第 7 章　气体动理论

一　气体分子微观量与宏观量之间的关系

1.平动动能

气体内部含有大量作无规则运动的分子，速度不一，只能得到统计出的平均动能

分子平均平动动能

$$\boxed{\overline{\varepsilon}_{t}=\frac{1}{2}\mu\overline{v^{2}}}$$

· μ：气体分子质量

· $\overline{v^2}$：气体分子运动速率平方的统计平均值（先平方，再平均）

2.温度与压强

温度

$$\boxed{\overline{\varepsilon}_{t}=\frac{3}{2}kT}$$

压强

$$\boxed{p=\frac{2}{3}n\overline{\varepsilon}_{t}}$$

· k：玻尔兹曼常量，$1.38\times10^{-23}\,\mathrm{J/K}$；$n$：单位体积内的分子数 N/V

· 由此可推导出

理想气体状态方程

$$\boxed{pV=\nu RT}$$

其中**摩尔气体常量** $R=k\cdot N_{\mathrm{A}}=8.31\,\mathrm{J/(mol\cdot K^{-1})}$，摩尔质量 $M=N_{\mathrm{A}}\cdot\mu$

并注意**物质的量的符号是** ν（化学中是用 n 的），N_{A} 为阿伏伽德罗常数

3.自由度

① **自由度**：确定物体空间位置所需的独立坐标数目

分子类型	平动自由度	转动自由度	自由度
单原子分子	3	0	3
刚性双原子分子	3	2	5
刚性多原子分子	3	3	6

② 分子平均能量

分子平均能量

$$\boxed{\overline{\varepsilon}=\frac{i}{2}kT}$$

③ **内能**：所有理想气体分子的动能之和

内能

$$\boxed{E=\nu\frac{i}{2}RT}$$

核心思路　找到题目中出现的参数，根据以上公式将它们关联起来

例 1　（18—19，10）2g 氧气（可视为刚性的双原子分子）与 2g 氦气分别装在两个容积相同的封闭容器内，温度也相同。则氧气与氦气的（1）分子平均平动动能之比 $\overline{\varepsilon}_{t\,O_2}/\overline{\varepsilon}_{t\,He}=$________；（2）内能之比 $E_{O_2}/E_{He}=$________.

解　（1）锁定参数：平动动能、温度，两者存在关系：$\overline{\varepsilon_t}=\dfrac{3}{2}kT$

因此若温度相同，平均平动动能也相同，所以之比为 1:1

（2）锁定参数：内能、温度，两者存在关系：$E=\dfrac{i}{2}\nu RT$

由于温度相同，因此 $E_{O_2}/E_{He}=\dfrac{i_{O_2}\nu_{O_2}}{i_{He}\nu_{He}}=\dfrac{i_{O_2}m_{O_2}/M_{O_2}}{i_{He}m_{He}/M_{He}}=\dfrac{i_{O_2}M_{He}}{i_{He}M_{O_2}}$

He 为单原子分子，自由度为 3，摩尔质量为 4g/mol

O_2 为刚性双原子分子，自由度为 5，摩尔质量为 32g/mol

因此 $E_{O_2}/E_{He}=\dfrac{5\times4}{3\times32}=\dfrac{5}{24}$

例 2　（16–17，7）三个容器 A、B、C 中装有同种理想气体，其分子数密度 n 相同，而方均根速率之比为 $(\overline{v_A^2})^{1/2}:(\overline{v_B^2})^{1/2}:(\overline{v_C^2})^{1/2}=1:2:4$，则压强之比 $p_A:p_B:p_C$ 为____________。

解　锁定参数：n、方均根速率、压强，由于 $p=\dfrac{2}{3}n\overline{\varepsilon_t}$，$\overline{\varepsilon_t}=\dfrac{1}{2}\mu\overline{v^2}$，因此 $p=\dfrac{1}{3}n\mu\overline{v^2}$

由于 n 相同，μ 相同（同种理想气体），因此 $p_A:p_B:p_C=\overline{v_A^2}:\overline{v_B^2}:\overline{v_C^2}=1^2:2^2:4^2=1:4:16$

二　气体分子速率分布律

1. 速率分布函数

速率分布函数

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

· 理解：$f(v)dv$ 为速率在 $(v,v+dv)$ 区间内的分子数占总分子数的比例，类似于概率密度函数

· 特点：① 归一化（全范围积分为 1）　　② 速率区间 $[v_1,v_2]$ 内分子比例

归一化

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

内能

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

· 三种特征速率

最概然速率

$$\boxed{f'(v)=0}$$

平均速率

$$\boxed{\int_0^{+\infty}vf(v)dv}$$

方均根速率

$$\boxed{\sqrt{\int_0^{+\infty}v^2f(v)dv}}$$

题型：根据给定速率分布求特征数

① 若速率分布中有待定参数：根据归一化特点求出该参数

② 求特征数：按照要求代入公式即可，注意积分区间不一定是整个区间

例 3　（20–21/09–10，3）设由 N 个气体分子组成一热力学系统，其速率分布函数为

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

求：（1）用 v_0 表示常量 k；（2）气体分子的方均根速率 $\sqrt{\overline{v^2}}$；（3）速率在 $0\sim v_0/3$ 之间的气体分子数占总分子数的百分比；（4）求最概然速率 v_p

解　（1）由归一化：$\int_0^{+\infty}f(v)\mathrm{d}v=\int_0^{v_0}-k(v-v_0)v\,\mathrm{d}v=k\dfrac{1}{6}v_0^3=1$，解得 $k=\dfrac{6}{v_0^3}$

（2）$\sqrt{\overline{v^2}}=\sqrt{\int_0^{+\infty}v^2f(v)\mathrm{d}v}=\sqrt{\int_0^{v_0}-kv^3(v-v_0)\mathrm{d}v}=\sqrt{\dfrac{6}{v_0^3}\dfrac{1}{20}v_0^5}=\sqrt{\dfrac{3}{10}}v_0$

（3）$\dfrac{\Delta N}{N}=\int_0^{v_0/3}-k(v-v_0)v\,\mathrm{d}v=\int_0^{v_0/3}-\dfrac{6}{v_0^3}(v-v_0)v\,\mathrm{d}v=\dfrac{7}{27}=25.9\%$

（4）$f'(v)=-k(2v-v_0)=0\Rightarrow v_\mathrm{p}=v_0/2$

2.麦克斯韦速率分布律

· 处于平衡态的理想气体分子速率分布规律

麦克斯韦速率分布律（不用记）

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

· 记住以下统计速率即可

最概然速率	平均速率	方均根速率
$v_\mathrm{p}=\sqrt{\dfrac{2kT}{\mu}}=\sqrt{\dfrac{2RT}{M}}$	$\overline{v}=\sqrt{\dfrac{8kT}{\pi\mu}}=\sqrt{\dfrac{8RT}{\pi M}}$	$\sqrt{\overline{v^2}}=\sqrt{\dfrac{3kT}{\mu}}=\sqrt{\dfrac{3RT}{M}}$

例 4　（17–18，11）假定氧气的热力学温度提高一倍，氧分子全部离解为氧原子，并且氧气和氧原子的速率分布遵循麦克斯韦速率分布，则这些氧原子的方均根速率是原来氧分子方均根速率的____倍。

解　方均根速率和温度的关系为 $\sqrt{\overline{v^2}}=\sqrt{\dfrac{3RT}{M}}$

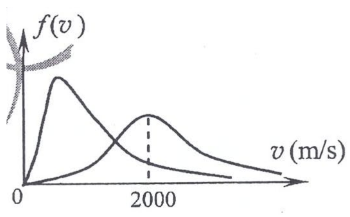
温度提高一倍 → $T'=2T$　　氧分子变成氧原子 → $M'=M/2$

因此 $\sqrt{\overline{v^2}}'=\sqrt{\dfrac{3RT'}{M'}}=2\sqrt{\dfrac{3RT}{M}}=2\sqrt{\overline{v^2}}$，2 倍

例 5　（14–15，9）如图所示的两条 $f(v)\sim v$ 曲线分别表示氢气和氧气在同一温度下的麦克斯韦速率分布曲线。由此可得：

氢气分子的最概然速率为______________；

氧气分子的最概然速率为______________。



解　图中只告诉我们其中一个答案是 2000m/s

根据麦克斯韦分布的最概然速率 $v_p=\sqrt{\frac{2RT}{M}}$，温度相同，M 越大，v_p 越小

因此 2000m/s 应该是氢气的最概然速率，氧气则是 $v_p'=\sqrt{\frac{2RT}{M'}}=\sqrt{\frac{2RT}{16M}}=\frac{1}{4}v_p=500\text{m/s}$

三　自由程

1. 平均碰撞频率

· 单位时间内一个分子于其他分子碰撞次数的统计平均值

平均碰撞频率

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

· d：分子直径

2. 平均自由程

· 一个分子在两次连续碰撞之间走过的路程的统计平均值

平均自由程

$$\boxed{\overline{\lambda}=\frac{\overline{v}}{\overline{Z}}=\frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n}=\frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 p}}$$

例 6　（20–21，8）在一个体积不变的容器中，储有一定量的理想气体，温度为 T_0 时，气体分子的平均速率为 $\overline{v}_0$，分子平均碰撞频率为 $\overline{Z}_0$，平均自由程 $\overline{\lambda}_0$。当气体温度升高为 $4T_0$ 时，气体分子的平均速率为__________，平均碰撞频率为__________，平均自由程为__________。

解　第一空：平均速率 $\overline{v}=\sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$，因此 $\overline{v}=\sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}=\sqrt{\frac{8R4T_0}{\pi M}}=2\sqrt{\frac{8RT_0}{\pi M}}=2\overline{v}_0$

第二空：平均碰撞频率 $\overline{Z}=\sqrt{2}\pi d^2 n\overline{v}=\sqrt{2}\pi d^2 n\overline{v}=\sqrt{2}\pi d^2 2\overline{v}_0=2\overline{Z}_0$（体积不变，因此 n 不变）

第三空：平均自由程 $\overline{\lambda}=\frac{\overline{v}}{\overline{Z}}=\frac{2\overline{v}_0}{2\overline{Z}_0}=\overline{\lambda}_0$