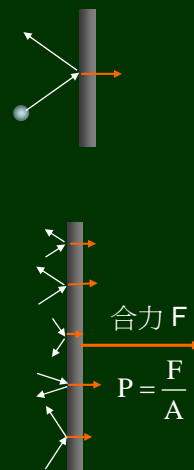


氣體動力論

§氣體動力論

氣體動力論

1. 氣體動力論：1857年，克勞休斯利用一簡化的氣體模型，假設容器中的氣體分子只在垂直於容器壁的路徑上運動，由此導出理想氣體的定律。



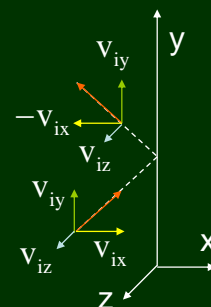
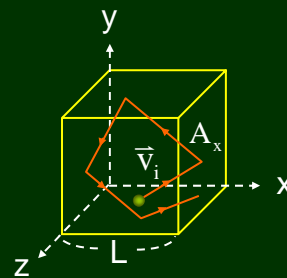
2. 理想氣體模型的基本假設：

- 理想氣體是由極大數目的分子所組成，且分子的運動是無規則的，因此在任一段時間內，向各方向運動的分子數目皆相同。
- 分子與分子間距離比分子直徑大得多，因此通常在低密度下，氣體分子本身的總體積與氣體占有空間的體積相比是極微小的。
- 分子可視為小剛球，當其互相間的碰撞或與容器壁的碰撞是作彈性碰撞，並且遵守牛頓運動定律。碰撞時間極短，除碰撞外，分子間沒有相互作用力，所以在兩次碰撞之間分子作等速直線運動。



3. 理論的推導：

- 考慮一邊長為 L 、容積為 $V (= L^3)$ 的正立方密閉容器，如右圖，內含 N 個相同的氣體分子，每個分子質量均為 m 。
- 若器壁是光滑之剛體，則分子與器壁的碰撞呈彈性碰撞。第 i 個分子與 A_x 面碰撞後，其速度與此面平行的分量 v_{iy} 與 v_{iz} 將不改變，如右圖所示，僅 v_{ix} 分量在碰撞後變成 $-v_{ix}$ ，即此分子之動量變化的量值 $\Delta p_i = 2mv_{ix}$ 。



- 假如這個氣體分子彈回去後未與其它氣體分子發生碰撞，彈到對面器壁彈回來再一次碰到這面器壁所經過的時間

$$\Delta t_i = \frac{2L}{v_{ix}}$$

這個氣體分子不斷的來回碰撞這面器壁，對這面器壁所產生的平均撞擊力

$$\bar{F}_i = \frac{\Delta p_i}{\Delta t_i} = \frac{2mv_{ix}}{2L/v_{ix}} = \frac{mv_i^2}{L}$$

全部氣體分子撞擊 A_x 面所給予之總撞擊平均力為

$$\bar{F} = \sum_i \bar{F}_i = m \sum_i \frac{v_{ix}^2}{L}$$



式中的 $\sum_i v_i^2$ 可以用 v_x^2 的平均值 $\overline{v_x^2}$ 來表示，

$$\overline{v_x^2} = \frac{1}{N} \sum_i v_{ix}^2, \text{ 因此 } \bar{F} = \frac{Nm \overline{v_x^2}}{L}$$

我們希望最後結果是由速率平方的平均值 $\overline{v^2}$ 來表示，而不是由 v_x^2 的平均值 $\overline{v_x^2}$ 來表示。因為 $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ ，因此我們有 $\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}$

根據理想氣體模型的假設，氣體分子的運動是無規的，

因此有 $\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2}$ ，將這個結果代入總撞擊力

的公式，得到 $\bar{F} = \frac{Nm \overline{v^2}}{3L}$



- 這個平均撞擊力在 A_x 這面器壁所造成的壓力

$$P = \frac{\bar{F}}{L^2} = \frac{Nm\bar{v}^2}{3L^3} = \frac{Nm\bar{v}^2}{3V} = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \left(\frac{1}{2} m\bar{v}^2 \right) = \frac{2}{3} \frac{N\bar{E}_k}{V}$$

或 $PV = \frac{2}{3} N\bar{E}_k$

$\bar{E}_k = \frac{1}{2} m\bar{v}^2$ 為氣體分子的平均動能。

以上的結果是在假設氣體分子間不發生碰撞所得，實際上氣體分子間時常會互相碰撞。兩分子間的碰撞如為彈性碰撞，很容易證明碰撞後速度互換。因此並不會影響所推導出來的最後結果。



溫度與分子平均動能

1. 溫度與平均動能的關係：

首先將理想氣體的物態方程式改寫成

$$PV = nRT = \frac{N}{N_0} RT = NkT$$

其中 N 為氣體分子的總數， N_0 為亞佛加厥數。新的常數

$k = \frac{R}{N_0} = 1.38 \times 10^{-23}$ 焦耳/度，稱為波茲曼常數。

與前一節由氣體動力論所導出的方程式 $PV = \frac{2}{3} N\bar{E}_k$

作一對照即得到

$$\bar{E}_k = \frac{1}{2} m\bar{v}^2 = \frac{3}{2} kT$$



即氣體分子的平均動能與氣體的絕對溫度成正比，或溫度的本質可看成是分子平均移動動能的度量。

2. 方均根速率：

氣體分子的方均根速率以符號 v_{rms} 表示，定義成

$$v_{rms} = \sqrt{v^2}$$

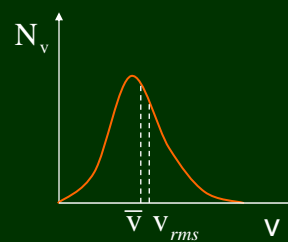
方均根速率並不等平均速率，但與平均速率接近，分子的平均速率不容易計算，而方均根速率，利用之前的公式可導出下面的關係式

$$v_{rms} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M_0(\text{分子量})}} = \sqrt{\frac{3pV}{M(\text{總質量})}}$$



分子速率的分布

- 馬克斯威爾速率分布：在 1859 年，馬克斯威爾利用統計學的方法導出分子速率分布函數，此函數顯示一重要的結論，即大量氣體分子不斷的互相碰撞並非使其速率趨於定值，而是呈現一個不隨時機變化的統計分布，如右圖所示。
- 由此速率分布可看出速率極大和速率極小的分子占極少數，大多數分子的速率，介於很大與很小之間



- 分子之間雖不停地碰撞，個別分子的速率與方向也隨之改變，但是其整體的分布情形並不改變。因此，分子的總動能、平均動能及方均根速率都不改變。
- 當溫度增加時，較大速率的分子數目增加，較小速率的分子數目則減少，分子的平均動能、總動能、與方均根速率都會增加，但曲線下總面積不變。

