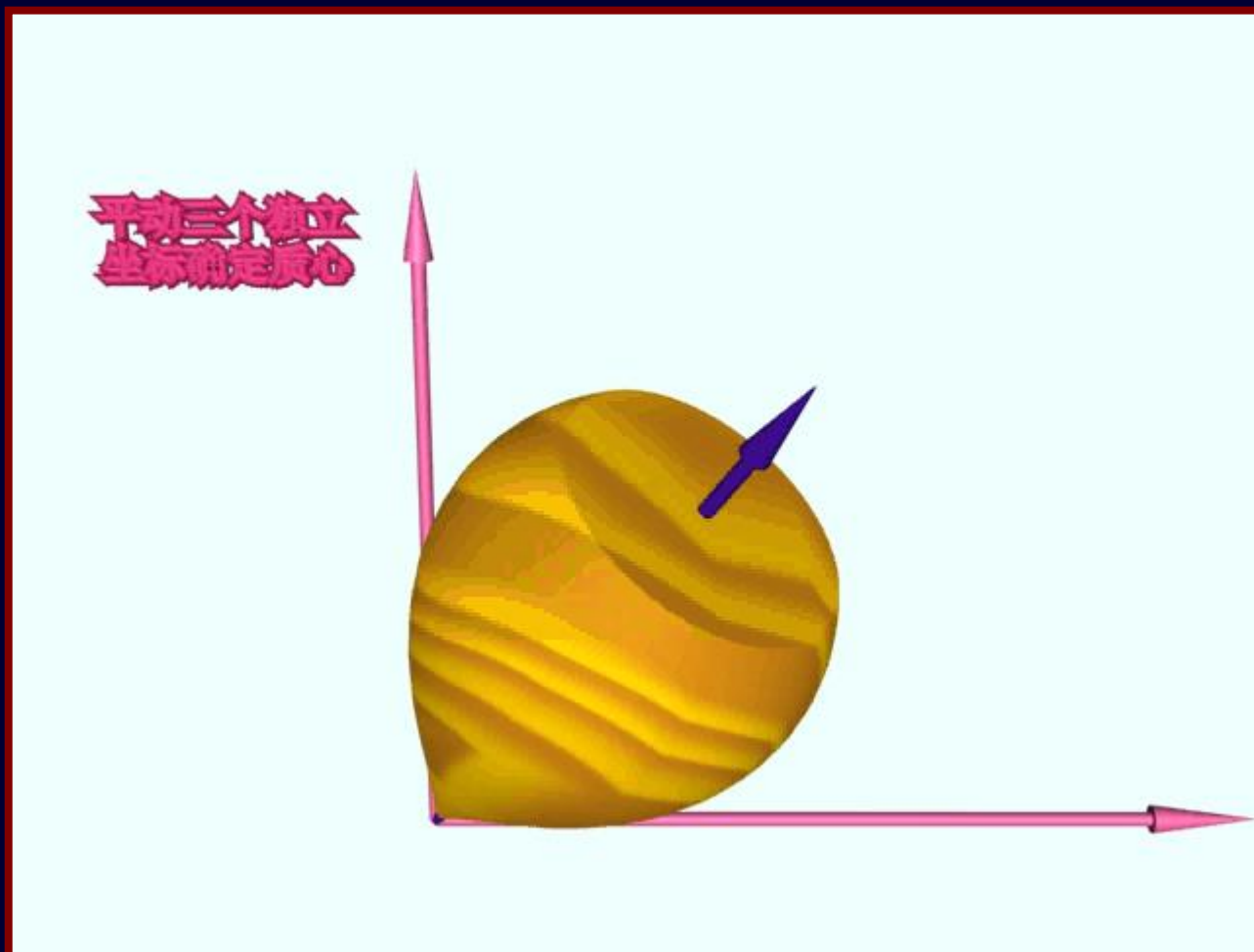


§ 5-5 能均分定理 理想气体的内能

1. 自由度



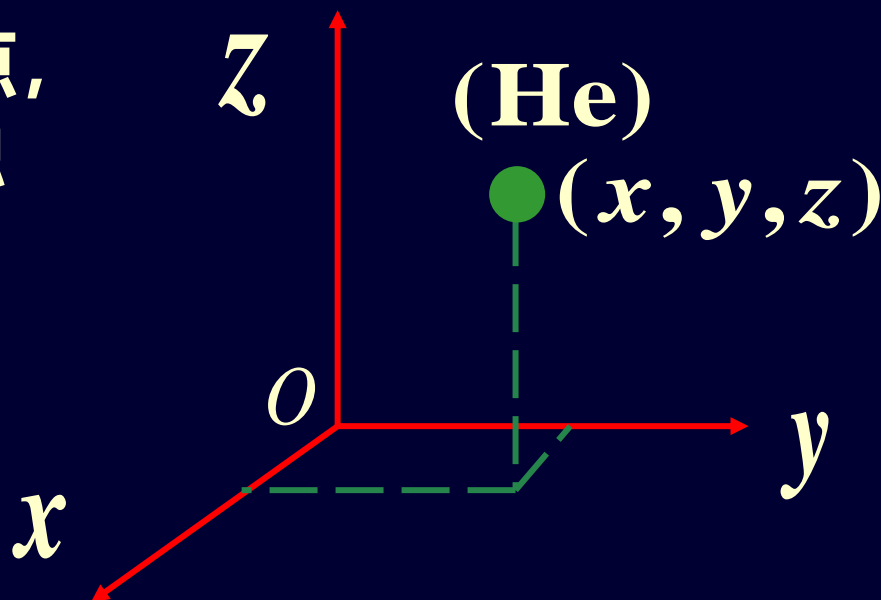
1. 自由度

确定一个物体的空间位置所需的独立参量数，常用 i 表示。

自由度确定的方法：按分子结构

(1) 单原子分子可视为质点，确定其空间位置需三个独立坐标，

故单原子分子自由度为3 ($i=3$)，称为平动自由度，如He、Ne等。



(2) 刚性哑铃型双原子分子，确定其空间位置需分步进行：

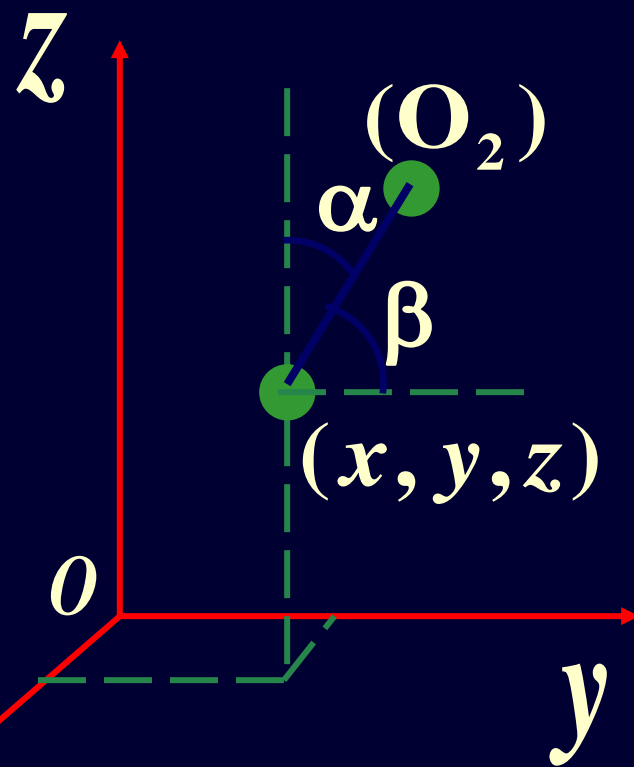
首先确定一个质心的位置需三个独立坐标；

再确定两原子连线的方位；可用其与三个坐标轴的夹角 (α, β, γ) 来确定，但

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

方位角只有两个独立，故需两个参量确定其方位，实际上确定了分子的转动状态，称为转动自由度。

刚性哑铃型双原子分子自由度为5 ($i=5$)。



(3) 刚性自由多原子分子，确定其空间位置需分步进行：

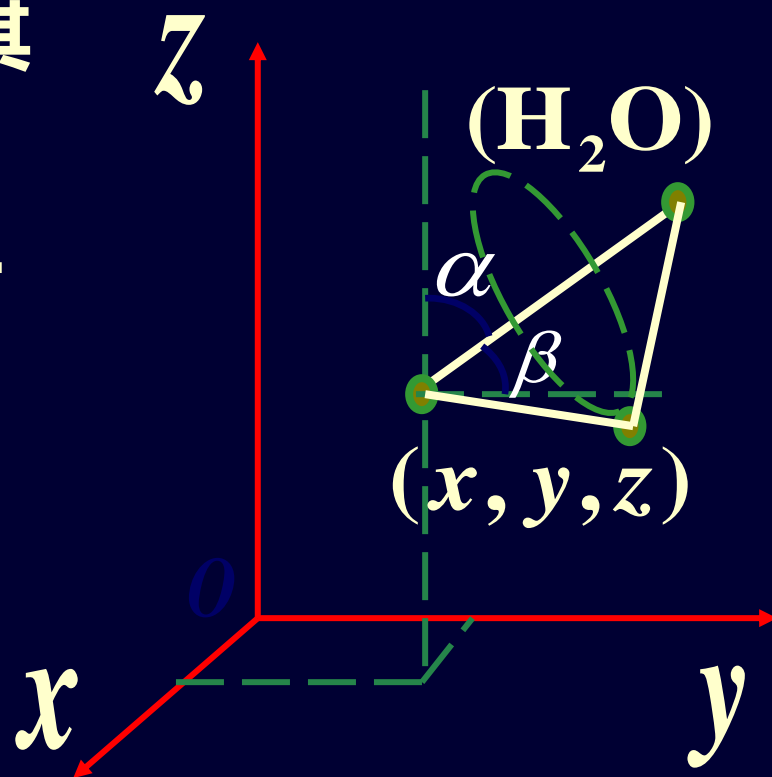
首先确定一个质点的位置需三个独立坐标；

再确定两原子连线的方位需两个独立参量；

最后确定绕两原子连线的转动的角坐标，需一个独立参量；

刚性自由多原子分子自由度为6 ($i=6$)。

一般地，由 n 个原子构成的非刚性多原子分子，最多有 $i=3n$ 个自由度，其中3 平动自由度，3 个转动自由度， $(3n-6)$ 个振动自由度。



2. 能量按自由度均分定理

据理想气体温度公式，分子平均平动动能与温度关系为

$$\bar{\omega} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT$$

$$\therefore \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2} = \overline{v^2}, \quad \overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{\overline{v^2}}{3}$$

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

分子在每一个自由度上具有相等的平均平动动能，
其大小等于 $\frac{1}{2} kT$

上述结论可推广到振动和转动，得到能均分定理：

在温度为 T 的平衡态下，物质（气体、液体、固体）分子的每一个自由度都具有相等的平均动能，其大小等于 $\frac{1}{2}kT$

对于有 t 个平动自由度， s 个振动自由度和 r 个转动自由度的气体分子，分子的平均总动能为上述三种运动动能之和：

$$\overline{\varepsilon_k} = \frac{1}{2}(t + r + s)kT = \frac{i}{2}kT$$

每个振动自由度上均分有 $\frac{1}{2}kT$ 的振动势能

$$\overline{\varepsilon} = \overline{\varepsilon_k} + s \cdot \frac{1}{2}kT = \frac{1}{2}(t + r + 2s)kT$$

3. 理想气体的内能

内能：热力学系统的全部微观粒子具有能量总和，包括大量分子热运动的动能、分子间的势能、分子内原子内及核内的能量。这里特指前两种，用 E 表示。

对于刚性分子，不计分子间势能，内能仅包括所有分子的平均动能之和。

$$E = \frac{M}{M_{mol}} N_A \cdot \frac{i}{2} kT = \frac{M}{M_{mol}} \cdot \frac{i}{2} RT$$

理想气体内能公式，对于刚性分子，不计分子间势能，内能仅是温度的单值函数，与气体的压强、体积无关。