

## § 10.4 能量按自由度分配的统计规律

为什么要讨论能均分定律？  
通过本讲，对理想气体(如空气)的内能进行讨论

典型问题：空气的能量如何分析？

# 本讲基本要求

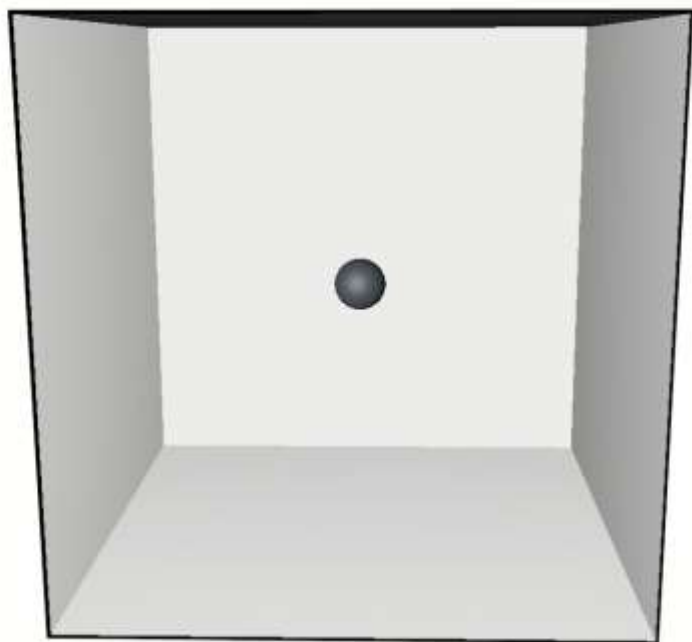
掌握能均分定理和理想气体内能公式

## 10.4.1 分子的自由度

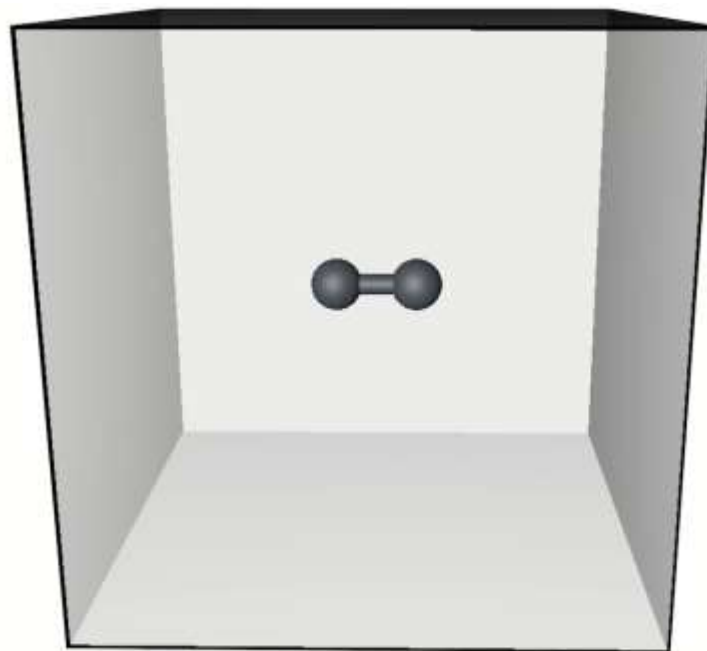
**自由度：**确定一物体的空间位置所需要的独立坐标数。

**刚性分子：**原子之间的距离保持不变的分子。

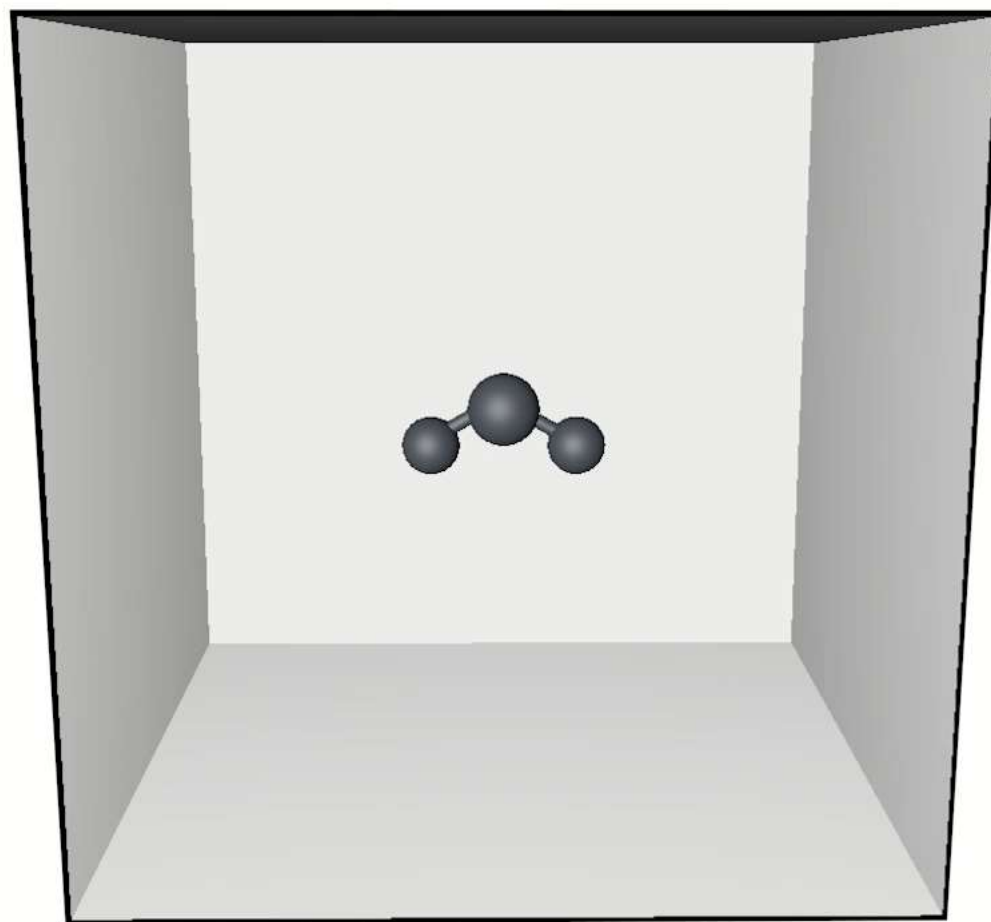
室温下的分子可视为刚性分子，其自由度为：



3



5



6

## 10.4.2 能量按自由度均分定理

一个分子的平均平动动能  $\bar{E}_k = \frac{1}{2}m\overline{v^2} = \frac{3}{2}kT$

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

即每个平动自由度上均分的平均平动动能为

$$kT/2$$

这个结论可以推广到分子的转动和振动，平均来说，在温度为 $T$ 的平衡态下，物质(气体、液体和固体)分子的每一个自由度都具有相同的平均动能，其值为 $kT/2$ 。这一结论称为**能量按自由度均分定理**，简称**能均分定理**。

根据能均分定理，总自由度为 $i$ 的分子，其平均总动能为

$$\overline{\varepsilon_k} = \frac{i}{2} kT$$

### 10.4.3 理想气体的内能

气体的内能包括分子的动能、分子内原子间振动势能和分子间相互作用势能。室温下，理想气体的内能包括所有分子的平动动能和转动动能。

1 mol理想气体的内能为

$$E_{\text{mol}} = N_{\text{A}} \bar{E}_{\text{k}} = \frac{i}{2} (N_{\text{A}} k) T = \frac{i}{2} RT$$

质量为 $m$  的理想气体的内能为

$$E = \frac{m}{M_{\text{mol}}} \frac{i}{2} RT$$

## ➤ 说明

(1) 内能是温度的单值函数。

(2) 温度变化  $\Delta T$ ，内能的改变量为

$$\Delta E = \frac{m}{M_{\text{mol}}} \frac{i}{2} R \Delta T$$

内能变化与过程无关，内能是气体宏观状态的单值函数，简称为**态函数**。



**例** 求0°C时，2mol的H<sub>2</sub>和He理想气体分子的平均平动动能，平均总动能和气体的内能各是多少？

**解** 理想气体分子的平均平动动能仅与温度有关，因而H<sub>2</sub>和He的平均平动动能为 $\bar{E}_k = \frac{3}{2}kT = 5.65 \times 10^{-21} \text{ J}$

氦气为单原子分子， $i=3$ ，故氦分子的平均总动能为

$$\begin{aligned}\bar{E}_k &= \frac{3}{2}kT = \frac{3}{2} \times 1.38 \times 10^{-23} \times 273.15 \\ &= 5.65 \times 10^{-21} \text{ J}\end{aligned}$$

氦气的内能为

$$\begin{aligned}E &= \frac{m}{M_{\text{mol}}} \frac{i}{2} RT = 2 \times \frac{3}{2} RT \\ &= 2 \times \frac{3}{2} \times 8.31 \times 273.15 = 6.81 \times 10^2 \text{ J}\end{aligned}$$

氢气分子为双原子分子， $i=5$ ，氢气分子的平均总动能为

$$\begin{aligned} E_k &= \frac{i}{2} kT = \frac{5}{2} kT \\ &= \frac{5}{2} \times 1.38 \times 10^{-23} \times 273.15 \\ &= 9.42 \times 10^{-21} \text{ J} \end{aligned}$$

因此氢气的内能为

$$\begin{aligned} E &= \frac{m}{M_{\text{mol}}} \frac{i}{2} RT \\ &= 2 \times \frac{5}{2} \times 8.31 \times 273.15 \\ &= 11.35 \times 10^2 \text{ J} \end{aligned}$$

**例** 质量为0.1kg，温度为27°C的氮气，装在容积为0.01m<sup>3</sup>的容器中，容器以 $v = 100\text{ms}^{-1}$ 速率作匀速直线运动，若容器突然停下来，定向运动的动能全部转化为分子热运动的内能。

**求** 平衡后氮气的温度和压强各增加多少？

**解** 当容器突然停下来，定向运动的动能转化为分子热运动的内能，使气体的温度升高，如果容器体积不变，气体的压强将会增大。

常温下，氮气可视为刚性双原子分子，则 $m$  kg氮气的内能为  $E = \frac{m}{M_{\text{mol}}} \cdot \frac{5}{2} RT$

当温度改变 $\Delta T$ 时，内能的增量为  $\Delta E = \frac{m}{M_{\text{mol}}} \cdot \frac{5}{2} R \Delta T$

当系统定向运动的动能全部转化为分子热运动的内能时，有

$$\frac{1}{2}mv^2 = \frac{m}{M_{\text{mol}}} \frac{5}{2} R \Delta T$$

则系统温度的变化为

$$\Delta T = \frac{M_{\text{mol}} v^2}{5R} = \frac{28 \times 10^{-3} \times 100^2}{5 \times 8.31} = 6.7 \text{K}$$

容器停止后气体体积不变，由状态方程  $pV = \frac{m}{M_{\text{mol}}} RT$

可得到氮气压强的变化

$$\Delta p = \frac{mR}{M_{\text{mol}} V} \Delta T = \frac{0.1 \times 8.31 \times 6.7}{28 \times 10^{-3} \times 0.01} \text{Pa} = 2.0 \times 10^4 \text{Pa}$$

思考题：容器作匀速直线运动时，气体的内能改变吗(为什么?)

## § 10.5 气体分子按速率分布的统计规律

---

典型问题:

空气分子的速率分布有什么特征?

### 10.5.1 速率分布函数

定义:速率在 $v$ 附近单位速率区间内的分子数占总分子数的百分比称为**速率分布函数**,用 $f(v)$ 表示。

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

$dN$ 为 $[v, v+dv]$ 区间内的分子数

$dN/N$ 表示分子速率在 $[v, v+dv]$ 区间内的概率。

$f(v)$ 表示单个分子速率取值在速率 $v$ 附近单位速率间隔内的概率。

## 10.5.2 麦克斯韦速率分布律

### 1. 麦克斯韦速率分布函数

1859年，麦克斯韦通过推导，得到处于平衡状态下的理想气体分子具有各种速度，其速率分布函数为

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

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

- (1) 该函数给出的是一种统计平均结果。
- (2)  $f(v)$ 的物理意义是：速率 $v$ 附近单位速率区间分子数占总分子数的百分比，且满足归一化条件。

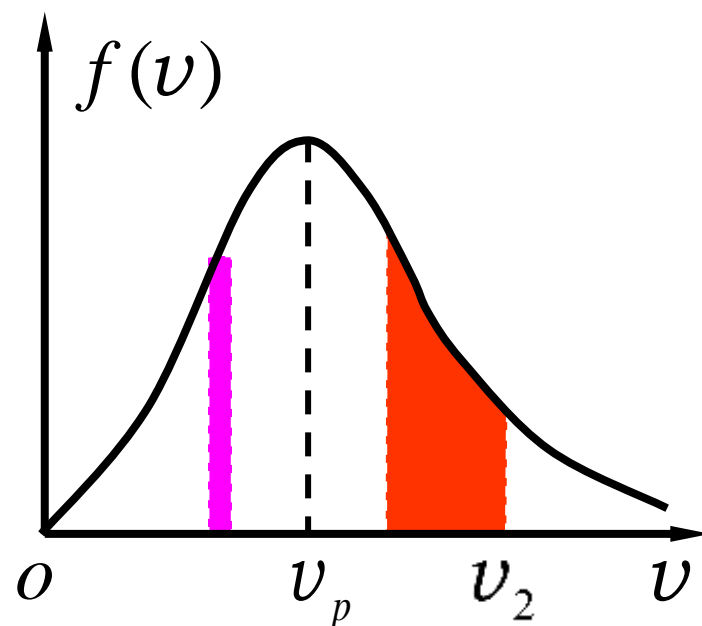
## 2. 麦克斯韦速率分布曲线

$v \sim v + dv$  内的分子数与总分子

数的比率为  $\frac{dN}{N} = f(v)dv$

$v \sim v + dv$  内的分子数为

$$dN = Nf(v)dv$$



麦克斯韦速率分布曲线

$v_1 \sim v_2$  内的分子数与总分子数的比率为

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

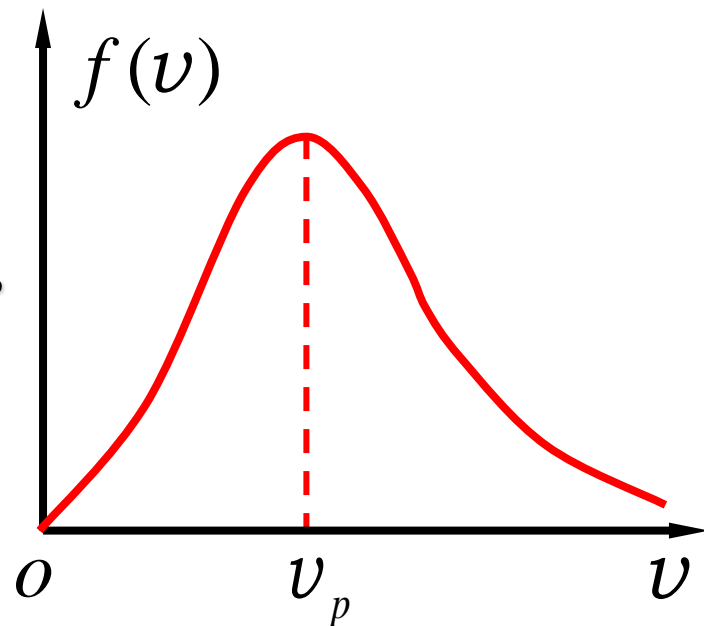
$v_1 \sim v_2$  内的分子数为  $\int_{v_1}^{v_2} Nf(v)dv = \int_{v_1}^{v_2} dN$



### 3. 麦克斯韦速率分布曲线的特征

(1) 当  $v \rightarrow 0$  和  $v \rightarrow \infty$  时,  $f(v) \rightarrow 0$ ,  
速率很大和很小的分子数都很少

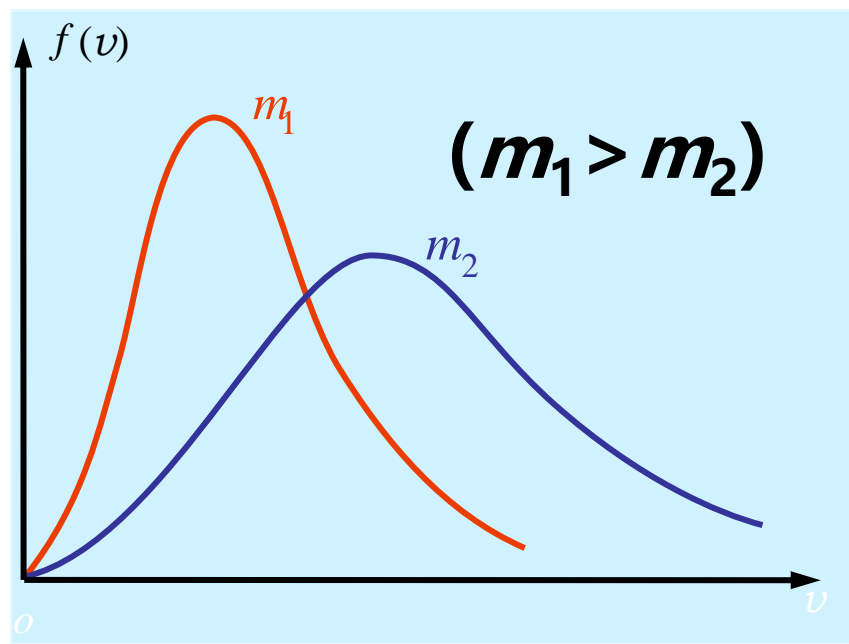
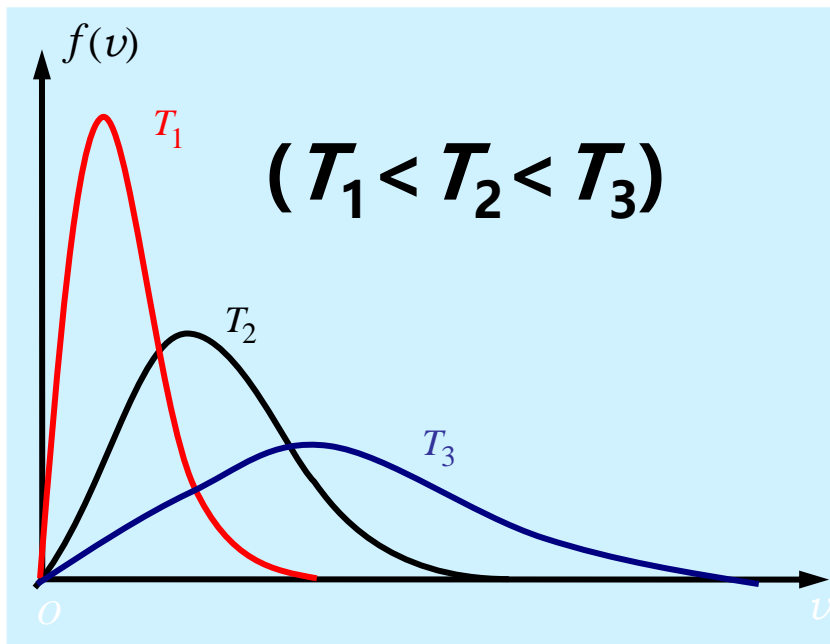
(2) 极大值对应的速度称为  
**最概然速率**



$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \approx 1.41 \sqrt{\frac{RT}{M_{\text{mol}}}}$$

### (3) 温度和分子质量的影响。

温度升高（分子质量减小），峰值向速率增大的方向移动，曲线变得较为平坦



2. 利用 $f(v)$ 计算与分子速率有关的物理量(如动量、动能等)的统计平均值

若系统的某一力学量 $g(v)$ 为速率 $v$ 的函数,  $g(v)$ 的统计平均值

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

3. 利用 $f(v)$ 计算在某一速率区间内分子出现的概率

### 10.5.3 麦克斯韦速率分布函数的应用

#### 1. 气体分子的三种特征速率

• 最概然速率  $v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \approx 1.41 \sqrt{\frac{RT}{M_{\text{mol}}}}$

• 平均速率  $\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = 1.6 \sqrt{\frac{RT}{M_{\text{mol}}}}$

• 方均根速率  $\sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \approx 1.73 \sqrt{\frac{RT}{M_{\text{mol}}}}$

在相同条件( $T$ 、 $m$  或  $M_{\text{mol}}$  相同)下:  $v_p < \bar{v} < \sqrt{v^2}$

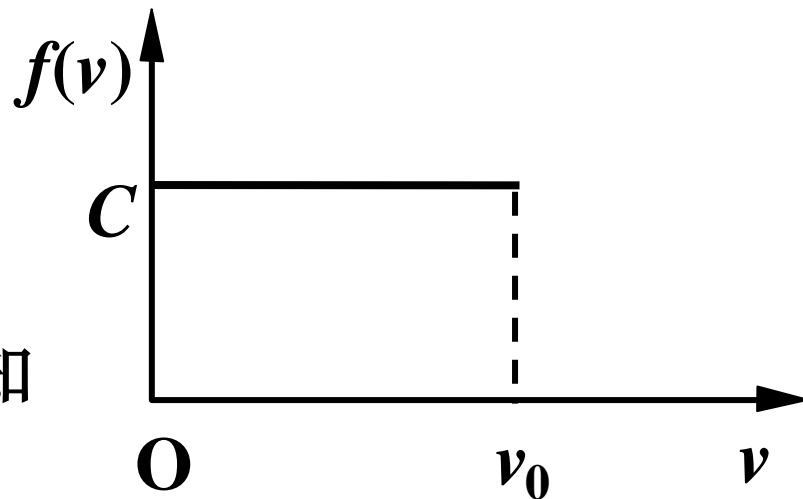
**例** 若大量粒子的速率分布曲线如图所示（当  $v > v_0$  时，粒子数为零）

**求** (1) 由  $v_0$  确定常数  $C$ 。  
(2) 求粒子的平均速率和方均根速率。

**解** (1) 由  $f(v)$  与  $v$  的函数曲线可知

$$f(v) = C \quad (0 \leq v \leq v_0)$$

$$f(v) = 0 \quad (v > v_0)$$



由速率分布函数  $f(v)$  的归一化条件可确定常数  $C$ 。

$$\int_0^{\infty} f(v) dv = 1 \quad \text{可写成: } \int_0^{v_0} C dv = 1$$

所以有  $C = \frac{1}{v_0}$

## (2) 平均速率为

$$\bar{v} = \int_0^{v_0} v f(v) dv = \int_0^{v_0} v C dv = \frac{1}{v_0} \int_0^{v_0} v dv = \frac{v_0}{2}$$

$$\overline{v^2} = \int_0^{v_0} v^2 f(v) dv = \int_0^{v_0} v^2 C dv = \frac{1}{v_0} \int_0^{v_0} v^2 dv = \frac{1}{3} v_0^2$$

方均根速率为  $\sqrt{\overline{v^2}} = \frac{v_0}{\sqrt{3}}$

## 小结

能量均分定理

$$E_k = \frac{i}{2} kT$$

理想气体的内能

$$E = \frac{m}{M_{\text{mol}}} \frac{i}{2} RT$$

# 麦克斯韦速率分布函数的概率意义

## 三种特征速率

(1) 最概然速率

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M_{\text{mol}}}}$$

(2) 平均速率

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_{\text{mol}}}}$$

(3) 方均根速率

$$\sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M_{\text{mol}}}}$$



## 思考题

1. 平动动能和平均平动动能有什么区别？
2. 压强仅和平均平动动能，而内能与平动动能有关，为什么？