

第 21 讲 分子的平均碰撞频率和平均自由程 习题课

教学要求

理解气体分子的平均碰撞次数及平均自由程。

重点与难点

重点：分子的平均碰撞次数及平均自由程。

难点：分子的平均碰撞次数及平均自由程。

7.7 分子的平均碰撞频率和平均自由程

气体分子无规则热运动，频繁碰撞。每个分子在两次碰撞之间自由行进多长的路径和用多长时间完全是偶然的、不确定的(如图 7-10)。但对大量分子，从统计的角度看，每个分子在单位时间内与其它分子平均碰撞多少次和平均自由行进多少路径却是有规律的。

7.7.1 平均碰撞频率 $\bar{z}$

平均碰撞频率 $\bar{z}$ 就是对于处于平衡状态下的大量气体分子组成的系统，一个分子单位时间内与其它分子的平均碰撞次数。



图 7-10 气体分子的碰撞

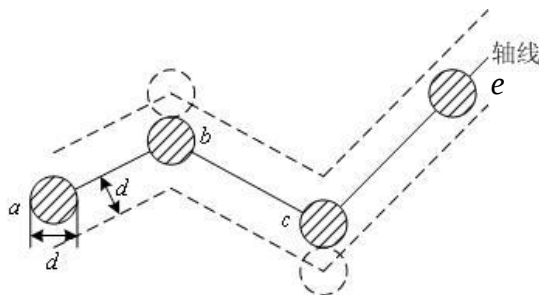


图 7-11 $\bar{z}$ 的计算

根据简化的气体分子模型，同种气体分子中每个分子都是直径为 d 的刚性球，设想跟踪一个气体分子 A，为简化计算起见，首先假定其它分子不动，A 分子以平均相对速率 $\bar{u}$ 接近其它分子，那么 1 秒内有哪些分子能与 A 分子相碰呢？在 A 分子运动过程中，它的质心轨迹是一条折线 $abce$ ，凡是其它分子的质心离开此折线的距离小于或等于分子有效直径 d 的，都将与 A 分子相碰（图 7-11）。如果以 1 秒内 A 分子质心运动轨迹为轴，以分子有效直径 d 为半径作一圆柱体（该圆柱体体积为 $\pi d^2 \bar{u}$ ）。质心在该圆柱体内的分子都将与 A 分子相碰。设 n 为分子数密度，则该圆柱体内的分子数为 $n\pi d^2 \bar{u}$ ，亦即 1 秒内 A 分子与其它分

子发生碰撞的平均次数。所以平均碰撞频率

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

式中, $\pi d^2 = \sigma$ 称为**分子的碰撞截面**。考虑所有分子同时以平均速率 $\bar{u}$ 运动, 分子间平均

相对运动速率为 $\bar{u} = \sqrt{2}\bar{v}$, 故

$$\bar{Z} = \sqrt{2}\pi d^2 \bar{v} n \quad (7-23)$$

上式表明, 分子热运动平均碰撞频率与分子数密度 n 、分子平均速率 $\bar{v}$ 成正比, 也与分子碰撞截面 σ 或分子有效直径 d 的平方成正比。

7.7.2 平均自由程 $\bar{\lambda}$

平均自由程 $\bar{\lambda}$ 就是在平衡状态下, 一个分子在连续两次碰撞之间所经过的路程的**平均值**。设分子每连续碰撞一次所需时间间隔的平均值为 $\bar{\tau}$, 它与平均碰撞频率 $\bar{Z}$ 的关系为

$$\bar{\tau} = \frac{1}{\bar{Z}}$$

则平均自由程为

$$\bar{\lambda} = \bar{v} \cdot \Delta t = \frac{\bar{v}}{\bar{Z}} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n} \quad (7-24)$$

式(7-24)表明, $\bar{\lambda}$ 与分子的有效直径的平方及分子数密度成反比, 而与平均速率无关。对理想气体, $p = nkT$, 式(7-24)又可写成

$$\bar{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 p} \quad (7-25)$$

即当温度一定时, $\bar{\lambda}$ 和压强成反比。

例题 7-8 已知空气在标准状态 (0℃ 和一个大气压) 下的摩尔质量为 $M_{\text{mol}} = 2.89 \times 10^{-2} \text{ kg/mol}$, 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) 由分子碰撞截面的定义 $\sigma = \pi d^2$, 得空气分子有效直径为

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

(2) 在标准状态下, 空气分子平均速率以及分子数密度分别为

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

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

平均自由程为

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

由此可见, 分子的平均自由程约为有效直径的 132 倍。

平均碰撞频率为

$$\bar{Z} = \frac{\bar{v}}{\bar{\lambda}} = \frac{4.47 \times 10^2}{5.26 \times 10^{-8}} = 8.50 \times 10^9 (\text{s})$$

(3) 因为分子连续两次碰撞之间平均自由飞行的路程为 $\bar{\lambda}$, 平均飞行速率为 $\bar{v}$, 所以分子在相继两次碰撞之间平均飞行时间为

$$\bar{\tau} = \frac{\bar{\lambda}}{\bar{v}} = \frac{1}{\bar{Z}} = \frac{1}{8.5 \times 10^9} = 1.18 \times 10^{-10} (\text{s})$$

课堂训练: 体积恒定时, 一定量理想气体的温度升高, 其分子的

- (A) 平均碰撞频率将增大 (B) 平均碰撞频率将减小
(C) 平均自由程将增大 (D) 平均自由程将减小

解 (A)

习题课

第 7 章 气体动理论基础

课程内容

- 7.1 平衡态 温度 理想气体状态方程
- 7.2 理想气体压强公式
- 7.3 温度的统计解释
- 7.4 能量均分定理 理想气体的内能
- 7.5 麦克斯韦分子速率分布定律
- 7.6 玻耳兹曼分布律

7.7 气体的平均碰撞频率和平均自由程

教学要求

了解分子热运动的基本特征、平均值、理想气体的微观模型及理想气体压强公式的推导，了解温度的本质和统计意义、速率分布函数、分子速率的实验测定、麦克斯韦速率分布律、玻尔兹曼分布律、重力场中粒子按高度的分布、粘滞现象、热传导现象、扩散现象。

理解气体分子的方均根速率、刚性分子的自由度、分子的平均碰撞次数及平均自由程。

掌握气体的三个状态参量、平衡态、平衡过程、理想气体的状态方程、能量均分定理，理想气体的内能。

重点与难点

重点：能量均分定理，理想气体的内能。

难点：分子的平均碰撞次数及平均自由程。

7.1 平衡态 温度 理想气体状态方程

7.1.1 平衡态

热力学系统按所处的状态不同，可以区分为平衡态系统和非平衡态系统，对于一个不受外界影响的系统，不论其初始状态如何，经过足够长的时间后，必将达到一个宏观性质不再随时间变化的稳定状态，这样的状态称为热平衡态，简称平衡态。反之即使没有外界影响，系统的宏观性质也在随时间变化的状态叫做**非平衡态**。对于气体系统，平衡态表现为气体的各部分密度均匀、温度均匀和压强均匀。

7.1.2 热力学第零定律 温度

由热力学温标可导出摄氏温标

$$T = t + 273.15$$

即规定热力学温标的 273.15 K 为摄氏温标的零度。

7.1.3 理想气体状态方程

从三条实验定律，可以推出一定质量的理想气体状态方程

$$pV = \frac{M}{M_{\text{mol}}} RT \quad (7-1)$$

式中 p 、 V 、 T 为理想气体在某一平衡态下的三个状态参量； M 为气体质量， M_{mol} 为气体的摩尔质量； R 为普适气体常量，在国际单位制中， $R=8.31\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ； p 为气体压强；

T 为气体温度的热力学温标； V 为气体分子的活动空间。

7.2 理想气体压强公式

7.2.1 理想气体分子模型和统计假设

从分子运动和分子相互作用来看，理想气体的分子模型可从下面几点来理解。

1 除碰撞外，分子力可以略去不计

由于气体分子间距很大，分子与容器壁、分子与分子之间只有在碰撞的瞬间才有相互作用，其它任何时候的相互作用可以忽略不计，因此，在两次碰撞之间，分子作匀速直线运动。

2 分子可看作质点

在标准状态下，分子本身的线度，比起分子之间的距离（约为分子有效直径的 50 倍）来说可以忽略不计，即气体分子可看作质点。

3 分子之间的碰撞是完全弹性碰撞

分子与容器壁以及分子与分子之间的碰撞属于牛顿力学中的完全弹性碰撞，碰撞前后气体分子能量守恒。

以上这些假设可概括为理想气体分子的一种微观模型：理想气体分子是一个个极小的彼此间无相互作用的遵从牛顿运动定律的弹性的、自由运动的质点。

对于大量气体分子的统计假设如下：

1 在无外场作用时，气体分子在各处出现的概率相同

若忽略重力的影响，平均而言，分子的空间分布是均匀的，在容器中分子数密度处处相等。

2 分子可以有各种不同的速度，速度取向在各方向是等概率的

平衡状态时，气体的性质与方向无关，分子沿各个方向运动的概率相等，没有哪个方向更占优势。因此它们在各个方向上的速率的各种平均值相等，如

$$\bar{v}_x = \bar{v}_y = \bar{v}_z = 0 ; \quad \overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2}$$

7.2.2 理想气体压强公式

引入气体分子的平均平动动能

$$\overline{\epsilon_{kt}} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} \quad (7-2)$$

则上式成为

$$p = \frac{2}{3} n \left(\frac{1}{2} m \overline{v^2} \right) = \frac{2}{3} n \overline{\varepsilon_{kt}} \quad (7-3)$$

式(7-3)称为**理想气体的压强公式**。它表明, 气体的压强正比于分子数密度和分子的平均平动动能。

7.3 温度的统计解释

7.3.1 温度的统计解释

$$p = nkT \quad (7-4)$$

现将压强公式 $p = \frac{2}{3} n \overline{\varepsilon_{kt}}$ 与理想气体状态方程的另一形式 $p = nkT$ 相比较, 则有

$$\overline{\varepsilon_{kt}} = \frac{3}{2} kT \quad (7-5)$$

式(7-5)称为理想气体的温度公式。

由式(7-5)可知, 不同种类的两种理想气体, 只要温度 T 相同, 则 $\overline{\varepsilon_{kt}}$ 相同; 反之亦然。

如果一种气体的温度高些, 则这一种气体分子的平均平动动能要大些。

7.3.2 气体分子的方均根速率

$$\text{由 } \overline{\varepsilon_{kt}} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT, \text{ 得}$$

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M_{\text{mol}}}} \quad (7-6)$$

$\sqrt{\overline{v^2}}$ 称为气体分子的方均根速率, 是反映气体分子热运动状态的一个重要的统计平均值。方均根速率与温度 $\sqrt{T}$ 成正比, 方均根速率与分子质量 $\sqrt{m}$ (或 $\sqrt{M_{\text{mol}}}$) 成反比, 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。在零摄氏度时, 氢的方均根速率为 1830m/s, 空气为 485m/s, 氮为 491m/s, 氧为 461m/s。

7.4 能量均分定理 理想气体的内能

7.4.1 自由度

用 i 表示刚性分子自由度, t 表示平动自由度, r 表示转动自由度, 则 $i = t + r$ 。刚性分

子的自由度如表 7-1 所示。

表 7-1 气体分子的自由度

分子种类	平动自由度 t	转动自由度 r	总自由度 $i = t + r$
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

7.4.2 能量均分定理

$$\frac{1}{2} \overline{mv^2} = \frac{1}{2} \overline{mv_x^2} + \frac{1}{2} \overline{mv_y^2} + \frac{1}{2} \overline{mv_z^2} = \frac{3}{2} kT$$

所以

$$\frac{1}{2} \overline{mv_x^2} = \frac{1}{2} \overline{mv_y^2} = \frac{1}{2} \overline{mv_z^2} = \frac{1}{2} kT \quad (7-7)$$

式(7-7)说明，对于三个平动自由度而言，在平衡态下，气体分子所具有的平均平动动能可以均匀地分配给每一个平动自由度，即每一个平动自由度都具有相同的动能 $\frac{1}{2} kT$ 。

在平衡态下，由于气体分子的无规则运动和频繁地碰撞，分子的能量互相转换，不可能有某种运动形式特别占优势。因此，我们可以把平均平动动能的统计规律推广到其它运动形式上去，即一般来说，不论平动、转动或振动运动形式，在平衡态下，无论分子做何种运动，分子的每一个自由度都具有相同的平均动能 $\frac{1}{2} kT$ 。这就是能量按自由度均分定理，亦称能量均分定理。

7.4.3 分子的平均总动能

根据能量均分定理，如果一个气体分子的总自由度为 i ，则它的平均总动能为

$$\bar{\varepsilon}_k = \frac{i}{2} kT \quad (7-8)$$

因此

单原子分子的平均总动能 $\bar{\varepsilon}_k = \frac{3}{2}kT$

刚性双原子分子的平均总动能 $\bar{\varepsilon}_k = \frac{5}{2}kT$

刚性多原子分子的平均总动能 $\bar{\varepsilon}_k = 3kT$

对于刚性分子，它的平均总能量 $\bar{\varepsilon}$ 等于平均总动能 $\bar{\varepsilon}_k$ 。

7.4.4 理想气体的内能

1mol 理想气体的内能为

$$E_0 = N_A \bar{\varepsilon} = N_A \frac{i}{2} kT = \frac{i}{2} RT \quad (7-9)$$

质量为 M 、摩尔质量为 M_{mol} 的理想气体的内能为

$$E = \frac{M}{M_{\text{mol}}} \frac{i}{2} RT \quad (7-10)$$

说明 1 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 $E = f(T)$ 。

2 对于一定量的某种理想气体，内能的改变只与初、末态的温度有关，即

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

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

3 根据理想气体状态方程 $pV = \frac{M}{M_{\text{mol}}} RT$ ，式(7-10)可以写成 $E = \frac{i}{2} pV$

7.5 麦克斯韦速率分布律

7.5.1 气体分子的速率分布 分布函数

讨论 1 速率分布函数 $f(v)$ 的物理意义：速率分布在 v 附近的单位速率间隔内的分子数占总分子数的百分比，它描述气体分子按速率分布的规律。

2 $\frac{dN}{N} = f(v)dv$ 表示速率分布在 $v \sim v+dv$ 间隔内的分子数 dN 占总分子数 N 的百

分比。在任意 $v \sim v+dv$ 有限速率间隔内的分子数占总分子数的比例为

$$\frac{\Delta N}{N} = \int_v^{v+\Delta v} f(v)dv$$

3 **速率分布函数的归一化条件** 将速率分布函数对整个速率间隔进行积分, 得到所有分子数占总分子数百分比的总和, 显然等于 1, 即

$$\int_0^{\infty} f(v)dv = 1 \quad (7-12)$$

这是速率分布函数必须满足的条件, 称为**归一化条件**。

4 **由分布函数求与速率有关的物理量 $g(v)$ (如 $g(v)=v$ $g(v)=v^2$ 等) 的平均值**

$$\overline{g(v)} = \frac{\int g(v)dN}{N} = \frac{\int_0^{\infty} g(v)Nf(v)dv}{N} = \int_0^{\infty} g(v)f(v)dv \quad (7-13)$$

7.5.2 麦克斯韦速率分布律

麦克斯韦于 1860 年首先从理论上导出了在平衡状态下且无外力场作用时, 理想气体分子的速率分布函数 $f(v)$ 的数学表达式

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv \quad (7-14)$$

式中 T 为气体的热力学温度, m 为一个分子的质量, k 为玻尔兹曼常量。上式确定的理想气体分子按速率分布的统计规律, 称为**麦克斯韦速率分布律**。

7.5.3 分子速率的三个统计值

利用麦克斯韦速率分布函数 $f(v)$, 可以导出反映分子热运动状态具有代表性的三种速率的统计平均值。

1 最概然速率 v_p

最概然速率为

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M_{\text{mol}}}} \approx 1.41 \sqrt{\frac{RT}{M_{\text{mol}}}} \quad (7-15)$$

2 平均速率 $\bar{v}$

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_{\text{mol}}}} \approx 1.60 \sqrt{\frac{RT}{M_{\text{mol}}}} \quad (7-16)$$

3 方均根速率 $\sqrt{v^2}$

方均根速率

$$\sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M_{\text{mol}}}} \approx 1.73 \sqrt{\frac{RT}{M_{\text{mol}}}} \quad (7-17)$$

与前面用理想气体压强公式所得的结果相同。

说明 (1) 三种统计速率都反映了大量分子作热运动的统计规律，它们都与温度 $\sqrt{T}$ 成正比，与分子质量 $\sqrt{m}$ (或 $\sqrt{M_{\text{mol}}}$) 成反比，

且 $\sqrt{v^2} > \bar{v} > v_p$ ，三者之比为

$\sqrt{v^2} : \bar{v} : v_p = 1.23 : 1.13 : 1$ (图 7-8)。

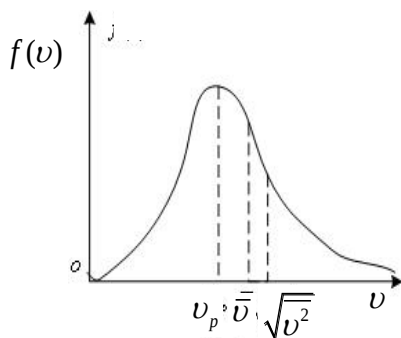


图 7-8 三种统计速率

(2) 三种速率应用于不同问题的研究中。例

如： $\sqrt{v^2}$ 用来计算分子的平均平动动能，在讨论气体压强和温度的统计规律中使用。 $\bar{v}$ 用来讨论分子的碰撞，计算分子运动的平均距离，平均碰撞次数等。 v_p 由于它是速率分布曲线中极大值所对应的速率，所以在讨论分子速率分布时常被使用。

7.7 分子的平均碰撞频率和平均自由程

7.7.1 平均碰撞频率 $\bar{Z}$

平均碰撞频率

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

式中， $\pi d^2 = \sigma$ 称为**分子的碰撞截面**。考虑所有分子同时以平均速率 $\bar{v}$ 运动，分子间平均

相对运动速率为 $\bar{u} = \sqrt{2}\bar{v}$ ，故

$$\bar{Z} = \sqrt{2}\pi d^2 \bar{v} \quad (7-23)$$

上式表明, 分子热运动平均碰撞频率与分子数密度 n 、分子平均速率 $\bar{v}$ 成正比, 也与分子碰撞截面 σ 或分子有效直径 d 的平方成正比。

7.7.2 平均自由程 $\bar{\lambda}$

平均自由程 $\bar{\lambda}$ 就是在平衡状态下, 一个分子在连续两次碰撞之间所经过的路程的平均值。设分子每连续碰撞一次所需时间间隔的平均值为 $\bar{\tau}$, 它与平均碰撞频率 $\bar{Z}$ 的关系为

$$\bar{\tau} = \frac{1}{\bar{Z}}$$

则平均自由程为

$$\bar{\lambda} = \bar{v} \cdot \Delta t = \frac{\bar{v}}{\bar{Z}} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n} \quad (7-24)$$

式(7-24)表明, $\bar{\lambda}$ 与分子的有效直径的平方及分子数密度成反比, 而与平均速率无关。对理想气体, $p = nkT$, 式(7-24)又可写成

$$\bar{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 p} \quad (7-25)$$

即当温度一定时, $\bar{\lambda}$ 和压强成反比。

例 1 填空题

(1) 有一瓶质量为 M 的氢气, 温度为 T , 视为刚性分子理想气体, 则氢分子的平均平动动能为_____, 氢分子的平均动能为_____, 该瓶氢气的内能为_____。

$$[\text{答案: } \bar{\epsilon} = \frac{3}{2}kT, \quad \bar{\epsilon} = \frac{i}{2}kT = \frac{5}{2}kT, \quad E = \frac{M}{M_{\text{mol}}} \frac{i}{2}RT = \frac{5}{2} \frac{M}{M_{\text{mol}}} RT]$$

(2) 容积为 $3.0 \times 10^{-2} \text{ m}^3$ 的容器内贮有某种理想气体 20 g, 设气体的压强为 0.5 atm. 则气体分子的最概然速率_____, 平均速率_____和方均根速率_____。

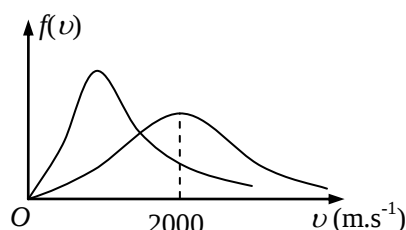
$$[\text{答案: 由理想气体状态方程 } \frac{pV}{M} = \frac{RT}{M_{\text{mol}}}]$$

$$\text{可得 } v_p = 1.41 \sqrt{\frac{RT}{M_{\text{mol}}}} = 1.41 \sqrt{\frac{pV}{M}} = 3.86 \times 10^4 \text{ m/s}$$

$$\bar{v} = 1.60 \sqrt{\frac{RT}{M_{mol}}} = 1.60 \sqrt{\frac{pV}{M}} = 4.38 \times 10^4 \text{ m/s}$$

$$\sqrt{\overline{v^2}} = 1.73 \sqrt{\frac{RT}{M_{mol}}} = 1.73 \sqrt{\frac{pV}{M}} = 4.74 \times 10^4 \text{ m/s}]$$

(3) 题 1 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_____.



题 1 图

[答案: 由 $v_p = 1.41 \sqrt{\frac{RT}{M_{mol}}}$, 及 $M_{mol\text{氢}} < M_{mol\text{氧}}$ 可知, $v_{p\text{氢}} = 2000 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$;

$$\text{又 } \frac{v_{p\text{氧}}}{v_{p\text{氢}}} = \sqrt{\frac{M_{mol\text{氢}}}{M_{mol\text{氧}}}}, \text{ 得 } v_{p\text{氧}} = v_{p\text{氢}} \sqrt{\frac{M_{mol\text{氢}}}{M_{mol\text{氧}}}} = 500 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}]$$

(4) 一定量的某种理想气体, 当体积不变, 温度升高时, 则其平均自由程 $\bar{\lambda}$ _____, 平均碰撞频率 $\bar{Z}$ _____。(减少、增大、不变)

[答案: 体积不变, n 不变, 由 $\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n}$ 可知, $\bar{\lambda}$ 不变

体积不变, n 不变, 但 T 升高, $\bar{v}$ 增大, 由 $\bar{Z} = \sqrt{2}\pi d^2 \bar{v} n$ 可知, $\bar{Z}$ 增大.]

例 2 选择题

(1) 容器中贮有一定量的理想气体, 气体分子的质量为 m , 当温度为 T 时, 根据理想气体的分子模型和统计假设, 分子速度在 x 方向的分量平方的平均值是: []

$$(A) \quad \overline{v_x^2} = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{3kT}{m}}. \quad (B) \quad \overline{v_x^2} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}.$$

$$(C) \quad \overline{v_x^2} = \frac{3kT}{m}. \quad (D) \quad \overline{v_x^2} = \frac{kT}{m}.$$

[答案: D。 $\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}$, $\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{1}{3}\overline{v^2}$, $\overline{v^2} = \frac{3kT}{m}$ 。]

(2) 一瓶氦气和一瓶氮气的密度相同, 分子平均平动动能相同, 而且都处于平衡状态, 则它们 []

- (A) 温度相同、压强相同。
- (B) 温度、压强都不相同。
- (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。

[答案: C。由 $\bar{w} = \frac{3}{2}kT$, $\bar{w}_{\text{氦}} = \bar{w}_{\text{氮}}$, 得 $T_{\text{氦}} = T_{\text{氮}}$;

由 $\rho = \frac{pM_{\text{mol}}}{RT}$, $\rho_{\text{氦}} = \rho_{\text{氮}}$, $T_{\text{氦}} = T_{\text{氮}}$, 而 $M_{\text{mol氦}} < M_{\text{mol氮}}$, 故 $p_{\text{氦}} > p_{\text{氮}}$ 。]

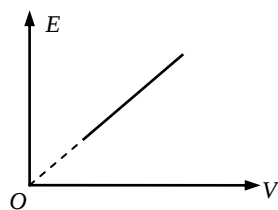
(3) 在标准状态下, 氧气和氢气体积比为 $V_1 / V_2 = 1/2$, 都视为刚性分子理想气体, 则其内能之比 E_1 / E_2 为: []

- (A) 3 / 10.
- (B) 1 / 2.
- (C) 5 / 6.
- (D) 5 / 3.

[答案: C。由 $E = \frac{M}{M_{\text{mol}}} \frac{i}{2} RT = \frac{i}{2} pV$, 得 $\frac{E_1}{E_2} = \frac{i_1 p V_1}{i_2 p V_2} = \frac{i_1}{i_2} \cdot \frac{V_1}{V_2} = \frac{5}{6}$ 。]

(4) 一定质量的理想气体的内能 E 随体积 V 的变化关系为一直线, 其延长线过 $E \sim V$ 图的原点, 题 2 图所示, 则此直线表示的过程为: []

- (A) 等温过程.
- (B) 等压过程.
- (C) 等体过程.
- (D) 绝热过程.



题 2 图

[答案: B。由图得 $E = kV$, 而 $E = \frac{i}{2} pV$, i 不变, $k = \frac{i}{2} p$ 为一常数。]

(5) 在恒定不变的压强下, 气体分子的平均碰撞频率 $\bar{Z}$ 与气体的热力学温度 T 的关系为 []

- (A) $\bar{Z}$ 与 T 无关. (B) $\bar{Z}$ 与 T 成正比 .
 (C) $\bar{Z}$ 与 $\sqrt{T}$ 成反比. (D) $\bar{Z}$ 与 $\sqrt{T}$ 成正比.

[答案: C. $\bar{Z} = \sqrt{2}\pi d^2 \bar{v} n = \sqrt{2}\pi d^2 \cdot \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_{mol}}} \cdot \frac{p}{kT} \propto \frac{1}{\sqrt{T}}$ 。]

例 3 有两种不同的理想气体, 同压、同温而体积不等, 试问下述各量是否相同?

(1) 分子数密度; (2) 气体质量密度; (3) 单位体积内气体分子总平动动能; (4) 单位体积内气体分子的总动能.

解: (1) 由 $p = nkT, n = \frac{p}{kT}$ 知分子数密度相同;

(2) 由 $\rho = \frac{M}{V} = \frac{M_{mol} p}{RT}$ 知气体质量密度不同;

(3) 由 $n \frac{3}{2} kT$ 知单位体积内气体分子总平动动能相同;

(4) 由 $n \frac{i}{2} kT$ 知单位体积内气体分子的总动能不一定相同.

例 4 如果氢和氦的摩尔数和温度相同, 则下列各量是否相等, 为什么?

(1) 分子的平均平动动能; (2) 分子的平均动能; (3) 内能。

解: (1) 相等, 分子的平动自由度相同, 平均平动动能都为 $\frac{3}{2} kT$.

(2) 不相等, 因为平均动能为 $\frac{i}{2} kT$, 而氢分子的自由度为 $i=5$, 氦分子的自由度为 $i=3$.

(3) 不相等, 因为分子的内能 $\nu \frac{i}{2} RT$, 理由同 (2)

例 5 1mol 氢气, 在温度为 27°C 时, 它的平动动能、转动动能和内能各是多少?

解：理想气体分子的能量

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

平动动能 $t=3$ $E_t = \frac{3}{2} \times 8.31 \times 300 = 3739.5 \text{ J}$

转动动能 $r=2$ $E_r = \frac{2}{2} \times 8.31 \times 300 = 2493 \text{ J}$

内能 $i=5$ $E_i = \frac{5}{2} \times 8.31 \times 300 = 6232.5 \text{ J}$

例 6 一瓶氧气，一瓶氢气，等压、等温，氧气体积是氢气的 2 倍，求 (1) 氧气和氢气分子数密度之比；(2) 氧分子和氢分子的平均速率之比。

解：(1) 因为 $p = nkT$ 则 $\frac{n_O}{n_H} = 1$

(2) 由平均速率公式 $\bar{v} = 1.60 \sqrt{\frac{RT}{M_{\text{mol}}}}$

$$\frac{\bar{v}_O}{\bar{v}_H} = \sqrt{\frac{M_{\text{molH}}}{M_{\text{molO}}}} = \frac{1}{4}$$

例 7 1mol 氧气从初态出发，经过等容升压过程，压强增大为原来的 2 倍，然后又经过等温膨胀过程，体积增大为原来的 2 倍，求末态与初态之间 (1) 气体分子方均根速率之比；(2) 分子平均自由程之比。

解：由气体状态方程

经过等容升压 $\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}$ 故 $\frac{T_1}{T_2} = \frac{p_1}{p_2} = \frac{1}{2}$

经过等温膨胀过程 $p_2 V_2 = p_3 V_3$

$$p_3 = \frac{p_2 V_2}{V_3} = \frac{p_2}{2} = p_1$$

方均根速率公式 $\sqrt{\bar{v}^2} = 1.73 \sqrt{\frac{RT}{M_{\text{mol}}}}$

$$\frac{\sqrt{\bar{v}^2_{\text{初}}}}{\sqrt{\bar{v}^2_{\text{末}}}} = \sqrt{\frac{T_1}{T_2}} = \sqrt{\frac{p_1}{p_2}} = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

对于理想气体, $p = nkT$, 即 $n = \frac{p}{kT}$

所以有 $\bar{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 p}$ $\frac{\bar{\lambda}_{\text{初}}}{\bar{\lambda}_{\text{末}}} = \frac{T_1 p_3}{p_1 T_2} = \frac{1}{2}$