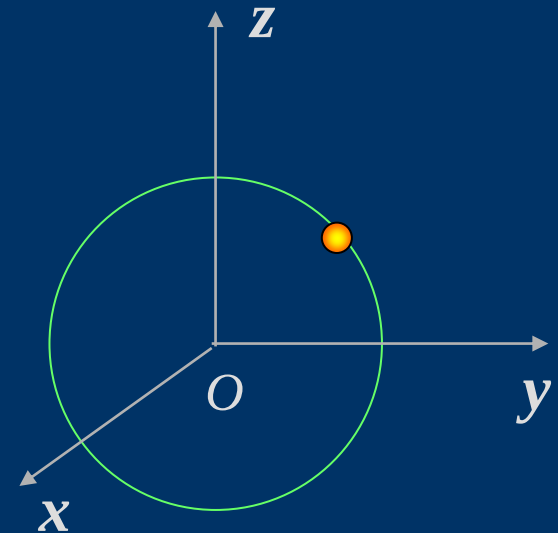


§13 能量按自由度均分原理

一. 自由度的概念

确定物体位置所需的独立坐标的数目

例	小球坐标	x	y	z
	坐标关系	$y^2 + z^2 = 1$		
	独立坐标数目	$3 - 1 = 2$		
	∴ 小球自由度	$i=2$		



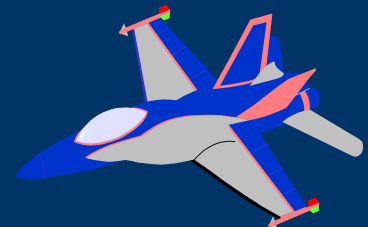
独立坐标数目 = 坐标数 - 关系式数



$i=1$



$i=2$

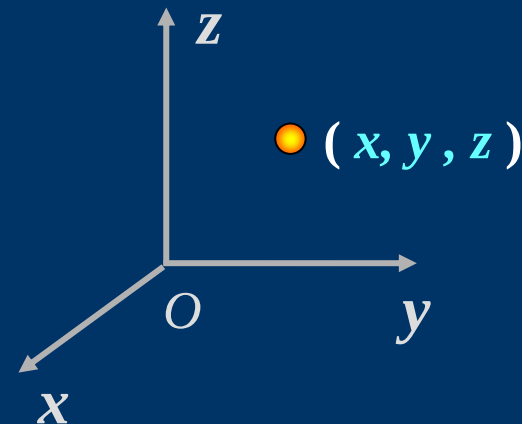


$i=3$

• 单原子分子

质点坐标 x y z

3 个平动自由度



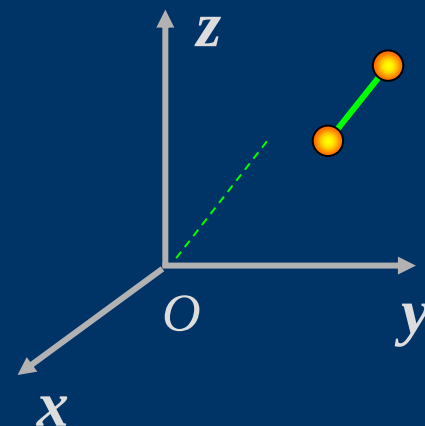
• 刚性双原子分子

质心坐标 x y z **3 个平动自由度**

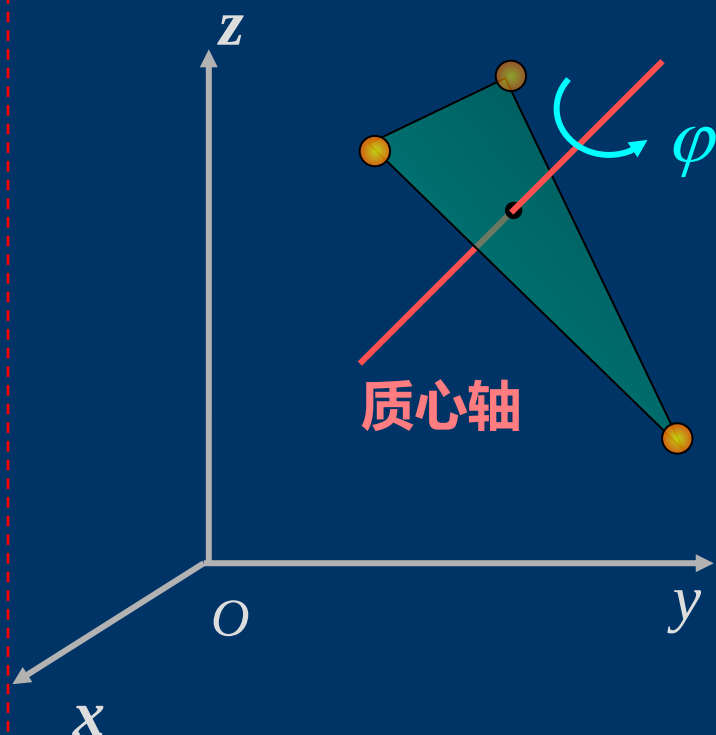
连线方向 α β γ **2 个转动自由度**

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

自由度数 $3+2=5$



• 刚性多原子分子



质心坐标 x y z **3**

质心轴方向 α β γ **2**

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

绕质心轴转动 φ **1**

自由度数 $3+2+1=6$

分子结构	单原子	刚性双原子	刚性多原子
自由度数目	3	5	6

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	由刚性杆连接的两个质点	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做为刚性处理也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且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 $\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2} \mu \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT$

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

平衡态, 沿 x, y, z 三个方向运动的概率均等

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

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。由于气体分子运动的无规则性, 各自由度没有哪个是特殊的, 因此,

在温度为 T 的平衡状态下, 分子的每个自由度的平均 **动能** 均为 $(1/2) kT$ 。这样的能量分配原则称为能量按自由度均分定理。

★ 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**而致。
- (2) 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

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

分子内原子间的**平均势能** $\frac{s}{2}kT$

每个气体分子的平均总能量 $\frac{1}{2}(t + r + 2s)kT$

- (3) 对于刚性分子 $s = 0$

气体分子的平均总动能
等于平均总能量

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

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 $\frac{i}{2}kT$

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

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

结论：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，与气体的体积和压强无关。

刚性分子气体：

单原子： $E = \frac{3}{2}\nu RT$ 双原子： $E = \frac{5}{2}\nu RT$ 多原子： $E = \frac{6}{2}\nu RT$



7 两种气体自由度数目不同,温度相同,物质的量相同,下面哪种叙述正确

- ☐ A 它们的平均平动动能、平均动能、内能都相同
- ☐ B 它们的平均平动动能、平均动能、内能都不同
- ☐ C 它们的平均平动动能相同, 平均动能、内能都不同
- ☐ D 它们的内能都相同, 平均平动动能、平均动能都不同

讨论: (1)平均平动动能、平均动能、内能与哪些因素有关?

提交

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

问气体的内能及气体分子的平均总动能是否改变？

(漏气前后气体均处于平衡态)

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

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

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

13

水蒸气分解成同温度的氢气和氧气 ($2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2 + \text{O}_2$), 如果不计振动自由度, 内能

- ☐ A 增加了25%;
- ☐ B 减少了25%;
- ☐ C 不变
- ☐ D 不确定

提交

例 在一个以匀速率 v 运动的容器中, 盛有分子质量为 m 的某种单原子理想气体, 若使容器突然停止运动, 则气体状态达到平衡后, 其温度的增量 $\Delta T = ?$

解: 气体宏观定向运动的动能为 $\frac{1}{2}mv^2 \cdot N_A \cdot v$

分子无规则热运动能量的增量为

$$\frac{1}{2}mv^2 \cdot N_A \cdot v \longrightarrow \frac{3}{2}R\Delta T \cdot v$$

$$\frac{1}{2}mv^2 \cdot N_A \cdot v = \frac{3}{2}R\Delta T \cdot v \quad \Delta T = \frac{mv^2 \cdot N_A}{3R}$$

讨论: (1) 温度变化吗? (2) 如果温度变化, 什么原因吗?



§14 统计规律的特征

一. 伽耳顿板实验

若无小钉：必然事件

若有小钉：偶然事件

实验现象

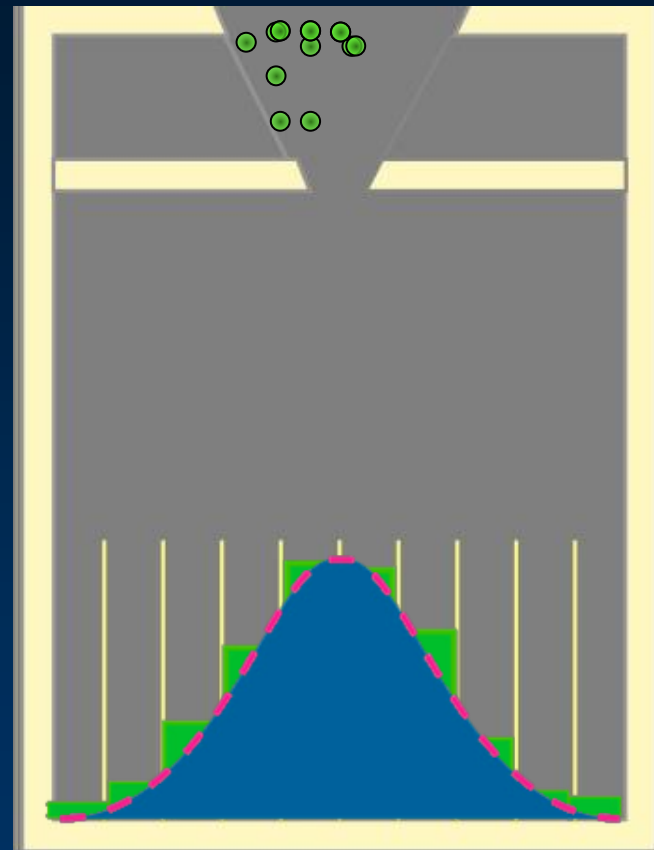
一个小球落在哪里具有偶然性

少量小球的分布每次不同

大量小球的分布近似相同

★ 结论

- (1) 统计规律是大量偶然事件的总体所遵从的规律
- (2) 统计规律和涨落现象是分不开的。



二. 分布的概念

- 问题的提出

气体系统是由大量分子组成，而各分子的速率通过碰撞不断地改变，不可能逐个加以描述；**集体行为**：给出分子在各种状态下的分布。

- 分布的概念

例如：交大学生人数按年龄的分布

年龄区间	15 ~15+1	17 ~17+1	19 ~19+1	21~21+1
人数按年龄的分布	2000	3000	4000	1000
人数比率按年龄的分布	20%	30%	40%	10%

例如：平衡态下气体分子按速率的分布

速率区间	$v_1 \sim v_2$	$v_2 \sim v_3$	...	$v_i \sim v_i + \Delta v$	...
分子数按速率的分布	ΔN_1	ΔN_2	...	ΔN_i	...
分子数比率按速率的分布	$\Delta N_1/N$	$\Delta N_2/N$	...	$\Delta N_i/N$	...

$\{\Delta N_i\}$ 就是分子数按速率的分布

§15 麦克斯韦速率分布定律

一. 速率分布函数

设某气体处于平衡态下，总分子数为 N ，则在 $v \sim v+dv$ 区间内分子数 dN 与总分子数 N 的比值

$$\frac{dN}{N} = f(v) dv$$

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

$f(v)$ 为速率分布函数
(概率密度函数)

意义： 分布在速率 v 附近单位速率间隔内的分子数与总分子数的比率

7

在麦克斯韦速率分布律中，速率分布函数 $f(v)$ 的意义可理解为

A

速率为 v 的分子数.

B

速率在 v 附近的单位速率区间内的分子数

C

速率在 v 附近的分子数占总分子数的比率

D

速率在 v 附近的单位速率区间内的分子数占总分子数的比率

提交

讨论：(1)麦克斯韦速率分布函数的物理意义，你能写出他的数学表示形式吗？

二. 气体速率分布的实验测定

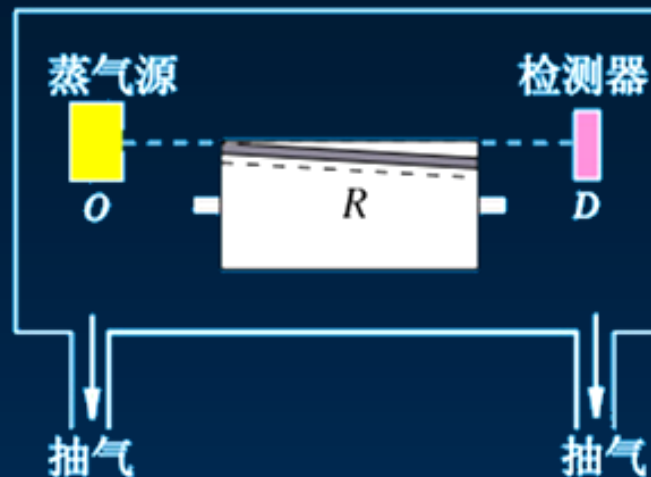
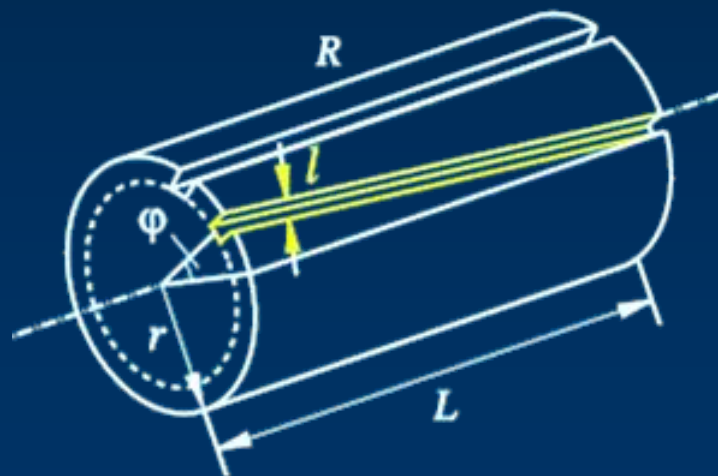
1. 实验装置

2. 测量原理

(1) 能通过细槽到达检测器 D 的分子所满足的条件

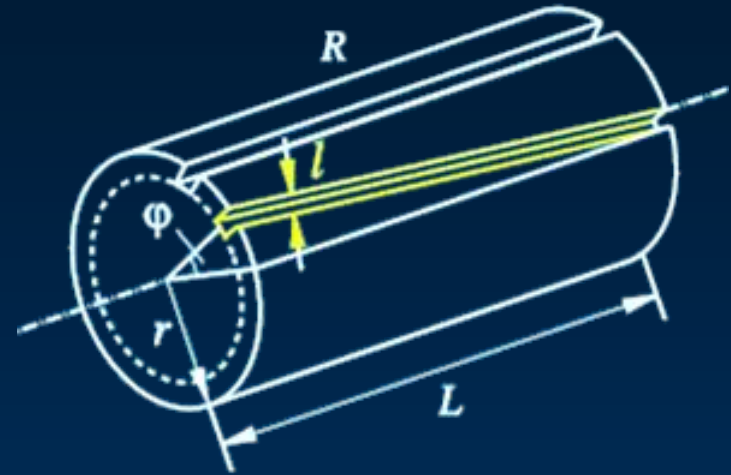
$$\frac{L}{v} = \frac{\phi}{\omega} \longrightarrow v = \frac{\omega}{\phi} L$$

通过改变角速度 ω 的大小,
选择速率 v



(2) 通过细槽的宽度，选择不同的速率区间的分子

$$|\Delta v| = \frac{\omega L}{\varphi^2} \Delta\varphi = \frac{v}{\varphi} \Delta\varphi \propto l$$

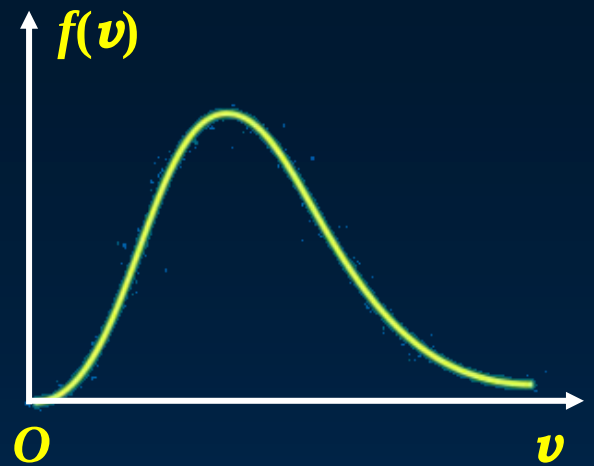


(3) 沉积在检测器上相应的金属层厚度必定正比相应速率下的分子数

三. 麦克斯韦速率分布定律

1. 麦克斯韦速率分布定律 (1859年)

理想气体在平衡态下、温度 T 下
分子的速率分布函数



麦克斯韦速率分布函数

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

式中 μ 为分子质量, T 为气体热力学温度,
 k 为玻耳兹曼常量 $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J / K}$

理想气体在**平衡态**下、温度 T 下气体中分子速率在 $v \sim v + dv$ 区间内的分子数与总分子数的比率为

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

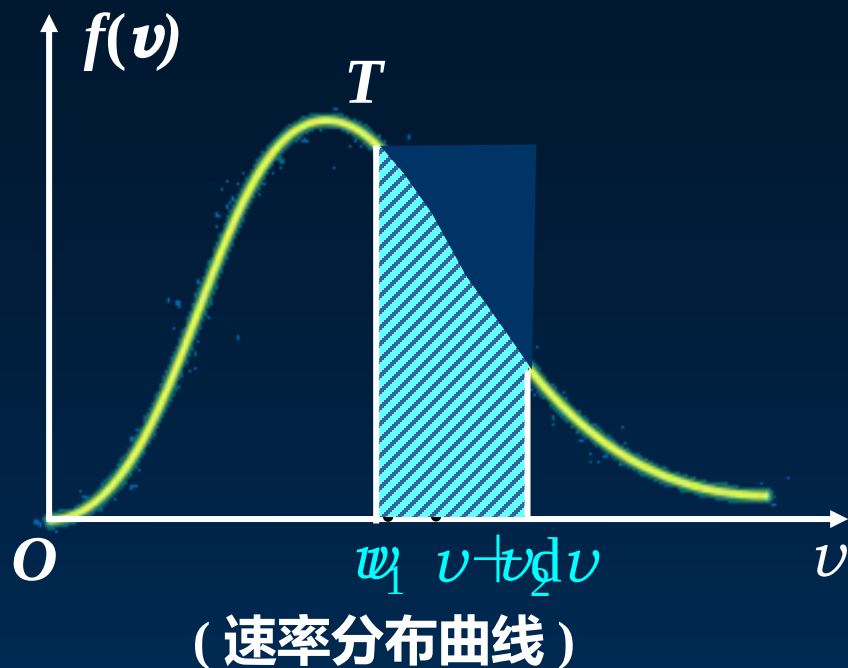
这一规律称为**麦克斯韦速率分布定律**

★说明

- (1) 麦克斯韦速率分布定律对处于平衡态下的混合气体中**各组分**分别适用。
- (2) 在通常情况下实际气体分子的速率分布和麦克斯韦速率分布能**很好的符合**；在密度大的情况下就**不符合**了

2. 麦克斯韦速率分布曲线

- 由图可见，气体中速率很小、速率很大的分子数都很少
- 在 dv 间隔内，曲线下的面积表示速率分布在 $v \sim v + dv$ 中的分子数与总分子数的比率
- 在 $v_1 \sim v_2$ 区间内，曲线下的面积表示速率分布在 $v_1 \sim v_2$ 之间的分子数与总分子数的比率



$$f(v) dv = \frac{dN}{N}$$

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

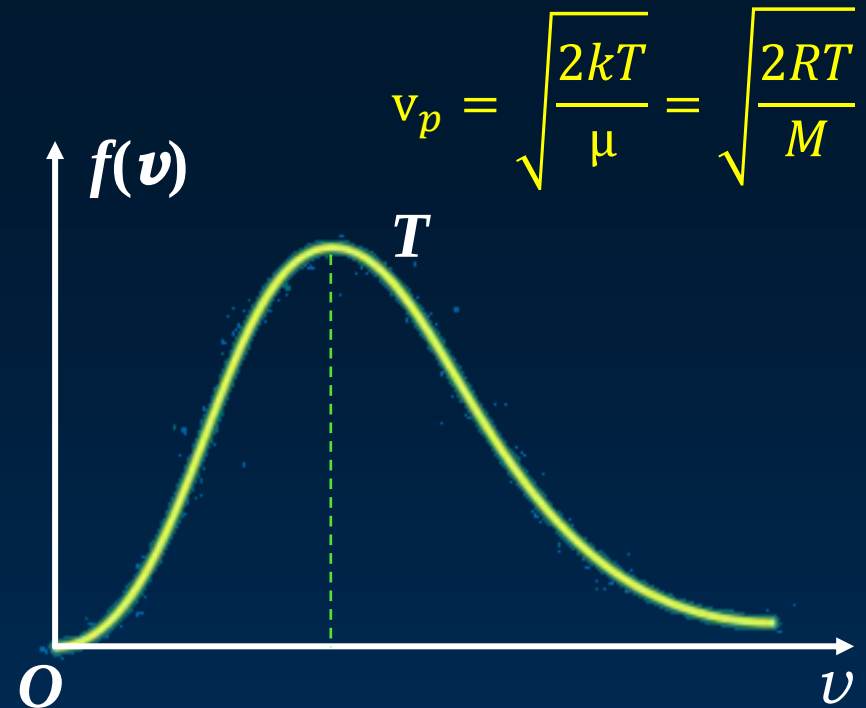
- 曲线下面的总面积，等于分布在整个速率范围内所有各个速率间隔中的分子数与总分子数的比率的总和

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

$$\int_0^{\infty} f(v) dv = 1 \quad \text{归一化条件} \quad \star$$

- 最概然速率 v_p

$f(v)$ 出现极大值时, 所对应的速率称为最概然速率



(速率分布曲线)

例 某系统由两种理想气体 A、B 组成，分子数分别为 N_A 、 N_B
在某一温度下，A、B 气体各自的速率分布为 $f_A(v)$ 、 $f_B(v)$
求 在同一温度下，由 A、B 气体组成的系统速率分布函数？

解： $f(v) = \frac{dN}{Ndv}$ 其中 $N = N_A + N_B$
 $dN = dN_A + dN_B$

$$dN_A = f_A(v)N_A \cdot dv \quad dN_B = f_B(v)N_B \cdot dv$$

$$f(v) = \frac{f_A(v)N_A \cdot dv + f_B(v)N_B \cdot dv}{(N_A + N_B)dv} = \frac{f_A(v)N_A + f_B(v)N_B}{(N_A + N_B)}$$

例 有 N 个粒子，其速率分布函数为

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

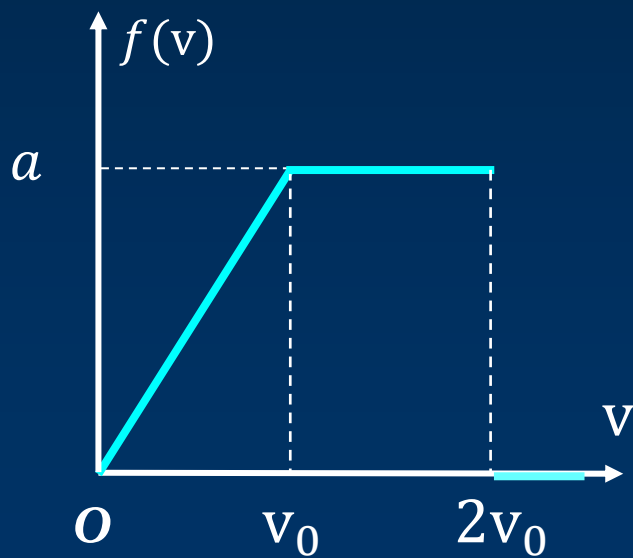
求 (1) 作速率分布曲线，并求常数 a

(2) 速率大于 v_0 和速率小于 v_0 的粒子数分别为多少？

解 (1) 由归一化条件 $\int_0^{2v_0} f(v) dv = 1$

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

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



(2) 因为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，所以

$v > v_0$ 的分子数与总分子数的比率

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

因此， $v > v_0$ 的分子数为 $\frac{2N}{3}$

同理 $v < v_0$ 的分子数为 $\frac{N}{3}$

四. 分子速率的三种统计平均值

1. 平均速率

$$\begin{aligned}\bar{v} &= \frac{\Delta N_1 v_1 + \Delta N_2 v_2 + \cdots + \Delta N_i v_i + \cdots}{N} = \frac{\sum_i \Delta N_i v_i}{N} \\ &= \frac{\int v dN}{N} = \int v \frac{dN}{N} = \int_0^\infty v \cdot f(v) dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}} = 1.59 \sqrt{\frac{RT}{M}}\end{aligned}$$

式中 M 为气体的摩尔质量, R 为摩尔气体常量

$$k = \frac{R}{N_0} = \frac{8.31}{6.022 \times 10^{23}} = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$$

★ 思考: $\int_{v_1}^{v_2} v f(v) dv$ 是否表示在 $v_1 \sim v_2$ 区间内的平均速率?

2. 方均根速率

$$\begin{aligned}\overline{v^2} &= \frac{\Delta N_1 v_1^2 + \Delta N_2 v_2^2 + \cdots + \Delta N_i v_i^2 + \cdots}{N} = \frac{\sum_i \Delta N_i v_i^2}{N} \\ &= \frac{\int v^2 dN}{N} = \int v^2 \frac{dN}{N} = \int_0^\infty v^2 \cdot f(v) dv = \frac{3kT}{\mu}\end{aligned}$$

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{\mu}} = 1.73 \sqrt{\frac{RT}{M}}$$

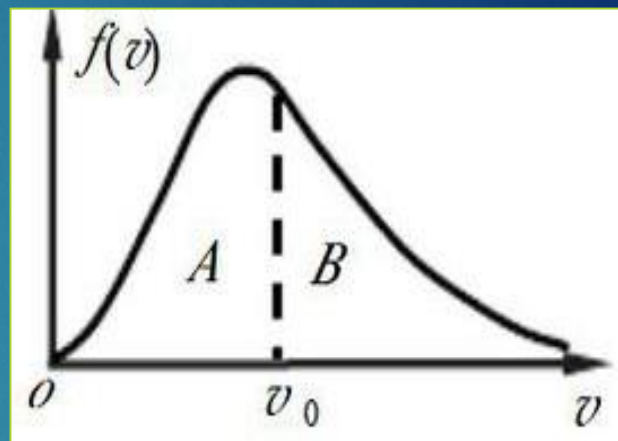
3. 最概然速率

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

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{\mu}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} = 1.41 \sqrt{\frac{RT}{M}}$$

物理意义：在最概然速率附近单位区间内分子数占总分子数的百分比最大

7 麦克斯韦速率分布曲线如图所示，图中A、B两部分的面积相等，则 v_0 表示



A

最概然速率

B

平均速率

C

方均根速率

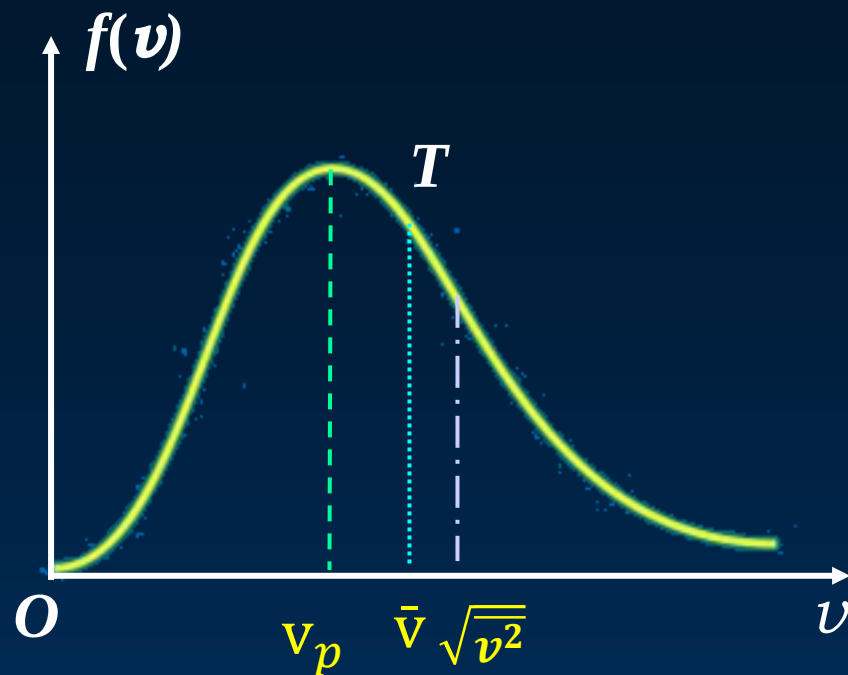
D

速率大于 v_0 和速率小于 v_0 的分子各占一半

提交

★ 说明

- 三种速率用途一般各不相同
- 讨论速率分布一般用 v_p
- 讨论分子的碰撞次数用 $\bar{v}$
- 讨论分子的平均平动动能用 $\sqrt{v^2}$



□ 在相同条件(T 、 M_{mol} 相同)下, 同一种

气体分子的三种速率的大小关系: $\sqrt{v^2} > \bar{v} > v_p$

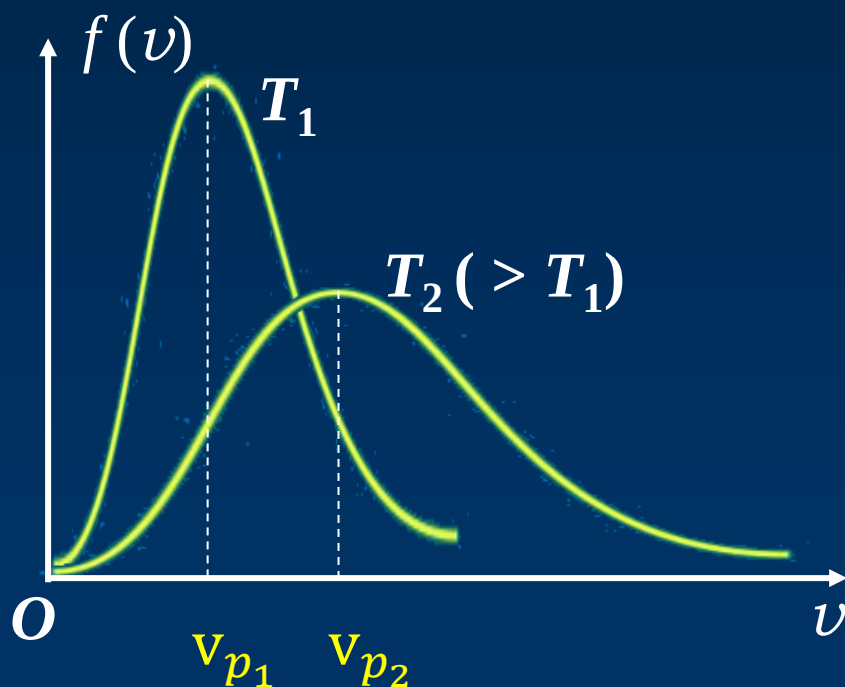
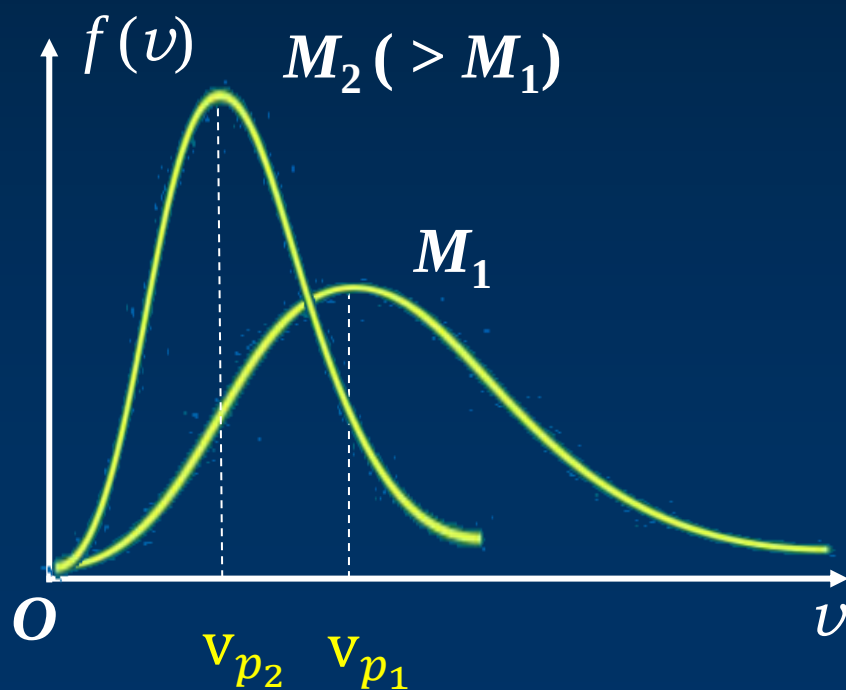
$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{\mu}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

□ 不同气体, 不同温度下的速率分布曲线的关系

曲线下的面积不变 (归一化条件)

① M 一定, T 越大, v_p 越大, 曲线峰值向右移动

② T 一定, M 越大, v_p 越小, 曲线峰值向左移动



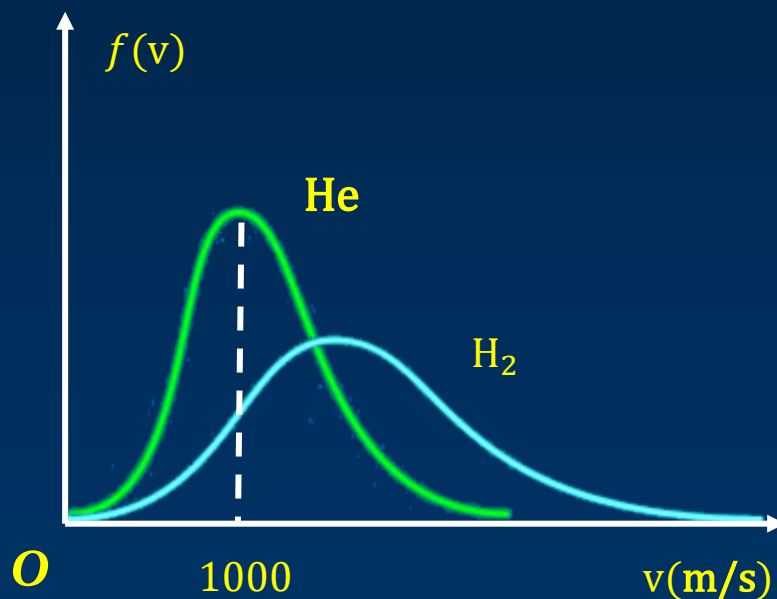
例 氦气的速率分布曲线如图所示.

- 求** (1) 试在图上画出同温度下氢气的速率分布曲线的大致情况
(2) 氢气在该温度时的最概然速率和方均根速率

解 (2) $v_p = \sqrt{\frac{2RT}{M}} = \sqrt{\frac{2RT}{4 \times 10^{-3}}} = 1000 \text{ m/s} \quad \longrightarrow \quad T = ?$

$$(v_p)_{H_2} = \sqrt{\frac{2RT}{2 \times 10^{-3}}} \\ = 1.41 \times 10^3 \text{ m/s}$$

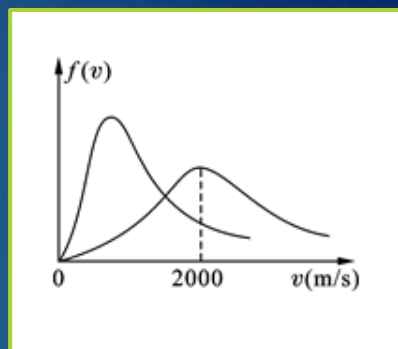
$$(\sqrt{v^2})_{H_2} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \\ = 1.73 \times 10^3 \text{ m/s}$$



4

图中的两条 $f(v) \sim v$ 曲线分别表示氢气和氧气在同一温度下的麦克斯韦速率分布曲线。由此可得

- ☐ A 氢气分子的最概然速率为2000; 氧气分子的最概然速率<2000
- ☐ B 氢气分子的最概然速率为2000; 氧气分子的最概然速率>2000
- ☐ C 氧气分子的最概然速率为2000; 氢气分子的最概然速率为500
- ☐ D 氢气分子的最概然速率为2000; 氧气分子的最概然速率为500



提交

讨论: (1)麦克斯韦速率分布曲线随温度、分子质量的变化

(2)麦克斯韦速率分布曲线下总面积的含义、使用点

(3)为什么大气层中氧气比氢气多? (4)为什么月球表面大气层稀薄?

6 $f(v_p)$ 为麦克斯韦速率函数分布曲线。N为总分子数， v_p 为分子的最概然速率，则

- A $0 \sim v_p$ 速率区间内的分子数的表达式为 $N \int_0^{v_p} f(v) dv$
- B $v > v_p$ 速率区间内的分子数的表达式为 $N \int_{v_p}^{\infty} f(v) dv$
- C 速率 $v > v_p$ 的分子平均速率的表达式为 $\int_{v_p}^{\infty} v f(v) dv / \int_{v_p}^{\infty} f(v) dv$
- D $0 \sim \infty$ 速率区间内的分子数为 $\int_0^{\infty} N f(v) dv = N$

提交