

回顾:

1. 状态方程

$$pV = \nu RT$$

$$p = nkT$$

$$p = \frac{\rho RT}{M}$$

2. 压强公式

$$p = \frac{2}{3} n \bar{\varepsilon}_{\text{kt}}$$

$$\bar{\varepsilon}_{\text{kt}} = \frac{1}{2} m \overline{v^2}$$

温度公式

$$\bar{\varepsilon}_{\text{kt}} = \frac{3}{2} kT$$

例1 理想气体系统由氧气组成, $p = 1 \text{ atm}$, $T = 27^\circ\text{C}$ 。

求 (1) 单位体积内的分子数;

(2) 分子的平均平动动能。

解: (1)
$$n = \frac{p}{kT}$$
$$= \frac{1.013 \times 10^5}{1.38 \times 10^{-23} \times 300}$$
$$= 2.45 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$$

(2)
$$\overline{\varepsilon_{kt}} = \frac{3}{2} kT$$
$$= 6.21 \times 10^{-21} \text{ J}$$

例2 一瓶氦气和一瓶氮气密度相同，分子平均平动动能相同，而且它们都处于平衡状态，则它们

(A) 温度相同、压强相同。

(B) 温度、压强都不同。

★ (C) 温度相同，但氦气的压强大于氮气的压强。

(D) 温度相同，但氦气的压强小于氮气的压强。

解

$$p = \frac{\rho RT}{M}$$

$$\text{Q } M(\text{N}_2) > M(\text{He})$$

$$\therefore p(\text{N}_2) < p(\text{He})$$

§ 3 能量按自由度均分定理

理想气体的内能

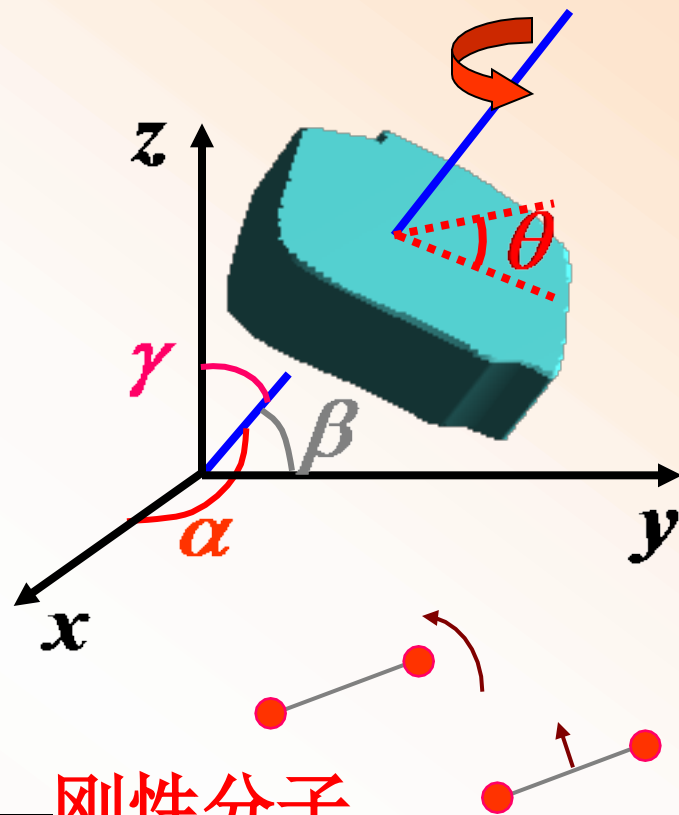
一、自由度的概念

刚体的自由度

平动自由度 $t = 3$

转动自由度 $r = 3$

总自由度 $i = t + r = 6$



二. 理想气体分子的自由度

1. 理想气体分子的微观模型修正——**刚性分子**

单原子分子：质点

双原子分子：两个质点构成的刚体

多原子分子：质点组构成的刚体

不存在振动动能
和振动势能

2. 理想气体分子的自由度

单原子分子:

$$i = t + r = 3$$

双原子分子:

平动自由度: $t = 3$

转动自由度: $r = 2$

总自由度:

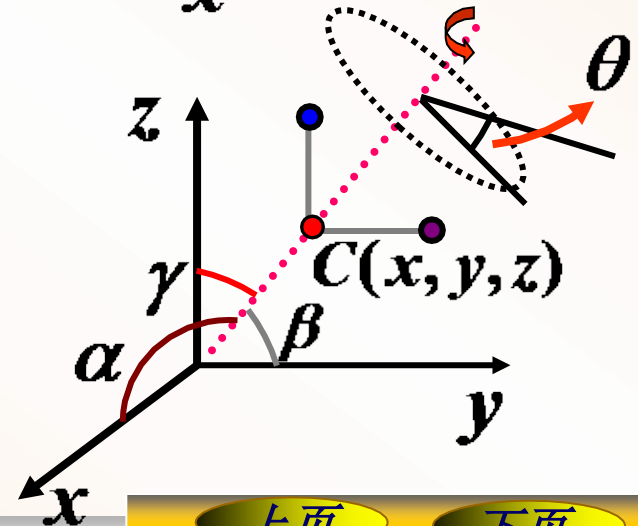
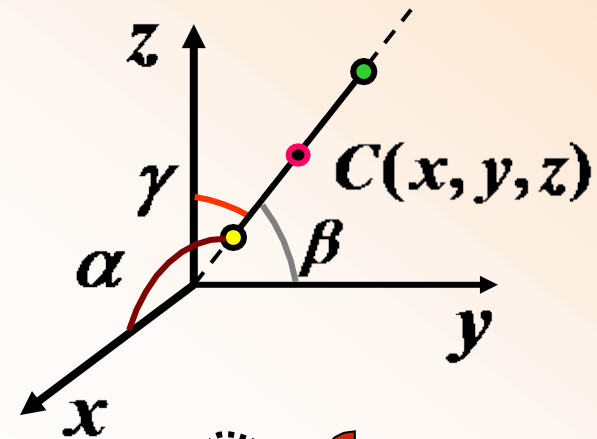
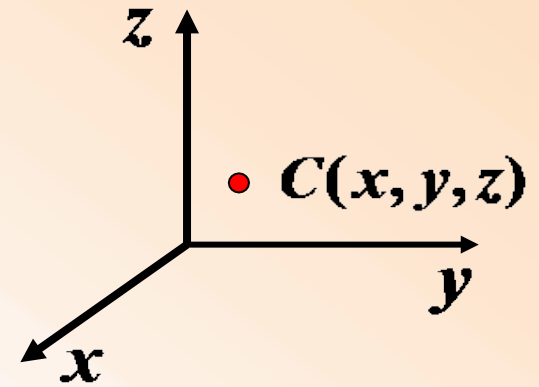
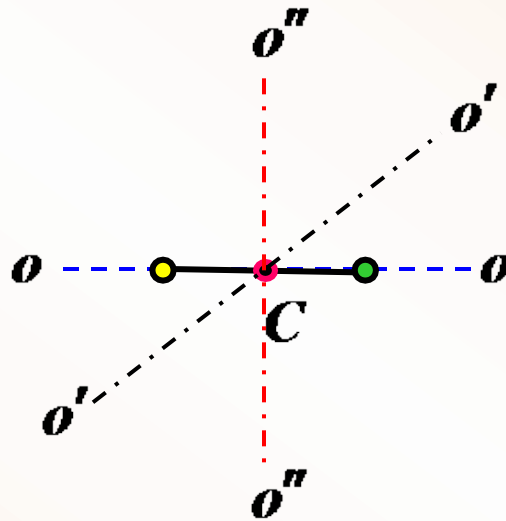
$$i = t + r = 5$$

多原子分子:

平动自由度: $t = 3$

转动自由度: $r = 2 + 1 = 3$

总自由度: $i = t + r = 6$



小结:	平动自由度	转动自由度	总自由度
	t	r	$i = t + r$
单原子分子:	3	0	3
双原子分子:	3	2	5
多原子分子:	3	3	6

二、能量按自由度均分定理

1、理想气体分子的平均平动动能: $\bar{\varepsilon}_{kt} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT$

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

$$Q \quad \overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2}$$

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

◆ 单原子分子平均动能: $\bar{\varepsilon} = 3 \times \frac{1}{2} kT$

◆ 刚性双原子分子

分子平均平动动能:
$$\bar{\varepsilon}_{kt} = \frac{1}{2} m \overline{v_{Cx}^2} + \frac{1}{2} m \overline{v_{Cy}^2} + \frac{1}{2} m \overline{v_{Cz}^2}$$

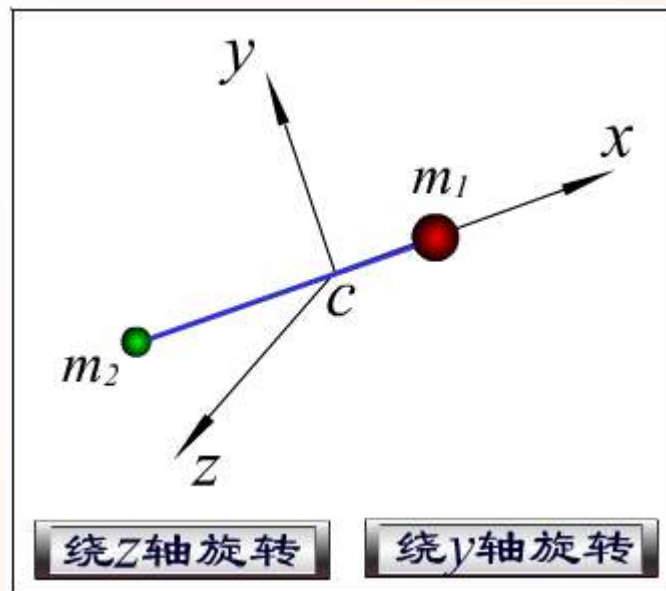
分子平均转动动能:
$$\bar{\varepsilon}_{kr} = \frac{1}{2} J_y \overline{\omega_y^2} + \frac{1}{2} J_z \overline{\omega_z^2}$$

刚性分子平均动能:
$$\bar{\varepsilon} = \bar{\varepsilon}_{kt} + \bar{\varepsilon}_{kr}$$

2. 能量均分定理

在温度为 T 的平衡态下, 气体分子每一个自由度的平均能量都相等, 均为 $\frac{1}{2} k T$

— 能量按自由度均分定理。



说明:

- 1) 能量均分定理适用于温度不太高、只考虑分子平动、转动的情况。
- 2) 高温时, 视作弹性体的分子, 还要考虑振动的动能和弹性势能所对应的能量。
- 3) 能均分定理是按经典统计规律得出的结果, 所以:
 - ① 对单个分子来说, 某一瞬时总能量可能与 $\bar{\epsilon}$ 差别很大。对大量分子整体而言, 分子动能按自由度均分。
 - ② 在量子统计力学中时, 能量均分概念不成立。

四、理想气体分子的平均总动能：平动动能+转动动能

$$\bar{\epsilon} = \frac{i}{2} kT$$

分子 \ 自由度	t 平动	r 转动	i 总	$\bar{\epsilon}$ 平均动能
单原子分子	3	0	3	$3kT/2$
双原子分子	3	2	5	$5kT/2$
多原子分子	3	3	6	$3kT$

五、理想气体的内能 平动、转动、振动

1. 内能：所有分子热运动总动能、分子内部原子间的振动势能以及分子间势能之和，构成气体内部的总能量，称为气体的内能。

2. 理想气体的内能：所有分子的平均平动动能与转动动能之和
 分子间无相互作用力 \implies 不存在分子间势能
 分子为刚性模型 \implies 不存在分子内部原子的
 振动动能和振动势能

设总分子数为 N ， ν mol 理想气体的内能 E ：

$$E = N \cdot \bar{\varepsilon} = N \cdot \frac{i}{2} kT = N \frac{i}{2} \frac{R}{N_A} T = \nu \cdot \frac{i}{2} RT = \frac{i}{2} pV$$

$$\nu = \frac{N}{N_A} = \frac{m'}{M} \text{--- 摩尔数}$$

ν mol 单原子分子气体

$$E = \frac{3}{2} \nu RT$$

ν mol 双原子分子气体

$$E = \frac{5}{2} \nu RT$$

ν mol 多原子分子气体

$$E = 3 \nu RT$$

理想气体的内能： $E = \nu \frac{i}{2} RT$

说明：

1) 比较：内能： $E = \frac{i}{2} \nu RT$ E 与 i 和 T 有关

平均平动动能： $\bar{\varepsilon}_{kt} = \frac{3}{2} kT$ $\bar{\varepsilon}_{kt}$ 只与 T 有关

T 是气体分子平均平动动能的量度，而不是总能量的量度。

2) 对于一定量的给定的气体， ν 、 i 确定： $E = E(T)$

3) 理想气体内能增量： $dE = \nu i R dT / 2$

ν 一定， $dT = 1^\circ\text{C}$ ： $dE \propto i$

i 大的气体比热大。

例1 两种气体自由度数目不同，温度相同，摩尔数相同，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，而平均动能和内能不同；

(D) 它们的内能相同，而平均平动动能和平均动能都不相同；

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/205043044342012012>