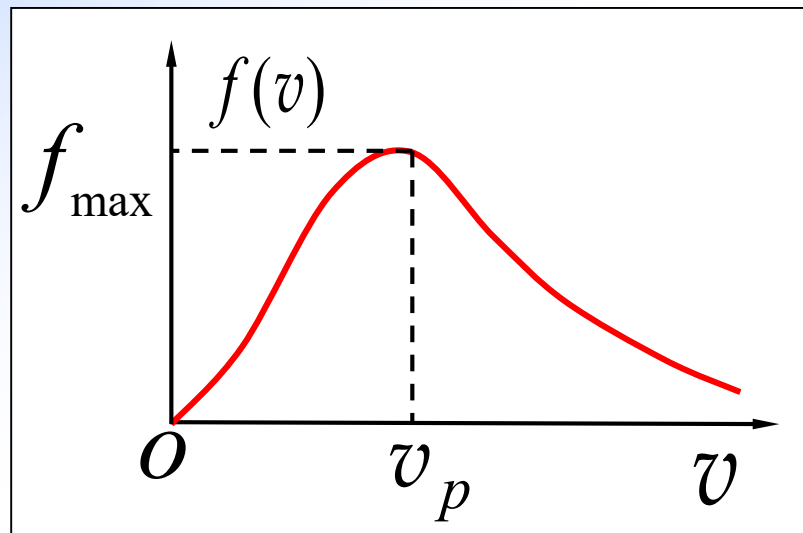
# 三种统计速率

## (1) 最概然速率 $v_p$

$$\left. \frac{df(v)}{dv} \right|_{v=v_p} = 0$$

根据分布函数求得

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



**物理意义**

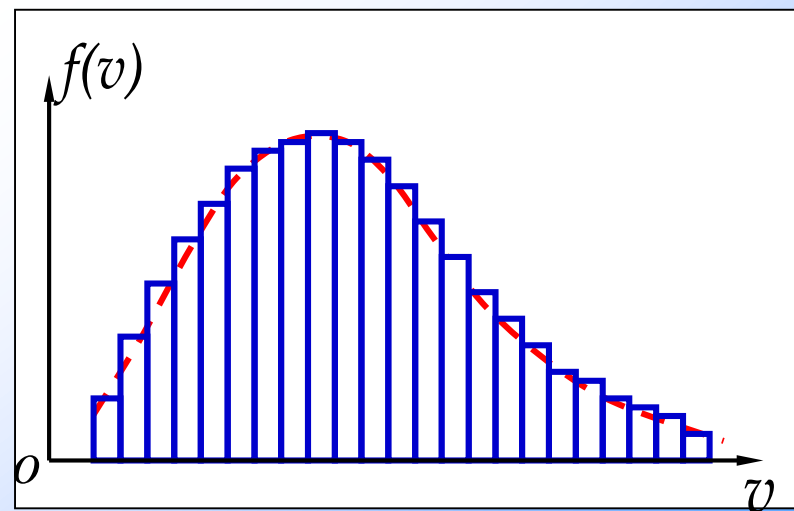
气体在一定温度下分布在最概然速率  $v_p$  附近单位速率间隔内的相对分子数最多。

## (2) 平均速率 $\bar{v}$

$$\bar{v} = \frac{v_1 dN_1 + v_2 dN_2 + \cdots + v_i dN_i + \cdots + v_n dN_n}{N}$$

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

$$\bar{v} = \int_0^\infty v f(v) dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$



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

### (3) 方均根速率 $\sqrt{\overline{v^2}}$

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

$$\overline{v^2} = 3kT / m$$

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

## 结论

$$1^{\circ} \quad v_p = \sqrt{\frac{2RT}{M}} < \bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} < \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

2<sup>o</sup> 求速率分布——**最概然速率**

求平均自由程、平均碰撞频率——**平均速率**

计算平均平动动能——**方均根速率**

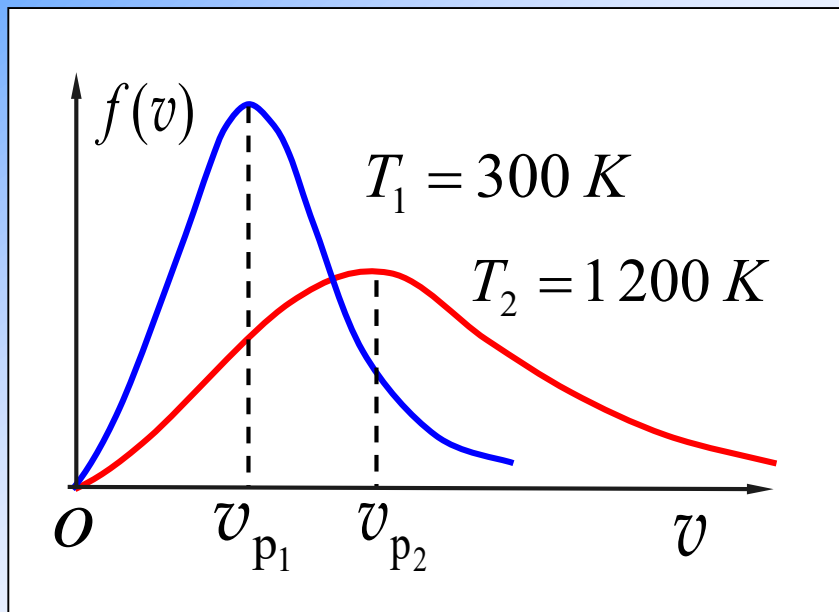
3<sup>o</sup> 求分子的平均速率及分子的方均根速率的方法可推广。任意一个与分子速率  $v$  有关的微观物理量  $g(v)$  的统计平均值由下式计算

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

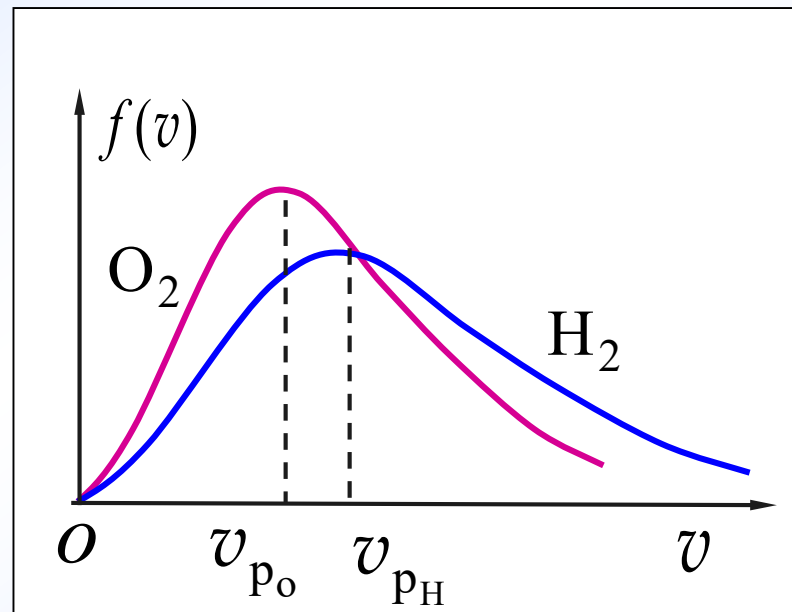


$$\overline{g(v)} = \frac{\int_{v_1}^{v_2} g(v) f(v) dv}{\int_{v_1}^{v_2} f(v) dv}$$





$\text{N}_2$  分子在不同温度下的速率分布



同一温度下不同气体的速率分布

## 讨论

**1** 已知分子数  $N$ ，分子质量  $m$ ，分布函数  $f(v)$ 。求 (1) 速率在  $v_p \sim \bar{v}$  间的分子数；(2) 速率在  $v_p \sim \infty$  间所有分子动能之和。

**解** (1) 
$$\int_{v_p}^{\bar{v}} Nf(v)dv$$

(2) 
$$\int_{v_p}^{\infty} \frac{1}{2}mv^2 Nf(v)dv$$

**例3** 已知理想气体在平衡状态下, 分子的麦克斯韦速率分布函数为  $f(v)$ ,  $N$  为总分子数, 单个分子质量为  $m_f$ , 请分别说明下列各式的物理意义:

$$(1) f(v)dv; \quad (2) Nf(v)dv; \quad (3) \int_{v_1}^{v_2} f(v)dv;$$

$$(4) \int_{v_1}^{v_2} Nf(v)dv; \quad (5) \int_{v_1}^{v_2} vf(v)dv; \quad (6) \int_0^{\infty} \frac{1}{2} m_f v^2 f(v)dv.$$

**解:** (1)  $f(v)dv = \frac{dN}{N}$  ——在  $v \rightarrow v+dv$  速率区间出现的分子数占总分子数的百分比

或: 分子在  $v \rightarrow v+dv$  区间出现的概率

$$(2) Nf(v)dv = dN$$

——在  $v \rightarrow v+dv$  速率区间出现的分子数

$$(3) \int_{v_1}^{v_2} f(v)dv = \int_{v_1}^{v_2} \frac{dN}{N} = \frac{1}{N} \int_{v_1}^{v_2} dN = \frac{N_{12}}{N}$$

——在  $v_1 \rightarrow v_2$  速率区间出现分子数占总分子数的百分比

**例3** 已知理想气体在平衡状态下, 分子的麦克斯韦速率分布函数为  $f(v)$ ,  $N$  为总分子数, 单个分子质量为  $m_f$ , 请分别说明下列各式的物理意义:

**解:** (4)  $\int_{v_1}^{v_2} N f(v) dv = \int_{v_1}^{v_2} N \frac{dN}{N} = N_{12}$

—— 在  $v_1 \rightarrow v_2$  速率区间出现的分子数

(5)  $\int_{v_1}^{v_2} v f(v) dv = \int_{v_1}^{v_2} v \frac{dN}{N} = \frac{1}{N} \int_{v_1}^{v_2} v dN \longrightarrow$  **没意义**

$$\frac{N \int_{v_1}^{v_2} v f(v) dv}{\int_{v_1}^{v_2} N f(v) dv} = \frac{\int_{v_1}^{v_2} v dN}{\int_{v_1}^{v_2} dN} = \overline{v}_{12}$$

(6)  $\int_0^{\infty} \frac{1}{2} m_f v^2 f(v) dv = \int_0^{\infty} \frac{1}{2} m_f v^2 \frac{dN}{N} = \frac{1}{2} m_f \overline{v^2} = \overline{\varepsilon_t}$

——在整个速率区间分子的平均平动动能