

大学物理

张磊 (13072919527)

B824, Cyrus Tang Building



§12.7 能量按自由度均分原理

一. 气体分子自由度

分子结构	单原子	双原子	多原子
分子模型	质点	由刚性杆连接的两质点	刚体
自由度数目	3	5	6

刚体和自由度

1. 刚体

质点 —— 有质量而无形状和大小的几何点

刚体 —— 在外力作用下形状和大小保持不变的物体

※ 说明

- 1) 理想化的力学模型
- 2) 刚体中任何两点之间的距离保持不变
- 3) 刚体 —— 特殊的质点系

刚体运动的基本形式

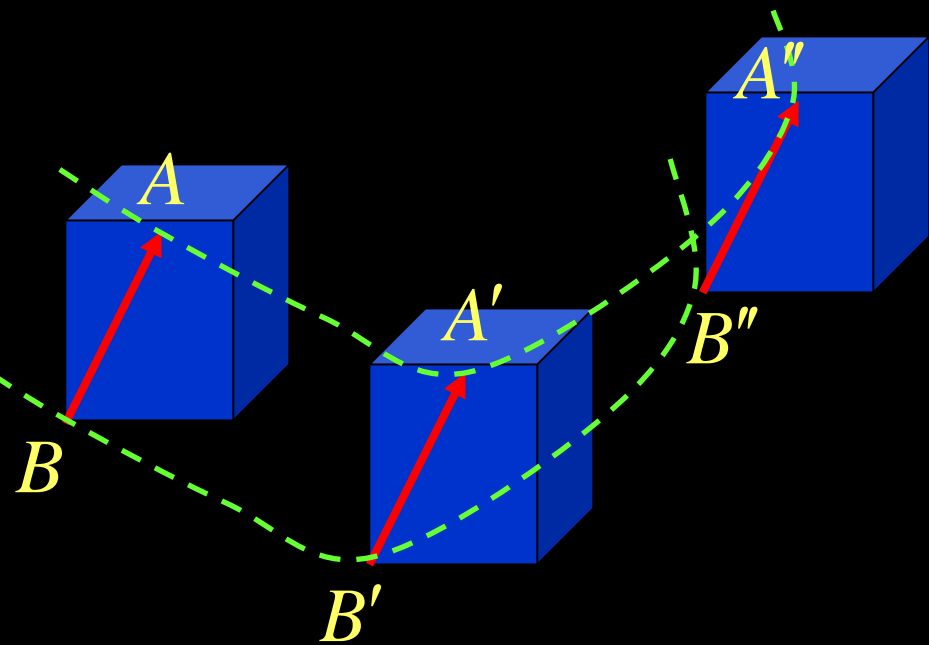
刚体的基本运动可以分为**平动**和**转动**；
刚体的各种复杂运动都可以看成是这两种运动的合成。

刚体的平动

刚体的平动是指刚体在运动过程中其中**任意两点的连线**始终保持彼此**平行**。

特点：其中各点在任意相同的时间内具有相同的位移和运动轨迹，也具有相同的速度和加速度。**刚体上任一点的运动都可代表整个刚体的运动。**

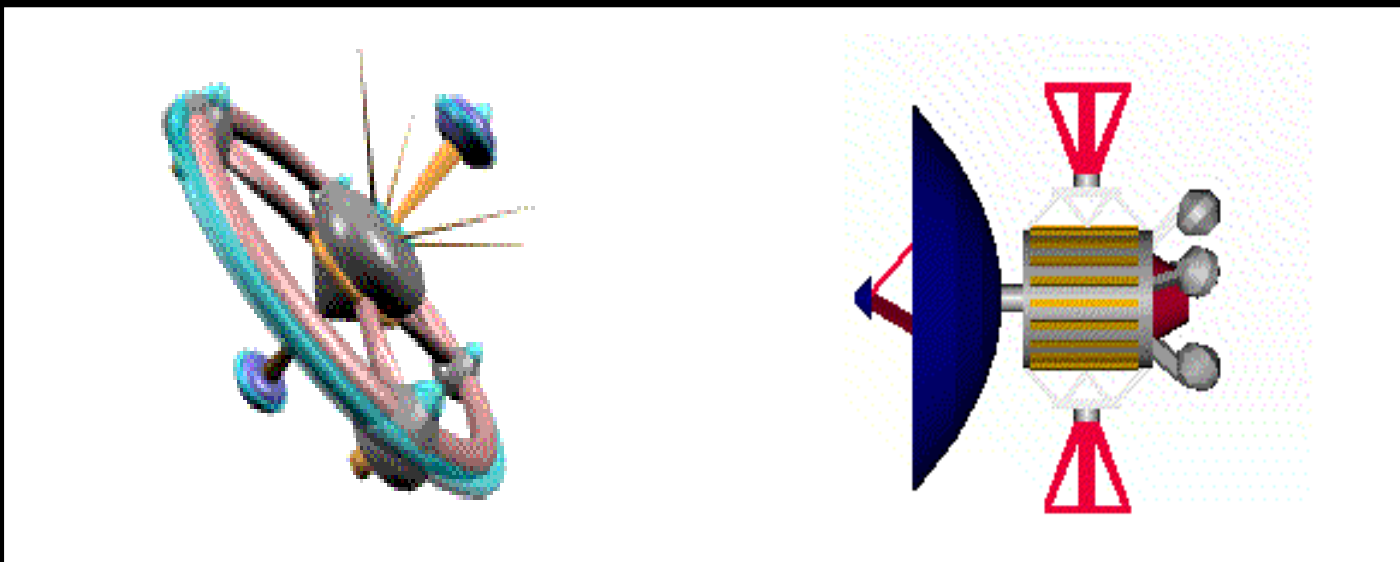
刚体平动 \longleftrightarrow 质点运动



平动：具有**3**个自由度

刚体的转动

当刚体内所有点都绕同一直线作圆周运动，则称刚体作转动，该直线称**转轴**。



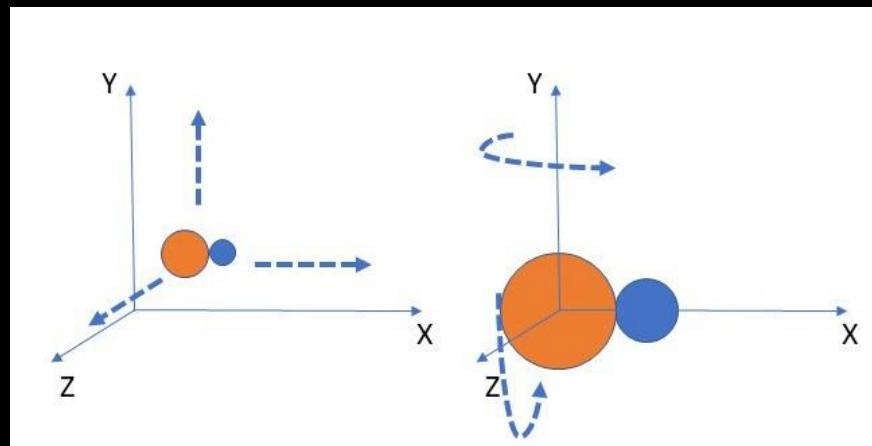
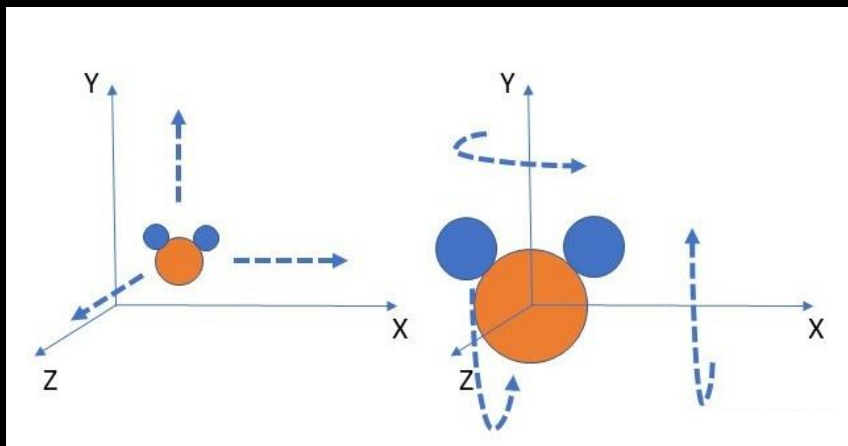
- 瞬时转轴** → 转轴的位置或方向随时间变化
↳ 一般转动 具有 $2 + 1 = 3$ 个自由度
- 固定转轴** → 转轴的位置或方向不随时间变化
↳ 定轴转动 具有 1 个自由度

一般情况下，三维空间内的物体有六个自由度

平动3个：x、y、z平移

转动3个：x、y、z转动

其他都可以看做这6种运动的合成



刚性分子自由度的计算方法：

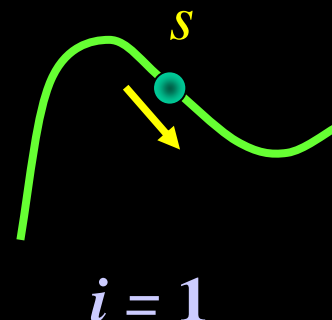
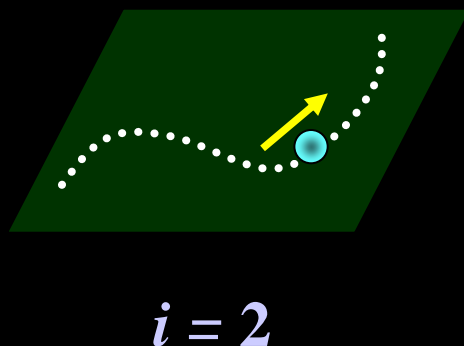
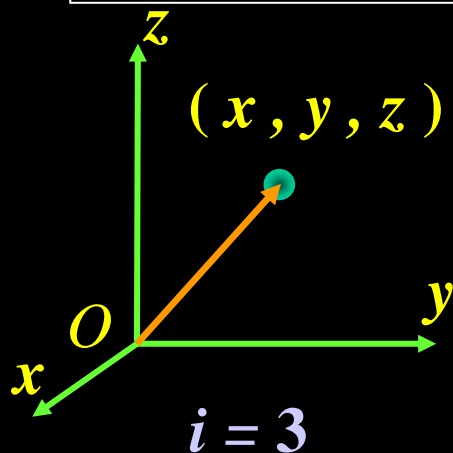
自由度 = 6 - 线性对称轴数

或

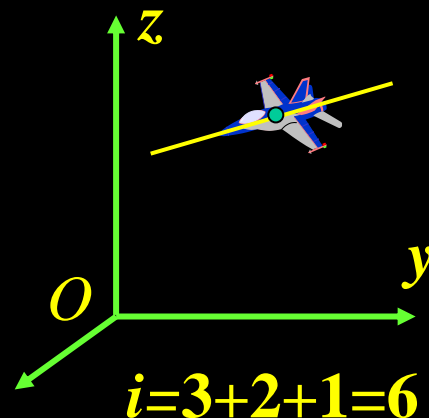
旋转自由度 = 3 - 线性对称轴数

2. 自由度

确定系统的位置和运动状态所需要的独立坐标数
—— 物体的自由度数



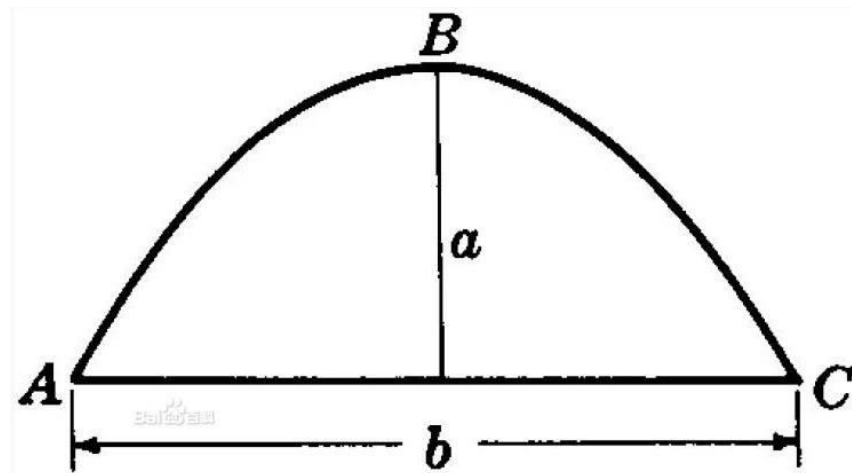
质点系：一般的， N 个相互独立的质点组成的质点系，其自由度数为 $3N$ 。若对系统增加约束(或限制)其自由度数会减少。



特殊质点系：自由刚体→一般具有6个自由度

新闻一：和平与战争

俄议员建议恢复军训：诗歌不能卫国，现在孩子都不会扔手榴弹



初阶战士：质点运动



高阶战士：刚体运动

§12.7 能量按自由度均分原理

一. 气体分子自由度

分子结构	单原子	双原子	多原子
分子模型	质点	由刚性杆连接的两质点	刚体
自由度数目	3	5	6



说明

- (1) 分子的自由度不仅取决于其**内部结构**，还取决于**温度**。
- (2) 实际上，双原子、多原子分子并不**完全是刚性的**，还有**振动自由度**。但在常温下将其分子作为刚性处理，能给出与实验大致相符的结果，因此可以不考虑分子内部的振动，认为分子都是刚性的。

二. 能量按自由度均分定理

理想气体分子的平均平动动能为

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2} \overline{\mu v^2} = \frac{3}{2} kT$$

$$\frac{1}{2} \overline{\mu v^2} = \frac{1}{2} \overline{\mu v_x^2} + \frac{1}{2} \overline{\mu v_y^2} + \frac{1}{2} \overline{\mu v_z^2}$$

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

由于气体分子运动的无规则性，各自由度没有哪一个是特殊的，因此，可以认为气体分子的平均平动动能是平均分配在每一个平动自由度上的。

在温度为 T 的平衡状态下，分子每个自由度的平均动能均为 $\frac{1}{2}kT$ —— 这种能量分配原则称为**能量按自由度均分原理**

★ 说明

- (1) 能量按自由度均分是大量分子**统计平均**的结果，是分子间的**频繁碰撞**所致。
- (2) 若某种气体分子具有 t 个平动自由度和 r 个转动自由度， s 个振动自由度， 则每个气体分子的平均总动能为

$$\frac{1}{2}(t + r + s)kT$$

每个气体分子的平均振动势能为 $\frac{s}{2}kT$

因此，每个气体分子的平均总能量为

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

对于刚性分子 $s = 0$

气体分子的平均总动能等于气体分子的平均总能量。即为

$$\frac{1}{2}(t + r)kT$$

三. 理想气体的内能

- **内能** 系统中与热现象有关的那部分能量
- **理想气体的内能** 气体中所有分子各种形式动能和分子内原子间振动势能的总和

每个气体分子的平均总能量为 $\frac{i}{2}kT$

1mol 理想气体的内能为 $E = N_0 \frac{i}{2}kT = \frac{i}{2}RT$

ν mol 理想气体的内能为 $E = \frac{m}{M} \frac{i}{2}RT = \nu \frac{i}{2}RT$

★ 说明

一定质量的理想气体内能完全取决于分子运动的自由度数
和气体的温度，而与气体的体积和压强无关。对于给定气
体， i 是确定的，所以其内能就只与温度有关，这与宏观
的实验观测结果是一致的。

四. 理想气体的摩尔热容

理想气体的定体摩尔热容为

$$C_V = \frac{dE}{dT} = \frac{i}{2}R$$

理想气体的定压摩尔热容为

$$C_p = C_V + R = \frac{(i+2)}{2}R$$

比热容比为 $\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{i+2}{i}$

单原子分子气体 $C_V = \frac{3}{2}R, \quad \gamma = 5/3$

双原子分子气体 $C_V = \frac{5}{2}R, \quad \gamma = 7/5$

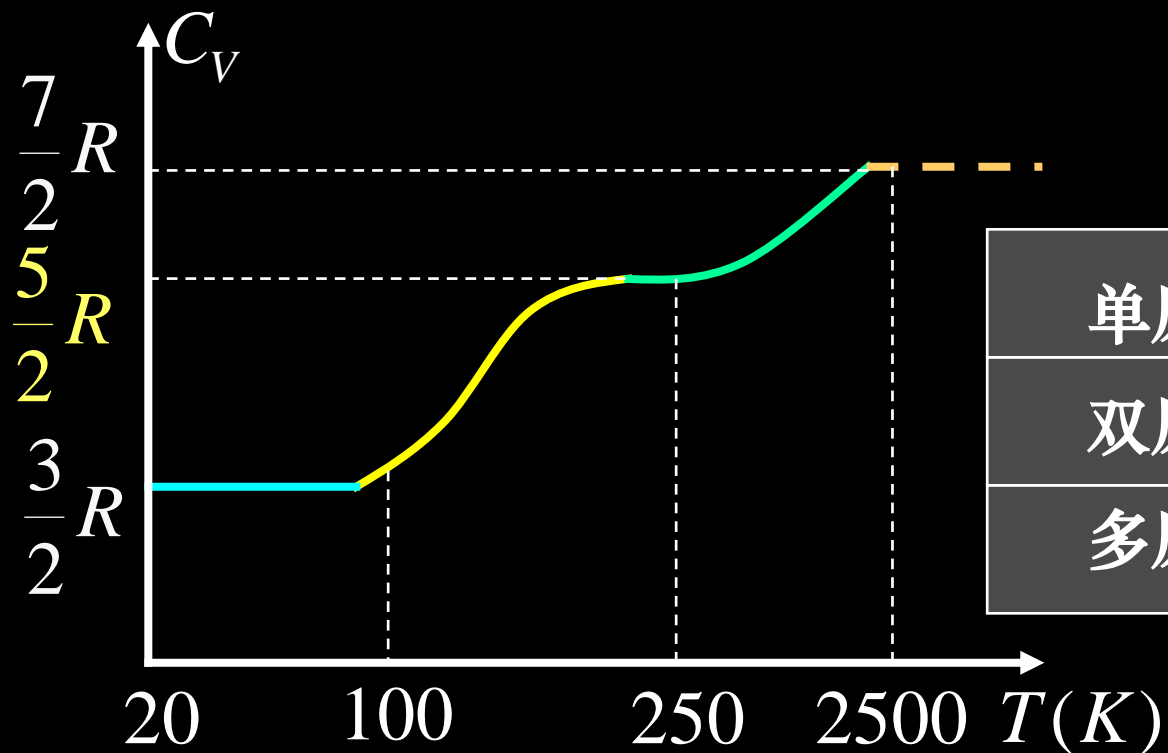
多原子分子气体 $C_V = 3R, \quad \gamma = 4/3$

1mol 理想气体的内能变化为 $\Delta E = \frac{i}{2}R\Delta T = C_V\Delta T$

ν mol 理想气体的内能变化为 $\Delta E = \nu C_V\Delta T$

□说明

所涉及的温度范围内，气体的 $C_V C_P \gamma$ 都近似为常量（数）



单原子	$i = 3$
双原子	$i = 5$
多原子	$i = 6$

氢的 $C_V \sim T$ 曲线

自由度 “冻结”

例 若盛有某种理想气体的容器漏气。使气体的压强和分子数密度各减为原来的一半。

问 气体的内能及气体分子的平均动能是否改变？

解 $p = nkT \quad \therefore T = \frac{p}{nk} \longrightarrow T \text{ 不变}$

$$E = \frac{m}{M} \frac{i}{2} RT \quad m \downarrow \longrightarrow E \downarrow$$

$$\bar{\varepsilon} = \frac{i}{2} kT \longrightarrow \bar{\varepsilon} \text{ 不变}$$

例 一容器内某理想气体的温度为 273K ，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，是何种气体？
 - (2) 气体分子的平均平动动能和平均转动能量？
 - (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 $pV = \frac{m}{M}RT$ ，有

$$M = \frac{\rho RT}{p} = \frac{1.25 \times 10^{-3} \times 8.31 \times 273}{10^{-3} \times 1.013 \times 10^5} = 0.028 \text{ kg/mol}$$

由结果可知，这是 N_2 或 CO 气体。

(2) 平均平动动能和平均转动动能

$$\bar{\epsilon}_t = \frac{3}{2}kT = \frac{3}{2} \times 1.38 \times 10^{-23} \times 273 = 5.56 \times 10^{-21} \text{ J}$$

$$\bar{\epsilon}_r = kT = 1.38 \times 10^{-23} \times 273 = 3.77 \times 10^{-21} \text{ J}$$

(3) 单位体积内气体分子的总平动动能

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

(4) 由气体的内能公式，有

$$E = \frac{m}{M} \cdot \frac{i}{2} RT = 0.3 \times \frac{5}{2} \times 8.31 \times 273 = 1.70 \times 10^3 \text{ J}$$

例 有 N 个粒子，其速率分布函数为

$$f(v) = \begin{cases} av/v_0 & 0 \leq v \leq v_0 \\ a & v_0 \leq v \leq 2v_0 \\ 0 & v > 2v_0 \end{cases}$$

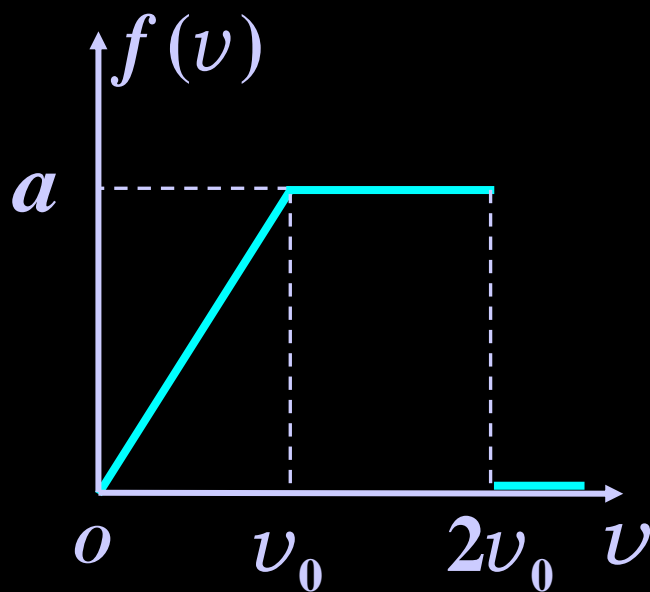
求 (1) 作速率分布曲线并求常数 a

(2) 速率大于 v_0 和速率小于 v_0 的粒子数

解 (1) 由归一化条件

$$\int_0^{v_0} \frac{av}{v_0} dv + \int_{v_0}^{2v_0} a dv = 1$$

$$\frac{1}{2}v_0 a + v_0 a = 1 \quad \longrightarrow \quad a = \frac{2}{3v_0}$$



(2) 速率分布曲线下的面积代表一定速率区间内的分子数与总分子数的比率

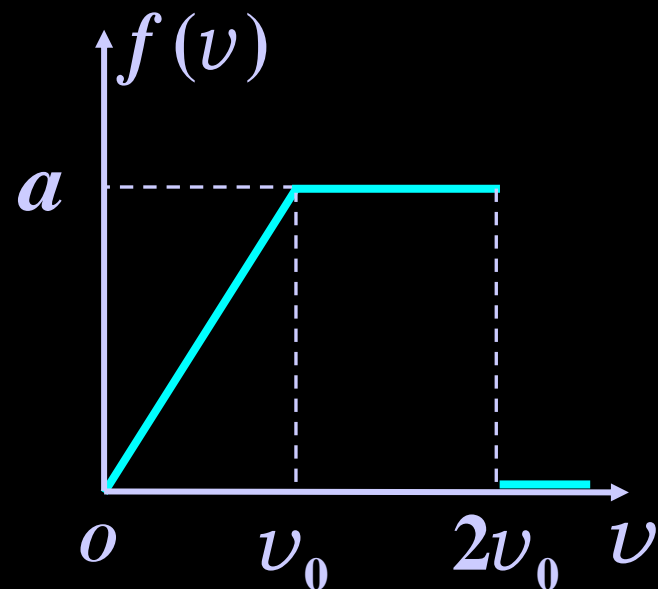
$v > v_0$ 的分子数与总分子数的比率为

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

$$\longrightarrow \Delta N = \frac{2}{3} N$$

因此, $v > v_0$ 的分子数为 $(2N/3)$

同理 $v < v_0$ 的分子数为 $(N/3)$



§12.8 玻耳兹曼分布律

问题： 麦克斯韦速率分布律是关于无外力场时，气体分子的速率分布。此时，分子在空间的分布是均匀的。若有外力场存在，分子按密度如何分布呢？

一. 重力场中粒子按高度的分布

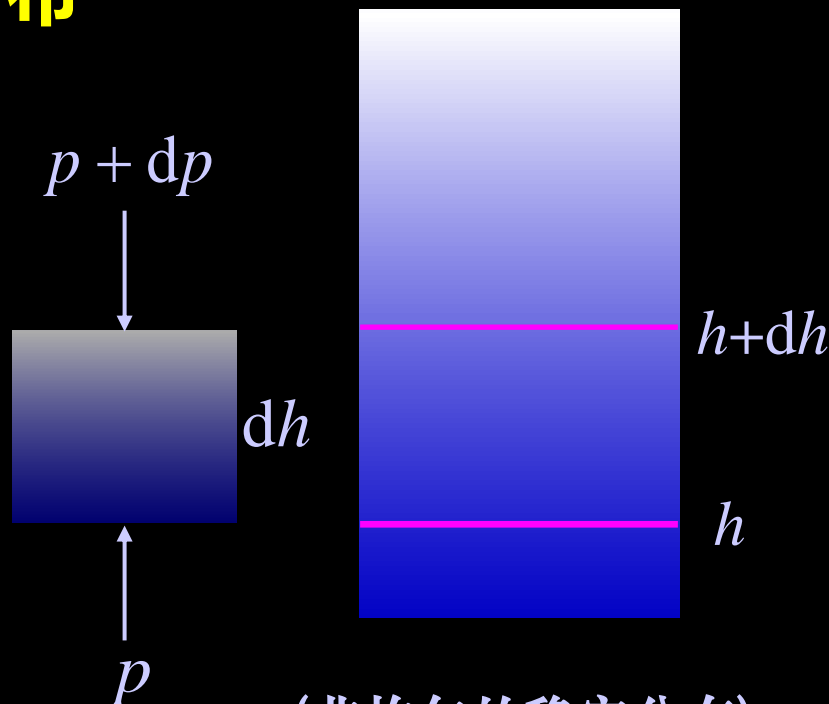
$$dp = -\rho g dh$$

$$\rightarrow dp = -n\mu g dh$$

平衡态下气体的温度处处相同，气体的压强为

$$p = nkT$$

$$\rightarrow dp = kT dn$$



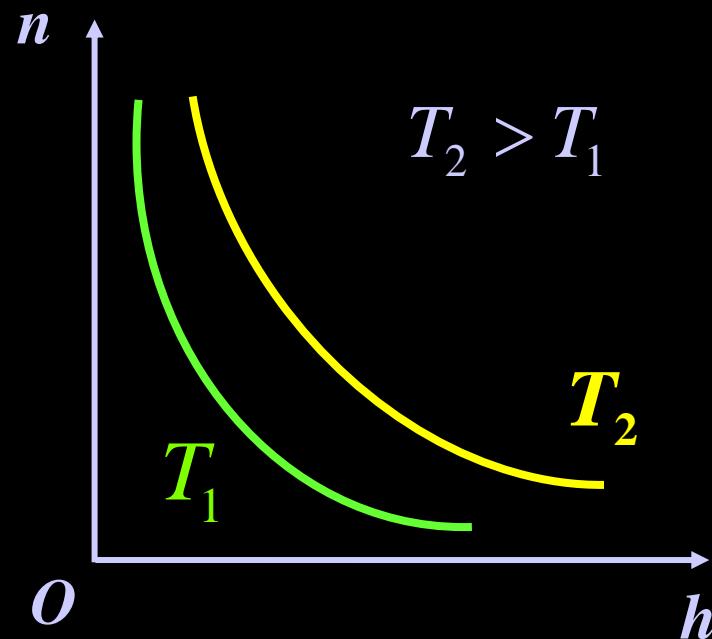
(非均匀的稳定分布)

$$kTdn = -n\mu gh$$

$$\frac{dn}{n} = -\frac{\mu g}{kT} dh$$

$$\int_{n_0}^n \frac{dn}{n} = \int_0^h -\frac{\mu g}{kT} dh$$

$$n = n_0 e^{-\mu gh/kT}$$



在重力场中，粒子数密度随高度增大而减小， μ 越大， n 减小越迅速； T 越高， n 减小越缓慢。

$$p = nkT = n_0 kT e^{-\mu gh/kT} = p_0 e^{-\mu gh/kT} \quad (\text{等温气压公式})$$

式中 p_0 是高度为零处的压强

例 实验测得常温下距海平面不太高处，每升高10 m，大气压约降低133.3 Pa。试用恒温气压公式验证此结果（海平面上大气压按 1.013×10^5 Pa 计，温度取273K）。

解 等温气压公式

$$p = p_0 e^{-\mu gh / kT} = p_0 e^{-Mgh / RT}$$

将上式两边微分，有

$$dp = p_0 e^{-Mgh / RT} \cdot \left(-\frac{Mg dh}{RT} \right) \longrightarrow \frac{dp}{p} = -\frac{Mg}{RT} dh$$

$$\Delta h \approx -\frac{RT}{Mg} \frac{\Delta p}{p} = -\frac{8.31 \times 273}{28.97 \times 10^{-3} \times 10} \times \frac{-133.3}{1.013 \times 10^5} = 10.3 \text{ m}$$

例 拉萨海拔约为3600m，气温为273K，忽略气温随高度的变化。当海平面上的气压为 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ 时

求 (1) 拉萨的大气压强；
(2) 若某人在海平面上每分钟呼吸17次，他在拉萨呼吸多少次才能吸入同样质量的空气。 $M=29 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}$

解 由等温气压公式得

$$p = p_0 e^{-Mgh/RT} = 1.013 \times 10^5 e^{-29 \times 10^{-3} \times 9.8 \times 3600 / (8.31 \times 273)}$$
$$= 0.645 \times 10^5 \text{ Pa}$$

设人每次吸入空气的容积为 V_0 ，在拉萨应呼吸 x 次

则有 $p(xV_0) = p_0(17V_0)$ $x = 26.7 \text{ 次}$

二. 玻耳兹曼分布律

$$n = n_0 e^{-\mu gh / kT} \quad \xrightarrow{\varepsilon_p = \mu gh} \quad n = n_0 e^{-\varepsilon_p / kT}$$

推广——适用于**任何形式的保守力场**

平衡态下温度为 **T** 的气体中，位于空间某一小区间 $x \sim x+dx$ ， $y \sim y+dy$ ， $z \sim z+dz$ 中的分子数为

$$dN = n dV = n_0 e^{-\varepsilon_p / kT} dx dy dz$$

式中 ε_p 是位于 (x, y, z) 处分子的势能

这是粒子关于**空间位置**的分布规律。常称为**玻耳兹曼分布律**。

它表明，在势场中的分子总是优先占据**势能较低**的状态。

三. 麦克斯韦-玻耳兹曼分布律

平衡态下温度为 T 的气体中, 位置在 $x \sim x+dx$, $y \sim y+dy$, $z \sim z+dz$ 中, 且速度在 $v_x \sim v_x+dv_x$, $v_y \sim v_y+dv_y$, $v_z \sim v_z+dv_z$ 区间的分子数为

$$dN(\vec{r}, \vec{v}) = C e^{-\varepsilon/kT} dv_x dv_y dv_z dx dy dz$$

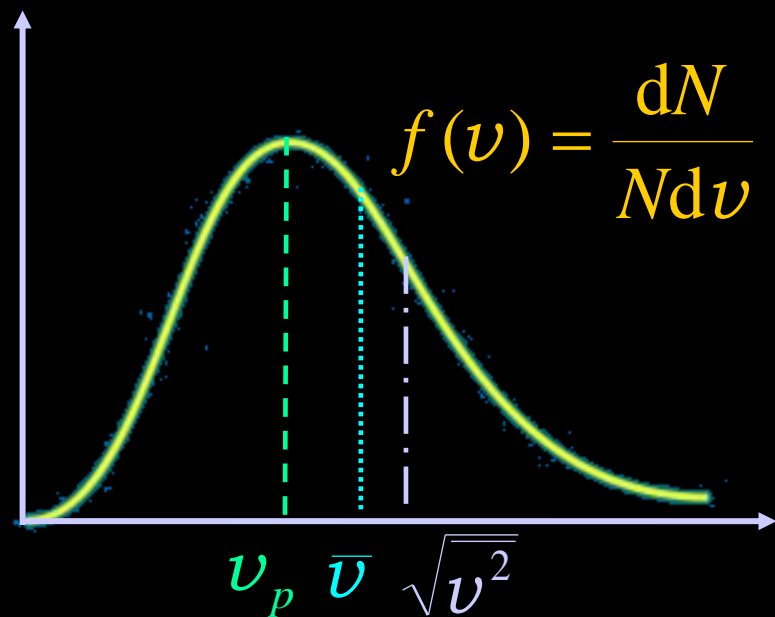
式中 $\varepsilon = \varepsilon_k + \varepsilon_p$ 是分子的总能量, C 是与位置坐标和速度无关的比例系数。

这一结论, 称为麦克斯韦-玻耳兹曼分布定律。它给出了分子数按能量的分布规律。

麦克斯韦速率分布定律

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

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



$$\bar{M} = \frac{\sum_i \Delta N_i M_i}{N} = \sum_i \frac{\Delta N_i}{N} M_i \xrightarrow{\text{连续化}} \bar{M} = \int M \frac{dN}{N}$$

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

能量按自由度均分原理

在温度为 T 的平衡状态下，分子每个自由度的平均动能均为 $kT/2$ 。

玻耳兹曼分布律

$$n = n_0 e^{-\varepsilon_p / k_B T}$$

$$dN = n dV = n_0 e^{-\varepsilon_p / kT} dx dy dz$$

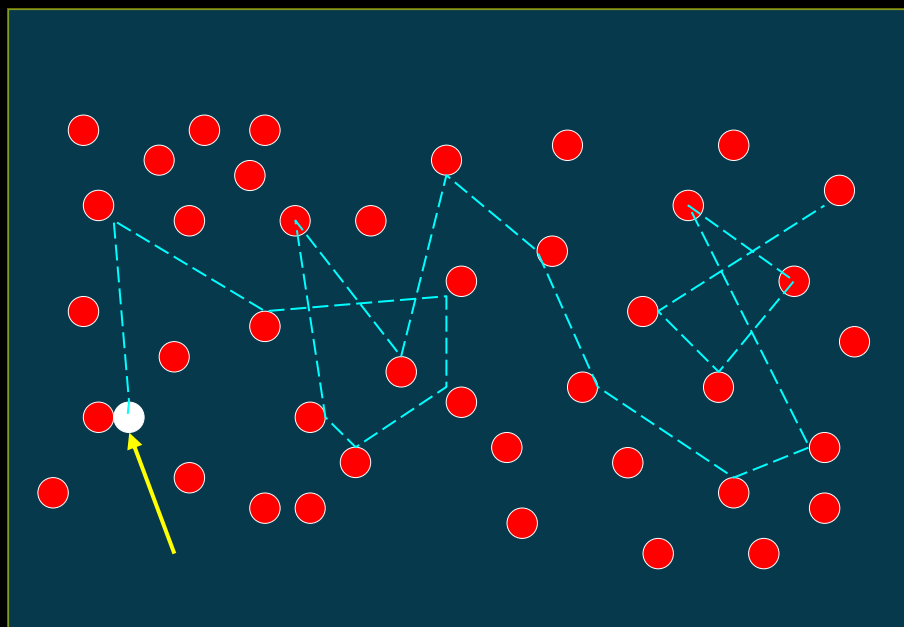
麦克斯韦-玻耳兹曼分布律

$$dN(\vec{r}, \vec{v}) = C e^{-\varepsilon / kT} dv_x dv_y dv_z dx dy dz$$

§ 12.10 气体分子的平均自由程

一.分子的平均碰撞频率

气体分子在运动过程中会与其它分子发生频繁的碰撞，每碰撞一次，分子速度的大小和方向都改变，分子运动的轨迹是一迂回的折线。



个别分子间的碰撞是偶然事件

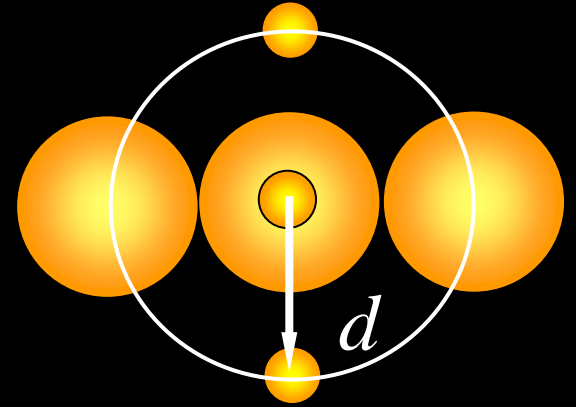
大量分子间的碰撞却遵从着确定的统计规律。

1. 分子的有效直径 d

分子碰撞模型：分子是直径为 d 的刚性小球，分子间碰撞为完全弹性碰撞。

d 定义为：

碰撞过程中两个分子质心间最小距离的平均值



2. 分子的碰撞截面

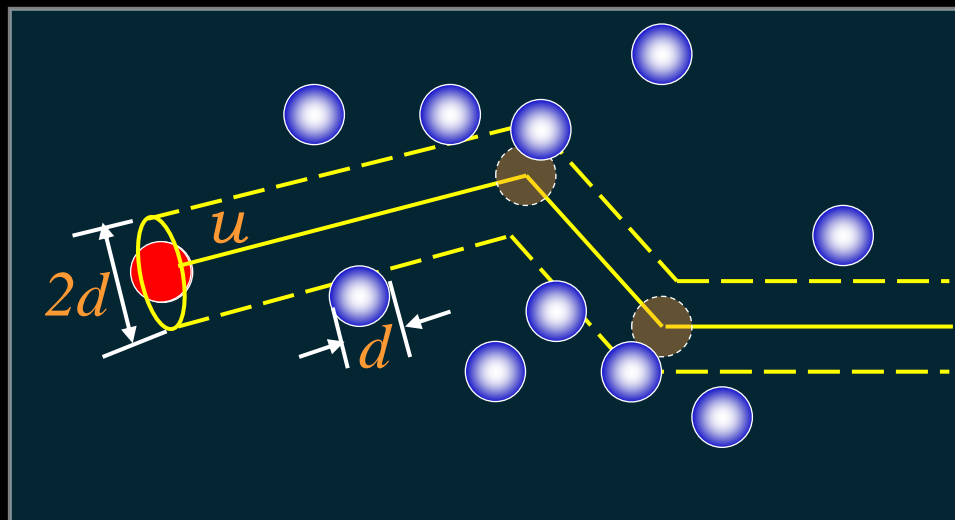
$$\sigma = \pi d^2$$

3. 平均碰撞频率 \bar{Z}

平均碰撞频率： 一个分子在单位时间内与其他分子碰撞的平均次数，用 \bar{Z} 表示。

◆ 平均碰撞频率的推导

假定只有我们考察的分子以平均速率 \bar{u} 运动，而其它分子是静止不动的，



Δt 时间内路程: $\bar{u}\Delta t$ 曲折圆柱体的体积为: $\pi d^2 \bar{u}\Delta t$

此分子其它分子碰撞的次数在数值上也就等于

落入曲折圆柱体内总分子数: $n\pi d^2 \bar{u}\Delta t$

平均碰撞频率 $\bar{Z} = \frac{n\pi d^2 \bar{u} \Delta t}{\Delta t} = n\pi d^2 \bar{u}$

考虑其他分子也在运动，气体分子的平均相对速率 $\bar{u} = \sqrt{2}\bar{v}$

平均碰撞频率 $\bar{Z} = \sqrt{2}\pi d^2 \bar{v} n$

用宏观量 p 、 T 表示的平均碰撞频率为

$$\bar{Z} = \sqrt{2} n \pi d^2 \bar{v} = \sqrt{2} \frac{p}{kT} \pi d^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \propto \frac{p}{\sqrt{T}}$$

➤ 说明

- 气体单位体积中的分子数越多，分子间的碰撞越频繁.
- 气体分子有效直径越大，分子间的碰撞越频繁.
- 气体分子平均速率越大，分子间的碰撞越频繁.

二. 分子的平均自由程 $\bar{\lambda}$

在一定的宏观状态下，一个气体分子在连续两次碰撞之间自由运动的平均路程，称为分子的平均自由程。

Δt 时间内，一个分子所经过平均距离为 $\bar{v}\Delta t$ ，所受到的平均碰撞次数为 $\bar{Z}\Delta t$ ，所以

$$\bar{\lambda} = \frac{\bar{v}\Delta t}{\bar{Z}\Delta t} = \frac{\bar{v}}{\bar{Z}} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n}$$

用宏观量 p 、 T 表示的分子平均自由程为 $\bar{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 p}$

温度一定时，分子的平均自由程与气体的压强成反比。

★ 说明

在标准状态下，各种气体分子的平均碰撞频率的数量级约为 10^9 s^{-1} ，平均自由程的数量级约为 $10^{-7} \sim 10^{-8} \text{ m}$ 。

例 已知氢分子的有效直径是 $2 \times 10^{-10} \text{m}$.

求 氢分子在标准状态下平均速率，平均自由程及平均碰撞频率。

解 由题意知 $M_{\text{mol}} = 2.00 \times 10^{-3} \text{kg}$ $T = 273.15 \text{K}$
 $p = 1.013 \times 10^5 \text{Pa}$ $d = 2 \times 10^{-10} \text{m}$

氢分子的**平均速率**为

$$\bar{v} = 1.59 \sqrt{\frac{RT}{M_{\text{mol}}}} = 1.59 \sqrt{\frac{8.31 \times 273.15}{2.00 \times 10^{-3}}} \text{m} \cdot \text{s}^{-1} = 1.70 \times 10^3 \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$$

分子的**平均自由程**为

$$\bar{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 p} = \frac{1.38 \times 10^{-23} \times 273.15}{1.41 \times 3.14 \times 4.00 \times 10^{-20} \times 1.013 \times 10^5} \text{m} = 2.10 \times 10^{-7} \text{m}$$

分子的**平均碰撞频率**为 $\bar{Z} = \frac{\bar{v}}{\bar{\lambda}} = \frac{1.70 \times 10^3}{2.10 \times 10^{-7}} \text{s}^{-1} = 8.1 \times 10^9 \text{s}^{-1}$

标准状态下，1秒钟内，一个氢分子平均要与周围分子碰撞**八十亿次**。

例 真空管的线度为 10^{-2}m ，其中真空度为 $1.33 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 。
设空气分子的有效直径为 $3 \times 10^{-10}\text{m}$ 。

求 27°C 时单位体积内的空气分子数、平均自由程、平均碰撞次数。

解 由气体的状态方程，有

$$n = \frac{p}{kT} = \frac{1.33 \times 10^{-3}}{1.38 \times 10^{-23} \times 300} = 3.21 \times 10^{17} \text{m}^{-3}$$

$$\begin{aligned}\bar{\lambda} &= \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi (3 \times 10^{-10})^2 \times 3.21 \times 10^{17}} \\ &= 7.79 \text{m}\end{aligned}$$

在这种情况下气体分子相互之间很少发生碰撞，只是不断地来回碰撞真空管的壁，因此**气体分子的平均自由程就应该是容器的线度。** 即

$$\bar{\lambda} = 10^{-2} \text{ m}$$

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi \mu}} = 468.7 \text{ m/s}$$

$$\bar{Z} = \frac{\bar{v}}{\bar{\lambda}} = 4.68 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$$

玻耳兹曼分布律

$$n = n_0 e^{-\varepsilon_p / k_B T}$$

$$dN = n dV = n_0 e^{-\varepsilon_p / kT} dx dy dz$$

麦克斯韦-玻耳兹曼分布律

$$dN(\vec{r}, \vec{v}) = C e^{-\varepsilon / kT} dv_x dv_y dv_z dx dy dz$$

平均碰撞频率和平均自由程

$$\left\{ \begin{array}{l} \bar{Z} = \sqrt{2} n \pi d^2 \bar{v} = \sqrt{2} \frac{p}{kT} \pi d^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \propto \frac{p}{\sqrt{T}} \\ \bar{\lambda} = \frac{k}{\sqrt{2} \pi d^2} \frac{T}{p} \propto \frac{T}{p} \end{array} \right.$$

