

6.4 能量均分定理 理想气体的内能

引言: 前面推导气体压强公式时, 把气体分子看作没有内部结构的弹性小球(质点)的集合. 如果用这一模型去研究气体的能量问题(如比热), 人们发现只有对于单原子分子气体, 理论与实际才能符合得很好, 而对于由多原子分子组成的气体的能量问题, 理论值与实验值相差很远.

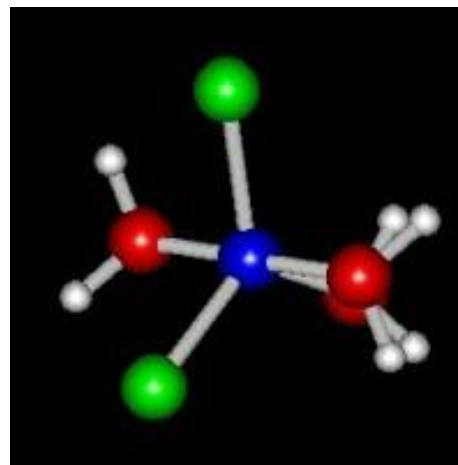
1857年克劳修斯提出: 在讨论能量问题时, 必须对理想气体模型稍作修改. 在考虑分子的能量时, 对结构复杂的多原子分子, 不能将分子看成质点, 而必须考虑分子的内部结构及由此引起的各种运动的能量——不仅要考虑分子的平动, 还要考虑分子的转动, 以及分子内部原子之间的振动(原子仍看成质点, 不考虑其内部结构). 分子的平动, 转动和振动能量都与温度有关, 都称为分子的热运动.

理想气体模型的改进：

推导压强公式：忽略分子的内部结构，
把理想气体分子看成质点；

讨论能量问题：需要考虑分子的内部结构，
把理想气体分子看成质点组。

分子热运动 { 平动
转动
分子内原子间的振动



大量分子构成的系统：各种运动形式的能量分布及平均总能量，均遵守统计规律。

下面考察包括平动、转动、及振动在内的理想气体的平均能量，为此需引入运动自由度的概念。

一. 气体分子的自由度 (Degrees of Freedom)

什么是自由度?

自由度 (i) 是描述物体运动自由程度的物理量.

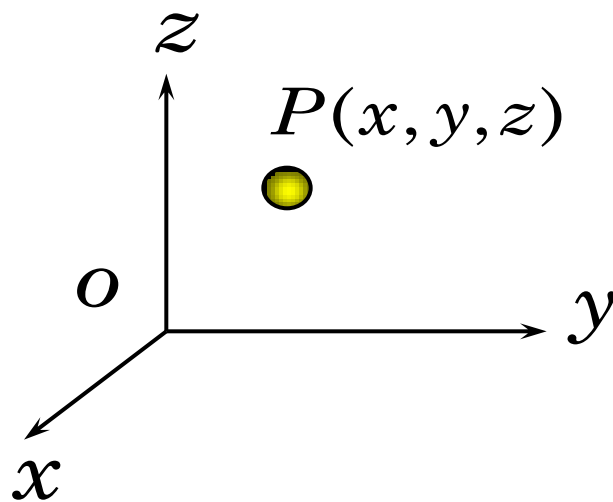
在力学中, 自由度是指描述一个物体的空间位置所需要的独立坐标数, 亦即描写物体位置所需的最少坐标数.

1. 单原子分子(如 He、Ne、Ar) 的自由度

对于分子的热运动, 原子的内部能量(电子能级)不会改变, 可以不必考虑, 因此可以将原子看成质点.

描述一个原子(质点) 的空间位置, 需要 3 个独立坐标(x, y, z), 它描述质点在空间的平动(translation).

单个原子的自由度数: $i = t = 3$.



2. 刚性分子的自由度：平动 + 转动

A. 双原子分子及直线型多原子分子

例如：氢气 (H_2), 氧气 (O_2)、一氧化碳 (CO)、二氧化碳(CO_2) 气体分子，这类分子可看成直线型刚性性质点组。

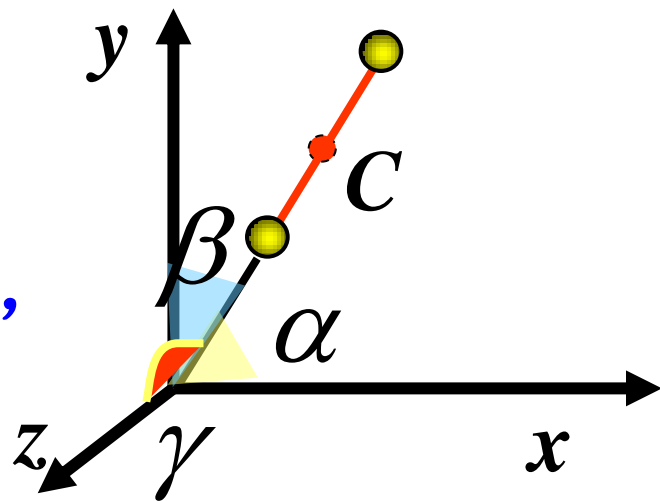
描写分子的质心位置, 需 3 个平动自由度(x_c 、 y_c 、 z_c): $t = 3$

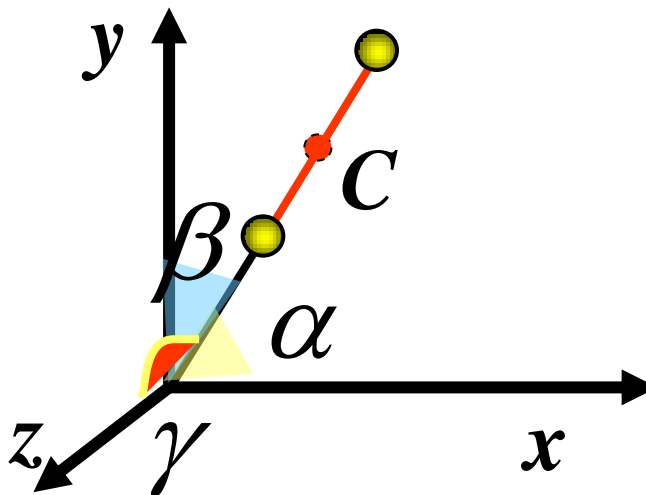
描写分子的轴线方位(直线分子无转动), 需 3 个方位角(α, β, γ), 但只有两个是独立的,

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

因此, 转动自由度 $r = 2$

总自由度数: $i = t + r = 3 + 2 = 5$



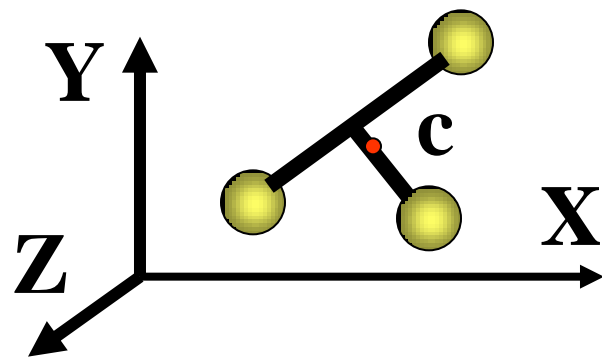


换一个角度看：对于直线型刚性多原子分子, 只要确定了其中任意两个原子(质点)的位置就完全确定了. 描述两个质点, 各需 3 个自由度(x_1 、 y_1 、 z_1), (x_2 、 y_2 、 z_2). 对于刚性分子, 质点间的距离不变(称为约束条件, 每增加一个约束条件, 自由度就减少一个), 因此, 独立坐标数只有 5 个.

注意：用不同的方式描述同一个分子, 得到的自由度数应该相同.

B. 非直线型多原子分子

例如: 水蒸气(H_2O)、甲烷(CH_4) 等
气体分子为非直线型多原子分子,
可看成是非直线型刚性质点组.



刚体的任意运动 = 随质心的平动+绕质心的转动

确定质心位置: x_c 、 y_c 、 z_c

平动自由度 $t = 3$

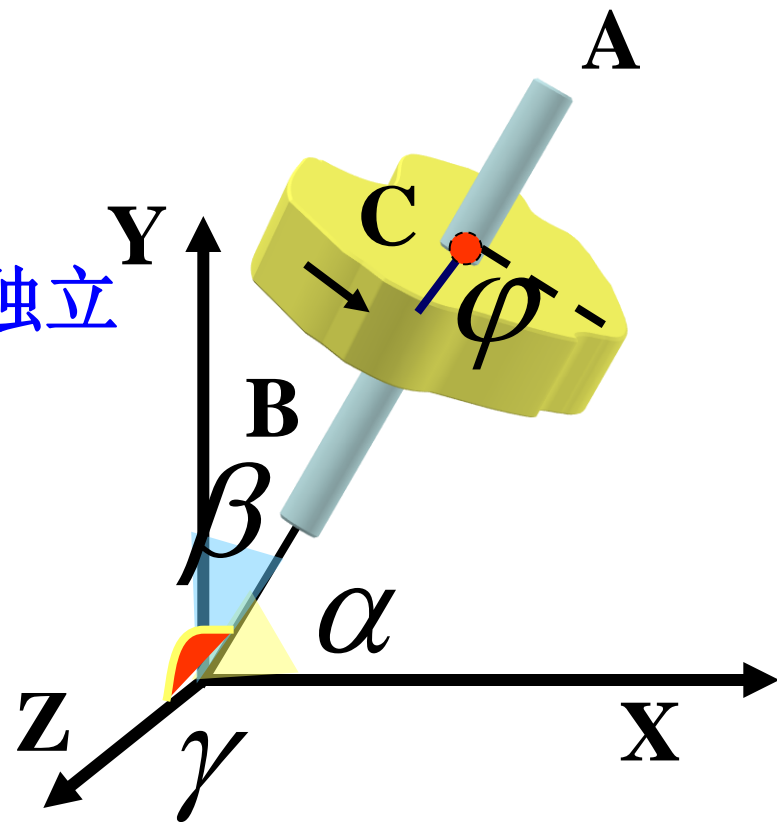
确定转轴方位: α, β, γ 只有两个独立

确定转角: φ

转动自由度 $r = 3$

确定刚体位置需要 3 个平动自由度
($t = 3$) + 3 个转动自由度($r = 3$),

总自由度数: $i = t + r = 3 + 3 = 6$

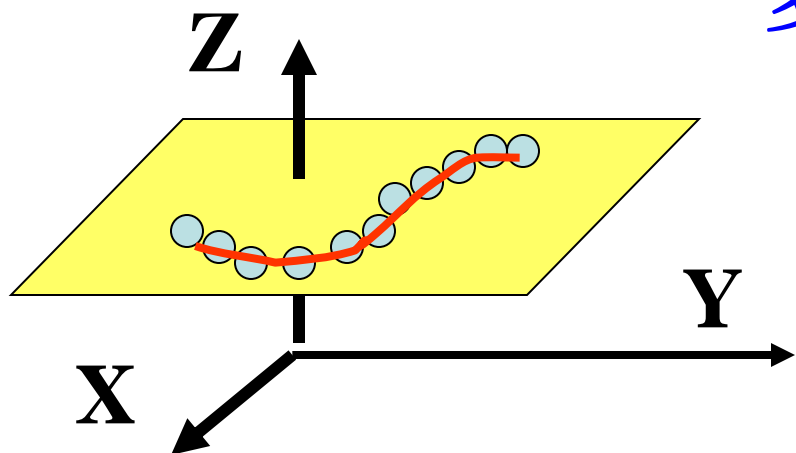


刚性分子的自由度

分子 \ 自由度	平动 t	转动 r	总数 i
单原子分子	3	0	3
双原子分子 及 直线型多原子分子	3	2	5
非直线型 多原子分子	3	3	6

注意：当物体的运动受到一定的限制或约束时，其自由度——即独立坐标的个数，要相应地减少。

例：质点限制在某一平面内运动（如图）

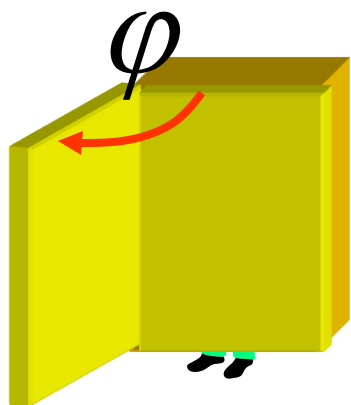
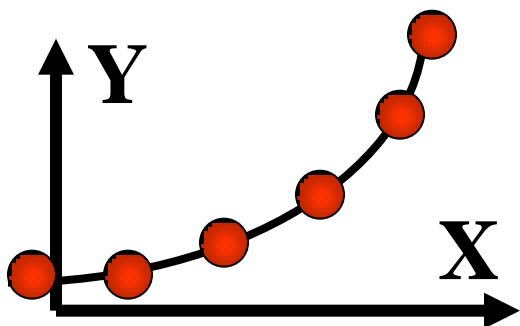


多了一个约束方程： $z = c$

$i = 2$ （用 x, y 坐标）

若质点在平面内沿已知轨道运动，约束方程：

$$y = f(x)$$



$i = 1$ （用 x 或自然坐标）

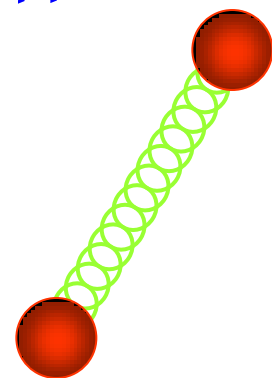
有固定轴的门——因**转轴**固定，转角确定后，**质心**也固定，所以 $i = 1$

3. 非刚性分子的自由度 平动 + 转动 + 振动

例如：氢气 (H_2)，在高温下两氢原子之间就有振动，
氯气 (Cl_2) 在常温下便有振动。这时可将分子
看作由两个或多个质点组成的弹性谐振子的集合。

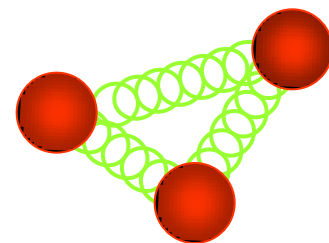
双原子分子及直线型多原子分子：

$$3N \text{ 个自由度 } \begin{cases} 3 \text{ 个平动自由度 } (t=3) \\ 2 \text{ 个转动自由度 } (r=2) \\ (3N-5) \text{ 个振动自由度 } (s=3N-5) \end{cases}$$



非直线型多原子分子 ($N \geq 3$) :

$$3N \text{ 个自由度 } \begin{cases} 3 \text{ 个平动自由度 } (t=3) \\ 3 \text{ 个转动自由度 } (r=3) \\ (3N-6) \text{ 个振动自由度 } (s=3N-6) \end{cases}$$



例1: CO_2 为直线型三原子分子, $N = 3$, 它有 $s = 3N - 5 = 4$ 个振动模式:

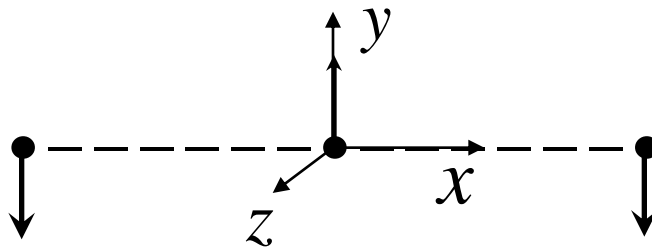
(1) 对称伸缩 (x 轴)



(2) 反对称伸缩 (x 轴)



(3) 弯曲振动

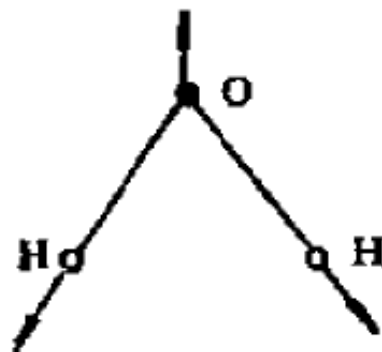


(xy 和 xz 平面, 二重简并)

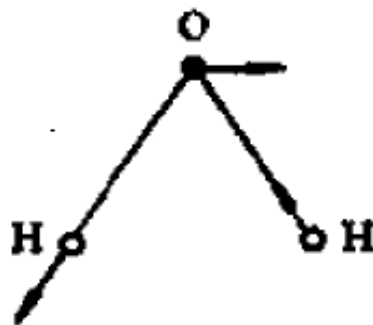
注意: 这种振动模式会破坏分子的直线型平衡结构.

例2: H_2O 为非直线型三原子分子, $N=3$, 它有 $s = 3N-6 = 3$ 个振动模式:

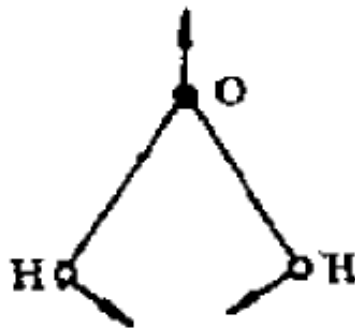
(1) 对称伸缩



(2) 反对称伸缩



(3) 弯曲振动



非刚性分子的自由度

分子 \ 自由度	平动 t	转动 r	振动 s	总数 i
单原子分子	3	0	0	3
双原子分子($N=2$)	3	2	1	6
及 直线型多原子分子	3	2	$3N-5$	$3N$
非直线型 多原子分子	3	3	$3N-6$	$3N$

注： N 为多原子分子的原子数目。

二. 能量均分定理 (Theorem of Equipartition of Energy)

先来分析一下单原子分子的平均平动动能

$$\text{总平动动能} \quad \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT$$

单原子分子有三个平动自由度(x, y, z),

$$\therefore \overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2}$$

$$\therefore \frac{1}{2} m \overline{v_x^2} = \frac{1}{2} m \overline{v_y^2} = \frac{1}{2} m \overline{v_z^2} = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{2} m \overline{v^2} \right) = \frac{1}{3} \left(\frac{3}{2} kT \right) = \frac{1}{2} kT$$

这说明: 分子的平均平动动能 $3kT/2$ 是平均地分配在每个运动自由度(x, y, z)上的. 即对应于每一个自由度, 就有一份相应的平均能量 $kT/2$.

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

麦克斯韦将以上结果推广到分子的**转动**和**振动**, 即对应于每个转动自由度和每个振动自由度, 也都有一份相应的平均能量 $kT/2$, 这就是**能量按自由度的均分定理**.

能量均分定理: 在温度为 T 的平衡状态下, 分子热运动的每个自由度所对应的**平均能量**均为 $kT/2$.

如某种分子有 t 个平动自由度, r 个转动自由度, s 个振动自由度, 则:

分子的平均总动能 $\overline{E_k} = \frac{i}{2} kT = \frac{t + r + s}{2} kT$

能量均分定理的更普遍表述

对于非刚性分子，其振动能量中除了有振动动能 ($m v^2/2$), 还有振动势能 ($kx^2/2$). 根据简谐振动理论, 在一个周期内, 振动动能与振动势能的平均值是相等的. 因此, 对应于每一个振动自由度, 分子除了具有 $kT/2$ 的平均振动动能, 还有 $kT/2$ 的平均振动势能. 因此, 能量均分定理更普遍的表述形式为——

分子的能量表达式中, 对应于每一个平方项, 都有一个相应的平均能量 $kT/2$.

对于具有 t 个平动自由度, r 个转动自由度, 和 s 个振动自由度的分子,

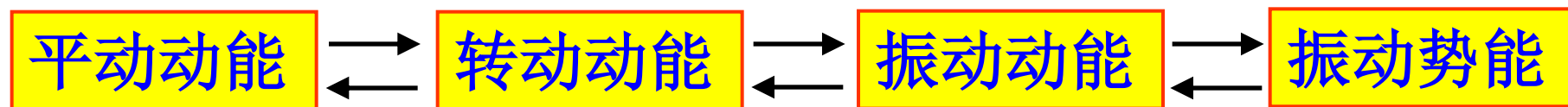
$$\text{分子的平均总能量 } \bar{E} = \bar{E}_k + \bar{E}_p = \frac{t + s}{2} kT = \frac{t + r + 2s}{2} kT$$

【说明】

1) 能量均分定理是统计规律，只适用于大量分子组成的系统。

2) 为什么分配到各自由度的平均运动能量都是 $kT/2$ 呢？

由于分子间的激烈碰撞（几亿次/秒），使平动动能、转动动能、振动动能和振动势能之间不断转换，



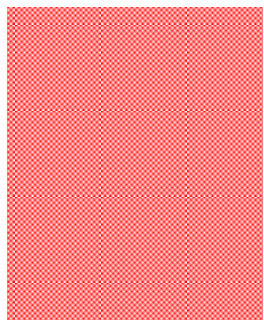
使平动动能、转动动能、振动动能和振动势能达到均衡，即每个自由度上平均分配 $kT/2$ 能量。



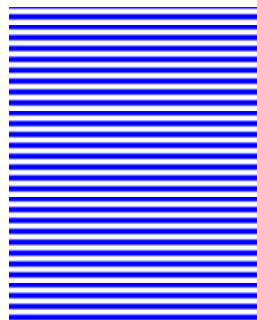
应用程序

3) 能量均分定理不仅适用于气体，对液体、固体也适用。

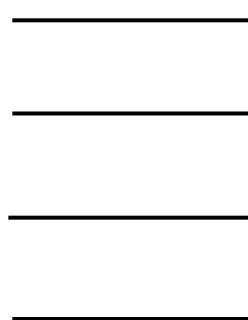
4)根据量子理论,分子的平动能级是连续的,而分子的转动能级、振动能级及原子内部的电子能级都是量子化的.



平动能级连续
(有势阱约束时,
平动能将量子化)



转动能级间隔很小
($10^{-2} - 10^{-3}$ eV 量级)



振动能级间隔较大
(10^{-1} eV 量级)



原子内电
子的能级
间隔更大
(1-10eV)

常温下,热运动能量的量级 $\sim kT = 0.026\text{eV} \sim 10^{-2}\text{eV}$,故转动能级很容易被激发,振动能级很少被激发,电子能级完全不会被激发,对能量交换不起作用.因此,常温下理想气体分子可近似视为刚性的,只需考虑其平动和转动自由度,而不必考虑其振动自由度,更不必考虑原子内部运动(质点).除非特别声明,本课程考虑的都属这种情况.

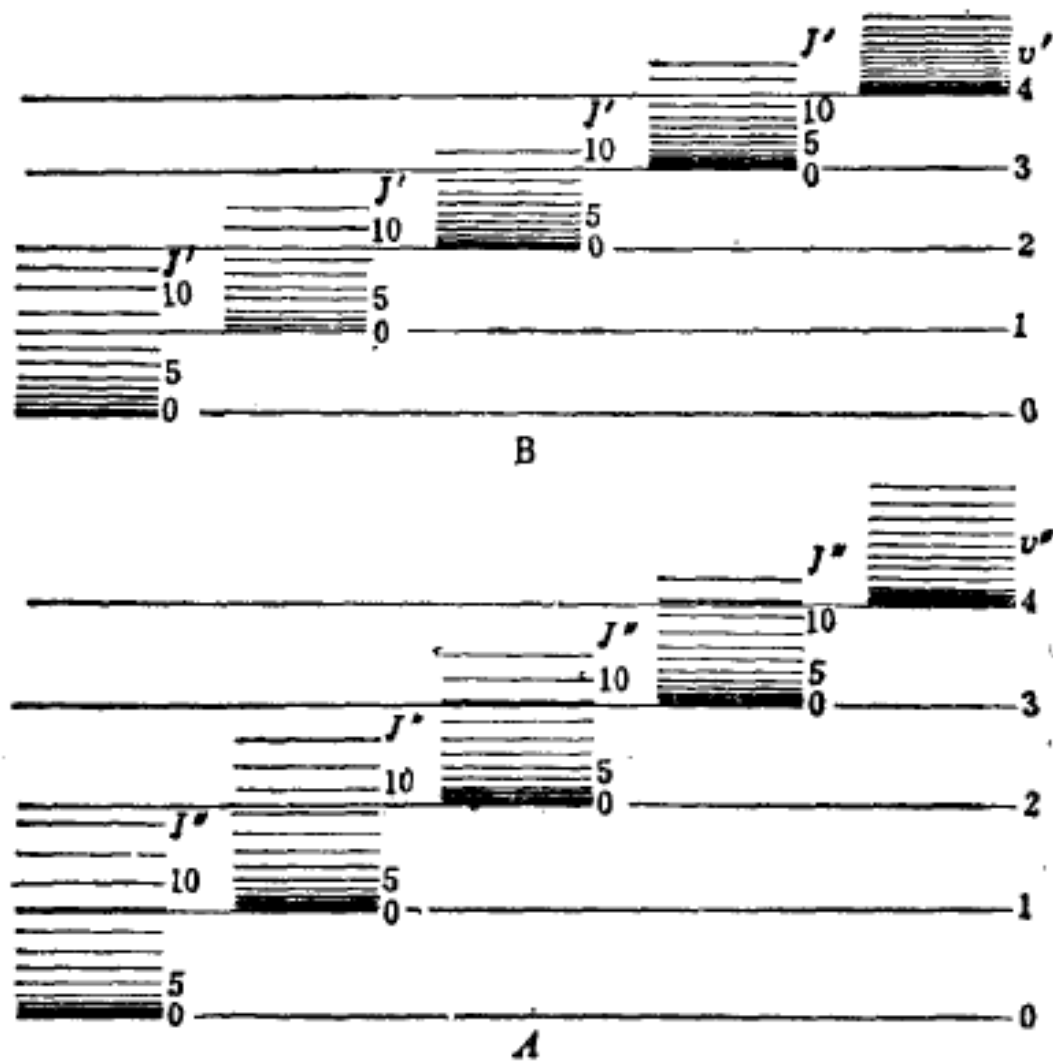


图 9-1 双原子分子的电子能级, 振动能级和转动能级示意图

——徐光宪 《物质结构》 p372

刚性近似下, $s = 0$, $i = t + r$, 分子的平均总能量:

$$\bar{E} = \bar{E}_k = \frac{i}{2}kT = \frac{t+r}{2}kT = \begin{cases} \frac{3}{2}kT & \text{(单原子分子)} \\ \frac{5}{2}kT & \text{(双原子分子, 以及} \\ & \text{直线型多原子分子)} \\ \frac{6}{2}kT = 3kT & \text{(非直线型} \\ & \text{多原子分子)} \end{cases}$$

当温度极低时, 转动自由度 r 也被“冻结”, 任何气体分子都可视为只有平动自由度, 如同单原子分子. 这时, $r = 0$, $s = 0$, $i = t$,

分子的平均总能量 $\bar{E} = \bar{E}_k = \frac{i}{2}kT = \frac{t}{2}kT$

【讨论】

1. 在考虑分子内部自由度之后, 气体的温度应理解为分子平均平动动能的量度, 还是分子平均总动能的量度?

分子的总动能包括平动动能、转动动能和振动动能. 根据能量均分定理, 在相同的温度下, 不同气体的平均平动动能都相同, 而平均转动动能与平均振动动能不仅与温度有关, 还与自由度有关. 可见, 只有平均平动动能是与温度一一对应的特征量. 因此, 虽然分子的总动能都与温度成正比, 但温度仍应理解为分子平均平动动能的量度, 而不是分子平均总动能的量度.

2. 我们说温度反映了分子热运动(无规则运动)的剧烈 (快慢) 程度, 这里的热运动包含哪些运动?

广义地讲, 分子的热运动应包含分子的一切与温度有关的运动, 包括平动、转动和振动. 狭义地讲, 热运动通常指的是分子的平动. 因此常说, 温度越高, 分子的热运动越剧烈.

3. 在考虑分子内部自由度 (转动和振动) 之后, 前面按质点模型得到的压强与分子平均平动动能间的关系还成立吗?

$$p = \frac{2}{3} n \overline{E_t}$$

用统计物理方法可以证明, 分子的转动和振动对压强没有贡献. 因此, 前面按质点模型得到的压强与分子平均平动动能间的关系仍然成立. 由此也可以理解, 为什么由它推得的温度与分子平均平动动能间的关系及其统计意义仍然成立.

参考文献:

1. 胡少希, 分子的平均动能只与温度有关吗?[J]. 《物理教师》 31 (9), (2010).
2. 张学文, 关于物体内能的组成和变化的几点探讨[J]. 《物理教师》 29(7), (2008).
3. 叶禹卿, 压强和温度的微观实质[J]. 《大学物理》 (8), 1988.
4. 朱建廉, 分子的各种热运动形式对气体压强的贡献[J]. 《物理通报》 (4), 1998.

三. 理想气体的内能 (Internal Energy of Ideal Gas)

1、内能：系统内部各种形式能量的总和(俗称热能).
(不包括系统整体平动的动能) (thermal energy)

包括分子自身各种运动的能量(平动动能+转动动能+振动动能+振动势能) 以及分子间的相互作用势能.

分子自身: $\bar{E} = \bar{E}_k + \bar{E}_p = \frac{i+s}{2} kT = \frac{t+r+2s}{2} kT$

分子之间: 相互作用势能 U_{ij}

系统的内能: $E = N(\bar{E}_k + \bar{E}_p) + \sum_{i>j} U_{ij} = E(T, V)$

与T 有关 与V 有关

$$E = E(T, V)$$

内能是状态量

2、理想气体的内能表达式

对于理想气体而言，分子间没有相互作用力，

$$U_{ij} = 0, \quad \therefore E = N(\bar{E}_k + \bar{E}_p) = E(T)$$

理想气体的内能是温度的单值函数---理想气体另一定义.

一个理想气体分子的平均能量(考虑振动):

$$\bar{E} = \frac{i + s}{2} kT = \frac{t + r + 2s}{2} kT$$

一摩尔理想气体的内能: $E_{mol} = \frac{i + s}{2} kTN_0 = \frac{i + s}{2} RT$

任意质量 (M) 的理想气体的内能:

摩尔数:

$$E = \frac{M}{\mu} E_{mol} = \frac{M}{\mu} \frac{i + s}{2} RT = \frac{i + s}{2} \nu RT \quad \nu = \frac{M}{\mu} = \frac{N}{N_0}$$

在常温下, 理想气体分子可近似看成是刚性的, 只需考虑其平动和转动自由度, 而不必考虑其振动自由度(相当于取 $s = 0$). 除非特别声明, 本课程考虑的都是这种情况.

一个理想气体分子的平均能量(不考虑振动):

$$\bar{E} = \frac{i}{2}kT = \frac{t+r}{2}kT$$

一摩尔理想气体的内能:

$$E_{mol} = \frac{i}{2}kTN_0 = \frac{i}{2}RT$$

任意质量 (M) 的理想气体的内能:

$$E = \frac{M}{\mu} E_{mol} = \frac{M}{\mu} \frac{i}{2} RT = \frac{i}{2} \nu RT$$

气体分子自由度和能量表

分子类型	自由度 $i = t+r+s$				分子平动动能	分子转动动能	分子振动动能	分子总动能	分子平均总能量	气体内能
	平动 t	转动 r	振动 s	总自由度 i						
单原子分子	3	0	0	3	$\frac{3}{2}kT$	0	0	$\frac{3}{2}kT$	$\frac{3}{2}kT$	$\frac{3}{2}\nu RT$
刚性双原子分子 及 刚性直线型多原子分子	3	2	0	5	$\frac{3}{2}kT$	$\frac{2}{2}kT$	0	$\frac{5}{2}kT$	$\frac{5}{2}kT$	$\frac{5}{2}\nu RT$
刚性非直线型多原子分子	3	3	0	6	$\frac{3}{2}kT$	$\frac{3}{2}kT$	0	$\frac{6}{2}kT$	$\frac{6}{2}kT$	$\frac{6}{2}\nu RT$
非刚性双原子分子	3	2	1	6	$\frac{3}{2}kT$	$\frac{2}{2}kT$	$\frac{1}{2}kT$	$\frac{6}{2}kT$	$\frac{7}{2}kT$	$\frac{7}{2}\nu RT$
非刚性直线型多原子分子	3	2	$3N-5$	$3N$	$\frac{3}{2}kT$	$\frac{2}{2}kT$	$\frac{3N-5}{2}kT$	$\frac{3N}{2}kT$	$\frac{6N-5}{2}kT$	$\frac{6N-5}{2}\nu RT$
非刚性非直线型多原子分子	3	3	$3N-6$	$3N$	$\frac{3}{2}kT$	$\frac{3}{2}kT$	$\frac{3N-6}{2}kT$	$\frac{3N}{2}kT$	$\frac{6N-6}{2}kT$	$\frac{6N-6}{2}\nu RT$
总 结	刚性理想气体分子 ($s=0$): $i=t+r$ 非刚性理想气体分子: $i = t+r+s$				$\frac{t}{2}kT$	$\frac{r}{2}kT$	$\frac{s}{2}kT$	$\frac{i}{2}kT$	$\frac{i+s}{2}kT$	$\frac{i+s}{2}\nu RT$

备注：当考虑振动自由度时，非刚性双原子分子的平均总能量为 $\bar{\varepsilon} = \bar{\varepsilon}_k + \bar{\varepsilon}_p = \frac{6}{2}kT + \frac{1}{2}kT = \frac{7}{2}kT$ ，非刚性多原子分子与之类似。

[思考] 冰在融化的过程中,为什么从外界吸收了热量,内能增加了,温度却保持不变?

温度是分子平均平动动能的度量,而内能是分子自身各种运动的能量(平动动能、转动动能、振动动能及振动势能,只与温度有关)和分子间势能(与体积有关)的总和.

冰是固体(晶体),其中的水分子除了自身运动的能量,水分子间还有较强的相互作用势能,冰的平衡结构相应于水分子间势能最低的结构.

在冰融化过程中,吸收的热量用于增加冰分子间的距离,使分子间的相互作用势能改变(增加),而分子的平均平动动能及分子的平均总能量均保持不变.所以冰在融化过程中吸热,内能增加了,但温度保持不变.

例1.一容器内某理想气体的温度为 $T = 273\text{K}$ ，密度为 $\rho = 1.25 \text{ g/m}^3$ ，压强为 $p = 1.0 \times 10^{-3} \text{ atm}$ ，求：

- (1) 气体的摩尔质量，可能是何种气体？
- (2) 气体分子的平均平动动能和平均转动动能？
- (3) 单位体积内气体分子的总平动动能？
- (4) 设该气体有 0.3 mol ，气体的内能？

解：(1) 由理想气体状态方程 $pV = \frac{M}{\mu} RT$

$$\mu = \frac{M}{V} \frac{RT}{p} = \frac{\rho RT}{p} = \frac{1.25 \times 10^{-3} \times 8.31 \times 273}{10^{-3} \times 1.013 \times 10^5} = 28 \text{ g/mol}$$

由结果可知，这可能是 N_2 或 CO 气体。

(2) 气体分子的平均平动动能和平均转动动能

双原子分子气体, $t = 3, r = 2$

$$\bar{E}_t = \frac{t}{2} kT = \frac{3}{2} kT = \frac{3}{2} \times 1.38 \times 10^{-23} \times 273 = 5.56 \times 10^{-21} (J)$$

$$\bar{E}_r = \frac{r}{2} kT = kT = 1.38 \times 10^{-23} \times 273 = 3.77 \times 10^{-21} (J)$$

(3) 单位体积内气体分子的总平动动能为

$$\begin{aligned} E_t &= n \bar{E}_t = \frac{p}{kT} \bar{E}_t = \frac{10^{-3} \times 1.013 \times 10^5}{1.38 \times 10^{-23} \times 273} \times 5.56 \times 10^{-21} \\ &= 1.52 \times 10^2 (J / m^3) \end{aligned}$$

(4) 0.3 mol 气体的内能

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

例2：贮存有氮气的容器以速度100米/秒运动。若该容器突然停止，问容器中温度将升多少？

已知： $u = 100 \text{ m/s}$, $i = 5$, $\mu = 28 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}$

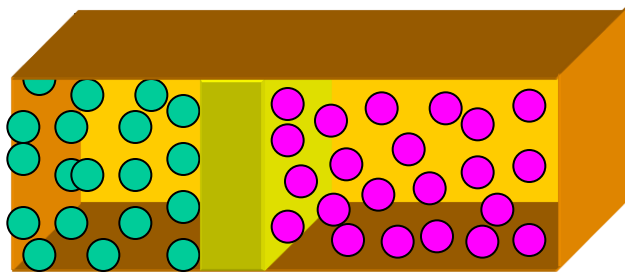


解：当容器突然停止的时候，依能量守恒，氮气的机械能(宏观有序运动)将转化为其内能(微观无规则热运动)。

$$E = \frac{M}{\mu} \frac{i}{2} RT, \quad \Delta E = \frac{M}{\mu} \frac{i}{2} R \Delta T = \frac{1}{2} M u^2$$

$$\therefore \Delta T = \frac{\mu u^2}{iR} = \frac{28 \times 10^{-3} \times 100^2}{5 \times 8.31} = 6.74(\text{K})$$

例3. 有一可移动的导热隔板C，处在一容器中（如图）。平衡时，氧气的体积为氢气的2倍，求：（1）分子数密度之比；（2）内能之比。



解： 平衡时， $T_{O_2} = T_{H_2}$ ， $p_{O_2} = p_{H_2}$ ， $V_{O_2} = 2V_{H_2}$

$$(1) \quad p = nkT; \quad n = \frac{p}{kT}; \quad \frac{n_{O_2}}{n_{H_2}} = \frac{1}{1}$$

$$(2) \quad E = \frac{i}{2} \nu RT = \frac{i}{2} pV; \quad \frac{E_{O_2}}{E_{H_2}} = \frac{V_{O_2}}{V_{H_2}} = \frac{2}{1}$$

例4.有一空房间,与大气相通,开始时室内外同温,都为 T_0 ; 现用制冷机使室内降温到 T , 若将空气视为某种理想气体, 问房间气体内能改变了多少?

解: 注意房间与外界是相通的, 并非一个封闭系统. 当房间温度下降时, 房间的压强与体积并不改变, 因此, 将有更多的空气分子从外界流入房间:

由理想气体状态方程, $pV = \nu_0 RT_0 = \nu RT$

因此, 房间空气摩尔数变为 $\nu = \nu_0 \frac{T_0}{T} > \nu_0$

房间气体内能改变为 $\Delta E = \frac{i}{2} \nu RT - \frac{i}{2} \nu_0 RT_0 = \frac{i}{2} \Delta(pV) = 0$

