

第 6 节 能量按自由度均分原理 理想气体内能

$$P = \frac{2}{3} n \overline{\varepsilon_K}, \quad \overline{\varepsilon_K} = \frac{3}{2} kT$$

考虑到分子结构，分子运动：平动，转动，振动

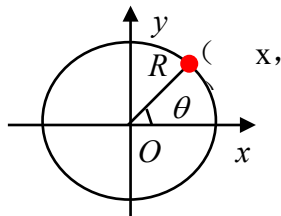
分子能量：平动动能，转动动能，振动能（略）

一、自由度：确定物体的空间位置

所需要的独立坐标变量数目

例：(x, y), θ

$$x^2 + y^2 = R^2, \text{ 自由度为 } 1$$



1、质点的自由度

在三维空间自由运动，自由度为 3

被限制在平面或曲面上运动 2

被限制在直线或曲线上运动 1

固定， 0

2、刚体的自由度

刚体在三维空间自由运动

= 质心平动 + 绕过质心的瞬时轴的转动

3 个平动自由度

$$\cos^2 \alpha + \cos^2 \beta + \cos^2 \gamma = 1$$

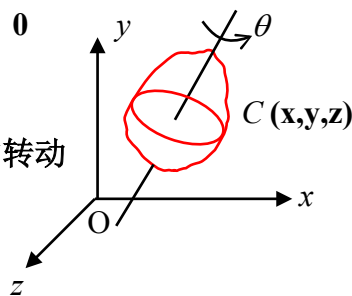
3 个转动自由度

自由刚体 自由度 6

平动， 3

定轴转动， 1

定点转动， 3



3、气体分子自由度

把原子看作质点，原子间距不变（刚性分子）

分子结构 平动自由度 t 转动自由度 r 总自由度 $i = t + r$

单原子分子  3 0 3

双 $\sim$  3 2 5

多 $\sim$  3 3 6

二、能量按自由度均分原理

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

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

在温度为 T 的平衡状态下，由于气体分子的无规则热运动，使得任何一种运动都不比其它运动占优势，对于分子的每一个可能的自由度，气体分子的平均动能都相等，都等于 $\frac{1}{2} kT$

$\frac{1}{2}kT$: 气体分子一个自由度上的平均动能

如果气体分子自由度为 i , 则气体分子的平均动能 $\bar{\varepsilon} = \frac{i}{2}kT$

单原子分子, $\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2}kT$

双 ~ , $\bar{\varepsilon} = \frac{5}{2}kT$

多 ~ , $\bar{\varepsilon} = 3kT$

三、理想气体内能

内能=所有分子的动能+分子之间相互作用势能

理想气体: 内能=所有分子动能之和

设理想气体分子总数为 N , 每个分子自由度为 i

理想气体内能

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i = N \cdot \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \right) = N \cdot \bar{\varepsilon} = N \cdot \frac{i}{2}kT = \frac{i}{2} \nu N_A kT = \frac{i}{2} \nu RT$$

$$E = \frac{i}{2} \nu RT$$

单原子分子理想气体, $E = \frac{3}{2} \nu RT$

双 ~ , $E = \frac{5}{2} \nu RT$

多 ~ , $E = 3 \nu RT$

第 7 节 分子碰撞和平均自由程

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}}$$

O_2 分子, $\mu = 32 \times 10^{-3} kg$

$T = 300K$, $\bar{v} \approx 445 m/s$

一、平均自由程

一个分子接连两次和

其它分子碰撞之间自由

运动的路程 λ : 自由程

其平均值 $\bar{\lambda}$: 平均自由程

二、平均碰撞频率

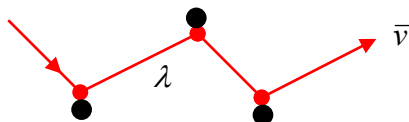
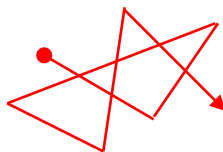
一个分子在单位时间内和其他分子碰撞的次数 Z : 碰撞频率

其平均值 $\bar{Z}$: 平均碰撞频率

一个分子在单位时间内走过的平均路程: $\bar{v}$

$$\bar{\lambda} = \bar{v} / \bar{Z}$$

三、 $\bar{Z}$ 、 $\bar{\lambda}$ 的计算



d : 分子直径

$$\bar{Z} = \pi d^2 \bar{v} n$$

πd^2 : 分子碰撞截面

$$\bar{Z} = \sqrt{2} \pi d^2 \bar{v} n$$

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

$$\bar{\lambda} \propto \frac{1}{d^2}, \quad \bar{\lambda} \propto \frac{1}{n}$$

注意: $\bar{\lambda}$ 与 $\bar{v}$ 无关

$$P = nkT, \quad n = \frac{P}{kT}, \quad \bar{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2} \pi d^2 P}$$

P 一定, $\bar{\lambda} \propto T$ ($\because P$ 一定, $T \uparrow, n \downarrow, \bar{\lambda} \uparrow$)

T 一定, $\bar{\lambda} \propto \frac{1}{P}$ ($\because T$ 一定, $P \uparrow, n \uparrow, \bar{\lambda} \downarrow$), **p109**

例: 计算标准状态 (0°C 、 1atm) 下 H_2 的 $\bar{Z}$ 、 $\bar{\lambda}$

已知: 分子直径 $d = 2 \times 10^{-10} \text{ m}$

$$\text{解: } \bar{Z} = \sqrt{2} \pi d^2 \bar{v} n = \sqrt{2} \pi d^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}} \cdot \frac{P}{kT} \quad \begin{aligned} & (T = t + 273.15) \\ & (1\text{atm} = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}) \end{aligned}$$

$$= 81.19 \text{ 亿次/秒}$$

$$\bar{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2} \pi d^2 P} = 2.09 \times 10^{-7} \text{ m}$$

