

第十四章

气体分子热运动的统计规律

chapter 14

statistical law of thermal motion
of gas molecular

本章内容 Contents chapter 14

- 平衡态 概率 统计平均值
equilibrium state, probability, statical mean quantity
- 气体压强与温度的统计意义
statical meaning of gas pressure and temperature
- 玻耳兹曼分布律
Boltzmann distribution
- 麦克斯韦速率分布律
maxwell speed distribution
- 气体分子的平均自由程
mean free path of gas molecular

§ 14.1 平衡态 概率 统计平均 值

- ▲ 一气体系统若不受外界影响（无物质和能量交换）或只受恒定的外力场作用的条件下，气体系统的宏观特性（如温度、压强等）长时间不随时间改变的状态称为平衡态。
- ▲ 处于平衡态中的气体，其分子仍不停作热运动，但其总体平均效果不随时间改变，是一种动态平衡。

▲ 不受（或忽略）恒定外力场作用时，平衡态气体各部分的宏观性质是均匀的；只受恒定外力场作用时，平衡态气体的密度并不均匀。但这两种情况下气体的宏观性质都不随时间变化。

本章除玻耳兹曼分布一节考虑恒定重力场作用外，均忽略恒定外力场的作用。

▲ 描述平衡态的参量称为**物态参量**或**态参量**。如体积、压强、温度等。

热现象与物质的分子运动密切相关。大量分子的无规则运动称为分子的热运动。

气体的微观量

描述单个分子特征的量（大小、质量和速度等）。

单个气体分子的运动具有偶然性和随机性。

气体的宏观量

表征大量分子宏观特征的量（体积、压强和温度等）。

大量分子运动的集体表现具有统计规律性。

气体的宏观量是大量分子行为的统计平均表现

物态参量之间所满足的关系式称为物态方程

理想气体的物态方程：
$$pV = \frac{M}{\mu}RT$$

p 气体的压强 单位：帕 (Pa)

V 气体的体积 单位：立方米 (m^3)

T 气体的热力学温度 单位：开 (K)

M 气体的质量 单位：千克 (kg)

μ 气体的摩尔质量 单位：千克·摩尔⁻¹ ($\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$)

R 气体常数 = $8.31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

注

1标准大气压 (1atm) = $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$

热力学温度 $T = (\text{摄氏温度 } t + 273.15)$

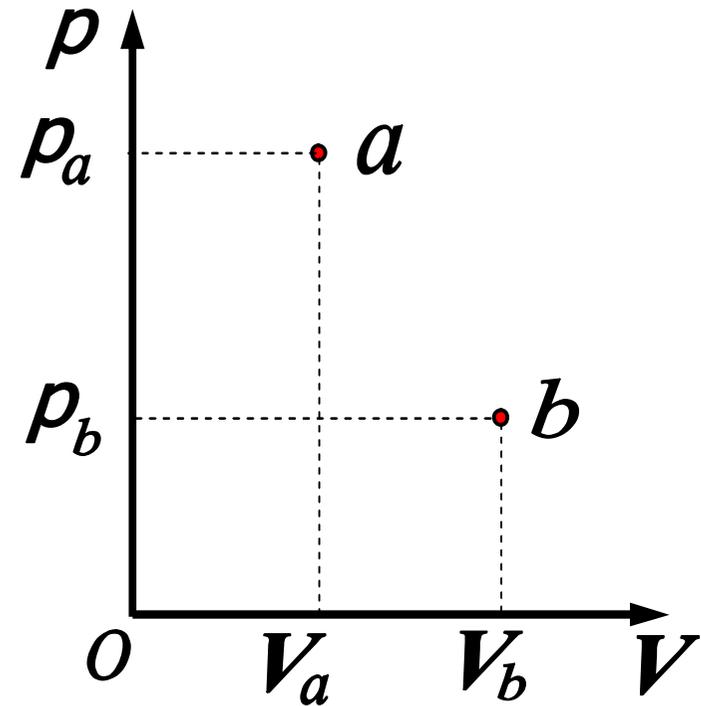
理想气体的物态方程:

$$pV = \frac{M}{\mu}RT$$

对一定量(mol)的气体

p 、 V 、 T 三者只要给定
两个就确定了一个平衡态

$p-V$ 图中的一点
代表一个平衡态



若气体受外界影响，某平衡态被破坏，变为非平衡态。物态随时间而变化称为过程。

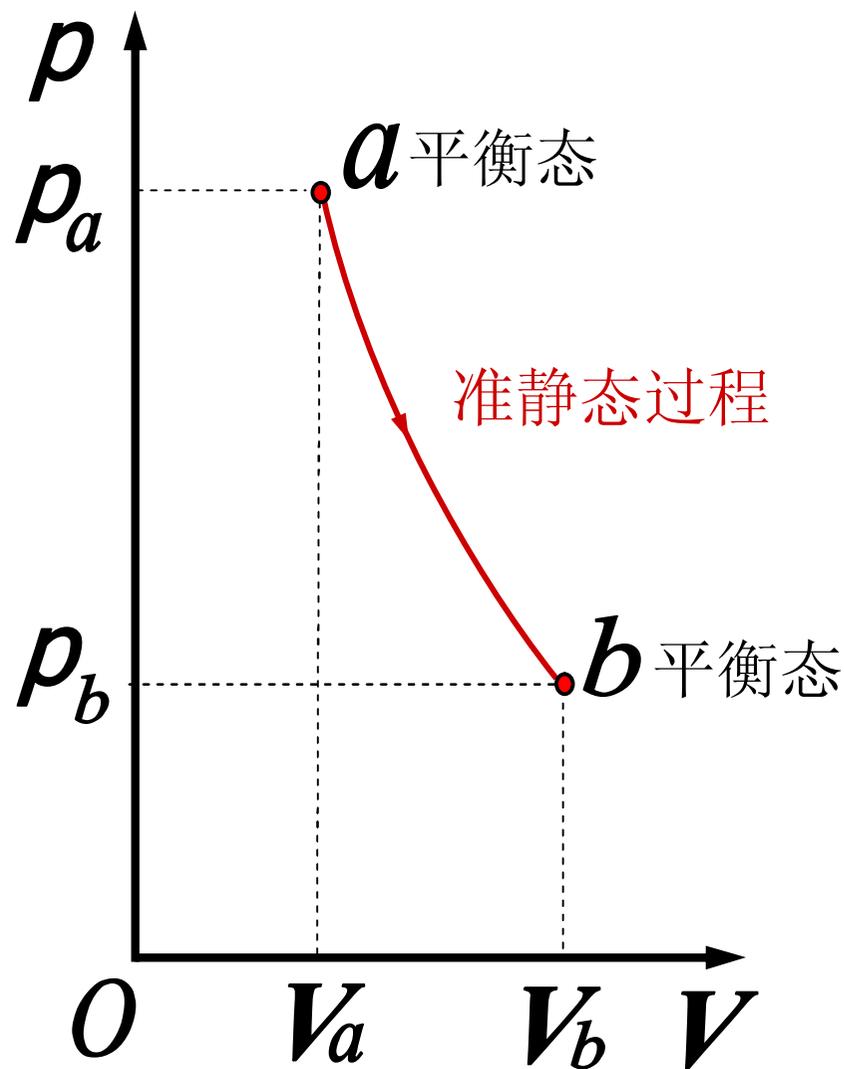
$p-V$ 图不能表示非平衡态，也不能表示这种非平衡情况下的动态变化过程。

准静态过程

若经历非平衡过程后可以过渡到一个新的平衡态，此过程称为弛豫，所需时间称为弛豫时间。

若过程进行得充分缓慢，使过程中的某一状态到相邻状态的时间比弛豫时间大得多，则每一中间态都可近似地看作平衡态。这样的过程称为准静态过程。

$p-V$ 图中的过程曲线，
都是准静态过程曲线。





概率

统计平均值

概率 —— 在所有可能发生的事件中，某种事件发生可能性（或相对机会）的大小。

▲ **概率定义式** 在很多次的试验中

某事件X出现的概率 $P_i(x) = \frac{\text{事件X出现的次数 } N_i}{\text{试验总次数 } N}$

▲ **归一化条件** 若可能事件有 n 种

则 n 种可能事件发生的总次数 $\sum_{i=1}^n N_i = \text{试验总次数 } N$

$$\frac{\sum_{i=1}^n N_i}{N} = \frac{N_1}{N} + \frac{N_2}{N} + \dots + \frac{N_n}{N} = p_1 + p_2 + \dots + p_n = 1$$

各种可能事件的概率之和等于1。称为**概率的归一化条件**。

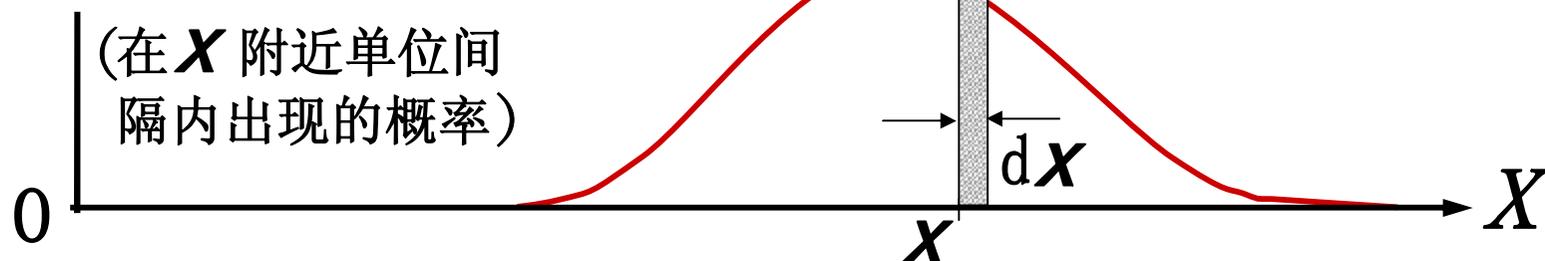
▲ 概率密度函数

若表示事X的量 X 可连续变化（例如在某些随机因素影响下，多次测量某电机的转速可能在某一范围内变化）

$$f(x) = \frac{dp(x)}{dx}$$

事件出现在 dx 内的概率 $dp(x)$ 与 X 的位置和 dx 的大小有关

称**概率密度**或**概率密度函数**



若函数 $f(x)$ 的形式已知 则 $dp(x) = f(x) dx$

▲ 等概率假设

在气体动理论中经常用到一些等概率假设，如假设处于平衡态的气体，每个分子出现在容器内任何一点处的概率相等；每个分子朝各个方向运动的概率相等（如在直角坐标中，分子速度的三个分量的各种统计平均值相等）等。

统计平均值

对某量 x 进行 N 次测量,

测量值	出现次数	测量值乘以出现次数
x_1	N_1	$x_1 N_1$
x_2	N_2	$x_2 N_2$
...
x_n	N_n	$x_n N_n$
<hr/>		
	N	$\sum x_i N_i$

x 的统计平均值

$$\begin{aligned}\bar{x} &= \frac{\sum x_i N_i}{N} = x_1 \frac{N_1}{N} + x_2 \frac{N_2}{N} + \dots + x_n \frac{N_n}{N} \\ &= x_1 p_1 + x_2 p_2 + \dots + x_n p_n = \sum x_i p_i\end{aligned}$$

若 x 值可连续变化

$$\bar{x} = \int x f(x) dx$$

则连续变量的平均值等于该量与概率密度函数乘积的积分。

§ 14.2 气体的压强与温度的统计意义

一、理想气体的微观模型

- ▲ 气体分子的大小与分子间的平均距离相比可以忽略。
- ▲ 分子除碰撞瞬间外，无其它相互作用。
- ▲ 碰撞视为完全弹性碰撞。

这是由气体的共性抽象出来的一个理想模型。在压力不太大、温度不太低时，与实际情况附合得很好。

二、理想气体的压强公式

推导思路

宏观：器壁单位面积所受的压力

微观：大量气体分子频繁碰撞器壁对器壁单位面积的平均冲力

标准状态下

气体的分子数密度 n
的数量级为 10^{25} 个/ m^3

亦即 10^7 个/ μm^3

其数量之多已
能很好满足微
观统计的要求

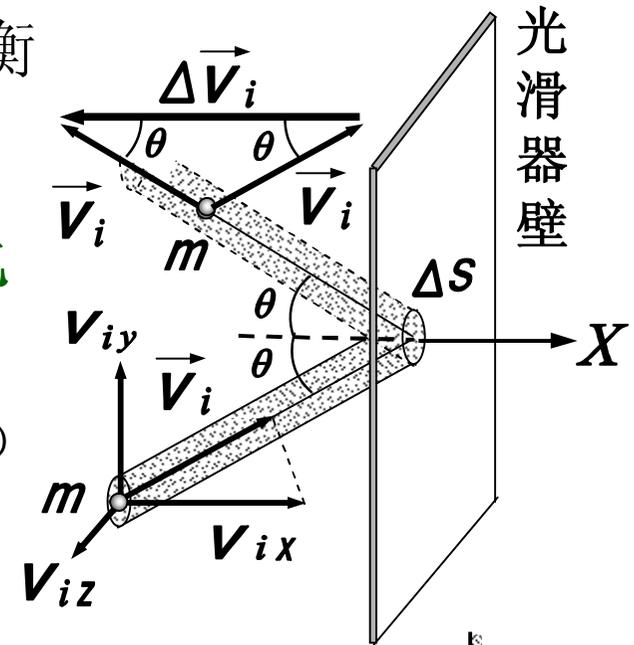
要考虑分子速度
(大小及方向)
不同的因素

对各种不同速
度间隔的分子
碰壁冲量求和

考虑单位时间作
用在单位面积上
的冲量就是压强

运用统计平均
值及平衡态概
念得到压强与
微观量的关系

容器盛同种气体，分子质量 m ，居平衡态
 射向器壁面元 ΔS 的某分子束碰壁后反射
 速度为 \vec{V}_i 的某分子弹碰中的动量变化
 为 $-2mV_i \cos\theta = -2mV_{ix}$ 反X向
 (不与法向平行的速度分量，其相应的动量无变化)

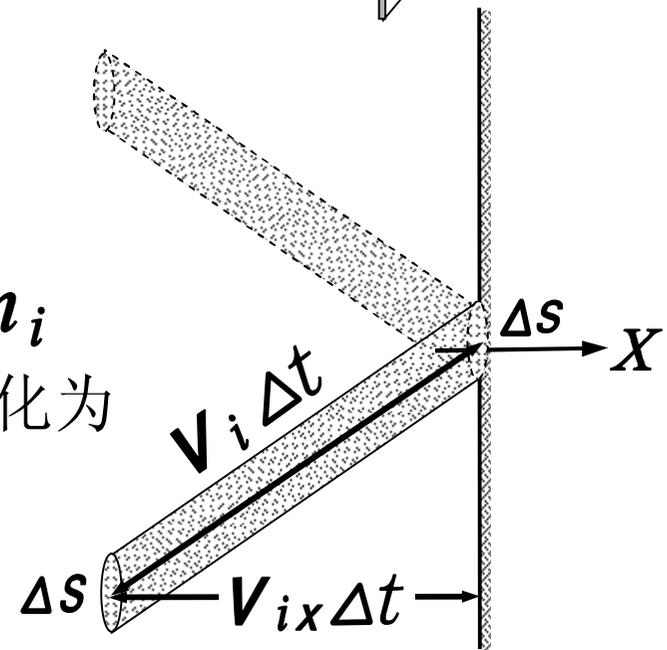


在 Δt 时间内，入射分子束斜圆柱体的
 体积 V 中速度基本为 \vec{V}_i (其 $V_{ix} > 0$)
 的分子，都能碰撞器壁一次。

$$\Delta V = V_{ix} \Delta t \Delta S$$

若气体中速度基本为 \vec{V}_i 的分子数密度为 n_i
 则该组分子与 ΔS 碰撞而发生的动量变化为

$$\begin{aligned} \Delta p_i &= -2mV_{ix} \Delta V n_i \\ &= -2m n_i V_{ix}^2 \Delta t \Delta S \end{aligned}$$



气体中速度基本为 \vec{V}_i 的分子数密度为 n_i
 该组分子与 ΔS 碰撞而发生的动量变化为

$$\begin{aligned}\Delta p_i &= -2mV_{ix} \Delta V n_i \\ &= -2m n_i V_{ix}^2 \Delta t \Delta S\end{aligned}$$

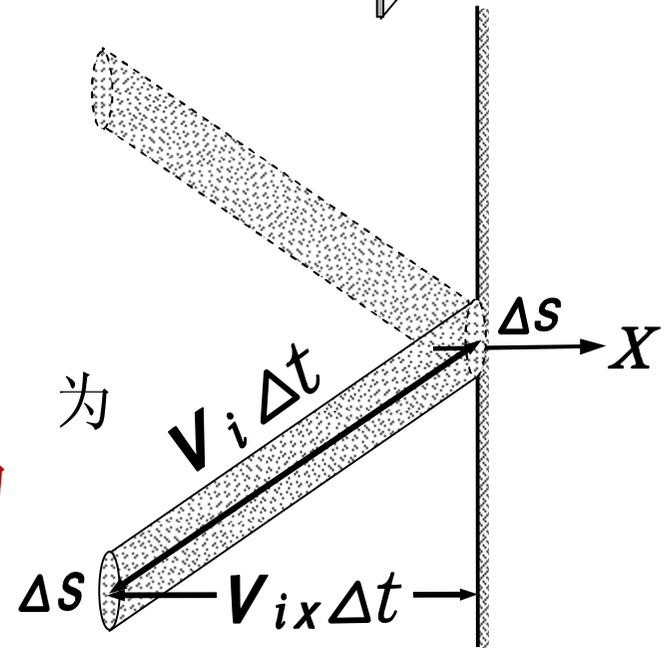
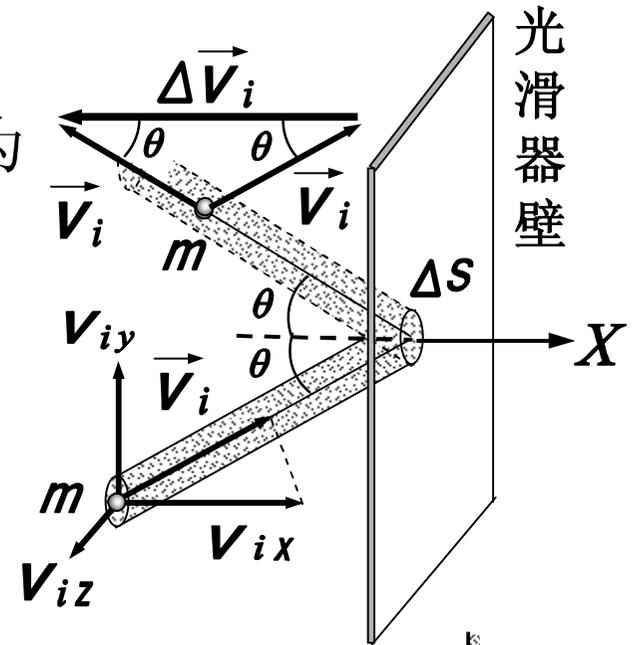
将上式对平衡态气体中从各个不同方向、以不同速度射向 ΔS 的各组分子求和，其总动量变化为

$$\Delta p' = \sum \Delta p_i = -2m \sum n_i V_{ix}^2 \Delta t \Delta S$$

此式包含 $V_{ix} > 0$ 和 $V_{ix} < 0$ (负射向分量) 的分子。只有 $V_{ix} > 0$ 的分子才能与 ΔS 相碰。因平衡态中两者各占一半，故

能与 ΔS 碰撞的所有分子的总动量变化为

$$\Delta p = \frac{1}{2} \Delta p' = -m \sum n_i V_{ix}^2 \Delta t \Delta S$$



能与 ΔS 碰撞的所有分子的总动量变化为

$$\Delta p = \frac{1}{2} \Delta p' = -m \sum n_i v_{ix}^2 \Delta t \Delta S$$

$$= -m n \frac{\sum n_i v_{ix}^2}{n} \Delta t \Delta S$$

容器中气体总体的分子数密度

v_x^2 的统计平均值 $\overline{v_x^2}$

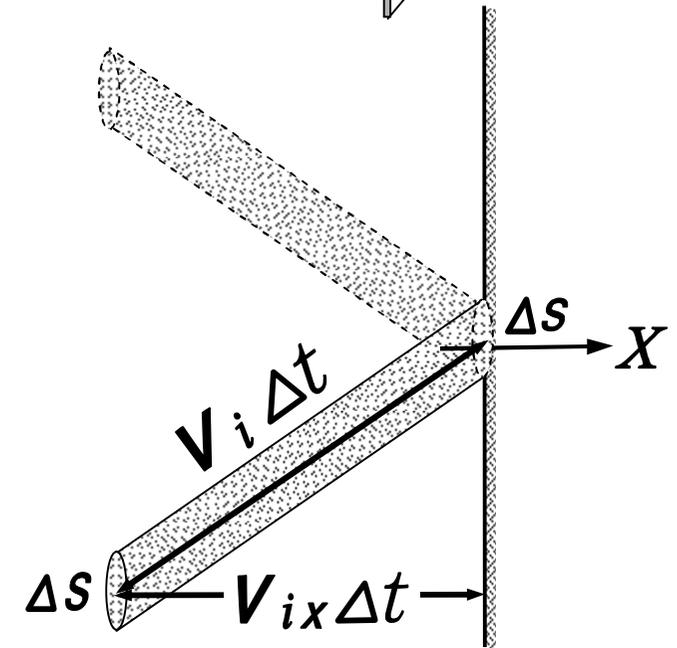
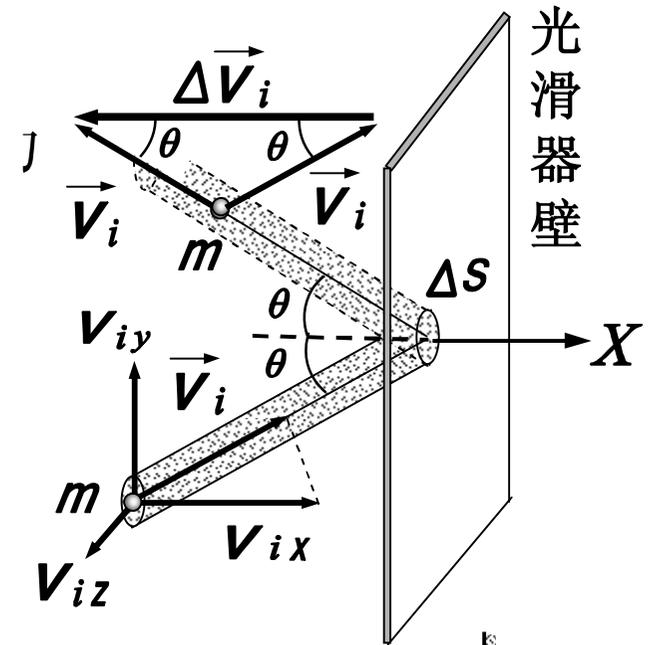
得
$$\Delta p = -m n \overline{v_x^2} \Delta t \Delta S$$

应用动量定理，分子受器壁作用的平均冲力为

$$F_{\text{壁对气}} = \frac{\Delta p}{\Delta t} = -m n \overline{v_x^2} \Delta S$$

器壁受气体分子作用的平均冲力

$$F_{\text{气对壁}} = -F_{\text{壁对气}} = m n \overline{v_x^2} \Delta S$$



器壁 受气体分子作用的平均冲力

$$F_{\text{气对壁}} = -F_{\text{壁对气}} = m n \overline{V_x^2} \Delta S$$

由于分子向 X、Y、Z 方向运动概率相等

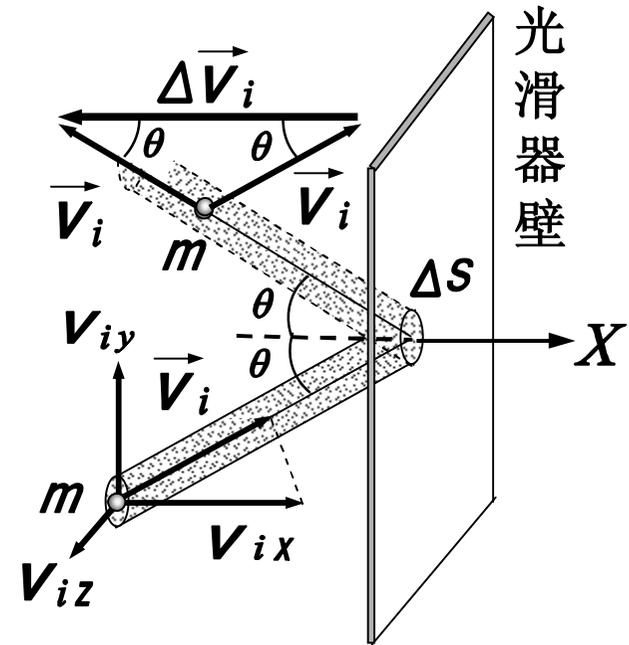
可推知 $\overline{V_x^2} = \overline{V_y^2} = \overline{V_z^2}$

又因 $\overline{V^2} = \overline{V_x^2} + \overline{V_y^2} + \overline{V_z^2}$

则 $\overline{V_x^2} = \overline{V_y^2} = \overline{V_z^2} = \frac{1}{3} \overline{V^2}$

得 $F_{\text{气对壁}} = \frac{1}{3} m n \overline{V^2} \Delta S$

由此推得：



理想气体的压强公式

$$p = \frac{F_{\text{气对壁}}}{\Delta S} = \frac{1}{3} m n \overline{V^2} = \frac{2}{3} n \left(\frac{1}{2} m \overline{V^2} \right) = \frac{2}{3} n \overline{\epsilon_k}$$

定义 $\overline{\epsilon_k} = \frac{1}{2} m \overline{V^2}$ 为大量气体分子的平均平动动能

三、理想气体压强的统计意义

理想气体的压强公式

$$p = \frac{F_{\text{气对壁}}}{\Delta S} = \frac{1}{3} m n \overline{V^2} = \frac{2}{3} n \left(\frac{1}{2} m \overline{V^2} \right) = \frac{2}{3} n \overline{\mathcal{E}_k}$$

定义 $\overline{\mathcal{E}_k} = \frac{1}{2} m \overline{V^2}$ 为大量气体分子的平均平动动能

- ▲ 气体的宏观量压强，是大量气体分子作用于器壁的平均冲力，由微观量的统计平均值 n 和 $\overline{\mathcal{E}_k}$ 决定。
- ▲ 理想气体压强公式是反应大量分子行为的一种统计规律，并非力学定律，只对个别分子而言，气体压强没有意义。

注：● 推导过程中的 ΔS 和 Δt 在宏观上很小，但在微观上相对于分子的大小和作用时间应当足够大，保证在 Δt 时间内有大量分子与 ΔS 发生碰撞。

● 平衡态中同种气体的分子全同，其出现位置和各向运动概率相等，这已包含了分子之间相互碰撞因素的一种动平衡，推导中不必考虑此类碰撞。

● 气体温度的统计意义

▲ 理想气体物态方程 $pV = \frac{M}{\mu} RT$ 可用另一形式表达

$$p = \frac{M}{V} \frac{R}{\mu} T$$

$$= \frac{N}{V} \frac{m R}{m N_A}$$

其中

$$M = Nm$$

$$\mu = N_A m$$

$$n = N/V$$

$$k = R/N_A$$

m 分子质量
 N 总分子数
 N_A 阿伏伽德罗常数
 n 分子数密度
 k 玻耳兹曼常数

即

$$p = nkT$$

▲ 理想气体压强公式

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

$$\overline{\epsilon_k} = \frac{3}{2} kT$$

理想气体的
温度公式

$$\overline{\epsilon_k} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} \quad \text{气体分子的平均平动动能}$$

注：阿伏伽德罗常数
玻耳兹曼常数

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

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

气体温度的统计意义

$$\overline{\epsilon_k} = \frac{3}{2} k T$$

理想气体的
温度公式

$$\overline{\epsilon_k} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} \quad \text{气体分子的平均平动动能}$$

气体的热力学温度 T

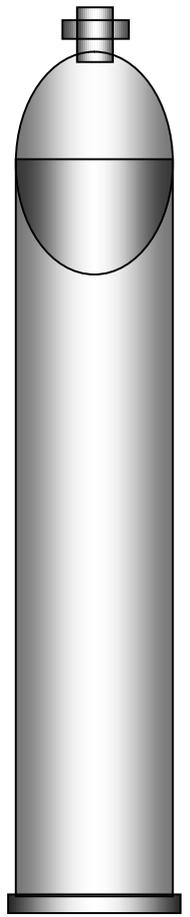
与 气体分子的平均平动动能 $\overline{\epsilon_k}$ 成正比。

- ▲ 气体的热力学温度可看作是对分子热运动剧烈程度的量度。
- ▲ 气体的温度是大量分子热运动的集体表现，具有统计意义。离开大量分子，温度失去意义。

例 已知

某氧器瓶内，氧气的压强 $p = 1.00 \text{ atm}$
温度 $t = 27^\circ\text{C}$ 视为理想气体，平衡态

求 氧分子的平均平动动能 $\overline{\epsilon_k}$ ；分子数密度 n



解法提要

$$\text{由 } \overline{\epsilon_k} = \frac{3}{2} k T$$

$$\begin{aligned} \overline{\epsilon_k} &= \frac{3}{2} \times 1.38 \times 10^{-23} \times (27 + 273) \\ &= 6.21 \times 10^{-21} \text{ (J)} \end{aligned}$$

$$\text{由 } p = \frac{2}{3} n \overline{\epsilon_k}$$

$$n = \frac{3}{2} \frac{p}{\overline{\epsilon_k}} = \frac{3}{2} \frac{1.013 \times 10^5}{6.21 \times 10^{-21}}$$

$$= 2.66 \times 10^{25} \text{ (个} \cdot \text{m}^{-3}\text{)}$$

1标准大气压
(1atm) = $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$

例 已知 一个电子经过1伏特电势差加速后所获的动能为1电子伏特 (1ev) = 1.602×10^{-19} J

如果某理想气体系统的分子平均平动动能要达到1ev,

求 其温度将会有多高?

解法提要: 由 $\overline{\epsilon_k} = \frac{3}{2} k T$

$$T = \frac{2}{3} \frac{\overline{\epsilon_k}}{k} = \frac{2 \times 1.602 \times 10^{-19}}{3 \times 1.38 \times 10^{-23}}$$
$$= 7.739 \times 10^3 \text{ (K)} = 7466 \text{ (}^\circ\text{C)}$$

太阳表面温度
5490 °C
难以实现

标准状态下 (0°C, 1atm) 理想气体的

分子平均平动动能 $\overline{\epsilon_k} = 3.53 \times 10^{-2} \text{ eV}$

分子数密度 $n = 2.92 \times 10^{25} \text{ 个} \cdot \text{m}^{-3}$

§ 14.3 玻耳兹曼分布律

E_i
分子动能势能和

0

分子数密度

n_i

玻耳兹曼
能量分布律

玻耳兹曼能量分布的数学表达式

$$n_i = A e^{-E_i/kT}$$

E_i 气体分子能量(含动能和势能)

n_i 气体分子数密度

A 待定常数(与温度、总分子数、分子种类有关)

T 气体热平衡温度

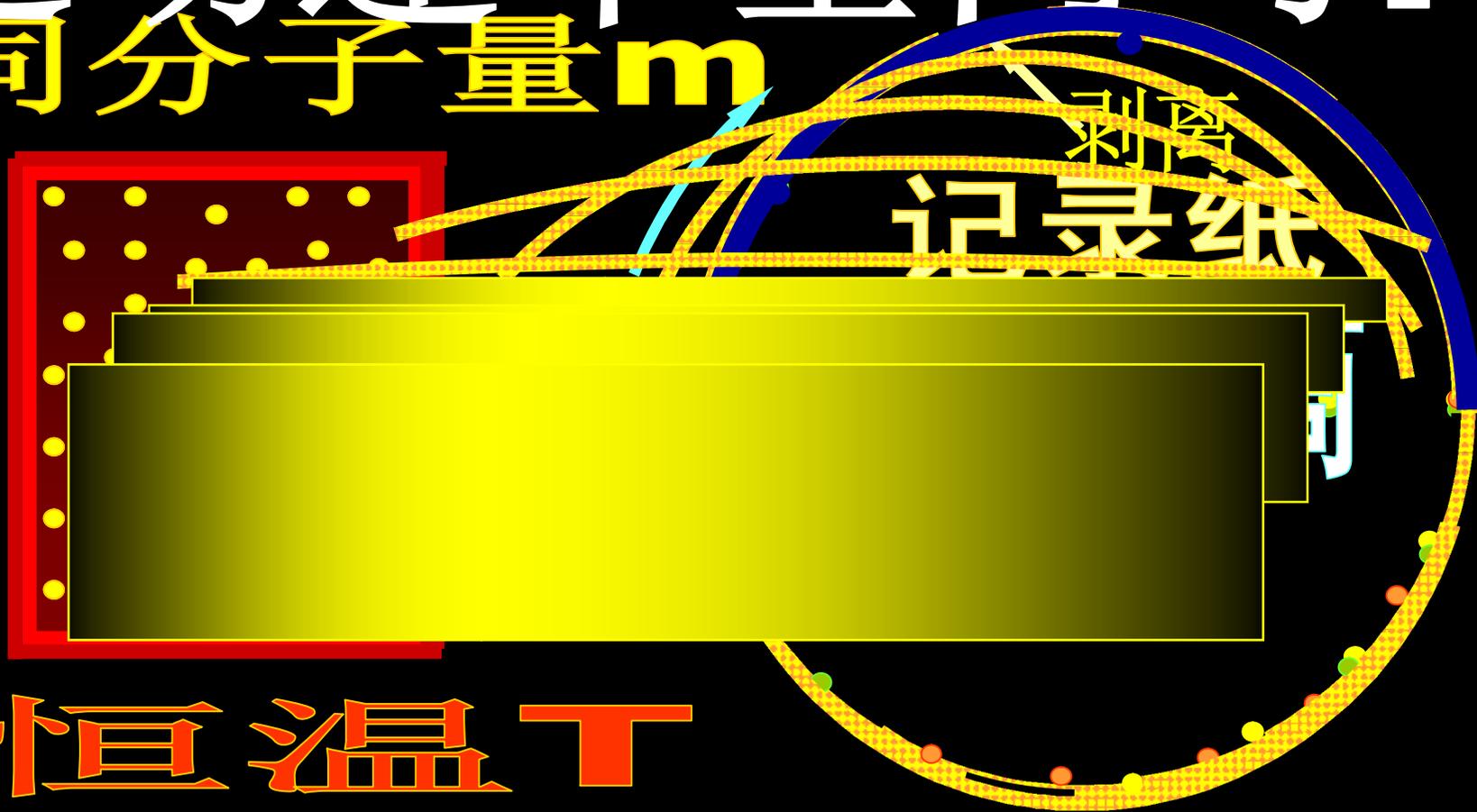
k 玻耳兹曼常数

§ 14.4 麦克斯韦速率分布律

- ▲ 处于平衡态的气体，其分子沿各向运动的机会均等，这并非意味着每个分子的运动速率完全相同，而是大量不同运动速度（大小和方向）的分子，在一定条件下所形成的一种热动平衡状态。
- ▲ 麦克斯韦速率分布律，是表示气体处于热平衡时，气体的分子数按速度大小（速率）分布的规律。
- ▲ 首先引用一种简明的实验方法，说明气体的分子数按速率分布的客观规律性：

运动速率全同吗？

同分子量 m

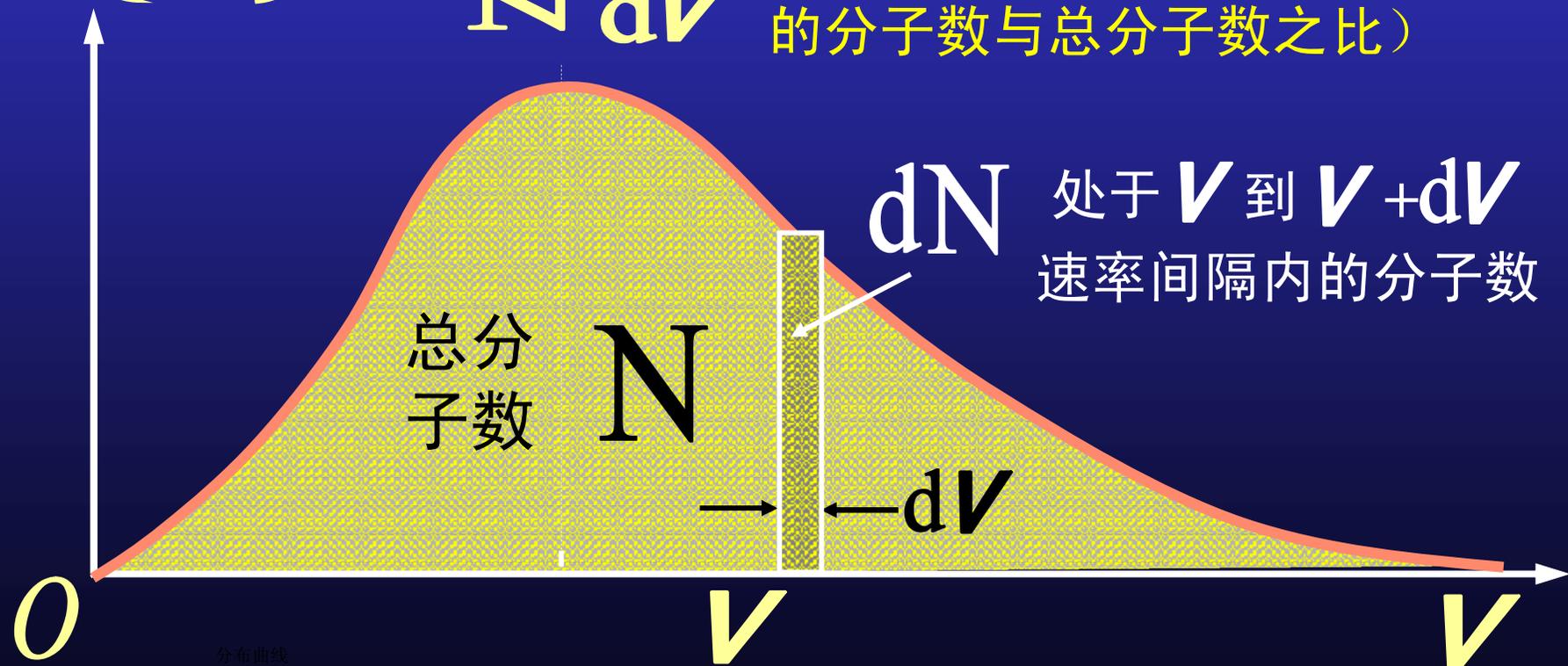


麦克斯韦速率分布实验

转换成相对分子数密度按速率的分布

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

速率分布函数
(速率 v 附近单位间隔内的
分子数与总分子数之比)



麦克斯韦速率分布律(函数)

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

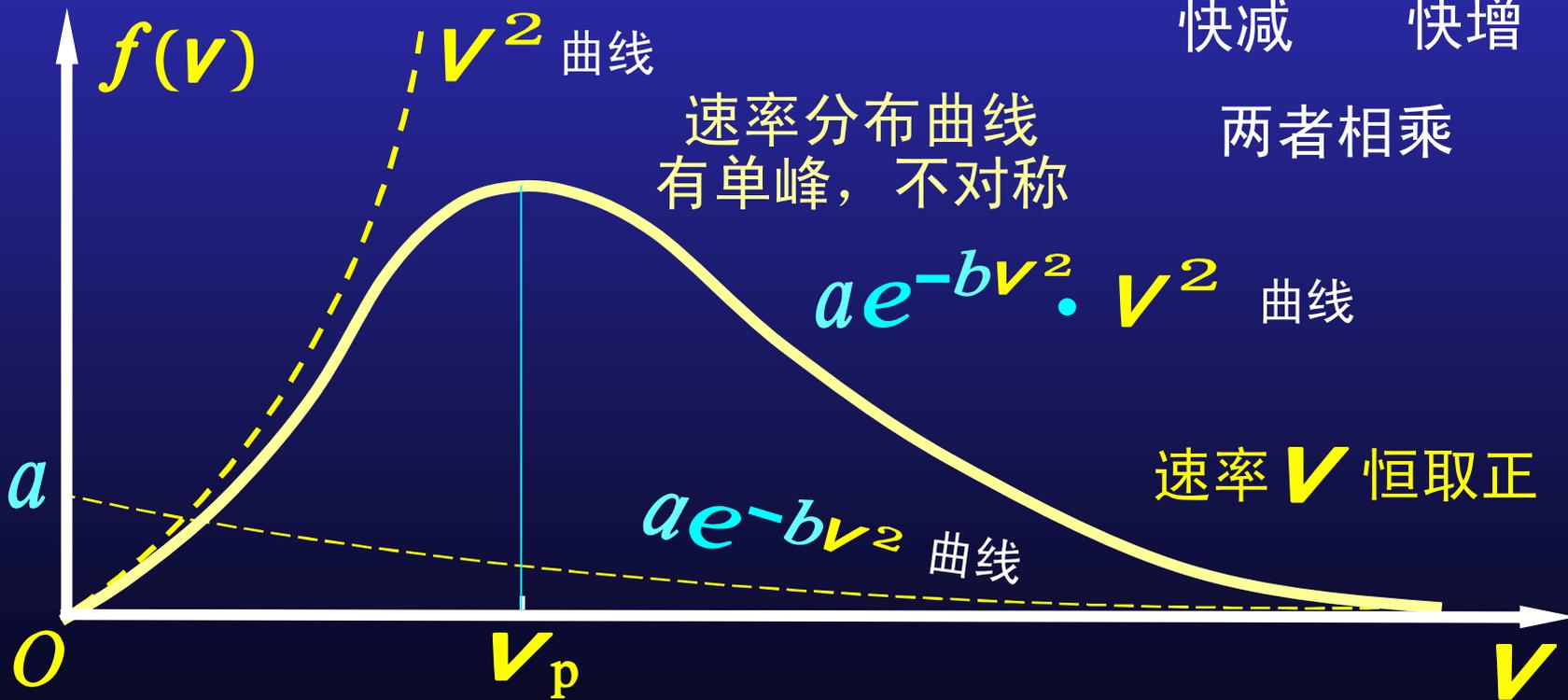
k 玻耳兹曼常数, 若 m 、 T 给定, 函数的形式可概括为

$$f(v) = \underbrace{ae^{-bv^2}}_{\text{快减}} \cdot \underbrace{v^2}_{\text{快增}}$$

快减 快增

两者相乘

速率分布曲线有单峰, 不对称



▲ 速率分布函数的归一化条件

速率分布函数 $f(v) = \frac{dN}{Ndv} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2$

对分子质量为 m 、热力学温度为 T 、处于平衡态的气体

速率在 v_1 到 v_2 区间内的分子数 ΔN 与总分子数 N 之比

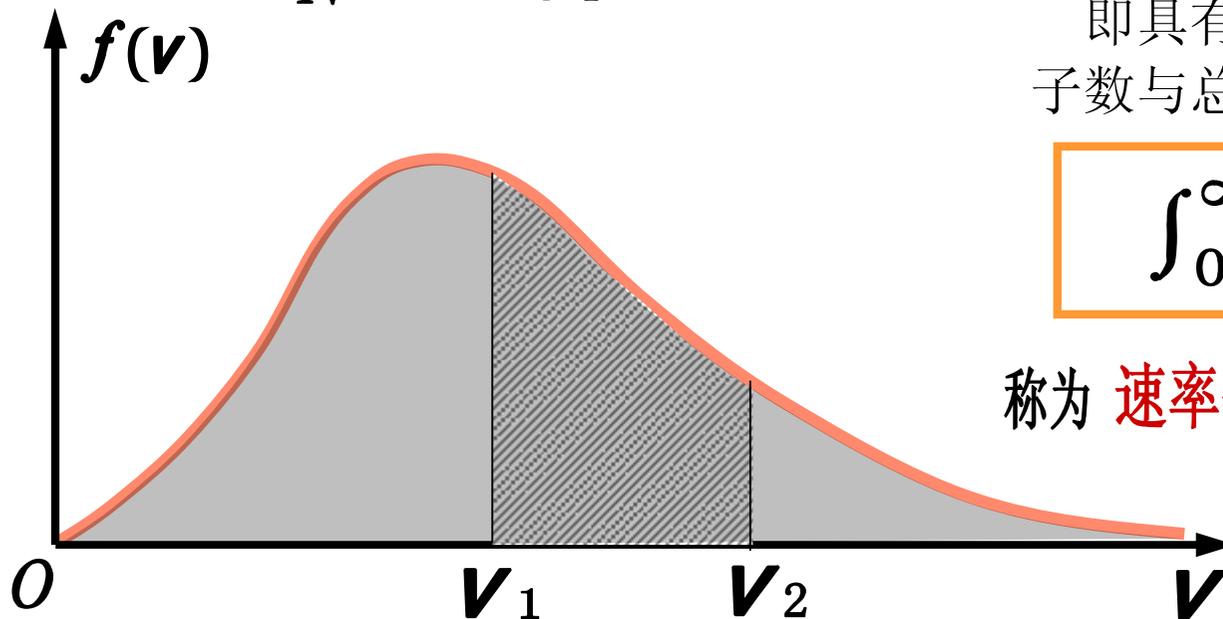
$$\frac{\Delta N}{N} = \int_{v_1}^{v_2} f(v) dv$$

若将速率区间扩展至 0 到 ∞

即具有~~一切~~可能速率的分子数与总分子数之比应为 1

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

称为 速率分布函数的归一化条件



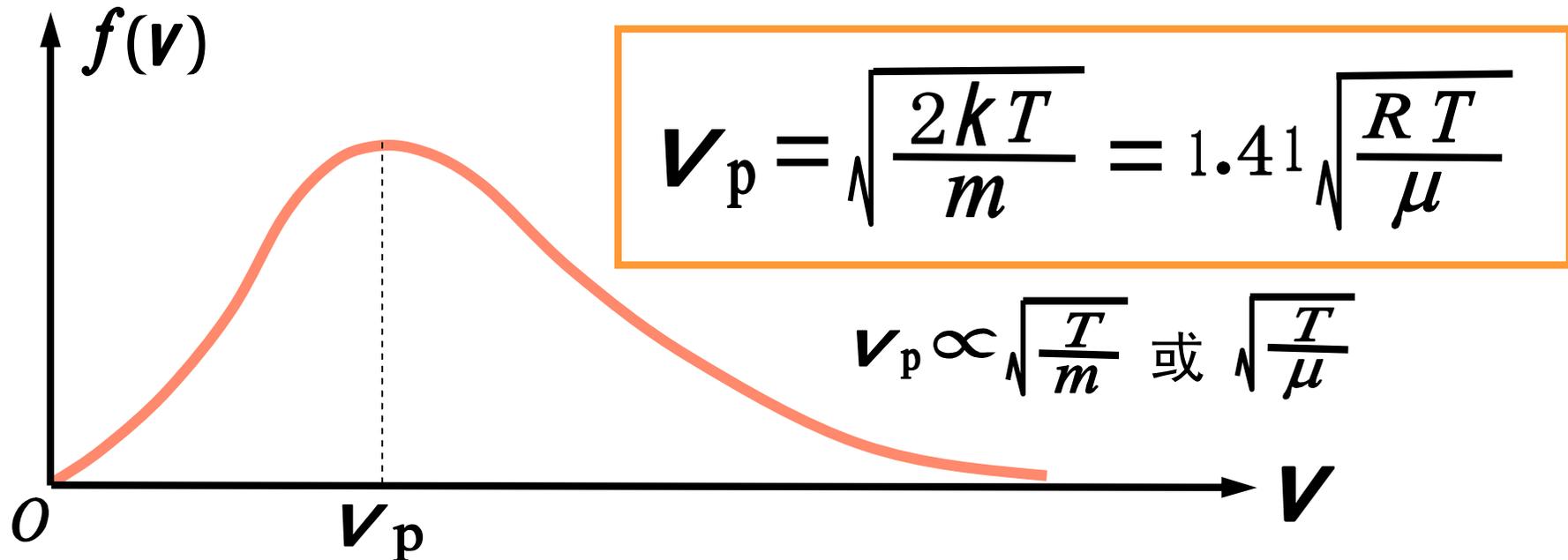
▲ 最概然速率

速率分布函数 $f(v) = \frac{dN}{Ndv} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2$

与此函数的极大值对应的速率 v_p 称为最概然速率

率
令 $\frac{df(v)}{dv} = 0$ 即 $\frac{d(ae^{-bv^2} \cdot v^2)}{dv} = 0$ 易得 $v_p = \sqrt{\frac{1}{b}}$

因 $b = \frac{m}{2kT}$ 则

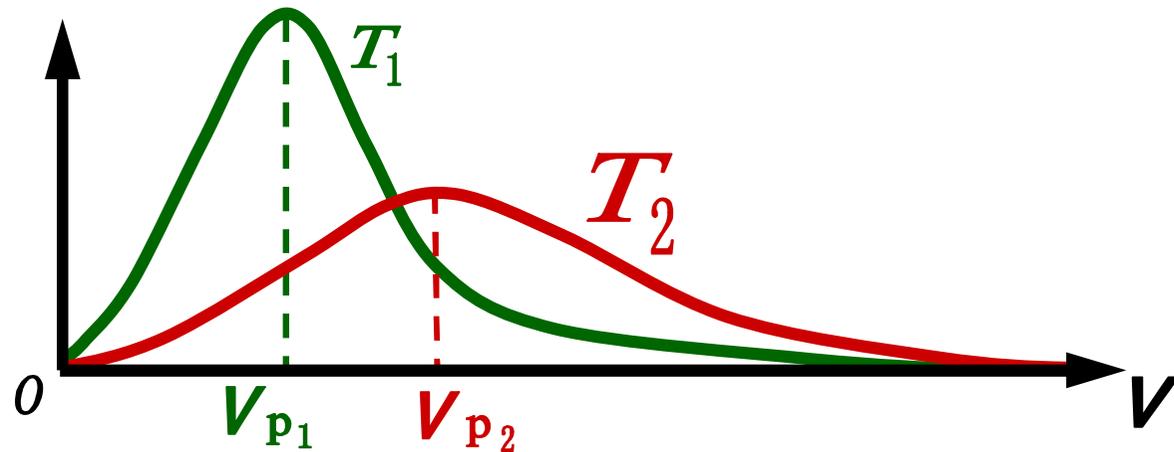


▲ 不同 m (或 μ)、 T 的速率分布曲线的比较

用最概然速率 $v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = 1.41\sqrt{\frac{RT}{\mu}}$ 进行比较

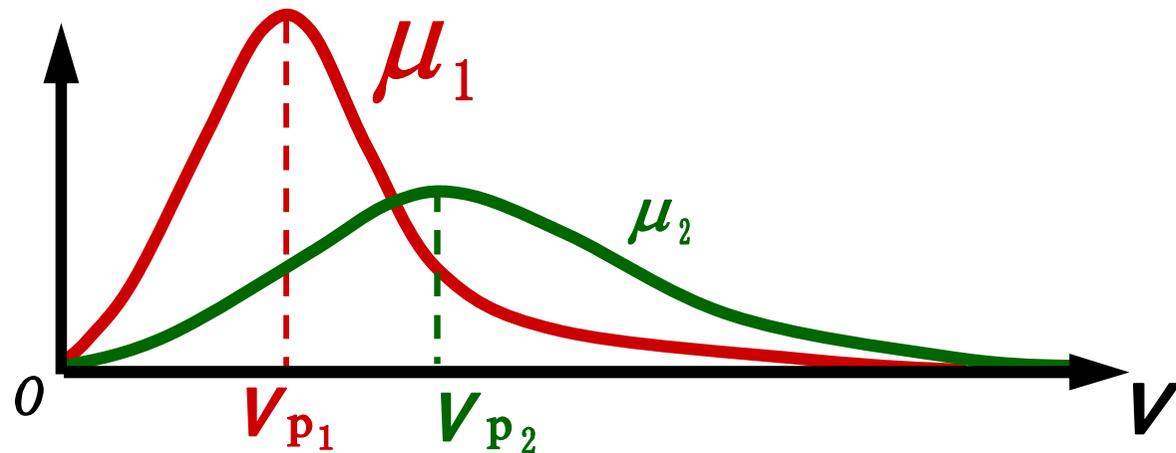
μ 相同

$T_2 > T_1$



T 相同

$\mu_1 > \mu_2$



● 麦克斯韦速率分布律应用举例

在讨论气体分子平均自由程问题时涉及到分子的算术平均速率概念；在讨论平均平动动能时涉及到方均根速率概念。麦克斯韦速率分布函数就是计算此类速率的概率密度函数。

▲ 平均速率（算术平均速率） \bar{v}

根据某连续变量 x 的平均值等于该量与概率密度函数乘积的积分的定义。

$$\bar{x} = \int x f(x) dx$$

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} v f(v) dv = \int_0^{\infty} v \cdot 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv$$

注意到 $\int_0^{\infty} a v^3 e^{-bv^2} dv = \frac{a}{2} \int_0^{\infty} v^2 e^{-bv^2} d(v^2) = \frac{a}{2} \cdot \frac{1}{b^2}$

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

类似 v_p 也有

$$\bar{v} \propto \sqrt{\frac{T}{m}} \text{ 或 } \sqrt{\frac{T}{\mu}}$$

▲ 方均根速率 $\sqrt{\overline{v^2}}$ (v^2 的统计平均值的开平方)

即 v^2 作为参与统计平均的连续变量

$$\text{则 } \overline{v^2} = \int_0^{\infty} v^2 f(v) dv = \int_0^{\infty} v^2 \cdot 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv$$

$$\text{注意到 } \int_0^{\infty} av^4 e^{-bv^2} dv = \frac{3a}{8b^2} \sqrt{\frac{\pi}{b}}$$

$$\text{得 } \overline{v^2} = \frac{3kT}{m} \quad (\text{回忆, 联系 } \overline{\epsilon_k} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT)$$

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

类似 v_p 也有

$$\overline{v} \propto \sqrt{\frac{T}{m}} \text{ 或 } \sqrt{\frac{T}{\mu}}$$

三种速率小结

最概然速率 $v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = 1.41 \sqrt{\frac{RT}{\mu}}$

平均速率 $\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = 1.60 \sqrt{\frac{RT}{\mu}}$

方均根速率 $\sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = 1.73 \sqrt{\frac{RT}{\mu}}$

例 已知 氧气摩尔质量 $\mu = 3.20 \times 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$

温度 $t = 27^\circ\text{C}$ 处于平衡态

求 气体分子的 V_p 、 \bar{v} 和 $\sqrt{\bar{v}^2}$

解法提要: $T = 27 + 273 = 300 \text{ (k)}$

$$V_p = 1.41 \sqrt{\frac{RT}{\mu}} = 394 \text{ (m} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$$

$$\bar{v} = 1.60 \sqrt{\frac{RT}{\mu}} = 447 \text{ (m} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$$

$$\sqrt{\bar{v}^2} = 1.73 \sqrt{\frac{RT}{\mu}} = 483 \text{ (m} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$$

例 假设有大量的某种粒子，总数目为 N ，其速率分布函数为

$$f(v) = \begin{cases} -C(v - v_0)v & (0 \leq v \leq v_0) \\ 0 & (v > v_0) \end{cases}$$

C, v_0 均为正常数，且 v_0 为已知

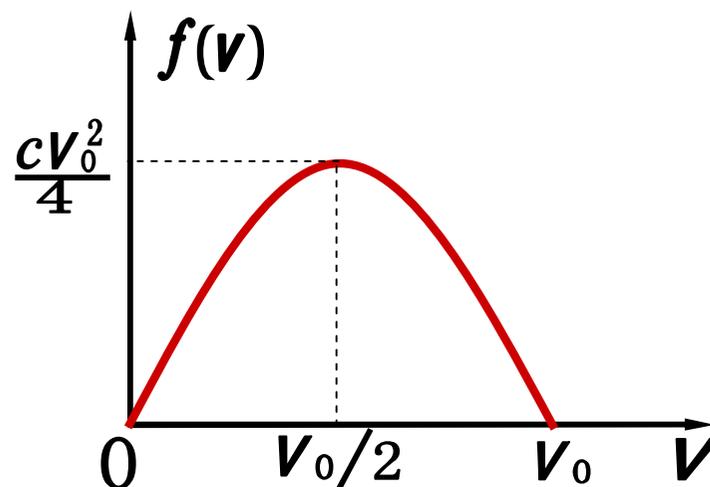
- ▲ 画出该速率分布函数曲线
- ▲ 根据概率分布函数应满足的基本条件，确定系数 C
- ▲ 求速率在 $0 \sim 0.3v_0$ 区间的粒子数

解法提要

▲ $0 \sim v_0$ 抛物线方程

$$f(v) = -Cv^2 + vv_0$$

$$\frac{df}{dv} = 0 \text{ 得 } \begin{cases} f_{\text{Max}} = \frac{Cv_0^2}{4} > 0 \\ v_p = v_0/2 \end{cases}$$



例 假设有大量的某种粒子，总数目为 N 其速率分布函数为

$$f(v) = \begin{cases} -C(v-v_0)v & (0 \leq v \leq v_0) \\ 0 & (v > v_0) \end{cases}$$

C, v_0 均为正常数，且 v_0 为已知

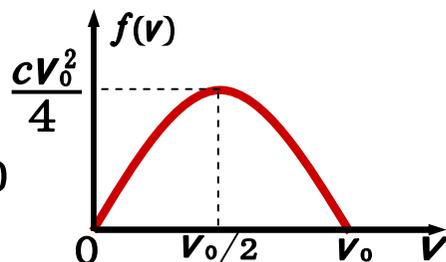
- ▲ 画出该速率分布函数曲线
- ▲ 根据概率分布函数应满足的基本条件，确定系数 C
- ▲ 求速率在 $0 \sim 0.3v_0$ 区间的粒子数

解法提要

▲ $0 \sim v_0$ 抛物线方程

$$f(v) = -Cv^2 + v v_0$$

$$\frac{df}{dv} = 0 \text{ 得 } \begin{cases} f_{\text{Max}} = \frac{Cv_0^2}{4} > 0 \\ v_p = v_0/2 \end{cases}$$



▲ 概率分布函数应满足归一化条件

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

本题 $v > v_0, f(v) = 0$

要求

$$\int_0^{v_0} -C(v-v_0)v dv$$

$$= \frac{1}{6} v_0^3 C = 1$$

得 $C = \frac{6}{v_0^3}$

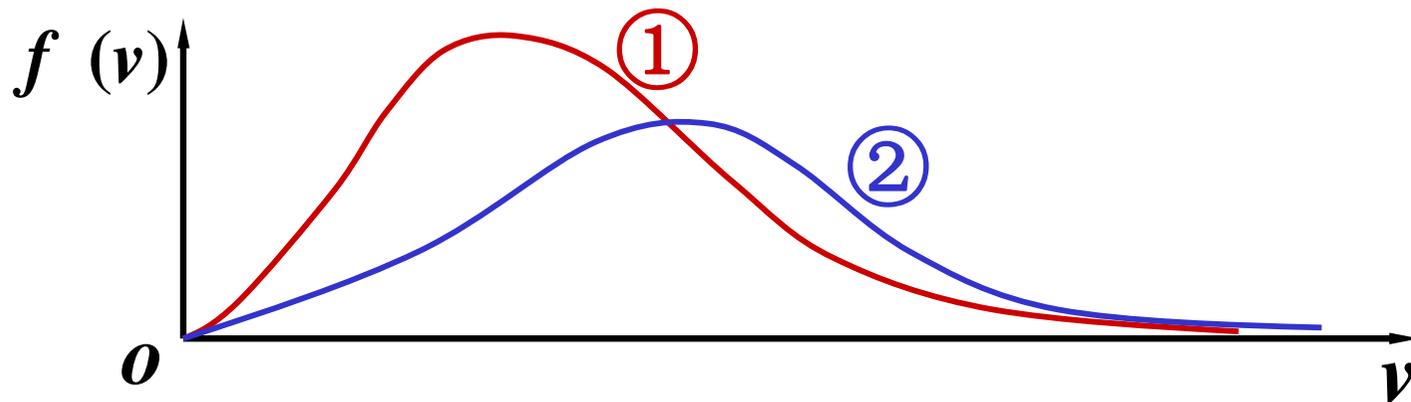
▲ 速率在 $0 \sim 0.3v_0$ 区间的粒子数

$$\Delta N = \int_0^{0.3v_0} N f(v) dv$$

得 $\Delta N = \int_0^{0.3v_0} -N \frac{6}{v_0^3} (v-v_0)v dv = 0.216 N$

随堂小议

请在放映状态下点击你认为是对的答案
设某温度下氢与氧的分布函数曲线如图所示



则代表氧的分布函数曲线为

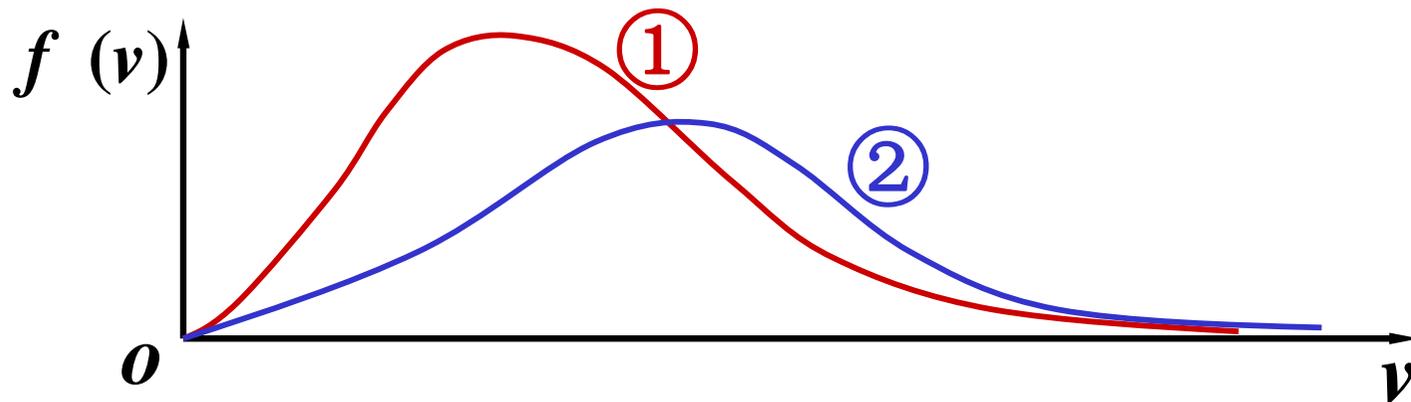
- (1) 曲线 ① (2) 曲线 ②

结束选择

随堂小议

请在放映状态下点击你认为是对的答案

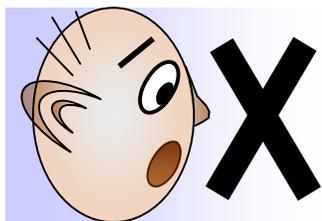
设某温度下氢与氧的分布函数曲线如图所示



则代表氧的分布函数曲线为

(1) 曲线 ①

(2) 曲线 ②

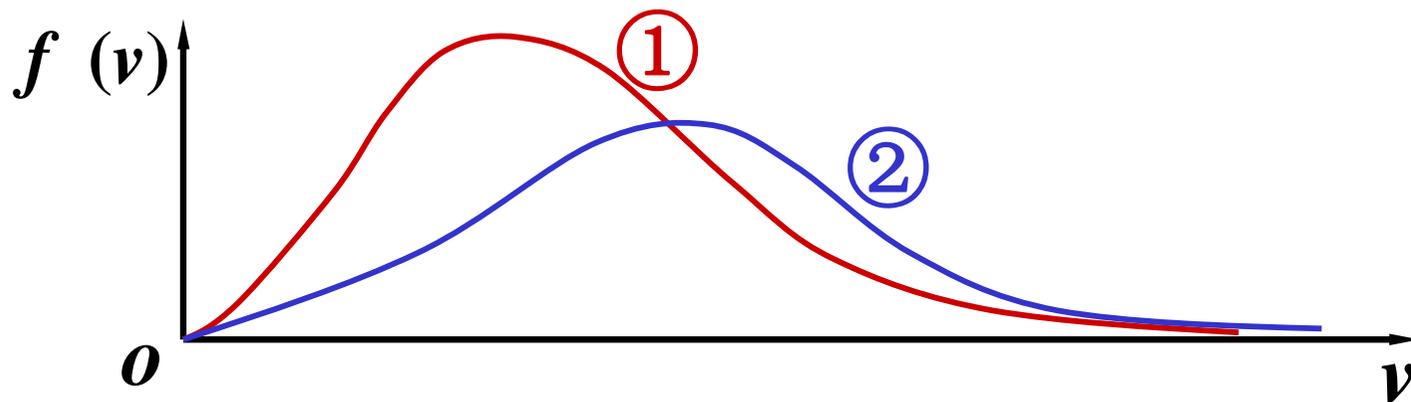


结束选择

随堂小议

请在放映状态下点击你认为是对的答案

设某温度下氢与氧的分布函数曲线如图所示

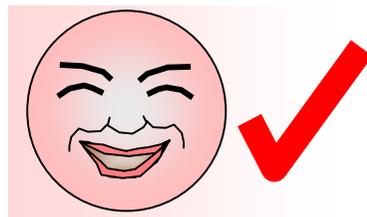


则代表氧的分布函数曲线为

(1) 曲线 ①

(2) 曲线 ②

$$v_p \propto \sqrt{\frac{T}{\mu}}$$



结束选择

● 气体分子的平均动能

理想气体

压强

公式

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

温度

公式

$$\overline{\epsilon_k} = \frac{3}{2} kT$$

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

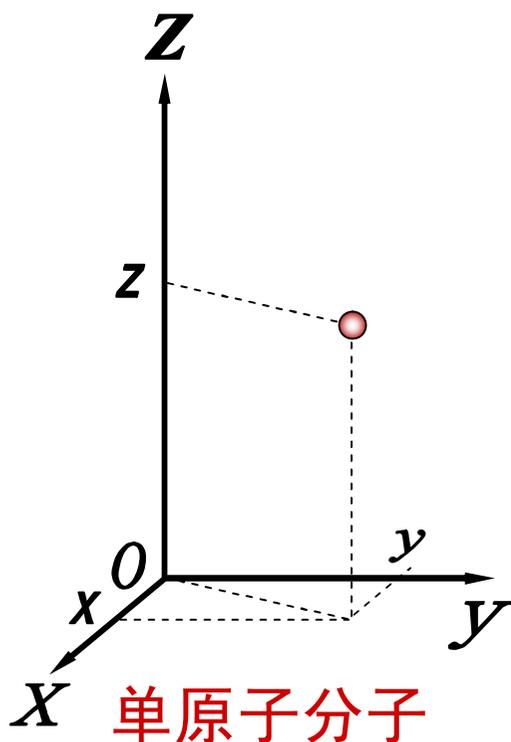
气体分子的平均
平动动能

只是气体分子运动能量的一部分在某方面产生的统计平均效果

如果将原子看成质点，将分子看成是原子的刚性连接体（刚性分子），则分子的动能除平动动能外，对于双原子分子和多原子分子还有转动动能。

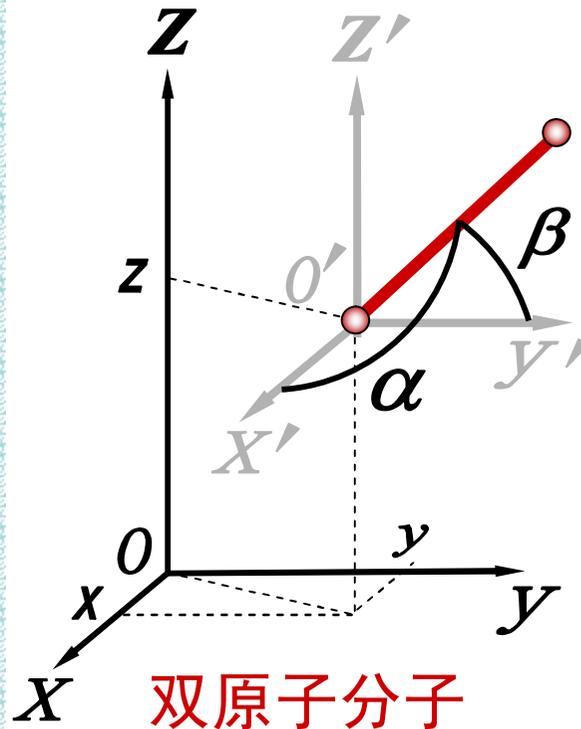
分子平均动能的计算，涉及自由度概念：

▲ **自由度** —— 确定某物体空间位置所需的独立坐标的数目 (i)，称为该物体的自由度数。



平动自由度 x, y, z

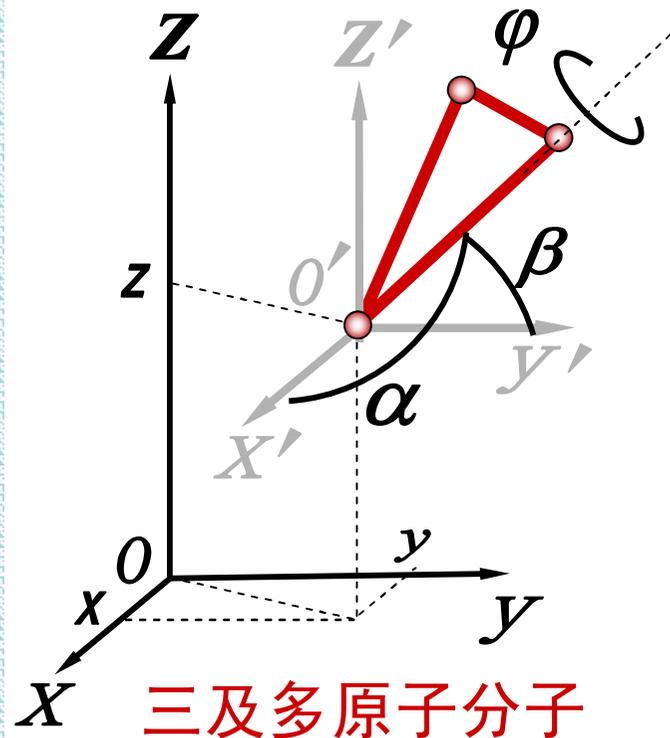
$$i = 3$$



平动自由度 x, y, z

转动自由度 α, β

$$i = 5$$



平动自由度 x, y, z

转动自由度 α, β, φ

$$i = 6$$

▲ 能量均分定理

理想气体，平衡态，分子平均平动动能 $\frac{1}{2} m \overline{V^2} = \frac{3}{2} k T$

因 $\overline{V_x^2} = \overline{V_y^2} = \overline{V_z^2} = \frac{1}{3} \overline{V^2}$

故 $\frac{1}{2} m \overline{V_x^2} = \frac{1}{2} m \overline{V_y^2} = \frac{1}{2} m \overline{V_z^2} = \frac{1}{2} k T$

每个平动自由度的平均平动动能均为 $\frac{1}{2} k T$

将等概率假设推广到转动动能，每个转动自由度的转动能量相等，而且亦均等于 $\frac{1}{2} k T$

能量均分定理（能量按自由度均分定理）

在温度为 T 的平衡态下，气体分子的每一个自由度，都平均地具有 $\frac{1}{2} k T$ 的动能。

能量均分定理 (能量按自由度均分定理)

在温度为 T 的平衡态下, 气体分子的每一个自由度, 都平均地具有 $\frac{1}{2}kT$ 的动能。

▲ 气体分子的平均动能

处于平衡态温度为 T 的理想气体, 若将气体分子看作刚性分子, 如果分子有 t 个平动自由度, r 个转动自由度, 则气体分子的平均动能为

$$\overline{\varepsilon} = \frac{1}{2}(t + r)kT = \frac{i}{2}kT$$

$$\overline{\varepsilon} \propto iT \quad i = t + r$$

分子	t	r	i
He, Ar	3	0	3
O ₂ , N ₂	3	2	5
H ₂ O	3	3	6
CH ₄	3	3	6

若将分子看作非刚性分子, 还要考虑分子的振动能, 按一定的原则确定振动自由度。(略)

例 理想气体处于平衡态时，证明气体分子的平均动能 $\overline{\varepsilon}$ 是平均平动动能 $\overline{\varepsilon_k}$ 的 $\frac{i}{3}$ 倍。

解法提要：

气体分子平均动能的含义 $\overline{\varepsilon} = \frac{i}{2} k T$ }
气体温度的统计意义 $\overline{\varepsilon_k} = \frac{3}{2} k T$ }

 $\overline{\varepsilon} = \frac{i}{3} \overline{\varepsilon_k}$

本题是为了帮助理解 $\overline{\varepsilon}$ 与 T 成正比的原因。

● 理想气体的内能

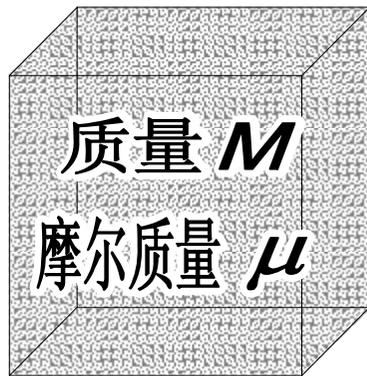
某一定量理想气体的内能 —— 组成气体的全部分子的平均动能之和。

$$\text{分子的平均动能 } \overline{\varepsilon} = \frac{i}{2} k T$$

1mol 气体有 N_A (阿伏伽德罗常数) 个分子

$$1\text{mol 理想气体的内能 } E_{1\text{mol}} = N_A \overline{\varepsilon} = N_A \frac{i}{2} k T = \frac{i}{2} R T$$

理想气体

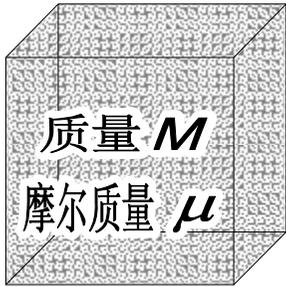


$\frac{M}{\mu}$ mol 理想气体的内能

$$E = \frac{M}{\mu} \frac{i}{2} R T$$

$$E \propto \frac{M}{\mu}, i, T \quad \text{对给定气体 } E \propto T$$

理想气体



$$\frac{M}{\mu} \text{ mol 理想气体的内能}$$
$$E = \frac{M}{\mu} \frac{i}{2} RT$$

$$E \propto \frac{M}{\mu}, i, T \quad \text{对给定气体 } E \propto T$$

若温度变化 ΔT
则内能变化

$$\Delta E = \frac{M}{\mu} \frac{i}{2} R \Delta T$$

例如 O_2 $\mu = 32 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ $i = 5$

▲ 在 0°C 时 O_2 分子的平均动能

$$\bar{\varepsilon} = \frac{i}{2} kT = 2.5 \times 1.38 \times 10^{-23} \times 273 = 9.42 \times 10^{-21} (\text{J})$$

▲ 在 0°C 时 $1 \text{ mol } O_2$ 的内能

$$E_{1\text{mol}} = \frac{i}{2} RT = 2.5 \times 8.31 \times 273 = 5.67 \times 10^3 (\text{J})$$

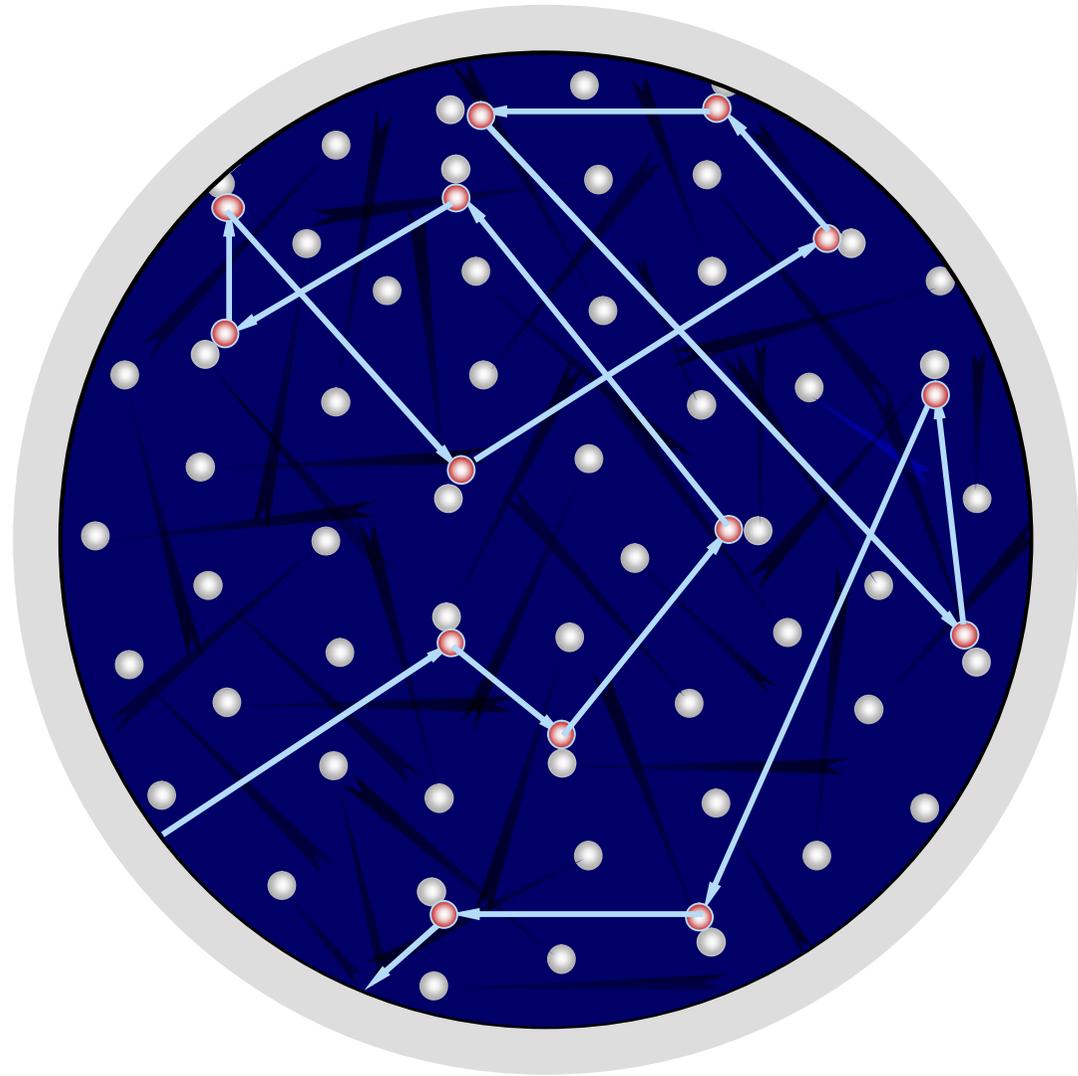
▲ 在 0°C 时 $500 \text{ g } O_2$ 的内能

$$E = \frac{M}{\mu} \frac{i}{2} RT = \frac{0.5}{32} \times 10^3 \times \frac{5}{2} \times 8.31 \times 273 = 8.86 \times 10^4 (\text{J})$$

§14.4 气体分子的平均自由程

热运动分子之间
频繁碰撞
分子的运动路径
曲折复杂

碰撞时两
分子质心距
离的平均值
称为分子的
有效直径 d



碰撞时两分子质心距离的平均值称为 **分子的有效直径 d**

分子在单位时间内与其它分子的平均碰撞次数称 **碰撞频率 \bar{z}**

碰撞频率的倒数为 **相邻两次碰撞时间 $\Delta t = 1/\bar{z}$**

分子在与其它分子的相邻两次碰撞之间所经历路程的平均值为

平均自由程 $\bar{\lambda}$

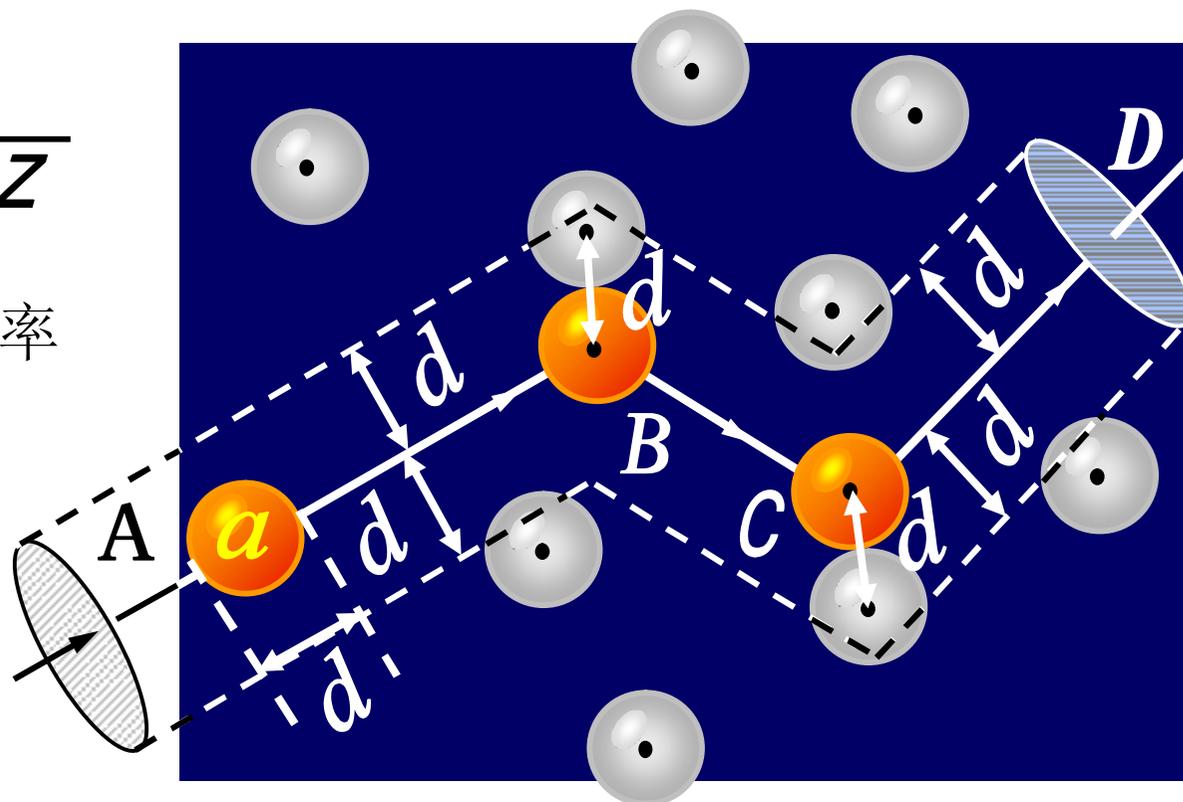
$$\bar{\lambda} = \bar{v} \Delta t = \bar{v} / \bar{z}$$

\bar{v} 为分子的平均速率

可联系

$$\bar{v} = 1.60 \sqrt{\frac{RT}{\mu}}$$

进行估算



平均自由程

$$\overline{\lambda} = \overline{v} \Delta t = \overline{v} / \overline{z}$$

设气体分子数密度 n

则柱内分子数为

$$n \Delta V = n \pi d^2 \overline{v} \Delta t$$

平均碰撞频率

$$\begin{aligned} \overline{z} &= n \Delta V / \Delta t \\ &= n \pi d^2 \overline{v} = n \sigma \overline{v} \end{aligned}$$

其中 $\sigma = \pi d^2$

称为碰撞截面

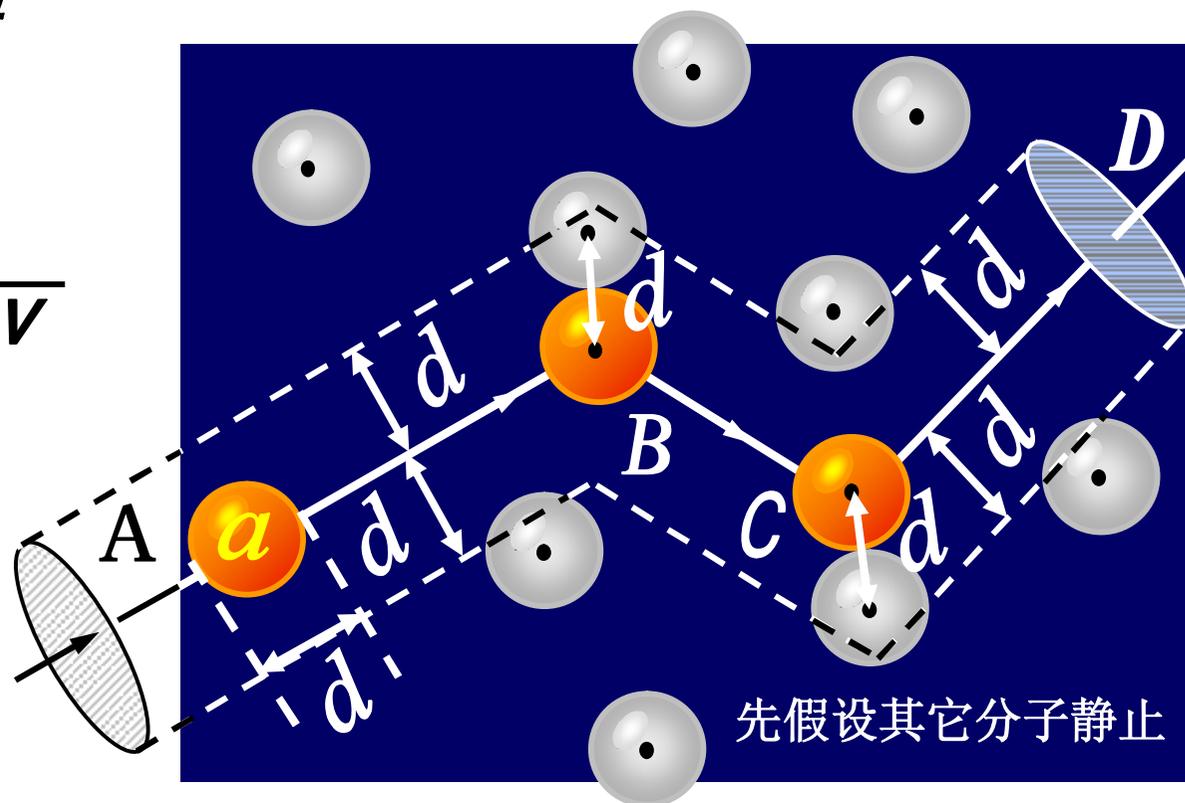
但其它分子也在运动

要作相对速率修正

若能找出 \overline{z} 与 \overline{v} 的关系, $\overline{\lambda}$ 可求

▲ 设分子 a 的碰撞路径 ABCD 长度 $\overline{v} \Delta t$

▲ 质心在半径为 d 、长度为 $\overline{v} \Delta t$ 的圆柱体内的分子都会与 a 相碰。



平均自由程

$$\bar{\lambda} = \bar{V} \Delta t = \bar{V} / \bar{Z}$$

平均碰撞频率

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

相对速率修正

$$\bar{u} = \sqrt{2} \bar{V} \text{ (证明略)}$$

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

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

$$p = n k T$$

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

若 T 恒定 $\bar{\lambda} \propto \frac{1}{p}$, $p \downarrow$ 则 $\bar{\lambda} \uparrow$, $\bar{Z} \downarrow$

随堂小议

请在放映状态下点击你认为是对的答案

容积变的容器储存有一定量的理想气体，温度为 T_0 ，分子的平均速率为 \bar{v}_0 ，平均碰撞频率为 \bar{Z}_0 ，平均自由程为 $\bar{\lambda}_0$ 当温度 T 升至 $4 T_0$ 时其分子的平均速率 \bar{v} ，平均碰撞频率 \bar{Z} ，平均自由程 $\bar{\lambda}$ 分别为

$$(1) \quad \bar{v} = 4 \bar{v}_0, \quad \bar{Z} = 2 \bar{Z}_0, \quad \bar{\lambda} = \bar{\lambda}_0$$

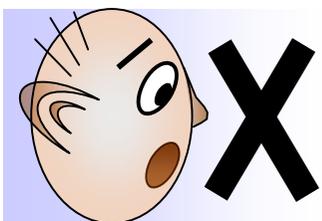
$$(2) \quad \bar{v} = 2 \bar{v}_0, \quad \bar{Z} = 2 \bar{Z}_0, \quad \bar{\lambda} = \bar{\lambda}_0$$

结束选择

随堂小议

请在放映状态下点击你认为是对的答案

容积变的容器储存有一定量的理想气体，温度为 T_0 ，分子的平均速率为 \bar{v}_0 ，平均碰撞频率为 \bar{Z}_0 ，平均自由程为 $\bar{\lambda}_0$ 当温度 T 升至 $4 T_0$ 时其分子的平均速率 \bar{v} ，平均碰撞频率 \bar{Z} ，平均自由程 $\bar{\lambda}$ 分别为



(1) $\bar{v} = 4 \bar{v}_0$ ， $\bar{Z} = 2 \bar{Z}_0$ ， $\bar{\lambda} = \bar{\lambda}_0$

(2) $\bar{v} = 2 \bar{v}_0$ ， $\bar{Z} = 2 \bar{Z}_0$ ， $\bar{\lambda} = \bar{\lambda}_0$

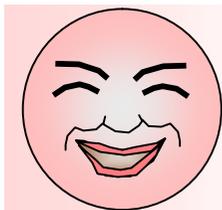
结束选择

随堂小议

请在放映状态下点击你认为是对的答案

容积变的容器储存有一定量的理想气体，温度为 T_0 ，分子的平均速率为 \bar{v}_0 ，平均碰撞频率为 \bar{Z}_0 ，平均自由程为 $\bar{\lambda}_0$ 当温度 T 升至 $4T_0$ 时其分子的平均速率 \bar{v} ，平均碰撞频率 \bar{Z} ，平均自由程 $\bar{\lambda}$ 分别为

$$(1) \quad \bar{v} = 4\bar{v}_0, \quad \bar{Z} = 2\bar{Z}_0, \quad \bar{\lambda} = \bar{\lambda}_0$$



$$(2) \quad \bar{v} = 2\bar{v}_0, \quad \bar{Z} = 2\bar{Z}_0, \quad \bar{\lambda} = \bar{\lambda}_0$$

结束选择

HOME WORK

14 - 1

14 - 16

14 - 23

14 - 24

14 - 27