

第 20 讲 能量均分定理 理想气体的内能

教学要求

了解速率分布函数、分子速率的实验测定、麦克斯韦速率分布律。

理解气体分子的方均根速率、刚性分子的自由度。

掌握气体的能量均分定理，理想气体的内能。

重点与难点

重点：能量均分定理，理想气体的内能。

难点：麦克斯韦速率分布律。

7.4 能量均分定理 理想气体的内能

前面讨论分子热运动时，把分子视为质点，只考虑分子的平动。气体的能量是与分子结构有关的，除了单原子分子可看作质点外，一般由两个以上原子组成的分子，不仅有平动，而且还有转动和分子内原子间的振动。为了确定分子的各种运动形式的能量的统计规律，需要引用力学中有关自由度的概念。

7.4.1 自由度

完全描述系统在空间位置所需独立坐标的数目，称为系统的自由度。

考察分子运动的能量时，不能再把各种分子都当作质点处理，从而还要考虑其它运动形式(如转动和振动等)的自由度。气体分子按其结构可分为单原子分子、双原子分子和三原子或多原子分子。当分子内原子间距离保持不变(不振动)时，这种分子称为刚性分子，否则称为非刚性分子，对于非刚性双原子分子或多原子分子，由于在原子之间相互作用力的支配下，分子内部还有原子的振动，因此还应考虑振动自由度。但是由于关于分子振动的能量，经典物理不能给出正确的说明，正确的说明需要量子力学；另外在常温下用经典方法认为分

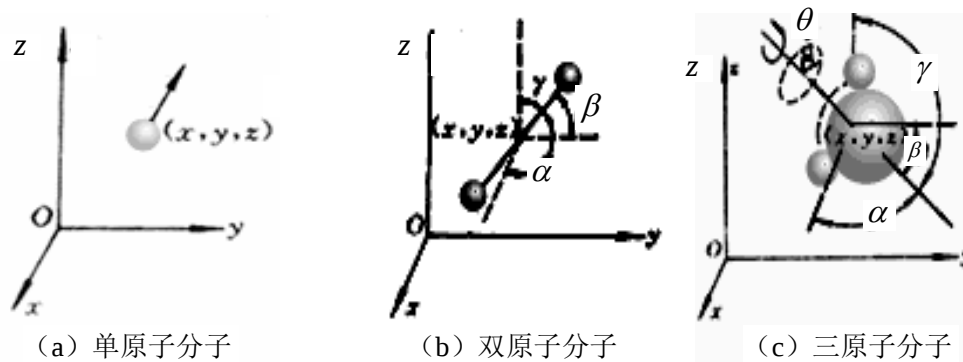


图 7-3 分子的自由度

子是刚性的也能给出与实验大致相符的结果；所以作为统计概念的初步，下面只讨论刚性分子的自由度。

1 单原子分子

如氦(He)、氖(Ne)、氩(Ar)等分子只有一个原子，可看成自由质点，所以有 3 个平动自由度 [如图 7-3 (a)]。

2 刚性双原子分子

如氢 (H₂)、氧(O₂)、氮(N₂)、一氧化碳(CO)等分子，两个原子间联线距离保持不变。就像两个质点之间由一根质量不计的刚性细杆相连着（如同哑铃），确定其质心 *C* 的空间位置，需 3 个独立坐标 (*x*, *y*, *z*)；确定质点连线的空间方位，需两个独立坐标（如 α , β ），而两质点绕连线的转动没有意义（因为相对该连线的转动惯量 *J* 是非常小的，从而与该连线相应的转动动能 $\frac{1}{2}J\omega^2$ 可以忽略不计）。所以刚性双原子分子有 3 个平动自由度，2 个转动自由度，总共有 5 个自由度[如图 7-3 (b)]。

3 刚性三原子或多原子分子

如二氧化碳(CO₂)，水蒸气(H₂O)、氨(NH₃) 等，只要各原子不是直线排列的，就可以看成自由刚体，多原子分子除了具有像刚性双原子分子的 3 个平动自由度，2 个转动自由度外，还有一个绕轴自转的自由度，共有 6 个自由度[如图 7-3 (c)]。

用 *i* 表示刚性分子自由度，*t* 表示平动自由度，*r* 表示转动自由度，则 $i = t + r$ 。刚性分子的自由度如表 7-1 所示。

表 7-1 气体分子的自由度

分子种类	平动自由度 <i>t</i>	转动自由度 <i>r</i>	总自由度 $i = t + r$
单原子分子	3	0	3
刚性双原子分子	3	2	5
刚性多原子分子	3	3	6

7.4.2 能量均分定理

理想气体无规则平动动能，按自由度分配的统计平均值有什么规律？我们已知理想气体分子的平均平动动能为

$$\frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT$$

又 $\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}$ 及 $\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{1}{3}\overline{v^2}$

则有

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

所以

$$\frac{1}{2}m\overline{v_x^2} = \frac{1}{2}m\overline{v_y^2} = \frac{1}{2}m\overline{v_z^2} = \frac{1}{2}kT \quad (7-7)$$

式(7-7)说明, 对于三个平动自由度而言, 在平衡态下, 气体分子所具有的平均平动动能可以均匀地分配给每一个平动自由度, 即每一个平动自由度都具有相同的动能 $\frac{1}{2}kT$ 。

在平衡态下, 由于气体分子的无规则运动和频繁地碰撞, 分子的能量互相转换, 不可能有某种运动形式特别占优势。因此, 我们可以把平均平动动能的统计规律推广到其它运动形式上去, 即一般来说, 不论平动、转动或振动运动形式, 在平衡态下, 无论分子做何种运动, 分子的每一个自由度都具有相同的平均动能 $\frac{1}{2}kT$ 。这就是能量按自由度均分定理, 亦称能量均分定理。

7.4.3 分子的平均总动能

根据能量均分定理, 如果一个气体分子的总自由度为 i , 则它的**平均总动能**为

$$\bar{\varepsilon}_k = \frac{i}{2}kT \quad (7-8)$$

因此

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

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

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

对于刚性分子, 它的平均总能量 $\bar{\varepsilon}$ 等于平均总动能 $\bar{\varepsilon}_k$ 。

7.4.4 理想气体的内能

一般来说, 气体的内能为分子无规则热运动所具有的动能、分子内原子间及分子间相互作用的势能的总和。对于刚性分子理想气体, 由于分子内原子间及分子间相互作用的势能忽略不计, 所以, 内能就是气体内所有分子热运动的动能之和。

1mol 理想气体的内能为

$$E_0 = N_A \bar{\varepsilon} = N_A \frac{i}{2} kT = \frac{i}{2} RT \quad (7-9)$$

质量为 M 、摩尔质量为 M_{mol} 的理想气体的内能为

$$E = \frac{M}{M_{\text{mol}}} \frac{i}{2} RT \quad (7-10)$$

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

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

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 $pV = \frac{M}{M_{\text{mol}}} RT$, 式(7-10)可以写成 $E = \frac{i}{2} pV$

例 7-4 温度为 0°C 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, $t = 3, r = 2$

$$(1) \text{ 平均平动动能 } \bar{\varepsilon}_{kt} = \frac{3}{2} kT = \frac{3}{2} \times 1.38 \times 10^{-23} \times 273 = 5.65 \times 10^{-21} (\text{J})$$

$$\text{平均转动动能 } \bar{\varepsilon}_{kr} = \frac{2}{2} kT = 1.38 \times 10^{-23} \times 273 = 3.77 \times 10^{-21} (\text{J})$$

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

课堂训练: 摩尔数相同的氧气和二氧化碳气体 (视为理想气体), 如果它们的温度相同, 则两气体

- | | |
|-----------------|-----------------|
| A. 内能相等; | B. 分子的平均动能相同; |
| C. 分子的平均平动动能相同; | D. 分子的平均转动动能相同。 |

$$\text{解: } E = \frac{M}{M_{\text{mol}}} \frac{i}{2} RT \quad \bar{\varepsilon}_k = \frac{i}{2} kT \quad \bar{\varepsilon}_{\text{tk}} = \frac{3}{2} kT \quad \bar{\varepsilon}_{\text{rk}} = \frac{r}{2} kT$$

选 C。

课堂讨论: 指出下列各式所表示的物理意义: (1) $\frac{1}{2}kT$; (2) $\frac{3}{2}kT$; (3) $\frac{i}{2}kT$; (4) $\frac{i}{2}RT$ 。

(1) 分子在每个自由度上的平均动能

(2) 分子的平均平动动能

(3) 分子的平均动能

(4) 1 mol 气体的内能

7.5 麦克斯韦速率分布律

对某一分子, 其任一时刻的速度具有偶然性, 但对于大量分子, 其速率的分布从整体上会出现一些统计规律。1859 年, 麦克斯韦用概率论证明了在平衡态下, 理想气体分子速度分布是有规律的, 这个规律叫麦克斯韦速度分布律。如果不考虑速度方向, 则叫麦克斯韦速率分布律。

7.5.1 气体分子的速率分布 分布函数

当气体处于热平衡状态时, 容器中的大量气体分子各以不同的速率沿各个方向运动着, 有的分子速率较大, 有的较小。由于无规则热运动和频繁碰撞, 对个别分子来说, 速度大小和方向随机变化不可预知; 但就大量分子整体来看, 分子热运动速度和速率遵循确定的统计分布规律。研究这个规律, 对于进一步理解分子运动的性质是很重要的, 其中有关的概念和方法, 在科学技术中经常遇到, 具有普遍意义, 这里只作初步介绍。

设分子的总数为 N , 如果我们将气体分子在平衡态下, 所有可能的运动速率 (在经典物理中为 $0 \rightarrow \infty$), 按照从小到大的排列, 分成一系列相等的速率间隔 Δv , 例如从:

0—100m/s, 100—200m/s, 200—300m/s, ...

所谓研究分子速率的分布情况, 就是要知道, 气体分子在平衡态下, 分布在各个速率间隔 Δv 之内的分子数 ΔN , 各占总分子数的百分比, 以及大部分分子分布在哪一个间隔之内等问题。

如果在某一速率间隔 $v \sim v + \Delta v$ 内的分子数为 ΔN , 则 $\frac{\Delta N}{N}$ 就表示在该速率间隔分子数占总

分子数的百分比。显然 $\frac{\Delta N}{N}$ 在不同速率间隔内是不同的, 应是速率 v 的函数。如果速率间隔

取得足够小, $\frac{\Delta N}{N} \propto \Delta v$ 。比值 $\frac{\Delta N}{N \Delta v}$ 表示分布在 v 附近单位速率间隔内的分子数占总分

子数的百分比。当 Δv 足够小时, $\frac{\Delta N}{N\Delta v}$ 与 Δv 无关, 仅为 v 的函数。取 $\Delta v \rightarrow 0$, 则比值 $\frac{\Delta N}{N\Delta v}$

的极限就成为 v 的连续函数, 以 $f(v)$ 表示, 称为**速率分布函数**, 即

$$f(v) = \frac{dN}{Ndv} \quad (7-11)$$

讨论 1 速率分布函数 $f(v)$ 的物理意义: 速率分布在 v 附近的单位速率间隔内的分子数占总分子数的百分比, 它描述气体分子按速率分布的规律。

2 $\frac{dN}{N} = f(v)dv$ 表示速率分布在 $v \sim v+dv$ 间隔内的分子数 dN 占总分子数 N 的百分比。在任意 $v \sim v+dv$ 有限速率间隔内的分子数占总分子数的比例为

$$\frac{\Delta N}{N} = \int_v^{v+\Delta v} f(v)dv$$

3 速率分布函数的归一化条件 将速率分布函数对整个速率间隔进行积分, 得到所有分子数占总分子数百分比的总和, 显然等于 1, 即

$$\int_0^{\infty} f(v)dv = 1 \quad (7-12)$$

这是速率分布函数必须满足的条件, 称为**归一化条件**。

4 由分布函数求与速率有关的物理量 $g(v)$ (如 $g(v)=v$ $g(v)=v^2$ 等) 的平均值

$$\overline{g(v)} = \frac{\int g(v)dN}{N} = \frac{\int_0^{\infty} g(v)Nf(v)dv}{N} = \int_0^{\infty} g(v)f(v)dv \quad (7-13)$$

例 7-5 有 N 个粒子, 其速率分布函数为

$$f(v) = \frac{dN}{Ndv} = C \quad (v_0 \geq v \geq 0)$$

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

求常数 C 。

解 根据题意, 可作出速率分布曲线, 如图 7-5,

由速率分布函数的归一化条件,

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} f(v)dv &= \int_0^{v_0} f(v)dv + \int_{v_0}^{\infty} f(v)dv \\ &= \int_0^{v_0} Cdv = Cv_0 = 1 \end{aligned}$$

所以

$$C = \frac{1}{v_0}$$

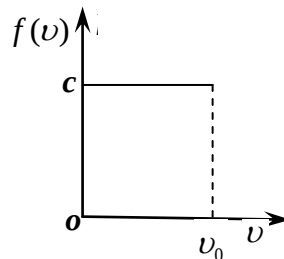


图 7-5 例 7-4 图

7.5.2 麦克斯韦速率分布律

麦克斯韦于 1860 年首先从理论上导出了在平衡状态下且无外力场作用时，理想气体分子的速率分布函数 $f(v)$ 的数学表达式

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv \quad (7-14)$$

式中 T 为气体的热力学温度， m 为一个分子的质量， k 为玻尔兹曼常量。上式确定的理想气体分子按速率分布的统计规律，称为**麦克斯韦速率分布律**。

注 上述对于一般速率分布函数性质的讨论都适用于麦克斯韦速率分布律。

以速率 v 为横坐标轴，麦克斯韦速率分布函数 $f(v)$ 为纵坐标轴，画出 $f(v)$ 与 v 的关系曲线，称为**麦克斯韦速率分布曲线**（图 7-6）。曲线从坐标原点出发，随速率增大开始上升，在某一速率 v_p 处取极大值后下降，并渐近于横坐标轴。这表明气体分子速率可取大于零的

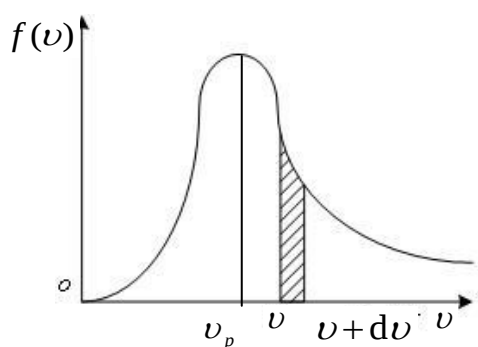


图 7-6 麦克斯韦速率分布曲线

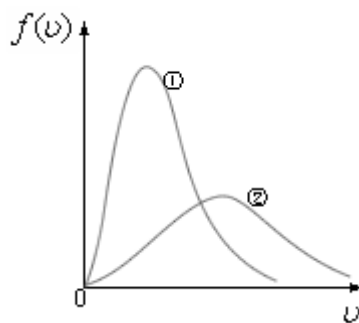


图 7-7 问题 7-9 图

一切可能的有限值，但速率很大的分子和很小的分子，其相对分子数都很小，与 $f(v)$ 的最大值相对应的速率 v_p 称为**最概然速率**。

7.5.3 分子速率的三个统计值

利用麦克斯韦速率分布函数 $f(v)$ ，可以导出反映分子热运动状态具有代表性的三种速率的统计平均值。

1 最概然速率 v_p

与 $f(v)$ 的极大值相对应的速率, 以 v_p 表示。其物理意义是: 在一定温度下, 分布在最概然速率 v_p 附近单位速率间隔内的分子数占总分子数的百分比最大。据此, 可求出 v_p , 令

$$\left. \frac{df(v)}{dv} \right|_{v=v_p} = 0$$

则得最概然速率为

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M_{\text{mol}}}} \approx 1.41 \sqrt{\frac{RT}{M_{\text{mol}}}} \quad (7-15)$$

2 平均速率 $\bar{v}$

大量气体分子速率的算术平均值。由式 (7-13)

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

代入 $f(v)$, 积分可得

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_{\text{mol}}}} \approx 1.60 \sqrt{\frac{RT}{M_{\text{mol}}}} \quad (7-16)$$

3 方均根速率 $\sqrt{v^2}$

分子速率平方平均值的平方根。由式 (7-13) $\sqrt{v^2} = \sqrt{\int_0^{\infty} v^2 f(v) dv}$

代入 $f(v)$, 积分可得 $\sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$ 由此得方均根速率

$$\sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M_{\text{mol}}}} \approx 1.73 \sqrt{\frac{RT}{M_{\text{mol}}}} \quad (7-17)$$

与前面用理想气体压强公式所得的结果相同。

说明 (1) 三种统计速率都反映了大量分子作热运动的统计规律, 它们都与温度 $\sqrt{T}$ 成正比, 与分子质量 $\sqrt{m}$ (或 $\sqrt{M_{\text{mol}}}$) 成反比,

且 $\sqrt{v^2} > \bar{v} > v_p$, 三者之比为

$\sqrt{v^2} : \bar{v} : v_p = 1.23 : 1.13 : 1$ (图 7-8)。

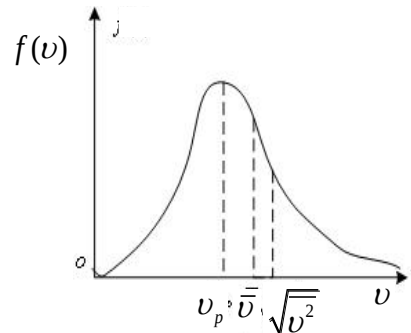


图 7-8 三种统计速率

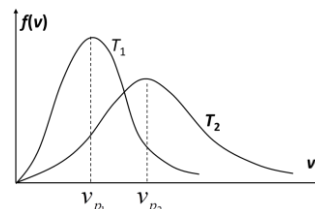
(2) 三种速率应用于不同问题的研究中。例如： $\sqrt{v^2}$ 用来计算分子的平均平动动能，在讨论气体压强和温度的统计规律中使用。 $\bar{v}$ 用来讨论分子的碰撞，计算分子运动的平均距离，平均碰撞次数等。 v_p 由于它是速率分布曲线中极大值所对应的速率，所以在讨论分子速率分布时常被使用。

课堂训练：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.

解 (D)

课堂训练：图为同一种气体，处于不同温度状态下的速率分布曲线，试问 (1) 哪一条曲线对应的温度高？(2) 如果这两条曲线分别对应的是同一温度下氧气和氢气的分布曲线，问哪条曲线对应的是氧气，哪条对应的是氢气？



解
$$v_p \approx 1.41 \sqrt{\frac{RT}{M_{mol}}}$$

(1) $T_1 < T_2$

(2) v_{p1} : 氧; v_{p2} : 氢

例 7-6 计算氧气分子和氢气分子在 0°C 时的方均根速率。

解 氧气和氢气的摩尔质量分别为

$M_{\text{mol}, \text{O}_2} = 32.0 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}$, $M_{\text{mol}, \text{H}_2} = 2.00 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}$. 普适气体常量

$R = 8.31 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$, $T = 273 \text{ K}$ 。按以上数据可分别计算出氧气和氢气的方均根速率为

$$\sqrt{v_{\text{O}_2}^2} = \sqrt{\frac{3RT}{M_{\text{mol}, \text{O}_2}}} = \sqrt{\frac{3 \times 8.31 \times 273}{32.0 \times 10^{-3}}} = 4.61 \times 10^2 \text{ (m/s)}$$

$$\sqrt{v_{\text{H}_2}^2} = \sqrt{\frac{3RT}{M_{\text{mol,H}_2}}} = \sqrt{\frac{3 \times 8.31 \times 273}{2.00 \times 10^{-3}}} = 1.84 \times 10^3 (\text{m/s})$$

例 7-7 设有 N 个粒子，其速率分布函数为

$$f(v) = \begin{cases} \frac{a}{v_0} v & (0 < v < v_0) \\ 2a - \frac{a}{v_0} v & (v_0 < v < 2v_0) \\ 0 & (2v_0 < v) \end{cases}$$

(1) 作出速率分布曲线；

(2) 由 N 和 v_0 求 a 值；

(3) 求 v_p ；

(4) 求 N 个粒子的平均速率 $\bar{v}$ ；

(5) 求速率介于 $0 \sim \frac{v_0}{2}$ 之间的粒子数；

(6) 求 $\frac{v_0}{2} \sim v_0$ 区间内粒子的平均速率 $\bar{v}$ 。

解

(1) 速率分布曲线如图 7-9 所示。

(2) 分布函数必须满足归一化条件

$$\int_0^\infty f(v) dv = 1 \rightarrow \int_0^\infty f(v) dv = \frac{1}{2} a \times 2v_0 = 1$$

$$\therefore a = \frac{1}{v_0}$$

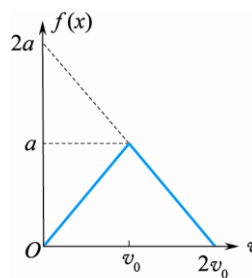


图 7-9 例 7-7 解图

$$(3) \quad v_p = v_0$$

(4) N 个粒子的平均速率

$$\bar{v} = \int_0^\infty \frac{v dN}{N} = \int_0^\infty v f(v) dv = \int_0^{v_0} v \left(\frac{a}{v_0} v \right) dv + \int_{v_0}^{2v_0} v \left(2a - \frac{a}{v_0} v \right) dv = v_0$$

(5) $0 \sim \frac{v_0}{2}$ 内粒子数

$$\Delta N = \int_0^{\frac{v_0}{2}} dN = \int_0^{\frac{v_0}{2}} N f(v) dv = \int_0^{\frac{v_0}{2}} N \left(\frac{a}{v_0} v \right) dv = N \int_0^{\frac{v_0}{2}} \frac{a}{v_0} v dv = \frac{N}{8}$$

(6) $\frac{v_0}{2} \sim v_0$ 内平均速率 $\bar{v}$

$$\bar{v} = \frac{\int_{\frac{v_0}{2}}^{v_0} v N f(v) dv}{\int_{\frac{v_0}{2}}^{v_0} N f(v) dv} = \frac{\int_{\frac{v_0}{2}}^{v_0} v \frac{a}{v_0} v dv}{\int_{\frac{v_0}{2}}^{v_0} \frac{a}{v_0} v dv} = 0.778 v_0$$

作业：16、17、18