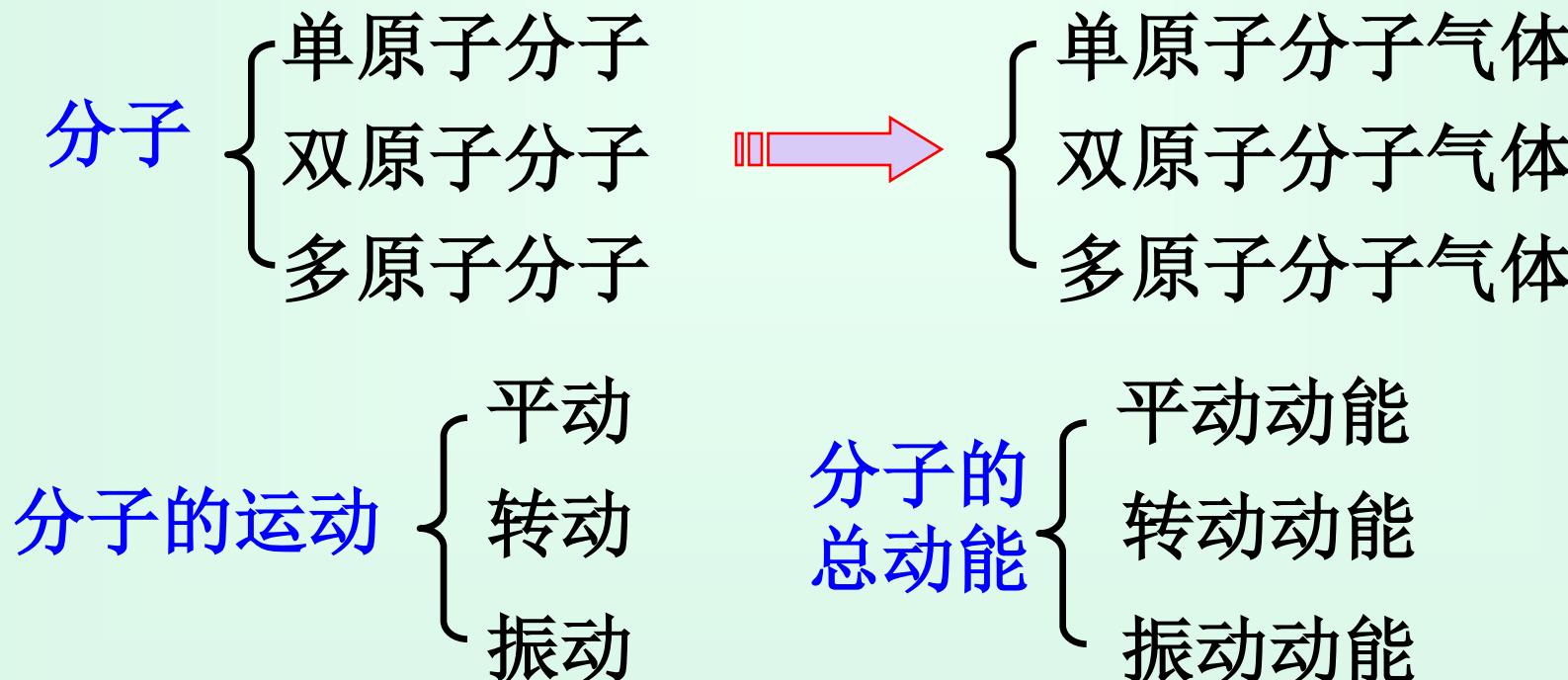


第3节 能量均分定理 理想气体内能

研究气体的能量时，气体分子不再能看成质点，因为分子不仅有平动，还有转动和振动。气体的微观模型要修改。

$$\bar{\varepsilon}_t = \frac{3}{2}kT$$

一、分子结构及其运动



作为统计初步，可不考虑分子内部的振动，而认为分子是**刚性**的。



二、自由度（用*i*表示）

确定一个物体的空间位置所需要的独立坐标数目。

气体分子的自由度：

1. 单原子分子(He、Ni)：

$$i = 3$$

刚体的平动 ←→ 自由运动的质点 → 平动自由度： $t = 3$

2. 刚性双原子分子(H₂、O₂)：

$$i = 5$$

刚体的平动：两个被看作质点的原子的质心的位置： $t = 3$

定轴转动的转轴：原子联线的方位：**转动自由度** $r = 2$

3. 刚性多原子分子 (如H₂O、CH₄): $i = 6$

刚体的平动 + 定轴转动: $\left\{ \begin{array}{l} \text{质心的位置: } t = 3 \\ \text{过质心的任意轴的方位: } r = 2 \\ \text{质点相对转轴的转角: } r = 1 \end{array} \right.$

如果是非刚性分子, 还应考虑分子中原子的振动。

原子的振动 $\left\{ \begin{array}{l} \text{量子力学说明} \\ \text{常温下效应弱} \end{array} \right\}$ 忽略



三、能量按自由度均分定理



分子的平均平动能: $\bar{\epsilon}_t = \frac{1}{2}m_f \bar{v^2} = \frac{3}{2}kT$

平衡态下, 由气体分子的统计假设:

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

$$\frac{1}{2}m_f \bar{v_x^2} = \frac{1}{2}m_f \bar{v_y^2} = \frac{1}{2}m_f \bar{v_z^2} = \frac{1}{3}(\frac{1}{2}m_f \bar{v^2}) = \frac{1}{2}kT$$

分子的平均平动动能均匀地分配给每一个平动自由度。

分子的每一个平动自由度的平均动能都等于 $\frac{1}{2}kT$

推广到转动等其它运动形式, 得**能量均分定理**:

能量均分定理：

在温度为 T 的平衡态下，物质（气体、液体或固体）分子每个自由度的平均动能都相等，都等于 $\frac{1}{2}kT$ 。

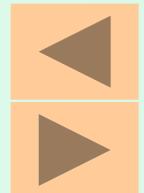
1. 是统计规律，只适用于大量分子组成的系统。
2. 是气体分子无规则碰撞的结果。
3. 经典统计物理可给出严格证明。

分子的**平均总动能**: $\bar{\epsilon}_k = \frac{i}{2}kT$

单原子分子的平均总动能: $\bar{\epsilon}_k = \bar{\epsilon}_t = \frac{3}{2}kT$

刚性双原子分子的平均总动能: $\bar{\epsilon}_k = \frac{5}{2}kT$

刚性多原子分子的平均总动能: $\bar{\epsilon}_k = 3kT$



四、理想气体内能



1. 热力学系统的内能包括：

- ①各种形式动能（平动、转动、振动）；
- ②分子内部各原子的振动势能；
- ③分子间相互作用的保守力所产生的势能。

2. 理想气体：忽略分子间作用力，忽略振动。

分子的平均能量： $\bar{\varepsilon} = \bar{\varepsilon}_k = \frac{i}{2}kT$

$$Nk = \nu R$$

ν mol气体内能： $E = N\bar{\varepsilon} = \frac{i}{2}NkT = \frac{i}{2}\nu RT$

m 千克气体内能： $E = \frac{m}{M} \cdot \frac{i}{2}RT$

3. 讨论:

①理想气体内能:

$$E = \frac{i}{2} \nu R T$$

微观: 各种形式的能量之和。

宏观: 一定质量气体的**内能仅仅是温度的单值函数**, 即内能为状态函数。

②内能的改变与过程无关:

$$\Delta E = \frac{i}{2} \nu R \Delta T$$

③内能是宏观、统计量。

例1. 温度相同的氦气和氧气，它们分子的平均动能 $\bar{\varepsilon}_k$ 和平均平动动能 $\bar{\varepsilon}_t$ 的关系是：

- A. $\bar{\varepsilon}_k$ 和 $\bar{\varepsilon}_t$ 都相等； B. $\bar{\varepsilon}_k$ 相等，而 $\bar{\varepsilon}_t$ 不相等；
C. $\bar{\varepsilon}_k$ 不相等，而 $\bar{\varepsilon}_t$ 相等； D. $\bar{\varepsilon}_k$ 和 $\bar{\varepsilon}_t$ 都不相等；

分子的平均动能： $\bar{\varepsilon}_k = \frac{i}{2}kT$ 不同

分子的平均平动动能： $\bar{\varepsilon}_t = \frac{3}{2}kT$ 相同



例2. 容器内有11 kg二氧化碳和2 kg氢气，已知混合气体的内能是 8.1×10^6 J，求(1) 混合气体的温度；(2) 两种气体分子的平均动能。

解：理想气体内能公式： $E = \frac{i}{2} \nu RT = \frac{m}{M} \cdot \frac{i}{2} RT$

(1)混合气体的内能：

$$E = E_{\text{CO}_2} + E_{\text{H}_2} = \frac{m_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}_2}} \cdot \frac{6}{2} RT + \frac{m_{\text{H}_2}}{M_{\text{H}_2}} \cdot \frac{5}{2} RT$$

$$T \approx 300 \text{ K}$$

$$M_{\text{CO}_2} = 44.0 \times 10^{-3} \text{ kg/mol,}$$

(2)分子的平均动能分别为： $M_{\text{H}_2} = 2.0 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}$

$$\bar{\varepsilon}_{\text{kCO}_2} = 3kT = 3 \times 1.38 \times 10^{-23} \times 300 = 1.24 \times 10^{-20} \text{ J}$$

$$\bar{\varepsilon}_{\text{kH}_2} = \frac{5}{2} kT = \frac{5}{2} \times 1.38 \times 10^{-23} \times 300 = 1.04 \times 10^{-20} \text{ J}$$

He	O ₂
$T_1 = 250\text{K}$	$T_2 = 310\text{K}$

例3. 容器被中间的隔板分成相等两部分，一半装有氦气，温度250 K，一半装有氧气，温度为310 K，两者压强相等。求去掉隔板后两种气体混合后的温度。

解： 去掉隔板前后**能量守恒**

去掉隔板**前**系统内能：

$$E = \nu_{\text{He}} \cdot \frac{3}{2} RT_1 + \nu_{\text{O}_2} \cdot \frac{5}{2} RT_2$$

去掉隔板**后**系统内能：

$$E' = \nu_{\text{He}} \cdot \frac{3}{2} RT + \nu_{\text{O}_2} \cdot \frac{5}{2} RT$$

$$p_0 V_0 = \nu_{\text{He}} \cdot RT_1 = \nu_{\text{O}_2} \cdot RT_2 \quad = 284 \text{ K}$$

$$T = \frac{\frac{3}{2} + \frac{5}{2}}{\frac{3}{2} \cdot \frac{1}{T_1} + \frac{5}{2} \cdot \frac{1}{T_2}}$$

例4. P₁₅₂, 6-18: 解:

有序运动机械能中的平动动能转化为无序热运动动能。

设氮气分子数为N: $N \cdot \frac{1}{2} m_f v^2 = N \frac{i}{2} k \Delta T$

$$\Delta T = \frac{m_f v^2}{i k} = \frac{M v^2}{i R} = 6.74 \text{ K}$$

设容器的体积为V, 氮气的质量为m, 则:

压强增加: $\Delta p = \frac{m R \Delta T}{M V}$

内能增加: $\Delta E = N \frac{i}{2} k \Delta T = \frac{1}{2} m v^2$

氮分子平均动能增加: $\Delta \bar{\epsilon}_k = \frac{i}{2} k \Delta T$



第5节 麦克斯韦速率分布

一、气体分子速率分布的实验测定

到达 P 的分子满足:

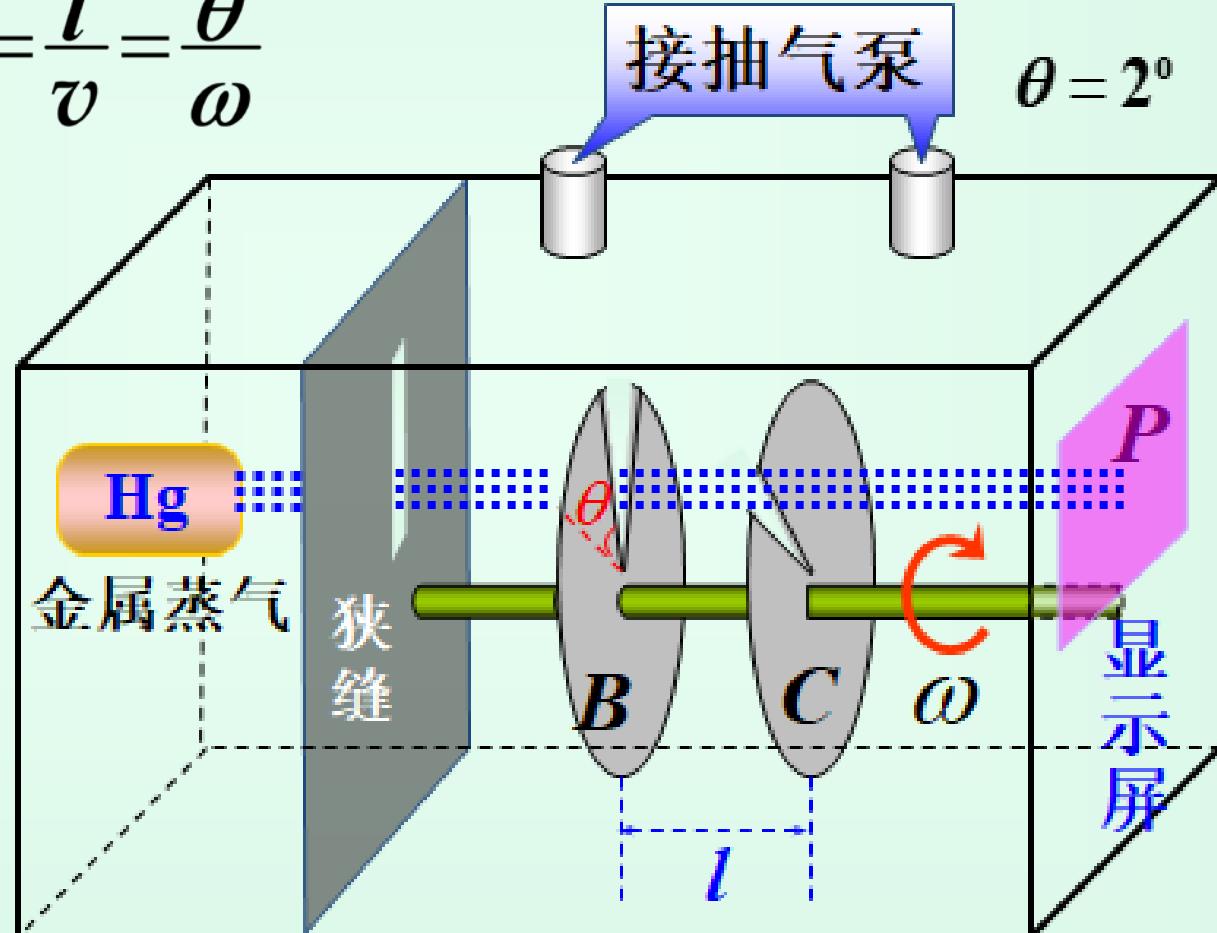
$$t = \frac{l}{v} = \frac{\theta}{\omega}$$

$$v = \frac{\omega}{\theta} l$$

B、C起
滤速作用

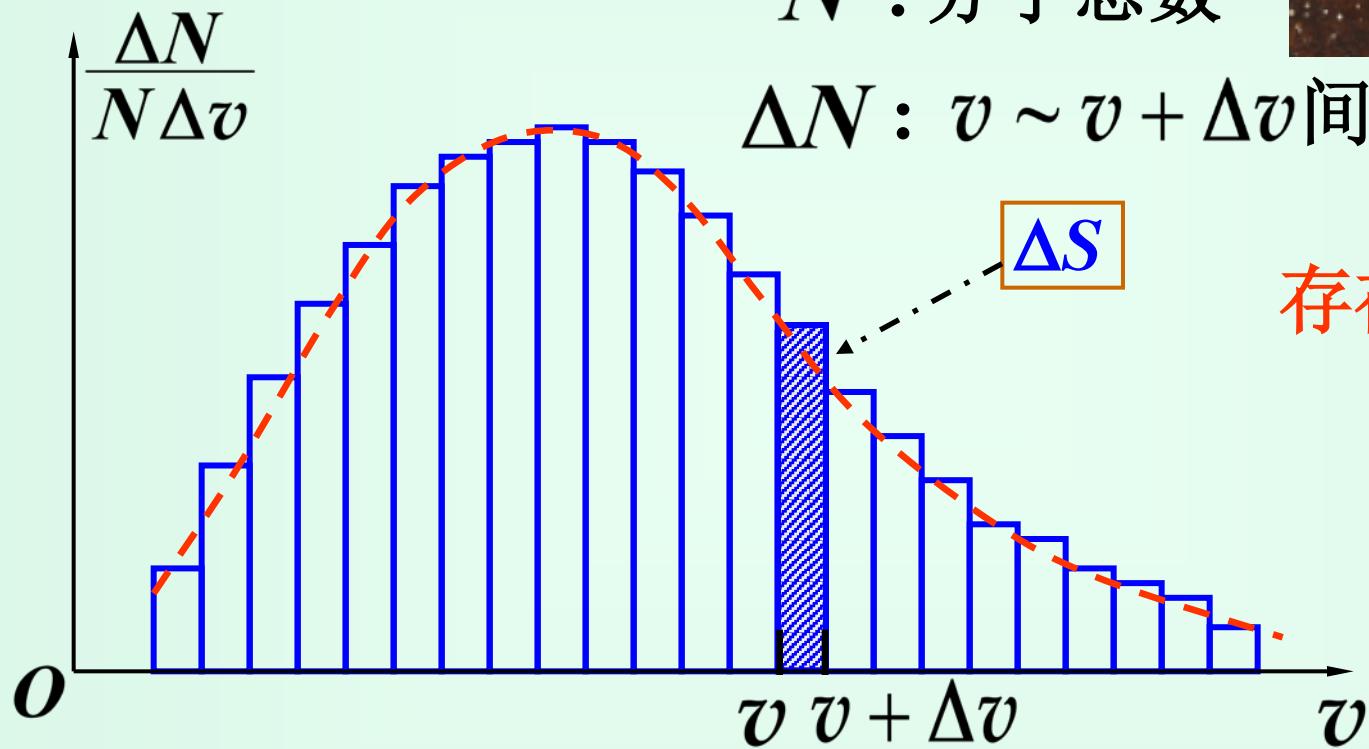
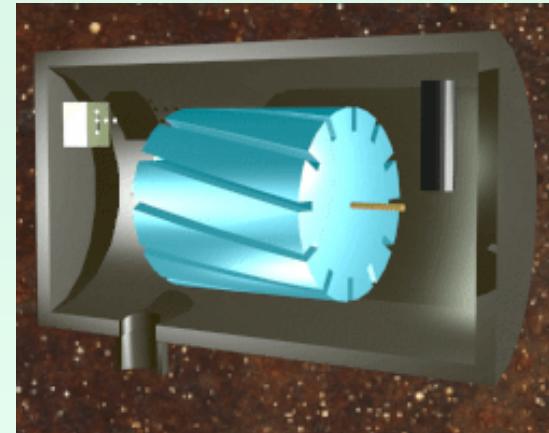
$$v \sim v + \Delta v$$

改变 ω 得:



密勒—库什实验

分子速率分布图



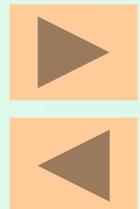
$$\Delta S = \frac{\Delta N}{N}$$
 表示速率在 $v \sim v + \Delta v$ 区间的分子数占总数的百分比。

N : 分子总数

ΔN : $v \sim v + \Delta v$ 间的分子数

存在函数:

$$f(v)$$



二、速率分布函数

一定量 (N) 处于平衡态的理想气体：

$$f(v) = \lim_{\Delta v \rightarrow 0} \frac{\Delta N}{N \Delta v} = \frac{1}{N} \frac{dN}{dv}$$

速率分布函数 物理意义：

速率 v 附近，单位速率区间的分子数占总分子数的比率。

$$\frac{dN}{N} = f(v)dv \left\{ \begin{array}{l} 1. dN/N 是 v 的函数。 \\ 2. 当速率区间足够小时（宏观小，微观大），dN/N 与速率区间大小成正比。 \end{array} \right.$$

$$\int_0^N \frac{dN}{N} = \int_0^\infty f(v)dv = 1 \quad \text{归一化条件}$$

若已知速率分布函数，即可求得与速率有关的量的统计平均值，如：

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

平均速率： $\bar{v} = \frac{1}{N} \int_0^\infty v dN = \int_0^\infty v f(v) dv$

例： 求速率范围 v_1 到 v_2 内的平均速率：

$$\bar{v}_{12} = \frac{\int_{v_1}^{v_2} v dN}{\Delta N}$$

$v_1 \sim v_2$ 区间的分子数： $\Delta N = \int_{v_1}^{v_2} f(v) dv \cdot N$

$$\bar{v}_{12} = \frac{\int_{v_1}^{v_2} v dN}{\int_{v_1}^{v_2} f(v) dv \cdot N} = \frac{\int_{v_1}^{v_2} v f(v) dv}{\int_{v_1}^{v_2} f(v) dv}$$



三、麦克斯韦速率分布律

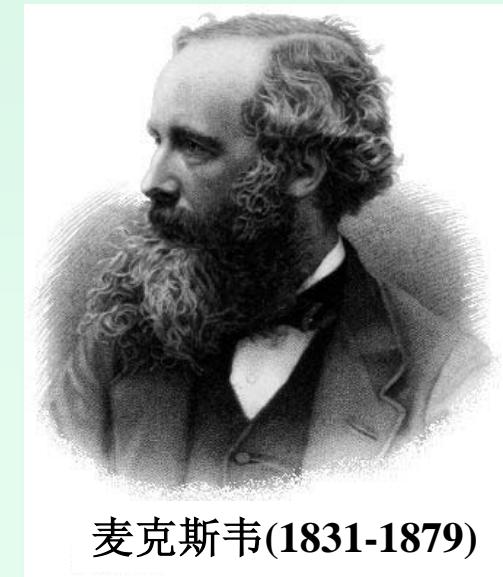
麦克斯韦速率分布函数：

$$f(v) = A e^{-\frac{m_f v^2}{2kT}} v^2$$

归一化常数： $A = 4\pi \left(\frac{m_f}{2\pi kT} \right)^{3/2}$

四、讨论

1. 适用对象：理想气体的平衡态。
2. “具有某一速率的分子有多少”是不恰当的说法。
3. 分子间的频繁碰撞是使分子热运动达到并保持确定分布的决定因素。



麦克斯韦(1831-1879)





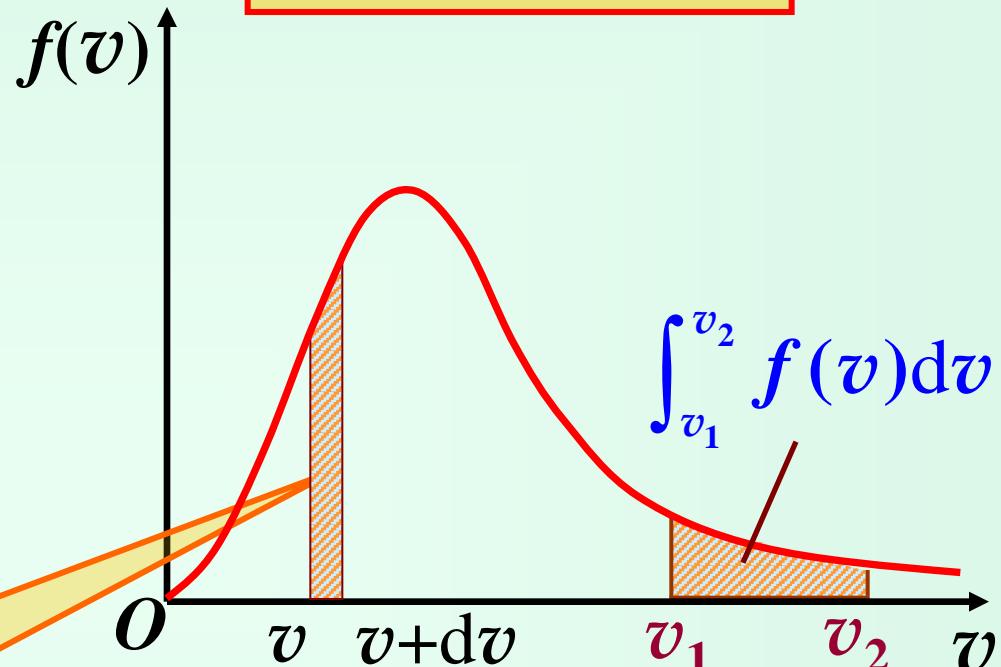
4. 麦克斯韦速率分布曲线

曲线特征：

① 曲线两头小，中间大，即分子大部分处于中间速率。

② 阴影部分面积：

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



$v \sim v+dv$ 区间内分子数占总分子数的比率。

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

——归一化条件

③ 曲线有一峰值 —— 最概然速率 (最可几速率)



物理意义：

如果把整个速率范围分成许多相等的小区间，

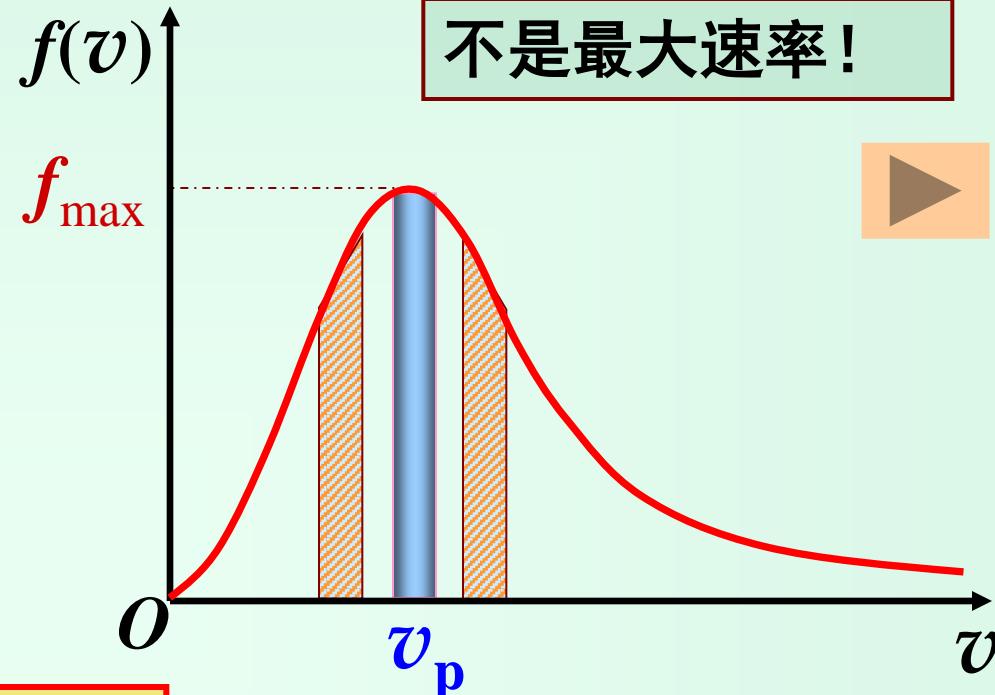
则分布在 v_p 所在区间的分子数比率最大。

由 $\frac{df(v)}{dv} = 0$

$$\frac{k}{m_f} = \frac{R}{M}$$

$$f(v) = A e^{-\frac{m_f v^2}{2kT}} v^2$$

可解得: $v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m_f}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$



例1. 麦克斯韦速率分布中最概然速率 v_p 的概念

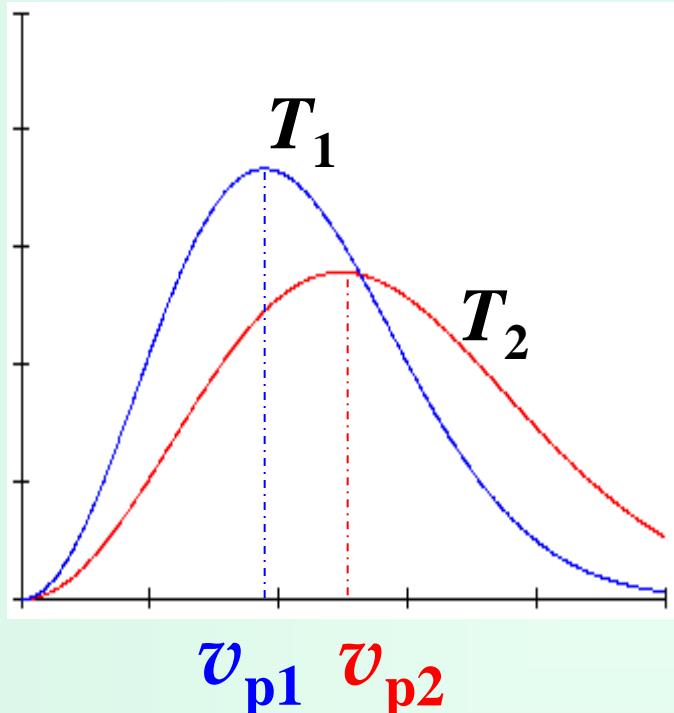
下面哪种表述正确？

- (A) v_p 是气体分子中大部分分子所具有的速率.
- (B) v_p 是速率最大的速度值.
- (C) v_p 是麦克斯韦速率分布函数的最大值.
- (D) 速率大小与最概然速率相近的气体分子的比率最大.



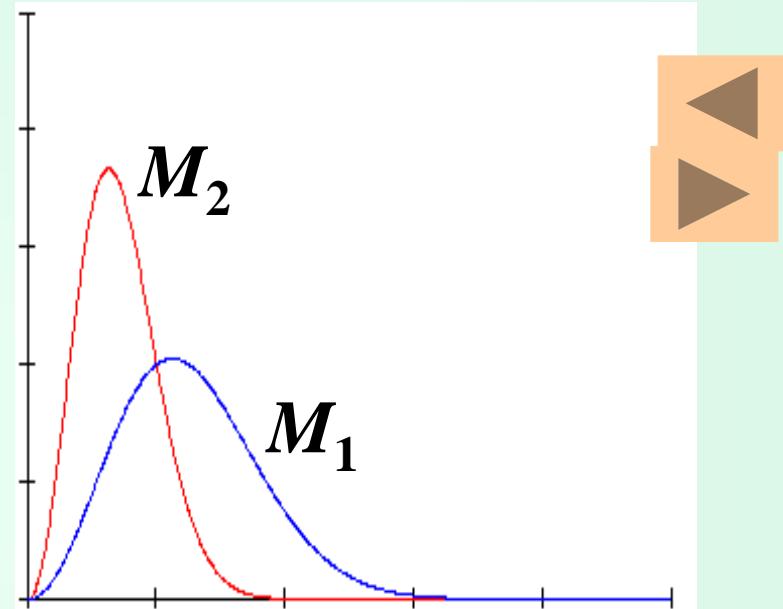
④ M 、 T 的影响:

$$v_p \propto \sqrt{\frac{T}{M}} \quad \xleftarrow{\text{指向}} \quad v_p = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$



同一气体在不同温度
下的速率分布曲线

$$T_1 < T_2$$



同一温度下不同气体
的速率分布曲线

$$M_1 < M_2$$



5. 速率分布率的应用：求解与速率有关量的统计平均值。

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

① **平均速率：**大量分子速率的算术平均值

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} v f(v) dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_f}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \approx 1.6 \sqrt{\frac{RT}{M}}$$

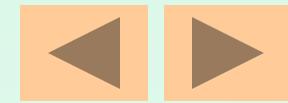
② **方均根速率：**大量分子速率平方的平均值开二次方

$$\overline{v^2} = \int_0^{\infty} v^2 f(v) dv = \frac{3kT}{m_f}$$

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m_f}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \approx 1.73 \sqrt{\frac{RT}{M}}$$

与温度公式的计算结果相同。

6. 三种统计速率



①最概然速率

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

反映了气体分子的速率分布；

②平均速率

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

反映了气体分子的碰撞规律（平均自由程）；

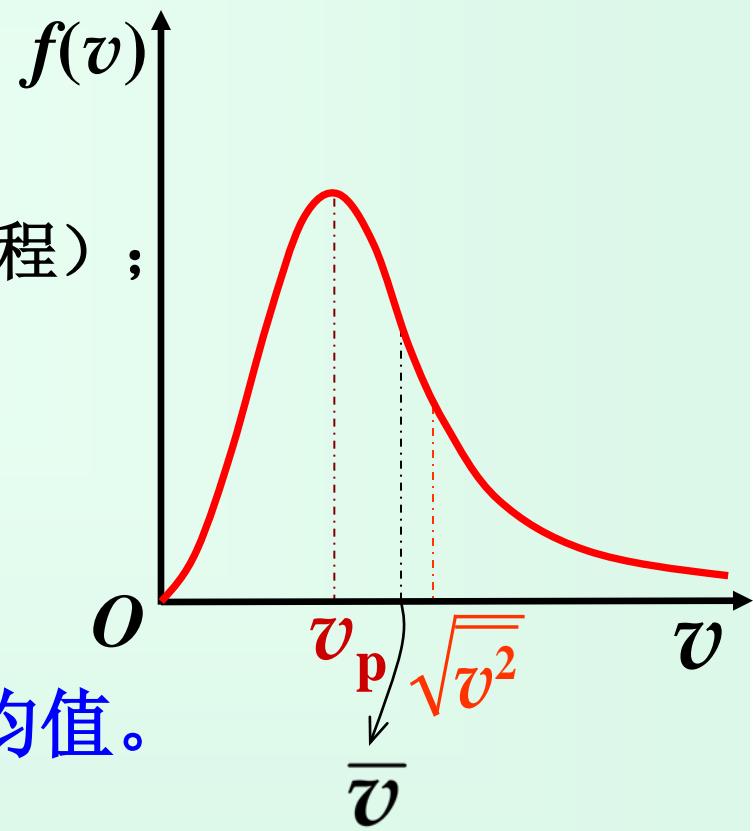
③方均根速率

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

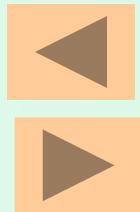
反映了气体分子的平均平动动能。

三种速率都是大量分子的统计平均值。

各有不同的应用。



例3. 一定量的某种理想气体，在温度为 T_1 与 T_2 时分子最可几速率分别为 v_{p1} 和 v_{p2} ，分子速率分布函数的最大值分别为 $f(v_{p1})$ 和 $f(v_{p2})$ ，当 $T_1 > T_2$ 时，

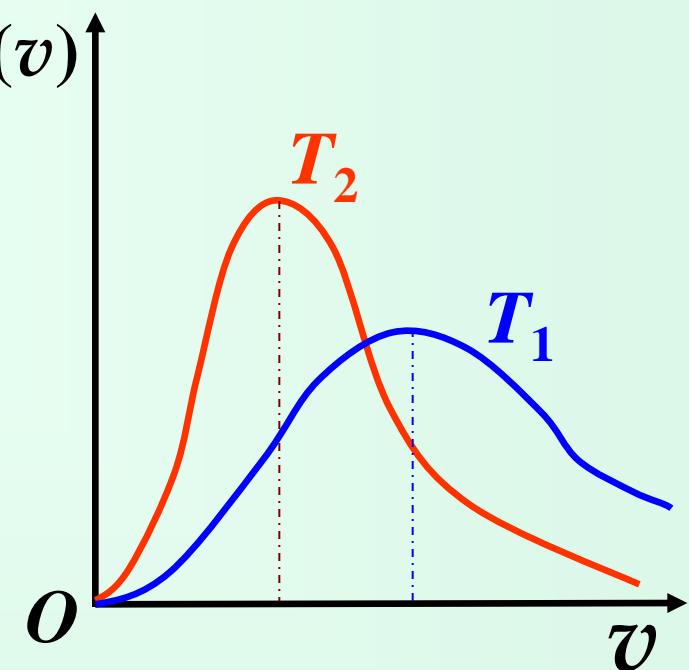


(A) $v_{p1} > v_{p2}$, $f(v_{p1}) > f(v_{p2})$

✓(B) $v_{p1} > v_{p2}$, $f(v_{p1}) < f(v_{p2})$

(C) $v_{p1} < v_{p2}$, $f(v_{p1}) > f(v_{p2})$

(D) $v_{p1} < v_{p2}$, $f(v_{p1}) < f(v_{p2})$



例4. 假定总分子数为 N 的气体分子的速率分布如图,

- 1) 最概然速率;
- 2) a 与 N , v_0 的关系;

解: 1) 按最概然速率的物理意义, 得: $v_p = v_0$

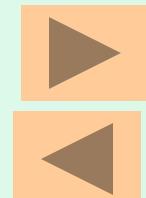
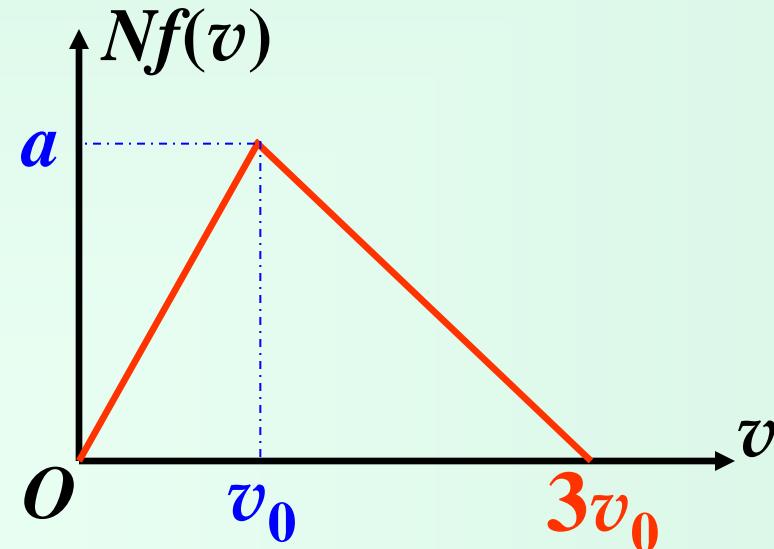
- 2) 由归一化条件:

$$\int_0^\infty f(v)dv = 1 \quad \text{即: } \int_0^\infty Nf(v)dv = N$$

曲线下的面积为 N :

$$N = \frac{1}{2}a \cdot 3v_0$$

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



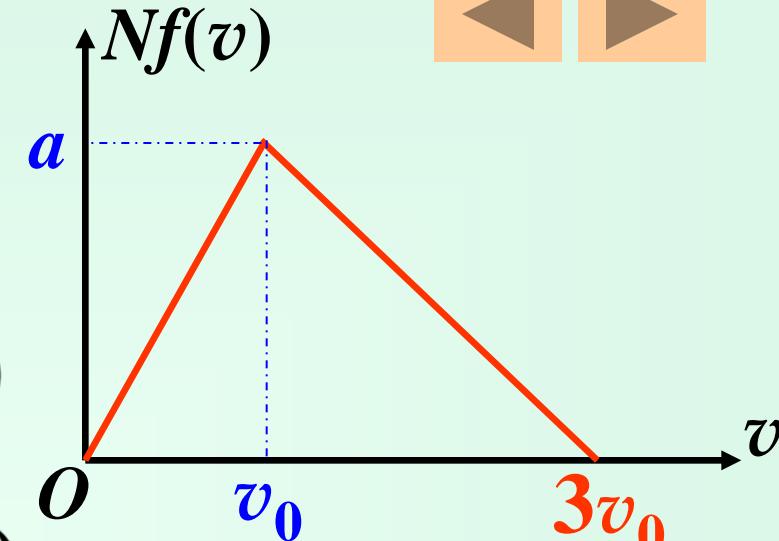
3) 平均速率



$$Nf(v) = \begin{cases} \frac{a}{v_0}v & (0, v_0) \\ -\frac{av}{2v_0} + \frac{3}{2}a & (v_0, 3v_0) \\ 0 & (3v_0, \infty) \end{cases}$$

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

$$f(v) = \begin{cases} \frac{2}{3v_0^2}v & (0, v_0) \\ -\frac{v}{3v_0^2} + \frac{1}{v_0} & (v_0, 3v_0) \\ 0 & (3v_0, \infty) \end{cases}$$

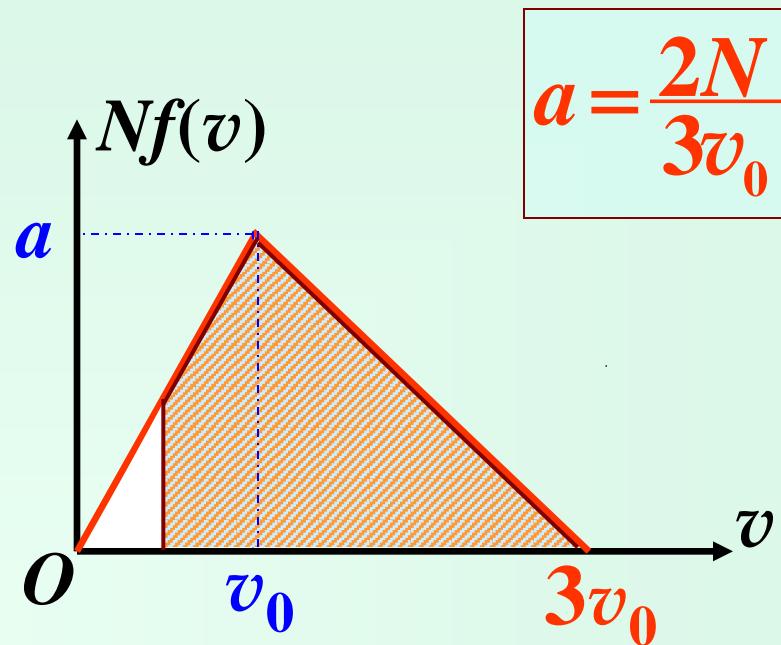


$$\begin{aligned}\bar{v} &= \int_0^\infty vf(v)dv \\ &= \frac{4v_0}{3}\end{aligned}$$

4) 速率大于 $\frac{v_0}{2}$ 的分子数。

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

$$\begin{aligned}\Delta N_{v_0/2 \sim 3v_0} &= N \int_{v_0/2}^{3v_0} f(v)dv \\ &= \frac{11}{12}N\end{aligned}$$



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

课堂练习：

试由麦克斯韦速率分布验证理想气体的状态方程。