

## 第二章 分子动理学理论之平衡态理论

### 2.1 概率论基础

1° 伽尔顿板实验  $N$ 个一次泻下  
每次1个泻  $N$ 次

2° 等概率性与概率的基本性质

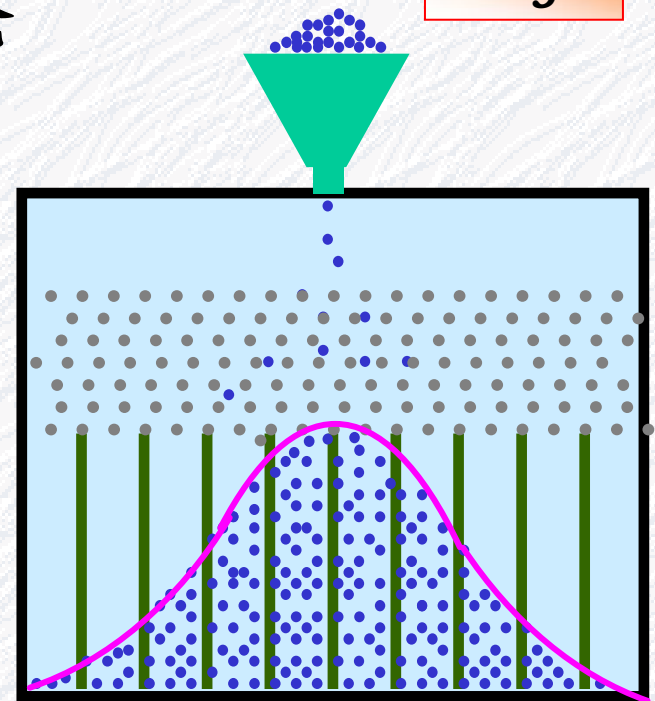
(1) 概率  $P_i = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_i}{N}$  事件  $i$  出现次数  
总观测次数

(2) 等概率性 大数粒子系统一切状态几率均等

(3) 概率的基本性质

① 加法法则-互斥事件 掷骰子 1和2向上的几率

② 乘法法则-独立事件 掷骰子2次 均为1的几率



### 3° 平均值及其运算法则

FangYi

$$(1) \text{ 平均值 } \left. \begin{aligned} \bar{u} &= \frac{\sum_i N_i u_i}{N} \\ P_i &= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_i}{N} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \bar{u} = \sum_i P_i u_i$$

### (2) 平均值运算法则

$$\overline{f(u)} = \sum_i f(u_i) P_i$$

$$\overline{f(u) + g(u)} = \sum_i [f(u_i) + g(u_i)] P_i = \sum_i f(u_i) P_i + \sum_i g(u_i) P_i = \overline{f(u)} + \overline{g(u)}$$

$$\overline{cf(u)} = \sum_i cf(u_i) P_i = c \sum_i f(u_i) P_i = c \overline{f(u)}$$

$$\overline{f(u)g(v)} = \sum_{ij} [f(u_i)g(v_j)] P_{ij} = \left[ \sum_i f(u_i) P_i \right] \left[ \sum_j g(v_j) P_j \right] = \overline{f(u)} \cdot \overline{g(v)}$$

u取 $u_i$ 同时v取 $v_j$ 的概率      两个独立统计的随机变量

## 2.2 麦克斯韦分布

1° 麦克斯韦分子速率分布定律  $\frac{dN/dv}{N}$  记作  $f(v)$

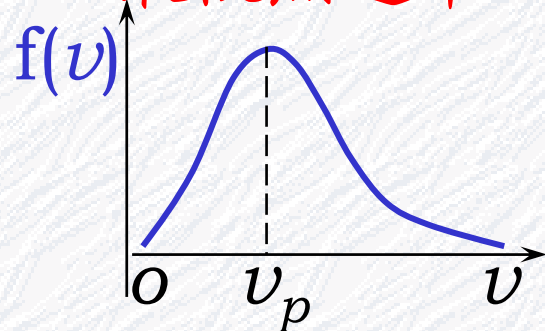
(1) 表述: 平衡态气体, 速率在  $v \sim v+dv$  单位区间分子数  $dN/dv$  与总分子数  $N$  之比称为速率分布



$$f(v) = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 = c_1 \frac{v^2}{e^{c_2 v^2}}$$

(2) 说明:

① 最可几速率  $v_p$   
最概然速率



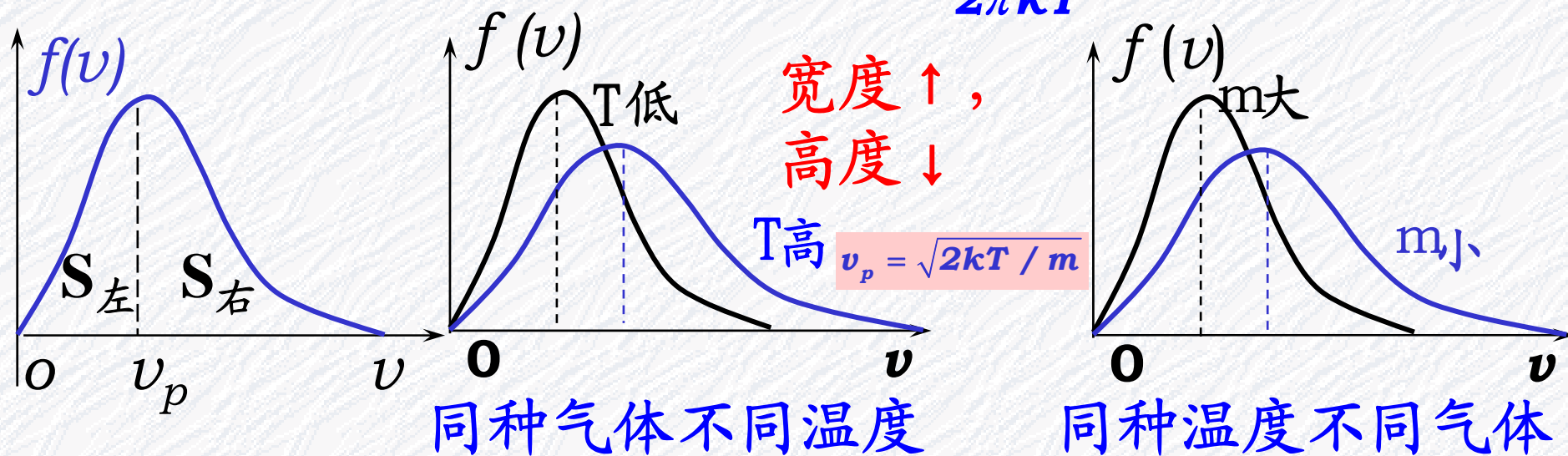
与  $f(v)_{\max}$  相对应的速率

$$\lim_{v \rightarrow 0} f(v) = \lim_{v \rightarrow 0} c_1 \frac{v^2}{e^{c_2 v^2}} = 0$$

$$\lim_{v \rightarrow \infty} f(v) = \lim_{v \rightarrow \infty} c_1 \frac{v^2}{e^{c_2 v^2}} \xrightarrow{\text{洛毕达}} 0$$

$\Rightarrow f(v)$  在  $v \in (0, \infty)$  必有  $\max$

②麦克斯韦速率分布曲线  $f(v) = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2$  FangYi



①  $S_{\text{左}} < S_{\text{右}}$  表明:  $N|_{v < v_p} < N|_{v > v_p}$

② 曲线随  $T$  不同而不同: 同  $m$  时,  $T \uparrow \quad v_p \uparrow \quad f(v)_{\text{max}} \downarrow$

③ 曲线随  $m$  不同而不同: 同  $T$  时,  $m \downarrow \quad v_p \uparrow \quad f(v)_{\text{max}} \downarrow$

③  $f(v)$  的物理意义

① 大量分子: 在  $v-v+dv$  区间单位间隔  
分子数占总分子数的比率

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

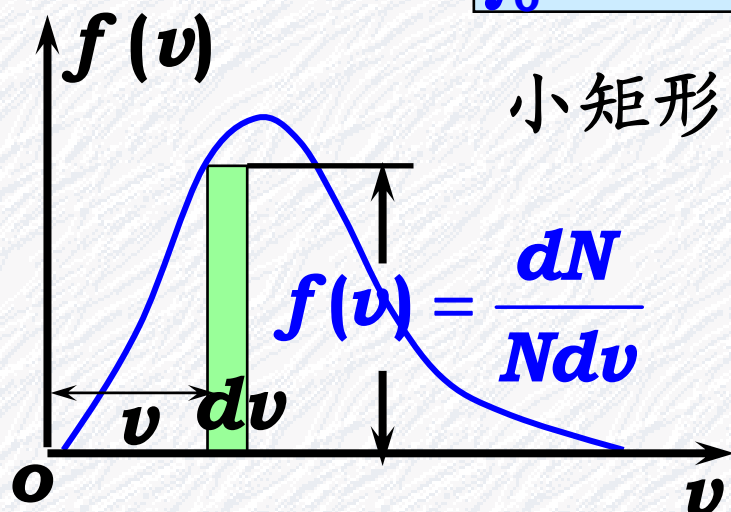
② 单个分子: 速率在  $v$  附近单位区间内的几率

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

④归一化条件

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

FangYi



小矩形面积

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

表示在  $v-v+dv$  速率区间内的分子数占总分子数的百分比

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

几何意义: 曲线下的总面积等于 1

物理意义: 所有速率区间内分子数百分比之和等于 1

⑤适用条件 ①平衡态 ②对理气非理气

(3) 应用—求三种速率 17 (2) 18 (4) 19 (3) 20 (1) 求平均年龄

$$\bar{a} = \frac{N_1 a_1 + N_2 a_2 + N_3 a_3 + N_4 a_4}{N_1 + N_2 + N_3 + N_4} = \frac{\int a dN}{\int dN} = \frac{\int a N f(v) dv}{\int N f(v) dv}$$

特例-积分区间为  $(0, \infty)$   $\bar{a} = \int_0^{\infty} a f(v) dv$

①最可几速率  $v_p$ 

①数学式:

$$v_p = \sqrt{2kT/m} = \sqrt{2RT/M_m}$$

$$\text{proof: } f(v) = c_1 v^2 e^{-c_2 v^2} \Rightarrow f'(v) = 0 \Rightarrow v = \sqrt{1/c_2}$$

②应用: 速率分布

## ②平均速率

①数学式:

$$\Gamma(x) = \int_0^\infty e^{-t} t^{x-1} dt (x > 0) \begin{cases} \Gamma(x+1) = x\Gamma(x) \\ \Gamma(1) = 1 \quad \Gamma(\frac{1}{2}) = \sqrt{\pi} \end{cases}$$

$$\bar{v} = \sqrt{8kT/(\pi m)} = \sqrt{8RT/(\pi M_m)}$$

$$\text{proof: } \bar{v} = \int_0^\infty v dN / N = \int_0^\infty v f(v) dv \quad \Gamma(v)$$

②应用: 分子碰撞

## ③方均根速率

①数学式:

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{3kT/m} = \sqrt{3RT/M_m}$$

$$\text{proof: } \overline{v^2} = \int_0^\infty v^2 N / dN = \int_0^\infty v^2 f(v) dv \quad \Gamma(v)$$

②应用: 分子平均平动动能



[例题1]  $f(v)$  为麦氏分布函数, 说明各式物理意义

(1)  $Nf(v)dv = dN$  速率在  $v - v + dv$  区间分子数

(2)  $\int_{v_1}^{v_2} f(v)dv = \Delta N_{v_1 \rightarrow v_2} / N$   $v_1 \rightarrow v_2$  区间分子数占总分子数比率

(3)  $\int_{v_1}^{v_2} vf(v)dv / \int_{v_1}^{v_2} f(v)dv = \int_{v_1}^{v_2} vNf(v)dv / \int_{v_1}^{v_2} Nf(v)dv = \bar{v}$   
 $v_1 \rightarrow v_2$  间分子的平均速率

(4)  $\int_0^{\infty} vf(v)dv = \int_0^{\infty} vNf(v)dv / N = \bar{v}$   
 所有分子的平均速率

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

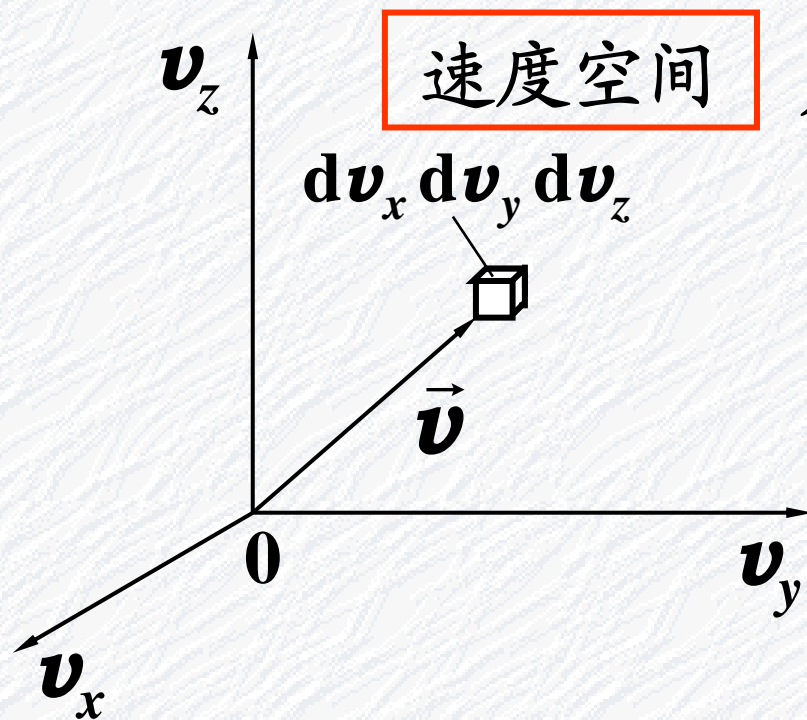
(5)  $\int_{v_1}^{v_2} N \frac{1}{2} mv^2 f(v)dv = \int_{v_1}^{v_2} \frac{1}{2} mv^2 dN$

速率在  $v_1 v_2$  间所有分子动能和

## 2° 麦克斯韦分子速度分布定律

(*Maxwell's law of distribution of velocities*)

速度空间中, 在  $\vec{v}$  附近体元  $d\mathbf{v}_x d\mathbf{v}_y d\mathbf{v}_z$  内分子数为  $dN_{\vec{v}}$



速度空间

则速度分布函数定义为:

$$F(\vec{v}) = \frac{dN_{\vec{v}} / d\mathbf{v}_x d\mathbf{v}_y d\mathbf{v}_z}{N}$$

$\vec{v}$  附近, 单位速度空间内的分子数占总分子数的比例

$$F(\vec{v}) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}}$$

$g(v_x)$ ,  $g(v_y)$ ,  $g(v_z)$  分别为  $v_x$ ,  $v_y$ ,  $v_z$  分布函数

令  $F(\vec{v}) = g(v_x) \cdot g(v_y) \cdot g(v_z)$

$$\Rightarrow g(v_i) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{m v_i^2}{2kT}}$$



3°相对于 $v_p$ 的分布 误差函数

(1) 相对于 $v_p$ 的速度分量分布

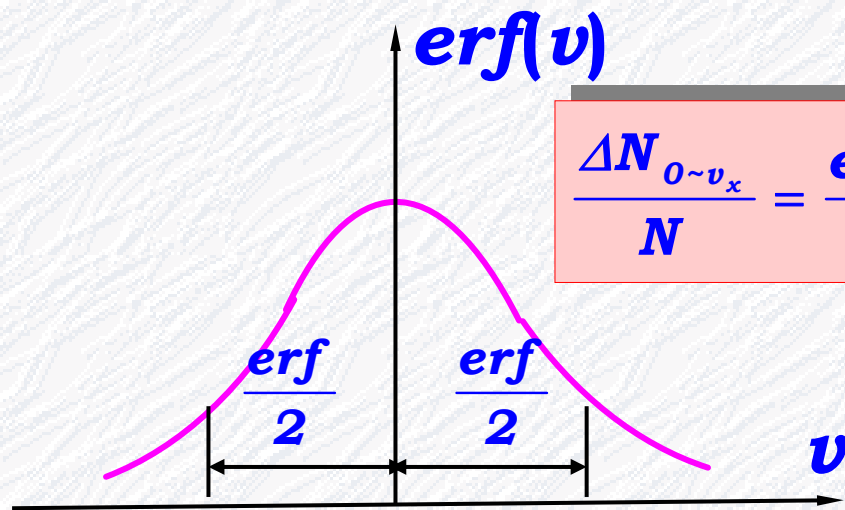
$$\left. \begin{aligned} f(v_x)dv_x &= \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} e^{\frac{-mv_x^2}{2kT}} dv_x \\ u_x &= v_x/v_p \quad v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \end{aligned} \right\}$$

$$\left. \frac{\Delta N_{0 \sim v_x}}{N} = \int \frac{dN(u_x)}{N} = \int_0^{u_x} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-u_x^2} \cdot du_x \right\}$$

$$\left. \text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} \cdot dt \right\} \Rightarrow$$

$x$	$\text{erf}(x)$
0	0
0.2	0.2227
0.4	0.4284
0.6	0.6039
0.8	0.7421
1.0	0.8427
1.2	0.9103
1.4	0.9523
1.6	0.9763
1.8	0.9891
2.0	0.9953

$$\frac{\Delta N_{0 \sim v_x}}{N} = \frac{\text{erf}(u_x)}{2}$$



$$\frac{\Delta N_{0 \sim v_x}}{N} = \frac{\text{erf}(u_x)}{2}$$

$x$	$\text{erf}(x)$
0	0
0.2	0.2227
0.4	0.4284
0.6	0.6039
0.8	0.7421
1.0	0.8427
1.2	0.9103
1.4	0.9523
1.6	0.9763
1.8	0.9891
2.0	0.9953

$$\text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} \cdot dt$$

[例题2] 平均平动动能  $6.38 \times 10^{-21} \text{J}$  的氧分子速度  $y$  轴分量大于  $160 \text{m/s}$  的分子数占总分子数百分比

$$\text{解: } \eta = 0.5 - \frac{\text{erf}(u_y)}{2} \quad u_y = \frac{v_y}{v_p} = \frac{160}{400} = 0.4 \quad \left. \vphantom{\eta = 0.5 - \frac{\text{erf}(u_y)}{2}} \right\} \Rightarrow \eta \approx 28.6\%$$

$$v_p = \sqrt{\frac{2RT}{M_m}} \xrightarrow{\bar{\epsilon}_k = \frac{3kT}{2}} v_p = \sqrt{\frac{2N_A}{M_m} \frac{2\bar{\epsilon}_k}{3}} = 400$$

(2) 相对于  $v_p$  的速率分布

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

$$u = v/v_p \quad v_p = \sqrt{2kT/m}$$

$$\left. \begin{array}{l} f(v)dv = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv \\ u = v/v_p \quad v_p = \sqrt{2kT/m} \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{dN_u}{N} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-u^2} \cdot u^2 \cdot du$$

分离变量

$$\frac{\Delta N_{0 \sim v}}{N} = \int \frac{dN_u}{N} = \int_0^u \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-u^2} \cdot u^2 \cdot du$$

$$\left. \begin{array}{l} \frac{\Delta N_{0 \sim v}}{N} = \int \frac{dN_u}{N} = \int_0^u \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-u^2} \cdot u^2 \cdot du \\ erf(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} \cdot dt \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{\Delta N_{0 \sim v}}{N} = erf(u) - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot u \cdot e^{-u^2}$$

(2) 相对于  $v_p$  的速率分布

$$\frac{dN_u}{N} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-u^2} \cdot u^2 \cdot du$$

$$\frac{\Delta N_{0 \sim v}}{N} = \text{erf}(u) - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot u \cdot e^{-u^2}$$

- [例题3] (1) 平均平动动能  $6.21 \times 10^{-21} \text{J}$  的氧分子速率介于  $800 \sim 810 \text{m/s}$  范围内分子数百分比  $\eta$   
 (2) 上述氧分子速率小于  $160 \text{m/s}$  的分子数百分比

解(1)  $\eta = \frac{4}{\sqrt{\pi}} e^{-u^2} u^2 \Delta u$

$$u = v/v_p$$

$$\Delta u = \Delta v/v_p$$

$$v_p = \sqrt{2RT/M_m}$$

$$\bar{\varepsilon}_k = 3kT/2$$

(2) 课堂练习

$$\Rightarrow \eta \approx 0.413\%$$

[讨论]  $f(v)$  为麦氏分布函数, 写出下列各式

(1) 速率介于平均速率与最可几速率之间的分子数

(2) 速率不大于最可几速率的所有分子平均速率

(3) 速率不小于方均根速率的所有分子的方均根速率

## 2.3 气体分子碰壁数及其应用

1° 气体分子碰壁数严格导出

$dt$  内向  $dA$  碰的  $dN'$  在斜柱体内

$$F(\vec{v}) = \frac{dN_{\vec{v}} / dv_x dv_y dv_z}{N}$$

$$F(\vec{v}) = f(v_x) \cdot f(v_y) \cdot f(v_z)$$

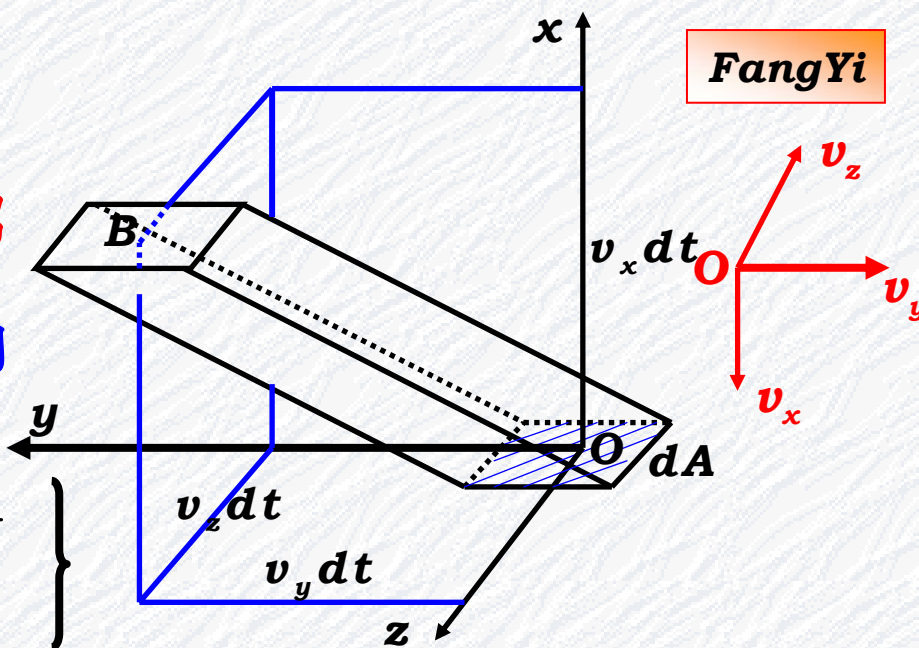
$$\Rightarrow dN_{\vec{v}} = f(v_x) f(v_y) f(v_z) dv_x dv_y dv_z N$$

$$\Rightarrow dN(v_x, v_y, v_z) = f(v_x) f(v_y) f(v_z) dv_x dv_y dv_z (n v_x dt dA)$$

$$\Rightarrow dN' = \int_{v_z=-\infty}^{v_z=\infty} \int_{v_y=-\infty}^{v_y=\infty} \int_{v_x=0}^{v_x=\infty} v_x f(v_x) f(v_y) f(v_z) dv_x dv_y dv_z (n dt dA)$$

$$\left\{ \begin{aligned} dN' &= \int_{v_x=0}^{v_x=\infty} (m/2\pi kT)^{1/2} \exp(-mv_x^2/2kT) v_x dv_x (n dt dA) \end{aligned} \right.$$

$$\left\{ \begin{aligned} \Gamma &= \frac{dN'}{dt dA} \Rightarrow \Gamma = n\bar{v} / 4 \end{aligned} \right.$$





## 2°热分子压差

FangYi

$$\Gamma = n\bar{v} / 4$$

$$p = nkT$$

$$\bar{v} = \sqrt{8kT / \pi m}$$

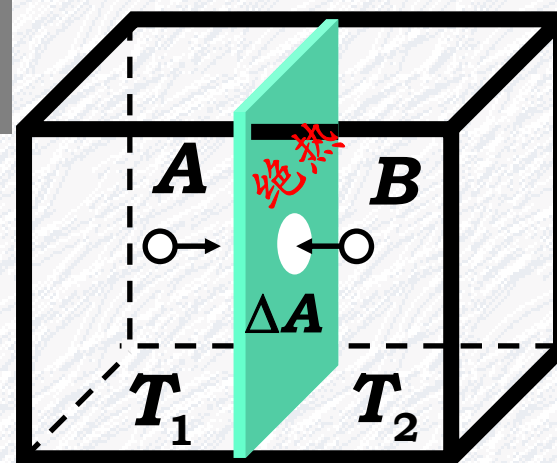
理气

$$\Gamma = \frac{p}{\sqrt{2\pi mkT}}$$

泻流方式 达到动态平衡

$$\Gamma_1 = \Gamma_2 \Rightarrow \begin{cases} \frac{n_1 \bar{v}_1}{4} = \frac{n_2 \bar{v}_2}{4} \\ \frac{p_1}{\sqrt{2\pi m_1 k T_1}} = \frac{p_2}{\sqrt{2\pi m_2 k T_2}} \\ \bar{v} = \sqrt{8kT / \pi m} \end{cases}$$

$$\text{同种气体} \Rightarrow \begin{cases} \frac{p_1}{\sqrt{T_1}} = \frac{p_2}{\sqrt{T_2}} \rightarrow \text{热分子压差现象} \\ \frac{n_1}{\sqrt{T_2}} = \frac{n_2}{\sqrt{T_1}} \rightarrow \text{热流逸现象} \end{cases}$$

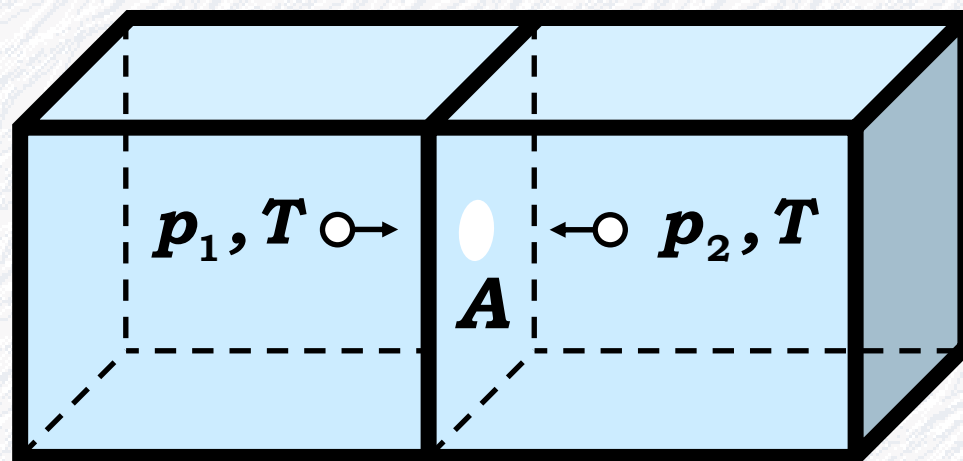


恒温热源 恒温热源  
 $T_1$   $T_2$

泻流方式达到平衡，  
压强不一定相等

[例题4]  $M_m$  已知, 试求每秒通过A的(净)气体质量?

$$\left. \begin{array}{l} \text{解: } \Gamma = \frac{1}{4} n \bar{v} \\ p = nkT \\ \bar{v} = \sqrt{8kT / \pi\mu} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \Rightarrow \Gamma = \frac{p}{\sqrt{2\pi kT\mu}} \\ \Rightarrow \Delta\Gamma = \frac{|\Delta p|}{\sqrt{2\pi kT\mu}} \\ dm = \mu \Delta\Gamma A dt \end{array} \Rightarrow \frac{dm}{dt} = \sqrt{\frac{M_m}{2\pi RT}} |\Delta p| A$$



讨论:  $p_1, T_1; p_2, T_2$   
重新求解

$$\Delta\Gamma = \frac{p_1}{\sqrt{2\pi kT_1\mu}} - \frac{p_2}{\sqrt{2\pi kT_2\mu}}$$

## 2.4 外场中自由粒子分布 玻尔兹曼分布

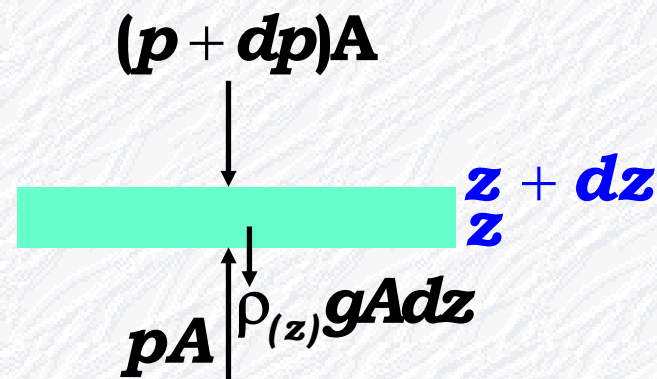
### 1° 等温大气压强公式

$$pA = (p + dp)A + \rho_{(z)}gAdz$$

$$\left. \begin{aligned} dp &= -\rho_{(z)}g dz \\ \rho &= \frac{pM_m}{RT} \end{aligned} \right\} \Rightarrow$$

$$\int_{p_0}^p \frac{dp}{p} = \int_0^z -\frac{M_m g}{RT} dz \Rightarrow \left. \begin{aligned} p_{(z)} &= p_{(0)} e^{-\frac{M_m gz}{RT}} \\ p &= nkT \end{aligned} \right\}$$

$$\Rightarrow n_{(z)} = n_{(0)} e^{-\frac{M_m gz}{RT}}$$



分析综合

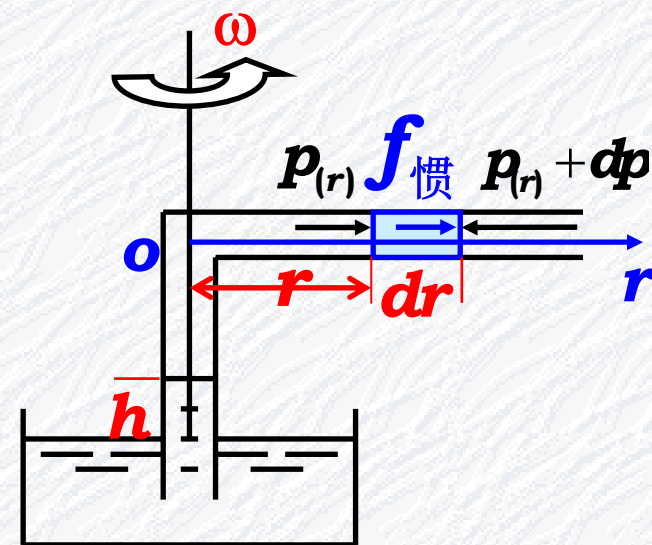
## 2°旋转体中粒子径向分布

选固连旋转体的参考系——非惯性系

选气体柱  $dM = \rho A dr$

分析受力  $pA$ ,  $(p + dp)A$ ,  $dM \cdot \omega^2 r$

列方程  $(p + dp)A = pA + \rho A dr \omega^2 r$   
 $\rho = nm \quad n = p / kT$



两端开口L形状玻璃管

$$\Rightarrow \int_{p(0)}^{p(r)} \frac{dp}{p} = \int_0^r \frac{m\omega^2}{kT} \cdot r dr \Rightarrow p_{(r)} = p_{(0)} e^{\frac{m\omega^2 r^2 / 2}{kT}}$$

$$\Rightarrow n_{(r)} = n_{(0)} e^{\frac{m\omega^2 r^2 / 2}{kT}}$$

应用：超速离心技术与同位素分离

$$r \sim 0.1m, n \sim 10^3 r / s \rightarrow a_{\text{惯}} \sim 10^4 g$$

### 3°玻尔兹曼分布

$$\begin{aligned} \text{重力场中 } n_{(z)} &= n_{(0)} e^{-\frac{mgz}{kT}} \\ \text{旋转体中 } n_{(r)} &= n_{(0)} e^{-\frac{m\omega^2 r^2 / 2}{kT}} \end{aligned}$$

归纳

$$n_1 = n_2 e^{-\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{kT}}$$

高小  
能概  
量率

不同能量状态上粒子数比值  
与能量差及温度间的关系

$$\Rightarrow T = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{k \ln \frac{n_2}{n_1}}$$

适用条件：平衡态的粒子

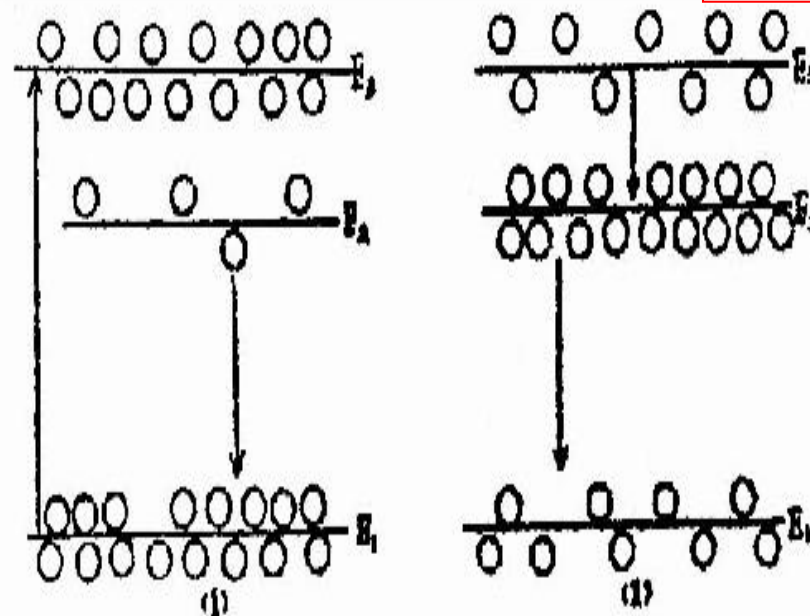
相互作用可忽略的所有物态粒子

讨论：高能级1上 $n_1$   $>$  低能级2上 $n_2$  -称为粒子数反转

相对稳定维持一定时间而处于局域平衡，两能级  
系统组成一个子系。子系的温度必为 负 -激光

红宝石激光器的激发通过氙灯输送能量。 $E_1$ 、 $E_2$ 、 $E_3$ 是铬离子相应的三个能级,使铬离子从基态 $E_1$ 激发到共振吸收带 $E_3$ 上去,形成了 $E_3$ 对 $E_2$ 粒子数反转。但是由于 $E_3$ 的寿命很短(即自发跃迁机率很大),因此铬离子的能级就很快地并且以无辐射跃迁的形式落入 $E_2$ 中,同时放出热能。 $E_2$ 是寿命较长的亚稳态,跃迁机率较小,因此 $E_2$ 就积聚了大量的铬离子。当氙灯光足够时,则 $E_2$ 上的粒子(铬离子)数就大为增加,此时 $E_2$ 对 $E_1$ 来说就出现了粒子数反转。

若用 $E_2$ 与 $E_1$ 间跃迁相对应频率 $[\nu = (E_2 - E_1)/h]$ 的光子引发时,系统就可产生 $E_2$ 对 $E_1$ 的受激辐射。受激辐射可以使光放大,这种放大是由于该系统受激发时从外部吸收的能量和跃迁的能量共同释放的结果。





[讨论] 玻尔兹曼分布律表明在某一温度的平衡态

- (1) 分布在某一区间 (坐标区间和速度区间) 的分子数与该区间粒子的能量成正比;
- (2) 在同样大小各区间 (坐标区间和速度区间) 中能量较大的分子数较少; 反之分子数较多;
- (3) 在同样大小各区间 (坐标区间和速度区间) 中比较, 分子总是处于低能态的几率大些;
- (4) 分布在某一区间内, 具有各种速度分子总数只与坐标区间间隔成正比, 与粒子能量无关.

正确的是 (A) (1) (2); ~~(B)~~ (2) (3); (C) (1) (2) (3); (D) 全部

## 2.5 能量均分原理

### 1° 自由度

(1) 概念: 决定物体位置的独立坐标数目

(2) 刚体的自由度

**C** :  $x, y, z$       **3**

**CP** :  $\alpha, \beta, \gamma$       **3-1**

绕 **CP** 转角:  $\theta$     **+1**

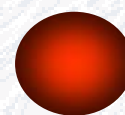
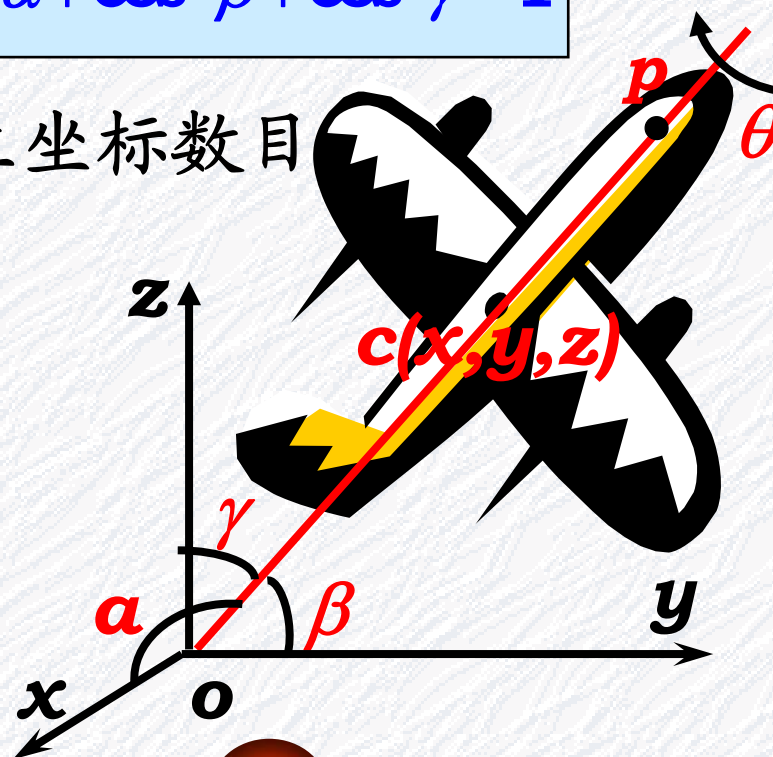
**6**

(3) 刚性分子自由度  $i$

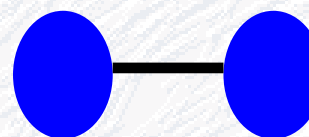
	自由度 $i$	平动 $t$	转动 $r$
单原子分子	<b>3</b>	<b>3</b>	<b>0</b>
双原子分子	<b>5</b>	<b>3</b>	<b>2</b>
三原子(多原子)分子	<b>6</b>	<b>3</b>	<b>3</b>

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

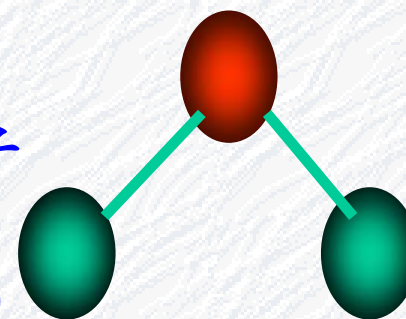
FangYi



单原子分子



双原子分子



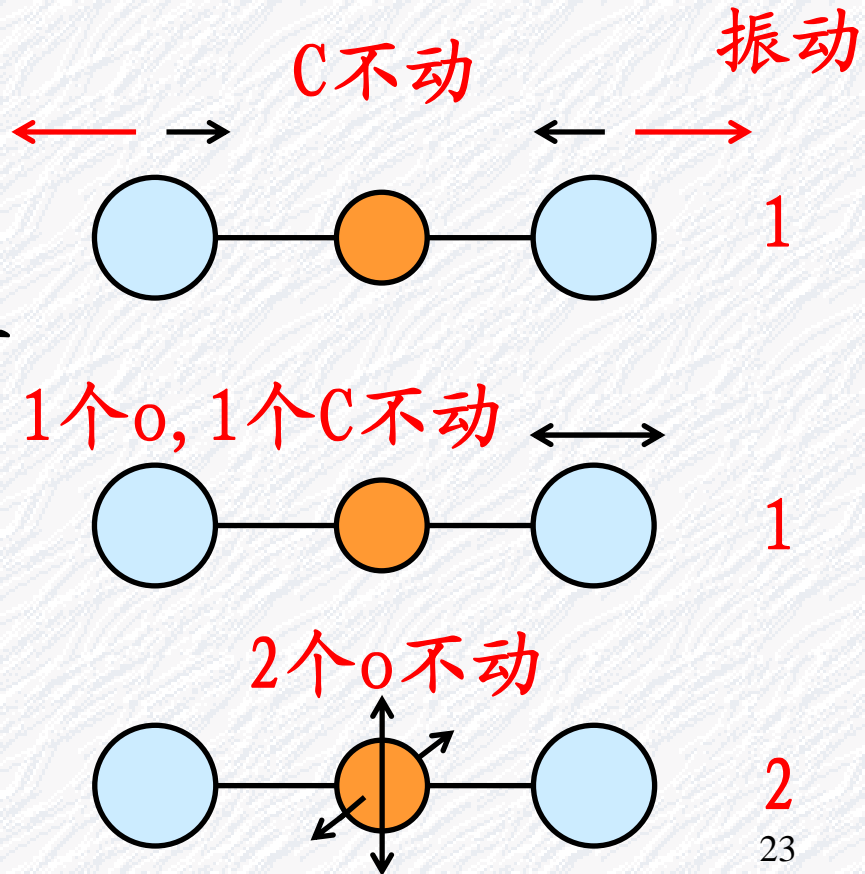
多原子分子

(4) 非刚性分子自由度*i*

$N > 3$  个原子分子 且一般 有 { 平动 3个  
转动 3个  
振动  $3N-6$ 个

\* $\text{CO}_2$  气体分子自由度  
3 原子分布于一条直线上

平动 3个  
转动 2个  
振动  $3N-5$ 个



## 2°能量按自由度均分

(1) 表述：在温度为T的平衡态下，物质（气液固）  
分子每个自由度均分配有  $kT/2$  平均动能

$$\bar{\varepsilon}_k = \frac{1}{2} m \overline{v^2} \Rightarrow \frac{3}{2} kT = \frac{1}{2} m \overline{v_x^2} + \frac{1}{2} m \overline{v_y^2} + \frac{1}{2} m \overline{v_z^2}$$

平衡态  
统计假设  $\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}$

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

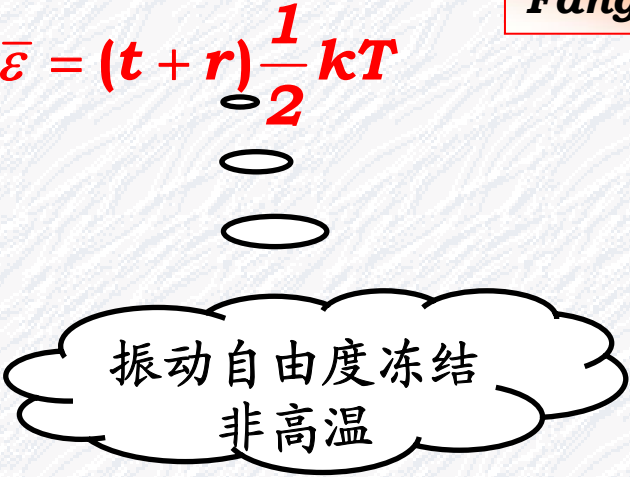
(2) 刚性气体分子平均能量 (动能)  $\bar{\varepsilon} = (t + r) \frac{1}{2} kT$

$$\bar{\varepsilon} = \frac{i}{2} kT$$

单原子  $\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} kT$

双原子  $\bar{\varepsilon} = \frac{5}{2} kT$

多(≥3)原子  $\bar{\varepsilon} = \frac{6}{2} kT$



(3) 非刚性气体分子平均能量 (动能 + 势能)

$$\bar{\varepsilon} = (t + r + 2v) \frac{1}{2} kT$$

	单原子 $\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} kT$	双原子	多原子
刚性	$t=3 \mid r=0 \mid v=0$	$t=3 \mid r=2 \mid v=0$	$t=3 \mid r=3 \mid v=0$
非刚性	$t=3 \mid r=0 \mid v=0$	$t=3 \mid r=2 \mid v=1$	$t=3 \mid r=3 \mid v=3N-6$

### 3°理气的内能

(1) 理气的内能: 所有分子(平动、转动)动能之和

自由度冻结 $P_{94-99}$ ——自由度对热容无贡献

理气模型——不计分子间作用势能

(2) 理气内能的度量

$$\left\{ \begin{array}{l} 1\text{mol} : E_0 = N_A \frac{i}{2} kT = \frac{i}{2} RT \\ \text{质量 } m : E = \frac{m}{M_m} \frac{i}{2} RT \Rightarrow \Delta E = \frac{m}{M_m} \frac{i}{2} R \Delta T \end{array} \right.$$

重要结论

一定量某理气内能改变只取决于温度改变, 与过程无关!



[例题5] 理气  $T=273K, P=0.01atm, \rho=1.24 \times 10^{-2} Kg/m^3$

求 (1)  $v_{rms}$  (2)  $M_m$  并确定气体 (3) 每个分子  $\bar{\epsilon}_{平} \bar{\epsilon}_{转}$

(4) 单位体积分子平动动能 (5) 0.3mol 的内能

$$\text{解: (1) } \left. \begin{aligned} \sqrt{v^2} &= \sqrt{3RT / M_m} \\ \rho &= m / V \\ PV &= (m / M_m) RT \end{aligned} \right\} \Rightarrow \sqrt{v^2} = \sqrt{3p / \rho} = 494 m / s$$

$$\begin{aligned} (2) \quad M_m &= RT\rho / P = 8.31 \times 273 \times 1.24 \times 10^{-2} / (0.01 \times 1.013 \times 10^5) \\ &= 28 \times 10^{-3} Kg / mol \quad \therefore \text{可能是 } N_2 \text{ 或 } CO \quad C_2H_4 \end{aligned}$$

$$(3) \quad \bar{\epsilon}_{平} = \frac{3}{2} kT = \frac{3}{2} \times 1.38 \times 10^{-23} \times 273 = 5.6 \times 10^{-21} J$$

$$\bar{\epsilon}_{转} = \frac{2}{2} kT = \frac{2}{2} \times 1.38 \times 10^{-23} \times 273 = 3.7 \times 10^{-21} J$$

[例题5] 理气  $T=273K, P=0.01atm, \rho=1.24 \times 10^{-2} Kg/m^3$

FangYi

求 (1)  $v_{rms}$  (2)  $M_m$  并确定气体 (3) 每个分子  $\bar{\epsilon}_{平}$   $\bar{\epsilon}_{转}$   
(4) 单位体积分子平动动能 (5) 0.3mol 的内能

解: (4)  $\bar{E}_{kv} = n \times \frac{3}{2} kT = \frac{3}{2} p = 1.5 \times 10^3 J/m^3$

(5)  $E = \frac{m}{M_m} \frac{i}{2} RT = 0.3 \times \frac{5}{2} \times 8.31 \times 273 = 1.7 \times 10^3 J$

[讨论] 两理气,  $T$ 、 $P$  相同,  $V$ 、 $M_m$  不同. 则  $n$ ,  $E_k/V$  与  $\rho$

(A) 不同, 不同, 不同; (B) 不同, 不同, 相同;

(☒) 相同, 相同, 不同; (D) 相同, 相同, 相同.

解:  $\left. \begin{array}{l} T_1 = T_2 \\ P_1 = P_2 \\ V_1 \neq V_2 \\ M_{m1} \neq M_{m2} \end{array} \right\} \begin{array}{l} p = nkT \Rightarrow n = \frac{p}{kT} \Rightarrow n_1 = n_2 \\ \frac{E_k}{V} = \frac{N \frac{3}{2} kT}{V} \Rightarrow \frac{E_k}{V} = n \frac{3}{2} kT \Rightarrow \left(\frac{E_k}{V}\right)_1 = \left(\frac{E_k}{V}\right)_2 \end{array}$

$$pV = \frac{m}{M_m} RT \Rightarrow \rho = \frac{m}{V} = \frac{pM_m}{RT} \Rightarrow \rho_1 \neq \rho_2$$

$$\rho = nm = n \frac{M_m}{N_A}$$

[讨论] 1mol三原子分子理想气体压强 $p$ , 体积 $V$ ,  
则此气体分子的平均动能为

$$\text{解: } \left. \begin{array}{l} \bar{\varepsilon} = \frac{i}{2} kT \\ pV = RT \end{array} \right\} \Rightarrow \bar{\varepsilon} = \frac{6pV}{2N_A}$$

[讨论] 标况 $O_2$ , He体积比为 $V_1/V_2=1/2$ , 内能比 $E_1/E_2$ 为  
(A) 1/2 (B) 5/3 (C) 5/6 (D) 3/10

$$\text{解: } E = \nu \frac{i}{2} RT \quad \left\{ \begin{array}{l} O_2 : E_1 = \nu_1 \frac{5}{2} RT_1 = \frac{5}{2} p_1 V_1 \\ He : E_2 = \nu_2 \frac{3}{2} RT_2 = \frac{3}{2} p_2 V_2 \end{array} \right.$$

$$\Rightarrow \frac{E_1}{E_2} = \frac{5V_1}{3V_2} = \frac{5}{6}$$