$$= 4\pi\left(\frac{\mu}{2\pi kT}\right)^{3/2}\left(\frac{-kT}{\mu}\right)\int_0^{\infty} e^{-\frac{\mu}{2kT}v^2}\,\mathrm{d}\left(\frac{-\mu}{2kT}v^2\right) = \sqrt{\frac{2\mu}{\pi kT}} = \sqrt{\frac{\pi\mu}{8kT}}\cdot\frac{4}{\pi} = \frac{4}{\pi\,\bar{v}}$$

例4：根据麦克斯韦速率分布率，试证明分子速率在最概然速率

$v_p \sim v_p+\Delta v$ 区间内的分子数与温度 $\sqrt{T}$ 成反比（设Δv 很小）

证：将 v_p 代入速率分布定律中，有

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

$$f(v_p) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} v_p^{-1} e^{-1} \Rightarrow \Delta N \approx N f(v_p)\Delta v = \frac{4N}{\sqrt{\pi}}\sqrt{\frac{\mu}{2kT}} e^{-1}\Delta v$$

$$\Rightarrow \Delta N \propto \frac{1}{\sqrt{T}}$$ **证明了分子数与温度的关系。**

六、气体分子按平动动能的分布规律

麦克斯韦速率分布：

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

$$\frac{\Delta N}{N}=f(\varepsilon_k)\Delta\varepsilon_k=\frac{4\sqrt{2}\,\pi}{(2\pi kT)^{3/2}}\varepsilon_k^{1/2}e^{-\varepsilon_k/kT}\Delta\varepsilon_k$$

平动动能

$$\varepsilon_k=\frac{1}{2}\mu v^{2}$$

两边微分

$$\Delta\varepsilon_k=\mu v\Delta v$$

意义： 表明理想气体在平衡态下，分子动能在$\varepsilon_k\sim\varepsilon_k+\Delta\varepsilon_k$区间内的分子数与总分子数的比率。

思考： 最概然平动动能等于最概然速率所对应的平动动能?

$$\varepsilon_P=\frac{1}{2}\mu v_P^{2}=\frac{1}{2}\mu\frac{2kT}{\mu}=kT\ ?\quad\Longleftrightarrow\quad\varepsilon_P=\frac{1}{2}kT$$

结论：当气体处于平衡态时，其分子的运动方向和速率是多种多样的，但分子速率遵循一个完全稳定的统计分布规律。

12-4 能量按自由度均分原理

一、理想气体温度

$$\bar{\varepsilon}_k = \frac{1}{2}\mu\overline{v^2} = \frac{1}{2}\mu\cdot\frac{3kT}{\mu} = \frac{3}{2}kT \Rightarrow T = \frac{2}{3}\frac{\bar{\varepsilon}_k}{k}$$

1）理想气体的温度与分子的平均平动动能有关，与气体的性质无关。

$$T = \frac{2}{3}\frac{\bar{\varepsilon}_k}{k}$$

不管分子质量是否相同，内部结构如何，只要平均平动动能相同，就有相同的温度。

2）宏观上的温度是描述大量分子热运动剧烈程度的物理量，具有统计意义，对少数分子无意义。

3）上面的结果只适用于理想气体。

二、理想气体定律的推证

$$p=\frac{2}{3}n\bar{\varepsilon}_k=\frac{2}{3}n\cdot\frac{3}{2}kT=n\cdot kT=\frac{N}{V}\frac{R}{N_0}T \longrightarrow \boxed{pV=\nu RT}$$

三、气体分子自由度

分子结构	单原子	双原子	多原子
分子模型	质点	由刚性杆连接的两个质点	刚体
自由度数目	3	3+2	3+3

说明 (1) 分子的自由度不仅取决于其内部结构，还取决于温度。

(2) 实际上，双原子、多原子分子并不完全是刚性的，还有振动自由度。但在常温下将其分子作为刚性处理，给出与实验大致相符的结果，因此可以不考虑分子 内部的振动，认为分子都是刚性的。

四、能量按自由度均分定理

平衡态下，理想气体分子的平均平动动能为

$$\overline{\varepsilon}_k = \frac{1}{2}\mu\overline{v^2} = \frac{3}{2}kT \quad \text{（3个自由度）}$$

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} \quad \text{（假设）} \Rightarrow \frac{1}{2}\mu\overline{v_x^2} = \frac{1}{2}\mu\overline{v_y^2} = \frac{1}{2}\mu\overline{v_z^2} = \frac{1}{2}kT$$

在温度为T的平衡状态下，理想气体分子每个平动自由度上都平均分配有相等的一份平均平动动能 $\frac{1}{2}kT$

推广 能量按自由度均分定理：理想气体在温度为T的平衡状态下，分子的每个自由度上都平均分配有相等的一份能量 $\frac{1}{2}kT$

说明

(1) 能量按自由度均分是分子间的频繁碰撞而致，是统计平均的结果。

(2) 若某种气体分子具有t 个平动自由度和r 个转动自由度， s 个振动自由度，则每个气体分子的**平均总动能为** $\frac{1}{2}(t+r+s)kT$

平均势能为 $\frac{s}{2}kT$ ，因此平均**总能量为** $\frac{1}{2}(t+r+2s)kT=\frac{i}{2}kT$

五、理想气体的内能

理想气体的内能 气体中所有分子各种形式动能和分子内原子间振动势能的总和

每个分子的平均总能量为 $\frac{i}{2}kT$ 1mol 理想气体 $E=N_0\frac{i}{2}kT=\frac{i}{2}RT$

说明

1）对于给定气体，i 是确定的，所以其内能就只与温度有关，这与宏观的实验观测结果是一致的。

2）和热力学中的内能的计算公式 $E=C_VT$ 比较可得

$$C_V=\frac{i}{2}R \qquad C_p=\frac{i+2}{2}R$$

例1： 有一容积为10cm^3 的电子管，当温度为300K时用真空泵抽成高真空，使管内压强为5×10^{-6} mmHg。

求： (1) 此时管内气体分子的数目；

(2) 这些分子的总平动动能。

解： (1) 由理想气体状态方程得

$$N=\frac{pV}{RT}N_0$$

$$=\frac{5\times10^{-6}\times133.3\times10^{-5}}{8.31\times300}\times6.02\times10^{23}=1.61\times10^{12}$$

(2) 每个分子平均平动动能 $\bar{\varepsilon}=\frac{3}{2}kT$

N 个分子总平动动能为 $N\bar{\varepsilon}=N\cdot\frac{3}{2}kT=10^{-8}\,\text{J}$

例2： 一容器内某理想气体的温度为273K，密度为ρ= 1.25 g/m^3，压强为 $p = 1.0\times10^{-3}$ atm

求： (1) 气体的摩尔质量，是何种气体?

(2) 气体分子的平均平动动能和平均转动动能?

(3) 单位体积内气体分子的总平动动能?

(4) 设该气体有0.3 mol，气体的内能?

解： (1) 由 $pV = \frac{m}{M}RT$ ，有

$$M = \frac{\rho RT}{p} = \frac{1.25\times10^{-3}\times8.31\times273}{10^{-3}\times1.013\times10^{5}} = 0.028\,\text{kg/mol}$$

由结果可知，这是N_2或CO 气体。

(2) 平均平动动能和平均转动动能为

$$\bar{\varepsilon}_t = \frac{3}{2}kT = \frac{3}{2}\times 1.38\times 10^{-23}\times 273 = 5.56\times 10^{-21}\ \mathrm{J}$$

$$\bar{\varepsilon}_r = kT = 1.38\times 10^{-23}\times 273 = 3.77\times 10^{-21}\ \mathrm{J}$$

(3) 单位体积内气体分子的总平动动能为

$$E_t = \bar{\varepsilon}_t \cdot n = \bar{\varepsilon}_t \cdot \frac{p}{kT} = 5.56\times 10^{-21}\times \frac{1.013\times 10^{2}}{1.38\times 10^{-23}\times 273}$$

$$= 1.52\times 10^{2}\ \mathrm{J/m^3}$$

(4) 由气体的内能公式，有

$$E = \frac{m}{M}\cdot\frac{i}{2}RT = 0.3\times\frac{5}{2}\times 8.31\times 273 = 1.70\times 10^{3}\ \mathrm{J}$$

12-5 玻耳兹曼分布律

问题： 麦克斯韦速率分布律是关于**无外力场**时，气体分子的速率分布。此时，分子在空间的分布是**均匀的**。若**有外力场**存在，分子密度如何分布呢?

一、重力场中粒子按高度的分布

$$(p+\mathrm{d}p)\cdot S+\rho S\mathrm{d}h\cdot g=p\cdot S$$

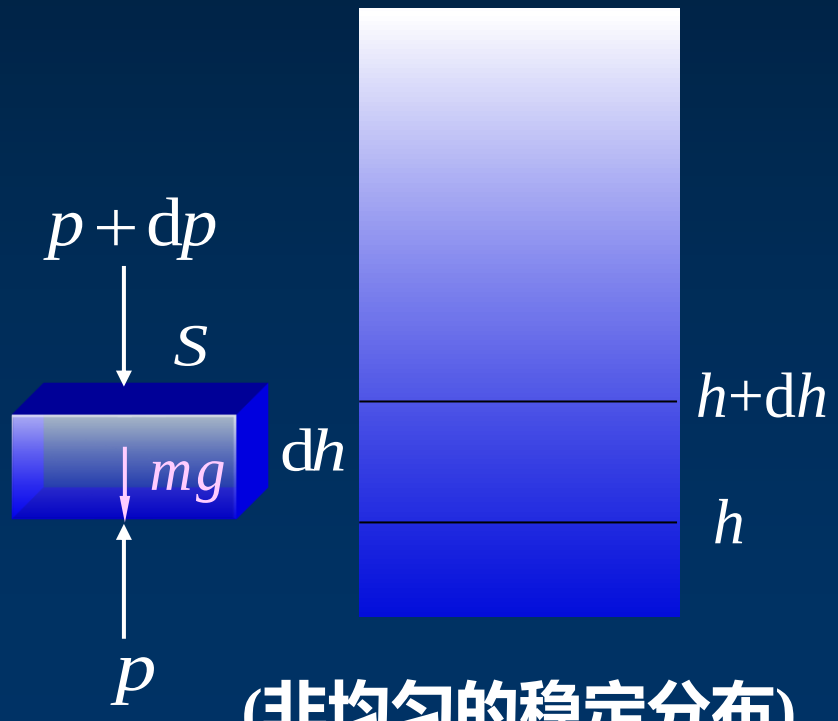
$$\mathrm{d}p=-\rho g\mathrm{d}h$$

$$\mathrm{d}p=-n\mu g\mathrm{d}h$$

平衡态下气体的温度处处相同，气体的压强为 (等温模型)

$$p=nkT \quad \mathrm{d}p=kT\mathrm{d}n$$

$$kT\mathrm{d}n=-n\mu g\mathrm{d}h$$

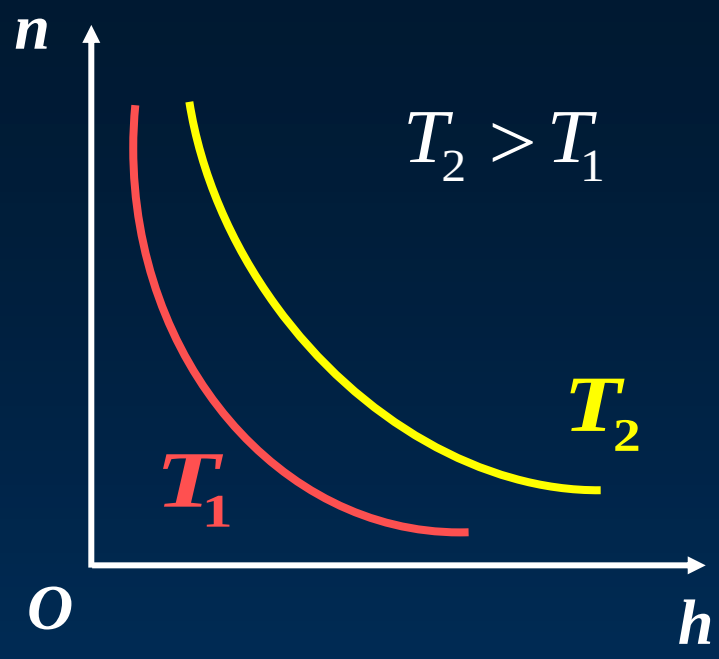


(非均匀的稳定分布)

$$\frac{\mathrm{d}n}{n}=-\frac{\mu g}{kT}\mathrm{d}h$$

$$\int_{n_0}^{n}\frac{\mathrm{d}n}{n}=\int_{0}^{h}-\frac{\mu g}{kT}\mathrm{d}h$$

$$n=n_0e^{-\mu gh/kT}$$



在重力场中，粒子数密度随高度增大而减小，μ 越大，n 减小越迅速；T 越高，n 减小越缓慢。

$$p=nkT=n_0kTe^{-\mu gh/kT}=p_0e^{-\mu gh/kT}$$

(等温气压公式)

式中 p_0 是高度为零处的压强

高度计原理

例如：高度每升高10m，大气压强约降133 Pa

例： 拉萨海拔约为3600m，气温为273K，忽略气温随高度的变化。当海平面上的气压为1.013×10^5 Pa 时，

求： (1) 拉萨的大气压强；

(2) 若某人在海平面上每分钟呼吸17 次，他在拉萨呼吸多少次才能吸入同样的质量的空气。$M=29\times10^{-3}$ kg/mol

解： 由等温气压公式得

$$p = p_0 e^{-Mgh/RT} = 1.013\times10^5 e^{-29\times10^{-3}\times9.8\times3600/(8.31\times273)}$$

$$= 0.645\times10^5 \text{pa}$$

设人每次吸入空气的容积为V_0，在拉萨应呼吸x 次

则有 $p(xV_0) = p_0(17V_0)$ $x = 26.7$次

二、玻耳兹曼分布律

$$n = n_0 e^{-\mu g h / kT} \xrightarrow{\varepsilon_p = \mu g h} n = n_0 e^{-\varepsilon_p / kT}$$

它适用于任何形式的保守力场

平衡态下温度为T的气体中，位于空间某一小区间 $x\sim x+\mathrm{d}x$，$y\sim y+\mathrm{d}y$，$z\sim z+\mathrm{d}z$ 中的分子数为

$$\mathrm{d}N = n\mathrm{d}V = n_0 e^{-\varepsilon_p / kT}\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z$$

式中ε_p是位于（x、y、z）处分子的势能。

这是粒子关于**位置**的分布的规律. 常称为**玻耳兹曼分布律**。

它表明：在势场中的分子总是优先占据势能较低的状态。

三、麦克斯韦–玻耳兹曼分布律

平衡态下温度为 T 的气体中，位置在 $x\sim x+\mathrm{d}x$， $y\sim y+\mathrm{d}y$， $z\sim z+\mathrm{d}z$ 中，且速度在 $v_x\sim v_x+\mathrm{d}v_x$，$v_y\sim v_y+\mathrm{d}v_y$，$v_z\sim v_z+\mathrm{d}v_z$ 区间的分子数为

$$\mathrm{d}N(\vec{r},\vec{v})=Ce^{-\varepsilon/kT}\mathrm{d}\upsilon_x\mathrm{d}\upsilon_y\mathrm{d}\upsilon_z\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z$$

$\varepsilon=\varepsilon_k+\varepsilon_p$ 是分子的总能量， C 是与位置坐标和速度无关的系数。

这一结论，称为**麦克斯韦–玻耳兹曼分布定律**。它给出了分子数按能量的分布规律。

例： 在大气中取一无限高的直立圆柱体，截面积为A， 设柱体中分子数为N 。设大气的温度为T，空气分子的质量μ。求此空气柱地面附近的空气分子密度。

解： $x\sim x+\mathrm{d}x$， $y\sim y+\mathrm{d}y$， $z\sim z+\mathrm{d}z$，分子数

$$\mathrm{d}N=n\mathrm{d}V=n_0e^{-\varepsilon_p/kT}\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z$$

取z 轴垂直向上，地面处 $z=0$， 可得 $N=\int_0^{+\infty}n_0e^{-\mu gz/kT}A\mathrm{d}z$

解得 $n_0=\dfrac{N\mu g}{AkT}$

12-6 实际气体的性质

一、实际气体的等温线

1869年，安德鲁

只有在较高温度或低的压强时，CO_2气体的性质才和理想气体相近。

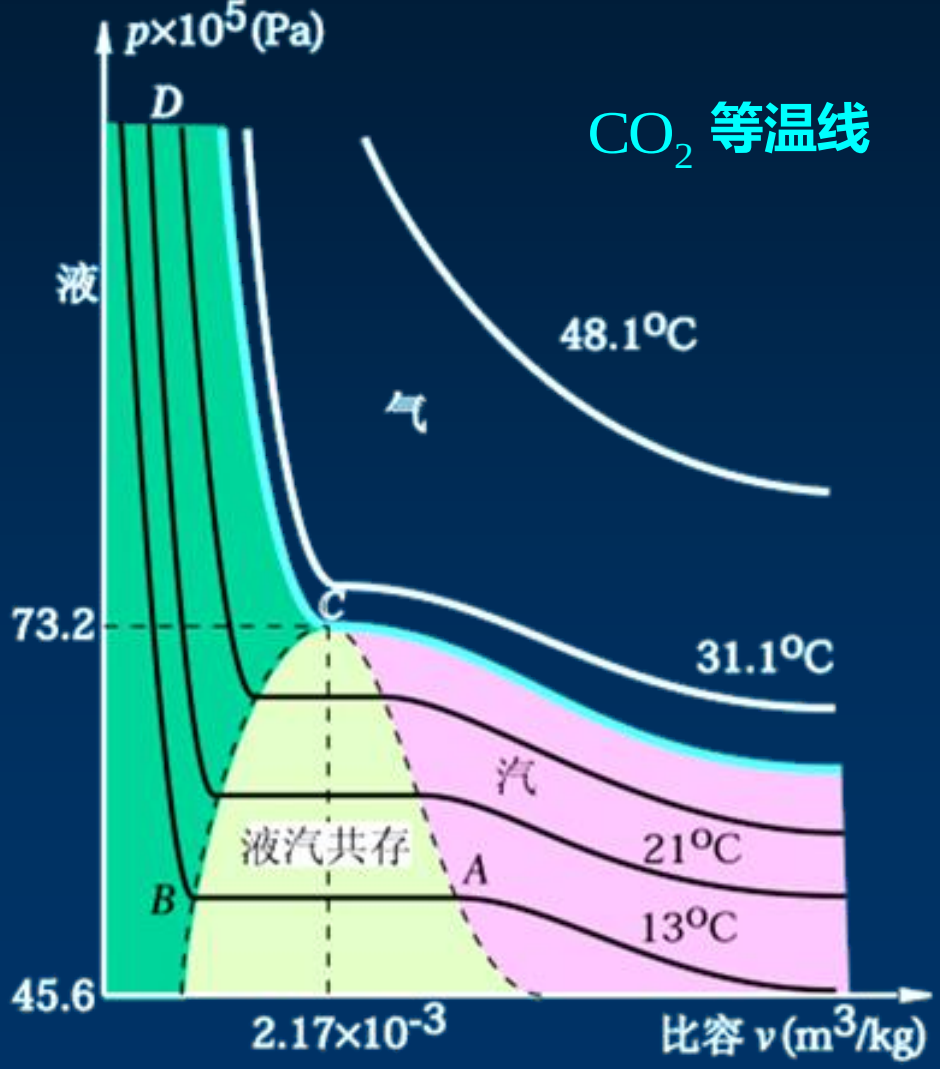
实际气体的等温线可以分成四个区域

汽态区(能液化)

汽液共存区

液态区

气态区(不能液化)



CO_2 等温线

二、范德瓦尔斯方程

通过对理想气体状态方程的修正，得出更接近实际气体性质的状态方程。

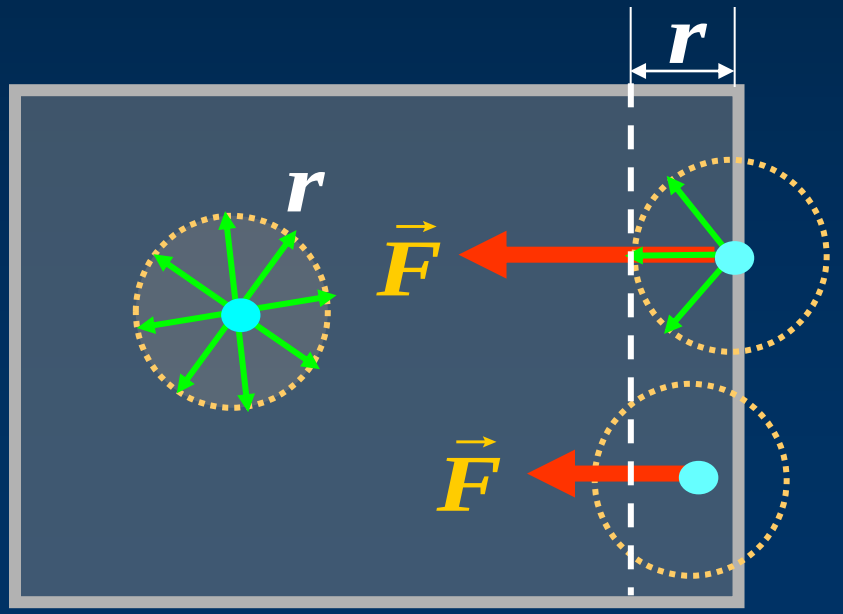
1. 分子体积所引起的修正

1mol 理想气体的状态方程为 $pv = RT$

考虑气体分子本身有大小，将上式修改为 $p(v-b) = RT$

2. 分子间引力引起的修正

当分子间距离大于某一值 r 时，引力可忽略不计。该距离r 称为分子引力的有效作用距离；对每个分子来说对它有作用力的分子分布在一个半径为r 的球体内(分子作用)。



- 远离器壁的分子受其它分子的平均作用力为零
- 靠近器壁而位于厚度为r 的表面层内的任一分子，将受到一个指向气体内部的分子引力的合力。

考虑到分子间的引力，将上式修改为 $(p+p_i)(\upsilon-b)=RT$

其中内压强 p_i 为 $p_i=\dfrac{a}{\upsilon^2}$ (a 为常数)

考虑两种修正后，1mol 气体的范德瓦尔斯方程为

$$(p+\frac{a}{\upsilon^2})(\upsilon-b)=RT$$

任意质量气体的范德瓦尔斯方程为

$$(p+\frac{m^2}{M^2}\frac{a}{V^2})(V-\frac{m}{M}b)=\frac{m}{M}RT$$

注意： 范德瓦尔斯方程不是十分准确的，它比理想气体状态方程能较好的反映实际气体。