第四章 气体动理论

4.2.2 理想气体的压强公式

压强的物理意义

$$p = \frac{2}{3} n \overline{\varepsilon_{kt}}$$

宏观可测量量

微观量的统计平均值

压强的微观解释：

(1)　压强是对大量分子的分子数密度和分子平均平动动能的统计平均结果。----这就是宏观量P与微观量 $\overline{\varepsilon_{kt}}$ 之间的关系。

(2)气体压强是指：容器壁的单位面积上受到的大量分子碰撞冲力的时间平均值。

因此，对少量分子或个别分子上述公式不成立。

4. 3. 1 温度的统计解释

$$pV = \frac{M}{M_{mol}}RT \rightarrow p = \frac{N}{V}\cdot\frac{R}{N_A}T = \frac{2}{3}n\overline{\varepsilon_{kt}}$$

阿伏加德罗常数

$$N_A = 6.022\times10^{23}\ mol^{-1}$$

玻尔兹曼常量

$$k = \frac{R}{N_{\mathrm{A}}} = 1.38\times10^{-23}\mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

$$n = \frac{N}{V}$$

$$\boxed{p = nkT}$$

4.3.2 气体分子的方均根速率

$$\frac{1}{2}m\overline{v^2}=\frac{3}{2}kT \rightarrow \sqrt{\overline{v^2}}=\sqrt{\frac{3kT}{m}}=\sqrt{\frac{3RT}{M_{mol}}}$$

方均根速率和气体的热力学温度的平方根成正比，与气体的摩尔质量的平方根成反比.

对于同一种气体，温度越高，方均根速率越大. 在同一温度下，气体分子质量或摩尔质量越大，方均根速率就越小.

上一页 下一页 返回目录

4.4 能量均分定理 理想气体的内能

4.4.1 自由度

1 什么叫自由度

决定一个物体的空间位置所需要的独立坐标数。

2 气体分子的自由度——与气体分子的结构有关

① 理想气体的刚性分子

A：单原子分子----3个自由度
（视作质点）

$$i=3$$

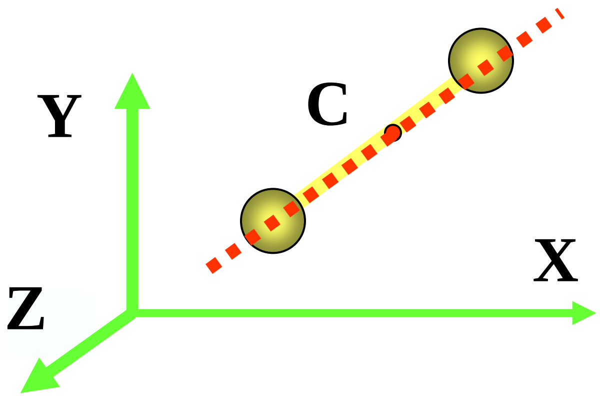
4. 4. 1 自由度

B：双原子分子 $i=5$

决定质心----3个自由度

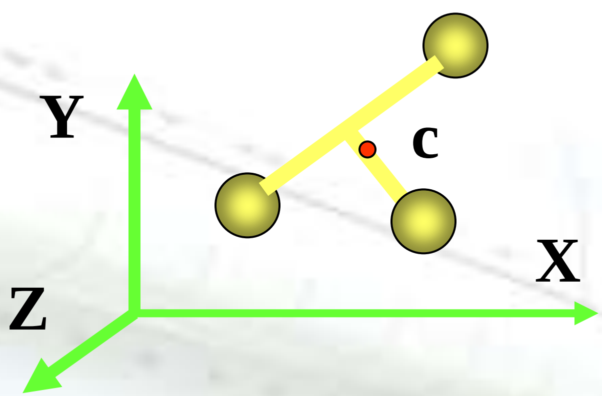
确定转轴方位----2个自由度

$(\alpha,\beta,\gamma$中的两个$)$



C：三原子以上的分子 $i=6$

6个自由度-----视为刚体



② 实际气体---不能看成刚性分子，因原子之间还有振动。

4.4.1 自由度

自由度数目　　$i = t + r$

平动　转动

刚性分子自由度

自由度 / 分子	t 平动	r 转动	i 总
单原子分子	3	0	3
双原子分子	3	2	5
多原子分子	3	3	6

4.4.2 能量均分定理

1、分子的平均平动能平均地分配在每一个平动自由度上，且每一个平动自由度上的平均平动能的大小都是(1/2)kT。

$$\because \quad \frac{1}{2}m\overline{v^2}=\frac{3}{2}kT \quad 而 \quad \overline{v_x^2}=\overline{v_y^2}=\overline{v_z^2}=\frac{1}{3}\overline{v^2}$$

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

之所以会出现上述结果，是因为分子无规则热运动，相互碰撞后达热平衡的结果。

2 能量按自由度均分定理

气体处于平衡态时，分子的任何一个自由度的平均动能都相等，均为 $\frac{1}{2}kT$，这就是**能量按自由度均分定理**.

上一页 下一页 返回目录

4.4.3 分子的平均总动能

1,一个自由度为i的刚性分子所具有的平均总动能为

$$\bar{\varepsilon}_k = \frac{i}{2}kT$$

单原子分子 $\bar{\varepsilon}_k = \frac{3}{2}kT$ 全为平均平动能

双原子分子 $\bar{\varepsilon}_k = \frac{5}{2}kT$ 平均平动能为 $\frac{3}{2}kT$

平均转动能为 $\frac{2}{2}kT = kT$

4. 4. 3 分子的平均总动能

多原子分子 $\bar{\varepsilon}_k = \dfrac{6}{2}kT$ 平均平动能为 $\dfrac{3}{2}kT$

平均转动能为 $\dfrac{3}{2}kT$

对于刚性分子，它的平均总能量 等于平均总动能 。

2

- 对于刚性分子, 分子的平均总动能, 就是分子的热运动能量。
- 对于非刚性分子, 因其还有振动自由度, 其热运动能量 还应包括振动自由度上的振动动能和振动势能。

4.4.3 分子的平均总动能

例.容器内盛有理想气体,其密度为 1.24×10^{-2} kg/m^{-3}, 温度为 273K, 压强为 1.0×10^{-2}atm,试求:

(1) $\sqrt{\overline{v^2}}$,

(2)气体的摩尔质量M,并确定它是什么气体?

(3)气体分子的平均平动动能和平均转动动能各为多少?

(4)容器单位体积内分子的总平均动能为多少?

(5)若该气体有 0.3 摩尔,其动能是多少?

4. 4. 3 分子的平均总动能

解:(1)$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{3RT/M}$, $PV = mRT/M$ $\therefore P/\rho = RT/M$

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{3P/\rho}$$
$$= \sqrt{3\times1.0\times10^{-2}\times1.013\times10^{5}/1.24\times10^{-2}}$$
$$\approx 494\mathrm{m/s}$$

(2)气体的摩尔质量M,并确定它是什么气体?

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{3RT/M} \quad = 494\mathrm{m/s}$$

$$\therefore M = 3RT/(494)^2 \quad = 28\times10^{-3}\,\mathrm{kg\cdot mol^{-1}}$$

是N_2,CO.

也可由$\rho = \dfrac{PM}{RT} \rightarrow M = \dfrac{\rho RT}{P}$

4. 4. 3 分子的平均总动能

(3)气体分子的平均平动动能和平均转动动能各为多少?

$$\overline{\varepsilon}_t = 3KT/2 = 5.65\times10^{-21}\,\mathrm{J} \qquad \bar{\varepsilon}_r = kT = 3.7\times10^{-21}\,J$$

(4)容器单位体积内分子的总平均动能为多少?

$$P = nkT \qquad n = P/(kT),$$

$$E_k = n\cdot\bar{\varepsilon}_k = P\bar{\varepsilon}_k/(kT) = {}^{5}\!/_{2}\,P$$

$$= 1.0\times10^{-2}\times2.5 = 2.5\times10^{-2}\,J$$

(5)若该气体有 0.3 摩尔,其动能是多少?

$$E = \frac{i}{2}RT\times0.3mol = 0.3\times(5/2)\times8.31\times273 = 1.7\times10^{3}\,\mathrm{J}$$

4.4.4理想气体的内能

1　什么是内能：

　　内能是指系统内所有分子的热运动动能和分子间相互作用势能之总和。

2 理想气体内能

（1）　由于理想气体不计分子间相互作用力，因此理想气体的内能仅为热运动动能之总和。

（2）　设热力学体系内有N个刚性分子，则N个分子的平均总动能的总和——即内能为

$$E = N \cdot \frac{i}{2} kT$$

上一页 下一页 返回目录

4.4.4理想气体的内能

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

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

说明 1 理想气体的内能只取决于分子运动的自由度 i 和热力学温度 T，或者说理想气体的内能只是温度 T 的单值函数，即 $E = f(T)$。

2 对于一定量的某种理想气体，内能的改变只与初、末态的温度有关，即

$$\Delta E = \frac{M}{M_{\mathrm{mol}}} \frac{i}{2} R(T_2 - T_1)$$

只要 $\Delta T = T_2 - T_1$ 相同，ΔE 就相同，而与过程无关。

3 根据理想气体状态方程 $pV = \frac{M}{M_{\mathrm{mol}}} RT$，内能可以写成 $E = \frac{i}{2} pV$

例 4-4 温度为0^0C时，求（1）氧分子的平均平动动能与平均转动动能；（2）4.0g氧气的内能。

解 氧分子是双原子分子，$t=3, r=2$

（1）平均平动动能

$$\overline{\varepsilon_{kt}}=\frac{3}{2}kT=\frac{3}{2}\times 1.38\times 10^{-23}\times 273=5.65\times 10^{-21}(\mathrm{J})$$

平均转动动能

$$\overline{\varepsilon_{kr}}=\frac{2}{2}kT=1.38\times 10^{-23}\times 273=3.77\times 10^{-21}(\mathrm{J})$$

（2）$E=\dfrac{M}{M_{\mathrm{mol}}}\cdot\dfrac{i}{2}RT=\dfrac{4.0\times 10^{-3}}{32\times 10^{-3}}\times\dfrac{5}{2}\times 8.31\times 273=7.1\times 10^{2}(\mathrm{J})$

4. 4. 4理想气体的内能

例：体积为 200 升的钢瓶中盛有氧气(视为刚性双原子气体),使用一段时间后,测得瓶中气体压强为 2atm ,此时氧气的内能。

解：对氧气 $i=5,$　　内能：$E=\nu\frac{i}{2}RT$

$$\because PV=\nu RT,$$

$$\therefore E=\frac{i}{2}PV \quad =1.013\times10^{5}(\mathrm{J})$$