*气体分子热运动的特征：小、多、快、乱。

*个别分子运动（微观量）——无序
大量分子运动（宏观量）——有序（统计规律）

$$\text{宏观量} \xleftrightarrow{\text{统计方法}} \text{微观量}$$

*理想气体压强公式： $P = \frac{2}{3} n \overline{\varepsilon_k}$

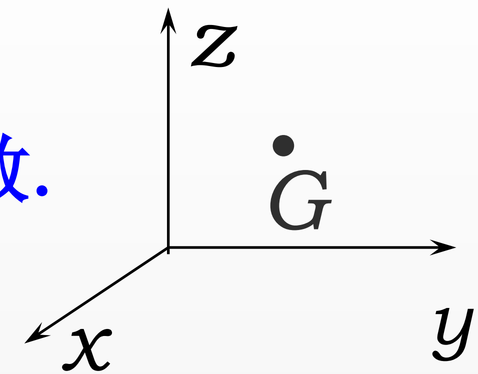
其中： $\bar{\varepsilon}_k = \frac{1}{2} \mu \overline{v^2}$ ——分子热运动平均平动动能

*理想气体温度公式： $\bar{\varepsilon}_k = \frac{3}{2} kT$

6.4 能量均分定理 理想气体的内能

6.4.1自由度(i)：

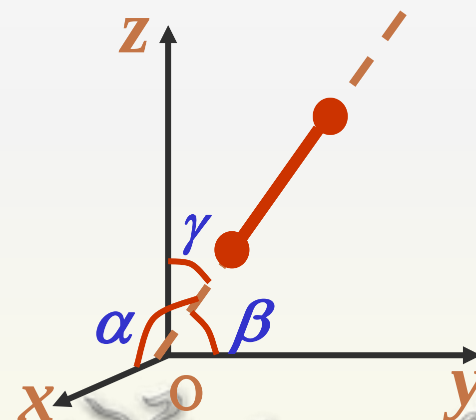
确定一物体在空间位置所需的独立坐标数.



一、单原子分子的自由度(如He)

同质点，具有 3 个平动自由度，用 $t = 3$ 表示。

二、 刚性双原子分子的自由度(如 H_2)



质心平动自由度： $t = 3$

两原子连线定位：$\alpha\ \beta\ \gamma$

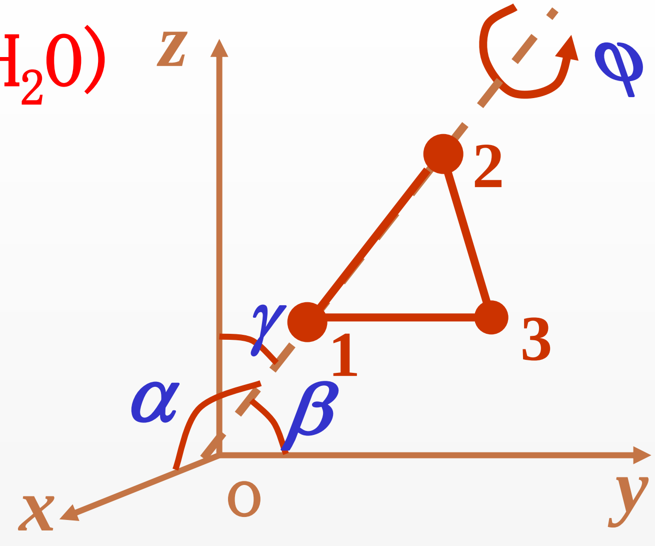
$$\because \cos^2\alpha + \cos^2\beta + \cos^2\gamma = 1$$

所以只有两个独立坐标，称为转动自由度，表示为 $r = 2$。

刚性双原子分子总自由度数：$i = t + r = 3 + 2 = 5$

三、 刚性三原子分子的自由度(如H_2O)

考虑 3 号原子绕 1、2 号连线转动，需一角量 φ，为转动自由度。



刚性三原子分子总自由度数：

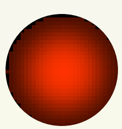
$$i = t + r = 3 + 3 = 6$$

四、刚性多原子（三个以上）组成的分子的总自由度数同刚性三原子分子

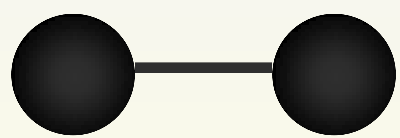
注：在本章中我们只讨论刚性分子, 即不讨论振动自由度.

刚性分子的自由度i

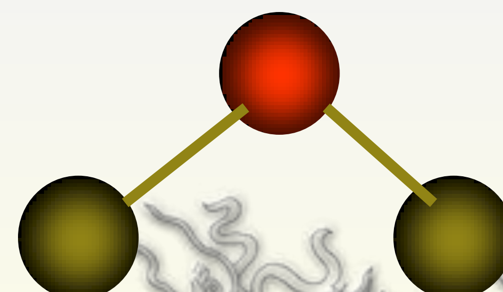
	自由度	转动	平动
单原子分子	3	0	3
双原子分子	5	2	3
三原子(多原子)分子	6	3	3



单原子分子



双原子分子



多原子分子

6.4.2 能量均分原理

一、推导

$$\because\ \bar{\varepsilon}_k = \frac{1}{2}\mu\overline{v^2} = \frac{1}{2}\mu(\overline{v_x^2}+\overline{v_y^2}+\overline{v_z^2}) = \frac{3}{2}kT$$

$$\text{且}:\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}$$

$$\therefore\ \frac{1}{2}\mu\overline{v_x^2} = \frac{1}{2}\mu\overline{v_y^2} = \frac{1}{2}\mu\overline{v_z^2} = \frac{1}{2}kT$$

即分子在每个平动自由度上均分能量为$\frac{1}{2}kT$

二、能量按自由度均分原理：

处于平衡态的气体分子每一自由度（平动，转动）所占有的能量都为$\frac{1}{2}kT$

三、理想气体的内能

分子热运动的平均动能：$\bar{\varepsilon}_k = \frac{i}{2} kT$

理想气体内能： 系统中所有分子热运动动能之总和

（不包括分子间相互作用的能量）

1mol 理想气体的内能：$E_{mol} = N_0 \frac{i}{2} kT = \frac{i}{2} RT$

mkg理想气体的内能： $E = \frac{m}{M} \frac{i}{2} RT$

当理想气体确定，内能是气体状态的单值函数

【例题6－5】一容器内装有理想气体，其密度1.24×10^{-2} kg/m^3, 当温度为273K，压强为1.013×10^3Pa时，

试求：（1）气体的摩尔质量，并确定它是什么气体？

（2）气体分子平均平动动能和转动动能各是多少？

（3）单位体积内分子的平动动能是多少？

（4）若该气体是0.3mol, 其内能是多少？

解（1）根据状态方程得

$$M=\frac{m}{V}\frac{RT}{p}=\rho\frac{RT}{p}=1.24\times10^{-2}\times\frac{8.31\times273}{1.013\times10^{3}}$$

$$=28\times10^{-3}(kg/mol)$$

因为N_2和CO的摩尔质量均为28×10^{-3}kg/mol, 所以该气体是N_2或CO。

（2）气体平均平动动能和转动动能各是多少？

由于N_2和CO均是双原子气体，它们的自由度

$$i=5\begin{cases} i_{平动}=3 & \bar{\varepsilon}_{k平动}=\frac{3}{2}kT=5.6\times10^{-21}(J) \\ i_{转动}=2 & \bar{\varepsilon}_{k转动}=\frac{2}{2}kT=3.7\times10^{-21}(J) \end{cases}$$

（3）单位体积内分子的平动动能是多少？

单位体积内分子的总平动动能为：

$$\left.\begin{aligned} & n\cdot\frac{3}{2}kT \\ & 又：n=\frac{P}{kT} \end{aligned}\right\} \bar{\varepsilon}_{平动}=\frac{3}{2}P=\frac{3}{2}\times1.013\times10^{3}=1.5\times10^{3}(J)$$

（4）若该气体是0.3mol，其内能是多少？

根据内能公式得：

$$E=\frac{m}{M}\frac{i}{2}RT=1.7\times10^{3}(J)$$

【例题6－6】有二瓶不同的气体，一瓶是氦气，一瓶是氮气，它们压强相同，温度相同，但容积不同，则单位容积的气体内能是否相同？

解：$\frac{E}{V}=\frac{m}{MV}\frac{i}{2}RT=\frac{\mu N}{\mu N_0 V}\frac{i}{2}RT=\frac{n}{N_0}\frac{i}{2}RT$

$\left.\begin{array}{l} P=nkT \\ P\text{相同} \\ T\text{相同} \end{array}\right\} n\text{相同}$

$\because i_{He}=3$

$i_{N2}=5$

$\frac{E_{He}}{V_{He}}\neq\frac{E_{N2}}{V_{N2}}$

【例题6－7】问答题：(1)当盛有理想气体的密封容器相对某惯性系匀速运动时，能否说容器内分子的热运动速度相对这参照系也增大了，从而气体的温度也因此升高了，为什么？

答：（1）公式 $\frac{1}{2}\mu\bar{V}^{2}=\frac{3}{2}kT$ 揭示了温度的微观本质，即温度仅是分子热运动的平均平动动能的量度，与是否有定向运动无关，所以当容器发生定向运动时，虽然每个分子在此时原有的热运动上迭加了定向运动，但不会因此而改变分子的热运动状态，所以气体温度不会升高。

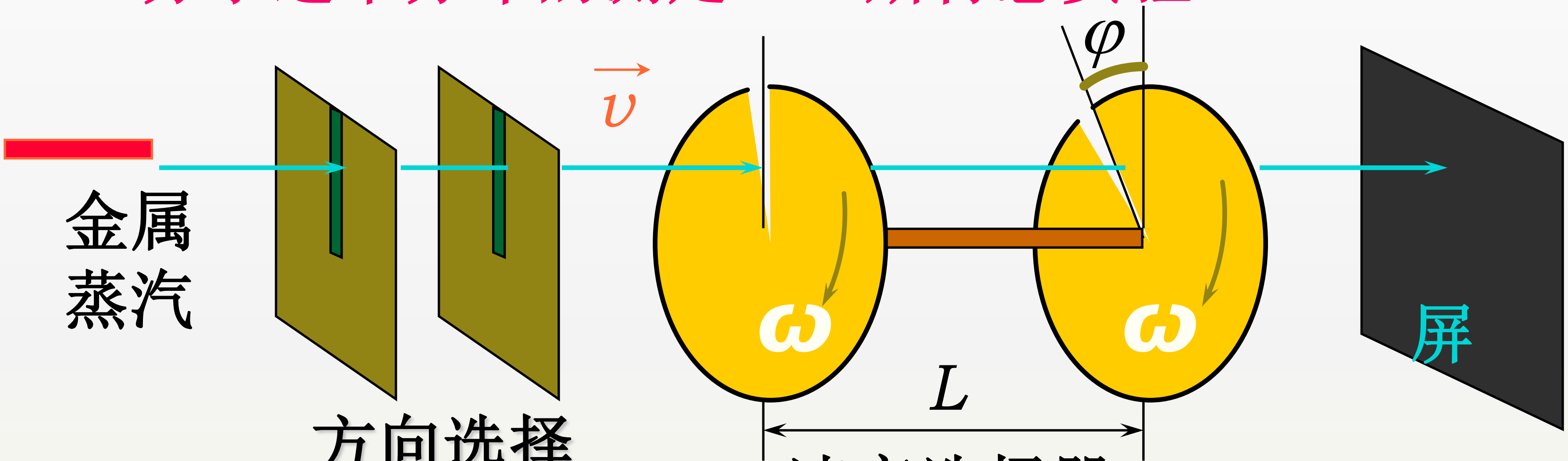
问答题：（2）假如该容器突然停止运动，容器内气体的压强、温度是否变化，为什么？

答：容器突然停止运动时，分子的定向运动动能经过分子与容器壁的碰撞及分子间的相互碰撞，从而发生能量的转化，定向运动的机械能转化为分子热运动动能，气体的内能增加了，所以气体的温度升高了；由于容积不变，所以气体的压强也增大了。

6.5 麦克斯韦分子速率分布定律

6.5.1 分子速率分布律

一、分子速率分布的测定——斯特恩实验



$$t_1 = \frac{L}{v}, \quad t_2 = \frac{\varphi}{\omega} \qquad \text{令} t_1 = t_2 \qquad \text{得}: v = \frac{L}{\varphi}\omega$$

只有满足此条件的分子才能同时通过两缝。

通过改变ω可获得不同速率区间的分子。

二、速率分布函数

$\Delta N : v \to v+\Delta v$

的分子数

$\frac{\Delta N}{N} : v \to v+\Delta v$

的分子数占总分子数的百分比

$$\frac{\Delta N}{N\Delta v} = f(v)$$

分子速率分布的实验数据

速率区间(m/s)	百分数
<100	1.4%
100~200	8.1%
200~300	16.5%
300~400	21.4%
400~500	20.6%
500~600	15.1%
600~700	9.2%
700~800	4.8%
800~900	2.0%
>900	0.9%

当$\Delta v \to 0$时 $\Rightarrow f(v) = \frac{dN}{Ndv}$ ——速率分布函数（概率密度）

速率在v附近，单位速率区间的分子数占总分子数的比率。

三、麦克斯韦分子速率分布律

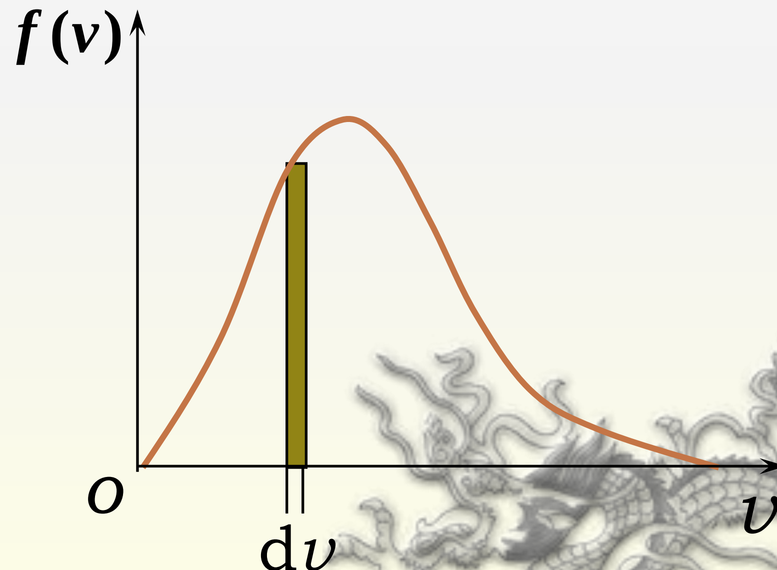
（理想气体处于平衡态时，速率分布函数的数学形式）

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

讨论：

* 图中小矩形面积

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



表示在$v\rightarrow v+dv$的速率区间的分子数占总分子数的百分比。

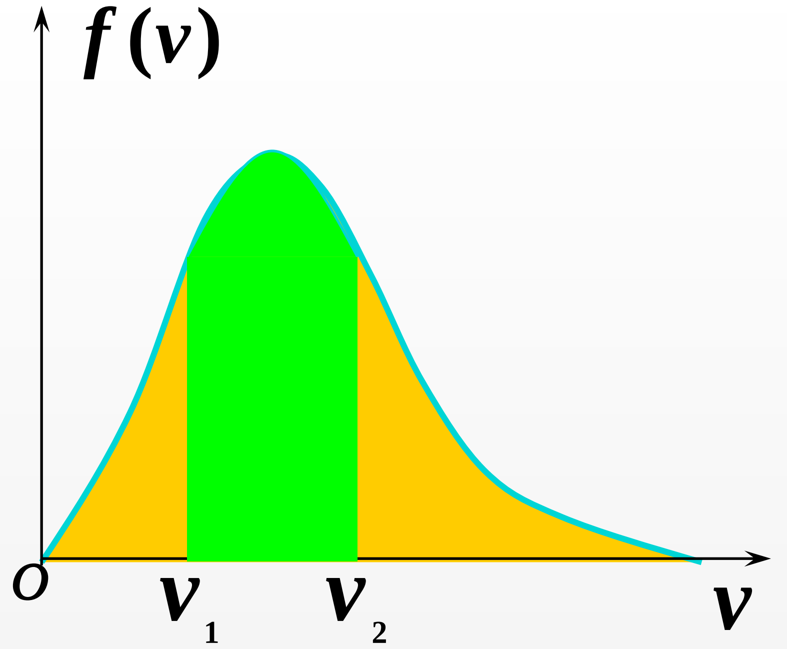
$$\int_{v_1}^{v_2} f(v)dv = \int_{v_1}^{v_2} \frac{dN}{N}$$

——$v_1 \to v_2$区间内的分子数

占总分子数的百分比。

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

——$v_1 \to v_2$区间内的总分子。

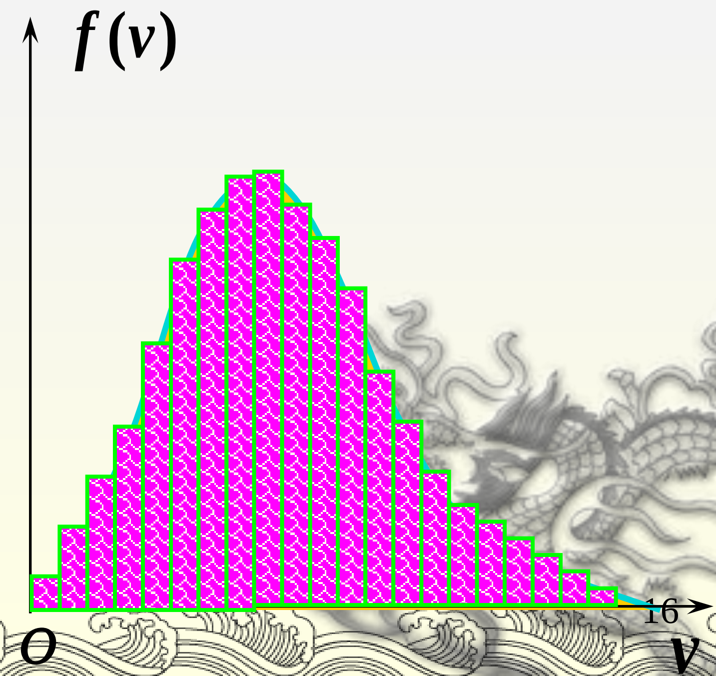


$$\int_0^{\infty} f(v)dv = 1$$

＊ 归一化条件：

曲线下的总面积

其物理意义是所有速率区间内分子数百分比之和。

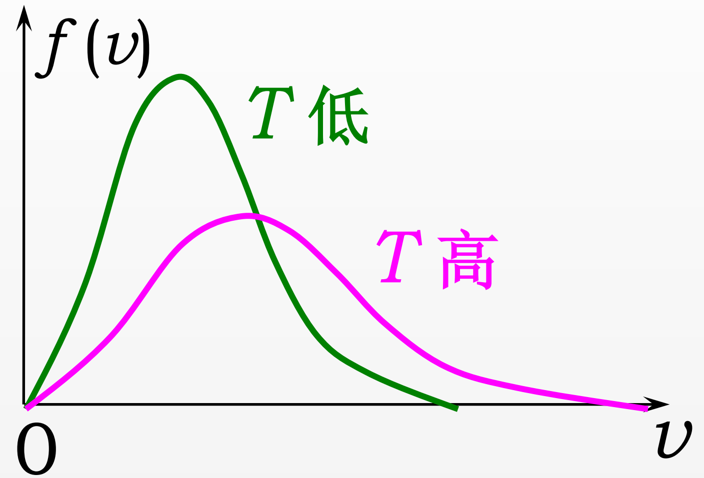


$$f(v) = 4\pi\left(\frac{\mu}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{\mu v^2}{2kT}} v^2$$

* 同种气体的分布函数和温度的关系

$$\because \bar{\varepsilon}_k = \frac{3}{2}kT = \frac{1}{2}\mu\overline{v^2}$$

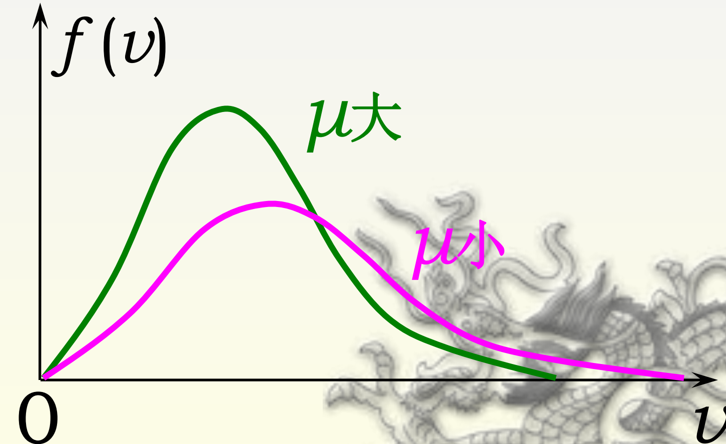
$$\therefore T\uparrow \rightarrow \overline{v^2}\uparrow$$



* 相同温度下分布函数和分子质量的关系

$$\because \frac{3}{2}kT = \frac{1}{2}\mu\overline{v^2} \quad \text{且}T\text{相同}$$

$$\therefore \mu\uparrow \rightarrow \overline{v^2}\downarrow$$



四、麦克斯韦速率分布律的应用

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

三种速率

(1) 平均速率

由于分子速率是由 $0\to\infty$ 连续分布，所以

$$\bar{v}=\frac{\int_0^\infty v\,dN}{N}=\int_0^\infty v\frac{dN}{N\,dv}dv=\int_0^\infty vf(v)dv=\sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}=\sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}}$$

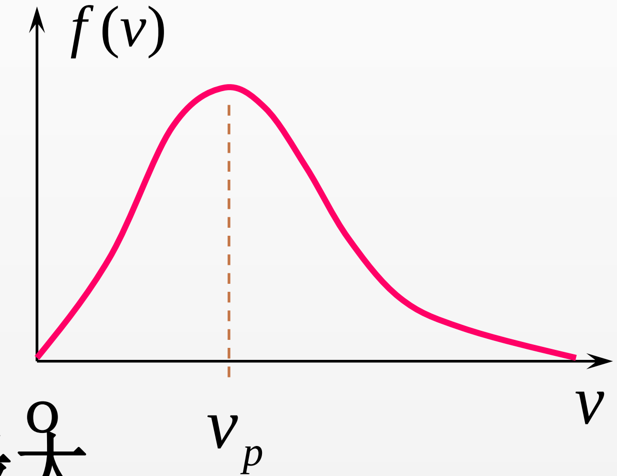
(2) 方均根速率

$$\overline{v^2}=\frac{\int_0^\infty v^2dN}{N}=\int_0^\infty v^2f(v)dv=\frac{3RT}{M}\Rightarrow\sqrt{\overline{v^2}}=\sqrt{\frac{3RT}{M}}=\sqrt{\frac{3kT}{\mu}}$$

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

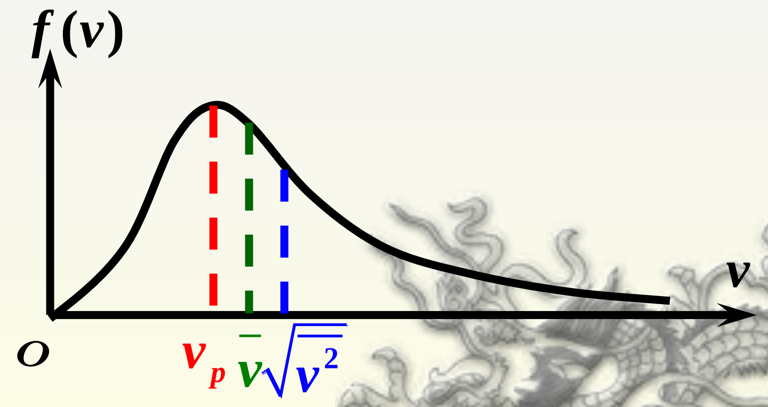
(3)最可几速率(最概然速率，概率密度取极大值时的速率)

与 $f(v)$极大值对应的速率。



物理意义：若把整个速率范围划分为许多相等的小区间，则分布在 v_p所在区间的分子数概率最大。

$$\frac{\partial f(v)}{\partial v}=0\Rightarrow v_p=\sqrt{\frac{2RT}{M}}=\sqrt{\frac{2kT}{\mu}}$$



三种速率之比：

$$v_p:\bar{v}:\sqrt{\overline{v^2}}=1:1.128:1.224$$

讨论：

$$v_p=\sqrt{\frac{2RT}{M}}=\sqrt{\frac{2kT}{\mu}}$$

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

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

1. v_p，$\bar{v}$，$\sqrt{\overline{v^2}}$均与$\sqrt{T}$成正比，与$\sqrt{M}$成反比

2. 三种速率应用于不同的问题

v_p：用于表示理想气体的速率分布函数

$$\left.\begin{aligned} f(v)&=4\pi\left(\frac{\mu}{2\pi kT}\right)^{3/2}e^{-\frac{\mu v^2}{2kT}}v^2 \\ v_p&=\left(\frac{2kT}{\mu}\right)^{1/2}\end{aligned}\right\} f(v)=\frac{4}{\sqrt{\pi}v_p}\frac{v^2}{v_p^2}e^{-\frac{v^2}{v_p^2}}$$

$\bar{v}$：计算分子运动走过的平均路程

$\sqrt{\overline{v^2}}$：计算分子的平均平动动能

[例6-8] 设H_2的温度为300 °C，求速率在3000 m/s到3010 m/s之间的分子数占总分子数的百分比

解：
$$\frac{\Delta N}{N}=f(v)\Delta v$$

$$f(v)=\frac{4}{\sqrt{\pi}v_p}\frac{v^2}{v_p^{\ 2}}e^{-\frac{v^2}{v_p^{\ 2}}}$$

其中：
$$v_p=\sqrt{\frac{2RT}{M}}=2182\,{}^{m}\!/_{s}$$

$$v=3000\,{}^{m}\!/_{s}\quad,\quad\Delta v=10\,{}^{m}\!/_{s}$$

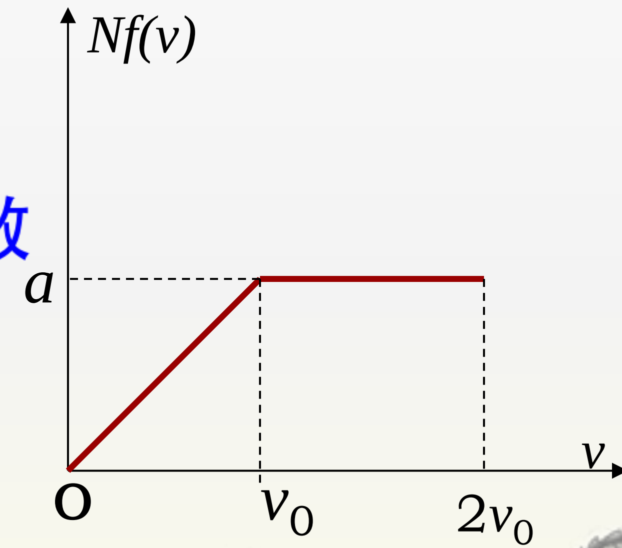
$$\frac{\Delta N}{N}=\frac{4}{\sqrt{\pi}}e^{-\frac{3000^2}{2182^2}}\cdot\frac{3000^2}{2182^2}\cdot\frac{10}{2182}$$
$$=0.29\%$$

[例6-9] 有N个假想的气体分子，其速率分布如图所示。

（1）纵坐标的物理意义，并由N和v_0求a；

（2）速率在$1.5v_0$～$2.0v_0$之间的分子数；

（3）分子的平均速率。



解： (1) $$Nf(v) = N\frac{dN}{Ndv} = \frac{dN}{dv}$$

某一速率附近单位速率区间内的分子数

$$Nf(v) = \frac{a}{v_0}v, \quad Nf(v) = a, \quad Nf(v) = 0$$

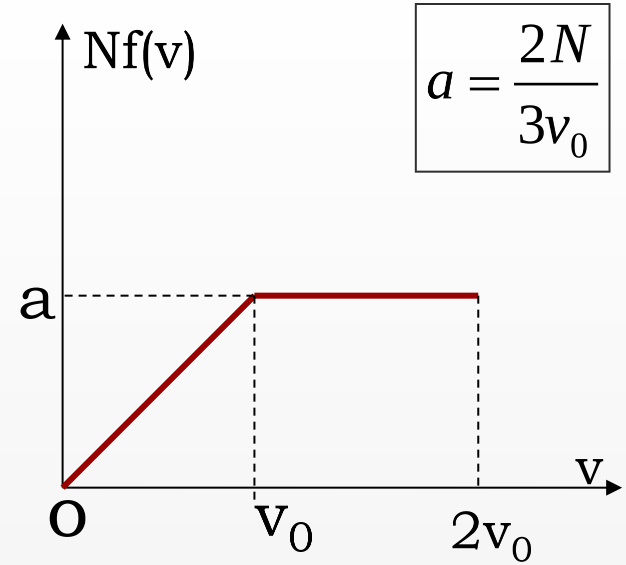
$$(0 < v < v_0), \quad (v_0 \le v \le 2v_0), \quad (v > 2v_0)$$

$$\int_0^{\infty} f(v)dv = \int_0^{v_0}\frac{a}{Nv_0}vdv + \int_{v_0}^{2v_0}\frac{a}{N}dv = 1$$

得：$a = \dfrac{2N}{3v_0}$

(2) 速率在$1.5v_0 \sim 2.0v_0$之间的分子数；

$$a = \frac{2N}{3v_0}$$



$$\Delta N = \int_{1.5v_0}^{2.0v_0} dN = \int_{1.5v_0}^{2.0v_0} Nf(v)dv$$

$$= \int_{1.5v_0}^{2.0v_0} a dv = \frac{a}{2} v_0 = \frac{N}{3}$$

(3) 分子的平均速率

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} \frac{vdN}{N} = \int_0^{\infty} vf(v)dv = \int_0^{v_0} \frac{a}{v_0 N} v^2 dv + \int_{v_0}^{2v_0} \frac{a}{N} v dv$$

$$= \frac{11a}{6N} v_0^2 = \frac{11}{9} v_0$$

$$Nf(v) = \frac{a}{v_0} v, \quad Nf(v) = a, \quad Nf(v) = 0$$

$$(0 < v < v_0), \quad (v_0 \le v \le 2v_0), \quad (v > 2v_0)$$