第 8 章　气体动理论

热现象是自然界中普遍存在的物理现象，从水的结冰、沸腾到空气的流动，都与物质内部微观粒子的运动密切相关。本章所探讨的气体动理论，作为统计物理学的基础内容，旨在通过研究气体分子的微观运动规律，揭示气体宏观热性质的本质。

从研究方法来看，热学领域存在两种互补的研究路径：热力学以宏观实验定律为基础，通过逻辑推理描述热现象的普遍规律，其结论具有可靠性和普遍性，但无法解释现象的微观本质；统计物理则从物质由大量微观粒子组成的基本事实出发，运用统计方法将宏观性质与微观粒子的运动联系起来，能够深入揭示热现象的内在机制，却因依赖微观结构的简化假设而存在近似性。总之，热力学对热现象从宏观上给出普遍而又可靠的结论，而统计物理能深入热现象的本质，使人们知其然并知其所以然。因此热学研究往往是这两种方法相互补充，相得益彰。

本章讨论的气体动理论正是统计物理中最简单且最基础的部分，它结合力学规律与统计方法，为理解气体的宏观热性质提供了微观视角。本章将围绕以下核心内容展开：首先从宏观角度介绍热学的一些基本概念，包括平衡态、温度和状态方程等。然后从微观特征——大量分子的无规则运动——讲解气体动理论，包括气体压强和温度的微观意义、能量均分定理、气体分子的麦克斯韦速率分布、玻耳兹曼分布等规律。之后介绍实际气体的宏观行为及其近似微观理论——范德瓦耳斯方程。最后通过输运过程的简介，说明一些非平衡态的基本知识。

通过本章的学习，读者将建立起宏观热现象与微观粒子运动之间的联系，理解“宏观量是微观量统计平均值”这一核心思想，从而为深入学习热学及相关领域奠定基础。

8.1　热学的基本概念

8.1.1　热力学系统　平衡态

1. 热力学系统

热学研究的对象是由大量微观粒子组成的宏观物质系统，称为热力学系统（简称系统），与系统发生相互作用的其他物体称为外界。根据系统与外界相互作用的情况，可以对系统作如下划分：与外界不发生任何能量和物质交换的系统称为孤立系；与外界有能量交换，但无物质交换的系统称为封闭系；与外界既有能量交换，也有物质交换的系统称为开放系。当

然，绝对意义下的孤立系是不存在的，因为与外界隔绝的系统在物理学中是无法被测量、被认识的。实际上，当系统与外界间的相互作用能量远小于系统内部能量时，就可以把系统当作孤立系来处理。

2. 系统状态的描述

系统确定后，需要定义一些物理量来描述系统所处的状态以及状态随时间的变化。由于热学的研究方法有两种，所以对系统状态的描述方法也有两种：一种是热力学所采取的宏观描述法，即用一些可以直接测量的量来描述系统的宏观性质，如体积、压强、温度等，这些物理量称为宏观量；另一种是气体动理论或统计物理所采用的微观描述法，即给出系统中每个微观粒子的力学参量，如质量、速度、位置等，这些物理量称为微观量。微观量一般无法直接测量，但我们可以通过气体动理论和统计物理学分析微观量与宏观量的内在联系，从而得到微观量与宏观量间的统计关系。

3. 平衡态

经验指出，在不受外界条件影响下，一个系统不管其初态如何，经过足够长时间后，总会达到这样的一种状态：系统中的一切宏观性质都不随时间而发生变化，这样的状态称为热力学平衡态，简称平衡态。本书主要对热力学系统的平衡态进行研究。由平衡态的定义可知，平衡态仅指系统的宏观性质不随时间改变，从微观上看，组成系统的大量微观粒子仍处于不断的运动中，保持不变的只是运动的平均效果，所以热力学平衡态是一种动态平衡，称为热动平衡。

处于平衡态的系统，由于其宏观性质不随时间变化，因而可以引进一些描述系统宏观性质的独立参量来描述系统的状态，这组互相独立的宏观量称为状态参量。状态参量的选择通常是任意的，如可选压强、体积为状态参量，也可选温度、体积为状态参量等。选定状态参量后，系统的其他宏观量就可以表示为状态参量的函数，称为态函数，例如内能就是一个态函数。

状态参量可以按不同的方式进行分类，在热学中比较重要的一种分类法是按参量与系统质量的关系来分类。把和系统质量成正比的参量称为广延量，如体积、内能等；把另一类和系统质量无关的参量称为强度量，如压强、密度等。广延量的特点是：系统的任何广延量均可视为由系统中各部分相应的量相加而得。例如系统的内能可看成是系统各部分能量之和。

8.1.2 热力学第零定律

在描述系统的状态参量中，温度是热力学所特有的一个状态参量。通常我们说热的物体温度高，冷的物体温度低，这种感觉往往是不准确的。例如，同样的一盆温水，如果先把手放到冰上，再把手放到温水里，会感觉它比较热；反之如果先把手放到热水里，再放到温水中，就会感觉它比较冷。所以必须对温度给予严格而科学的定义。为此，我们需要来了解一下热平衡定律。

如图 8-1 所示，考察 A、B、C 三个各自处于平衡态的系统，现在令 A 和 C 热接触，B 和 C 也热接触，但 A 和 B 本身并不直接热接触。实验表明，A、B、C 原来的平衡态均要被破

坏，给予足够长时间后，A、B、C 将处于共同的平衡态。这时，如果把 C 轻轻地移走（即整个系统不受外界影响），再让 A 和 B 接触后，会发现它们的状态都不会发生变化。即在不受外界影响的情况下，如果 A 和 B 同时和 C 处于热平衡，则 A 和 B 彼此也必处于热平衡，这就是热平衡定律，也称为热力学第零定律，它是大量实验事实的总结，是一个实验规律。

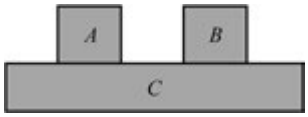

图 8-1　热力学第零定律说明

由热力学第零定律可以得出，两个系统是否热平衡，并不依赖于它们是否有热接触，而是由系统本身的固有属性决定，因此处于同一热平衡态的系统，必然具有一个共同的特征，我们把表征这种特征的物理量称为温度，即处于同一热平衡态的系统具有相同的温度。换句话来说，处于不同热平衡态的系统温度应该是不同的，那么温度是多少，如何来测量呢？

热力学第零定律不仅给出了温度的定义，也指出了度量温度的方法：选定一物体为标准物体，令该物体与待测物体进行热接触达到热平衡，则通过该标准物体的热平衡状态即可判别待测物体的温度。这个作为标准的物体称为温度计。为了定量标度温度计的温度，需要给出温度的数值表示规则——温标。确定温标需要三个要素：测温物质、测温属性和固定标准点。因此，选定一种物质作为测温物质后，需要选取其随温度有明显变化的性质作为温度的标志。再选定一个或两个特定的“标准状态”作为温度“定点”，并赋予数值，即可建立起一套温标了。生活中常用的一种温标是以水银作为测温物质，以其体积（实际上是把水银装在毛细管内观察水银面的高度）为测温属性，以 1 atm[①] 下水的冰点和沸点为两个定点，分别赋予二者的温度数值为 0 与 100。然后，在标有 0 和 100 的两个水银面高度之间刻记 100 份相等的距离，每一份表示 1 度，记作 1℃。这样就做成了一个水银温度计，由它给出的温度称为摄氏温度。相应的温度计量方法称为摄氏温标，用 t 表示。另一种常用的温标是热力学温标，也称为开氏温标，用 T 表示，其单位为 K（开[尔文]）。一般在热学中所说的温度皆指热力学温度。热力学温标与摄氏温标间的换算关系为

黄子卿与水的三相点

$$T = 273.15 + t \tag{8-1}$$

即摄氏温标和热力学温标之间只是计算温度的起点不同，温度间隔是一样的。表 8-1 给出了一些典型的温度值。

表 8-1　一些典型温度值　　单位：K

大爆炸后的宇宙温度	10^{39}
实验室内已获得的最高温度	10^{8}
太阳中心的温度	1.5×10^{7}
地球中心的温度	4×10^{3}
水的三相点温度	273.16
星际空间的平均温度	2.7
两种方法在实验室已获得的最低温度	
核自旋冷却	2×10^{-10}
激光致冷	2.4×10^{-11}

① 1 atm≈101 325 Pa。

8.1.3 理想气体状态方程

在本章中我们仅讨论气体系统的热力学性质。对于一定量的气体，在平衡态下，如果忽略重力的影响，可以用体积 V、压强 p 和温度 T 这三个状态参量来描述其所处的平衡态。这里的体积是指气体分子所能达到的空间，单位用 m^3（立方米）。压强是气体作用在容器壁单位面积上的正压力，单位用 Pa（帕[斯卡]），即 N/m^2，有时用 atm（标准大气压）和 cm·Hg（厘米汞高）等单位。

$$1\ \text{atm} \approx 1.013\times10^5\ \text{Pa} = 76\ \text{cm}\cdot\text{Hg}$$

实验事实表明，表征气体平衡态的三个状态参量 p、V、T 之间存在着一定的关系，其关系式称为气体的状态方程，可表示为

$$f(p,V,T)=0 \tag{8-2}$$

一般，气体在压强不太大（与大气压比较）和温度不太低（与室温比较）的范围内，遵守玻意耳-马略特定律、盖-吕萨克定律和查理定律。我们把任何情况下绝对遵守这三条实验定律的气体称为理想气体。由这三条实验定律可知，对于理想气体而言

$$\frac{p_1V_1}{T_1}=\frac{p_2V_2}{T_2}=\cdots=\text{常量} \tag{8-3}$$

上式对任意平衡态（p、V、T）都成立。所以，当一定量的理想气体处于标准状态（p_0、V_0、T_0）和处于另一平衡态（p、V、T）时，有

$$\frac{p_0V_0}{T_0}=\frac{pV}{T}$$

利用标准状态条件：$p_0=1\ \text{atm}$、$T_0=273.15\ \text{K}$ 以及 1 mol 任何理想气体的体积均为 $V_{0\text{mol}}=22.4\times10^{-3}\ \text{m}^3$，再考虑到对于质量为 M、摩尔质量为 μ 的理想气体，其摩尔数为 $\nu=M/\mu$，在标准状态下，理想气体的体积为 $V_0=\nu V_{0\text{mol}}$，因此

$$\frac{pV}{T}=\frac{p_0V_0}{T_0}=\frac{M}{\mu}\frac{p_0V_{0\text{mol}}}{T_0}$$

令

$$R\equiv\frac{p_0V_{0\text{mol}}}{T_0}=8.31\ \text{J/(mol}\cdot\text{K)}$$

R 称为气体的普适常量，代入则有

$$pV=\frac{M}{\mu}RT=\nu RT \tag{8-4}$$

这就是理想气体的状态方程。各种实际气体，在通常的压强和不太低的温度下，都近似遵守这个状态方程，而且压强越低，近似程度越高。

由于摩尔数 ν 除了等于 M/μ 外，还可表示成下面形式

$$\nu=N/N_A$$

其中，N 表示体积 V 中的气体分子总数，N_A 为阿伏伽德罗常量（其值为 $6.022\times10^{23}\ \text{mol}^{-1}$，表示 1 mol 的任何气体中有 6.022×10^{23} 个分子），于是，式(8-4)可改写为

$$p=\frac{\nu RT}{V}=\frac{NRT}{N_AV}=nkT \tag{8-5}$$

其中，$n=N/V$ 为单位体积内的气体分子数，称为分子数密度，$k=R/N_A$ 称为玻耳兹曼常量，其值为 1.38×10^{-23} J/K，也是一个普适气体常量。按式(8-5)计算，在标准状态下，1 cm^3 空气中约有 2.9×10^{19} 个分子。

【例 8-1】 一个温度为 27℃、容积为 11.2×10^{-3} m^3 的真空系统，其真空度为 1.33×10^{-3} Pa。为了提高其真空度，将它放在 300℃的烘箱内烘烤，使吸附于器壁的气体分子也释放出来。烘烤后容器内压强为 1.33 Pa，问器壁原来吸附了多少个分子？

解 烘烤前容器内单位体积内的分子数为

$$n_1=\frac{p_1}{kT_1}=\frac{1.33\times10^{-3}}{1.38\times10^{-23}\times300}=3.2\times10^{17}$$

烘烤后容器内单位体积内的分子数为

$$n_2=\frac{p_2}{kT_2}=\frac{1.33}{1.38\times10^{-23}\times573}=1.68\times10^{20}$$

器壁原来吸附的分子数为

$$N=(n_2-n_1)V=1.88\times10^{18}$$

8.2 理想气体的压强和温度

前面我们介绍了热学的一些基本概念，知道微观量与宏观量之间存在着联系，下面就以理想气体为例，从微观上来说明宏观量压强和温度的微观意义。

8.2.1 理想气体的压强

为了从微观上解释压强，必须先知道物质的微观结构，因此需要根据实验事实对理想气体分子的表现做出合理假设，在假设的基础上建立一定的微观模型，从而进行理论推导。

1. 理想气体的微观模型和统计假设

根据实验现象的归纳和总结，首先我们可以对理想气体的个体表现作如下假设：

(1) 气体分子本身的线度比起各个分子之间的平均距离小很多，可以忽略不计，因此可以认为气体分子是质点。

(2) 除碰撞的瞬间外，分子与分子之间以及分子与容器壁之间均无相互作用。

(3) 每个分子都在不停地运动着，分子与分子之间以及分子与容器壁之间频繁地发生碰撞，这些碰撞都是完全弹性碰撞。

(4) 每个分子都遵从经典力学规律。

根据以上假设，可知理想气体分子的微观模型为：一个个极小的彼此间无相互作用的弹性质点。

其次，对于理想气体分子集体可以作如下统计规律假设：

大量偶然事件在整体上所呈现出来的规律，就称为统计规律。

为了对统计规律有个感性上的认识，我们来看一个模拟实验——伽耳顿板实验。如图 8-2 所示，顶部有一漏斗状入口的平板竖直放置，平板上部是一排排等间隔的铁钉，所有钉子裸出相同的长度，下面是用隔板隔开的等宽狭槽。首先，使小钢球从入口一个一个落下去，可以看到单个钢球落在哪个槽中是随机、不可预见的。随着钢球数的增加，最后我们看到钢球在各槽中的分布如图 8-3 所示。然后，一次性地把所有钢球同时投入，其分布还是和原来几乎一样。多次重复实验得到的结果均相同。由此可见，虽然小钢球在与任一钉子碰撞后是向左还是向右运动都是随机的，有偶然性，但最终大量小钢球的总体在各槽内的分布却有一定的分布规律，这种规律就称为统计规律。

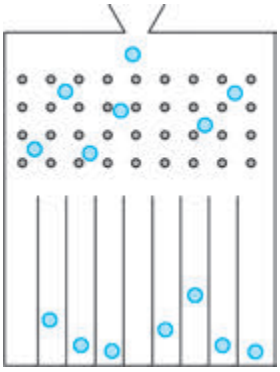

图 8-2　某个小球落入哪个槽是随机的

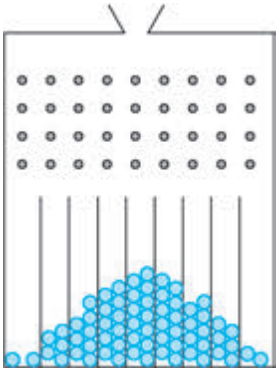

图 8-3　大量小球在槽中的分布具有统计规律性

伽尔顿板动画

由于气体系统内有大量分子，分子间的频繁碰撞使得每个分子的运动毫无规律可言，即单个分子运动是随机事件，而大量分子的运动必然要遵循统计规律，也就是说单个分子运动遵从力学规律，分子集体遵从统计规律。因此，对于处于平衡态的理想气体系统，可以认为：

（1）若忽略重力的影响，气体系统中每个分子在容器内任一位置出现的机会（概率）是一样的，或者说，分子按位置的分布是均匀的。

（2）每个分子的速度方向沿任何方向的机会（概率）也是一样的，或者说，分子速度按方向的分布是均匀的。

上述两条实际上就是对分子集体无规则运动的假设，是一种统计假设，只适用于大量分子组成的系统。根据以上假设，可知：

（1）如以 V 表示容器体积，以 N 表示容器内的分子总数，则容器内的分子数密度 n 应处处一样，即

$$n = \mathrm{d}N/\mathrm{d}V = N/V \tag{8-6}$$

（2）由速度方向分布的均匀性，有：速度的每个分量的平均值应该相等，且都等于 0，而速度的每个分量的平方的平均值应该相等，即

$$\begin{aligned} \overline{v_x} &= \overline{v_y} = \overline{v_z} = 0 \\ \overline{v_x^2} &= \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} \end{aligned} \tag{8-7}$$

其中各速度分量的平方的平均值定义为

$$\overline{v_x^2}=\frac{v_{1x}^2+v_{2x}^2+\cdots+v_{Nx}^2}{N}$$

由于

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

所以

$$\overline{v_x^2}=\overline{v_y^2}=\overline{v_z^2}=\frac{1}{3}\overline{v^2} \tag{8-8}$$

2. 理想气体压强公式推导

在上述假设的基础上，下面定量推导理想气体的压强公式。

我们知道，压强是单位面积上受到的压力。从微观上看，气体对容器壁的压力应是所有气体分子对容器壁频繁碰撞的集体效果，就像是密集的雨点打在伞上所产生的压力一样，器壁所受到的气体压强应是单位时间内大量气体分子碰撞器壁单位面积的平均总冲量。根据这样的思路，下面我们来推导压强公式。具体做法是这样：先计算一个分子一次碰撞对器壁的冲量，然后计算全部分子对器壁碰撞的冲量之和，最后利用压强的定义给出压强。

如图 8-4 所示，设长方体容器内贮有一定量理想气体，容器边长分别为 x_0、y_0、z_0，容器内的分子总数为 N，每个分子的质量为 m，容器的 A 面和 A' 面与 x 轴垂直，面积为 $S_A=S_{A'}=y_0z_0$。容器内的分子数密度为

$$n=\frac{N}{x_0y_0z_0} \tag{8-9}$$

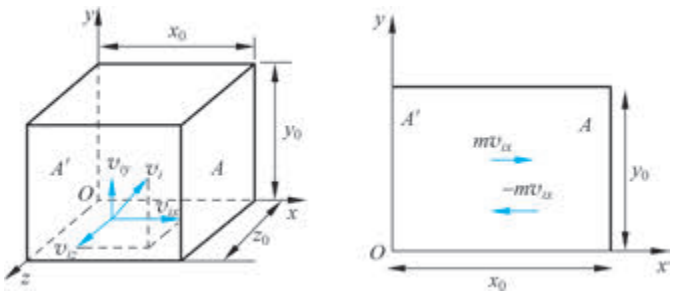

图 8-4　气体压强公式推导

首先考虑速度为 $\boldsymbol{v}_i$、质量为 m 的第 i 个分子对 A 面的碰撞，由于碰撞为弹性碰撞，并且分子质量远小于器壁质量，所以碰撞前后该分子的动量增量为 $-2mv_{ix}$。根据动量定理，这就是该分子在一次碰撞过程中 A 面对它的冲量。由牛顿第三定律可知，A 面受到该分子的冲量为 $2mv_{ix}$，方向与 A 面垂直。

由于第 i 个分子与 A 面碰撞后，要向 A' 面运动，与 A' 面碰撞后又返回到 A 面，与 A 面再次碰撞，因此它与 A 面碰撞一次所需时间为 $2x_0/v_{ix}$，所以在 Δt 时间内第 i 个分子与 A 面碰撞的次数为 $v_{ix}\Delta t/2x_0$。于是，在 Δt 时间内 A 面受到第 i 个分子的冲量为

$$I_i=2mv_{ix}\frac{v_{ix}\Delta t}{2x_0}=\frac{mv_{ix}^2\Delta t}{x_0}$$

因此，Δt 时间内容器内所有分子作用到 A 面的冲量为

$$I=\sum_{i=1}^{N}I_i=\frac{m\Delta t}{x_0}\sum_{i=1}^{N}v_{ix}^2=\frac{Nm\Delta t}{x_0}\frac{\sum_{i=1}^{N}v_{ix}^2}{N}=\frac{Nm\Delta t}{x_0}\overline{v_x^2} \tag{8-10}$$

由压强的定义

$$p=\frac{F}{S}=\frac{I}{\Delta t}\frac{1}{S}=\frac{I}{\Delta t y_0 z_0}$$

所以

$$p=\frac{Nm}{x_0 y_0 z_0}\overline{v_x^2}=nm\overline{v_x^2} \tag{8-11}$$

由式(8-8)得

$$p=\frac{1}{3}nm\overline{v^2} \tag{8-12}$$

上式就是理想气体的压强公式。令

$$\overline{\varepsilon_t}=\frac{1}{2}m\overline{v^2} \tag{8-13}$$

称为气体分子的平均平动动能，则有

$$p=\frac{2}{3}n\overline{\varepsilon_t} \tag{8-14}$$

3. 理想气体压强的统计解释

由压强公式(8-14)可知，宏观量 p 和微观量的统计平均值 $\overline{\varepsilon_t}$ 相关联，展示了宏观量和微观量之间的关系。它表明气体压强具有统计意义，即它只对由大量气体分子组成的系统才有意义，对单个分子而言压强无意义。另外，在推导时，认为气体压强是大量分子碰撞在器壁单位面积上的平均冲力，实际上气体压强不仅存在于器壁，也存在于气体内部，对于理想气体而言，这两种压强的表达式完全相同。

8.2.2 理想气体的温度

将上面推导得到的压强公式(8-14)与理想气体的状态方程 $p=nkT$ 对比，可得

$$p=\frac{2}{3}n\overline{\varepsilon_t}=nkT$$

于是

$$\overline{\varepsilon_t}=\frac{3}{2}kT \tag{8-15}$$

式(8-15)指出，宏观量 T 和微观量的统计平均值 $\overline{\varepsilon_t}$ 相关联，即温度具有统计意义。只有对大量分子的集体，温度才有意义。对单个分子，我们可以说它的动能多少，无所谓温度多少。同时该式还表明，温度标志着物质内部分子无规则热运动的剧烈程度，温度越高，物质内部分子无规则热运动就越剧烈。需要注意的是，关于温度本质的这个结论不仅适用于理想气体，也适用于任何其他物体。

由于气体分子的平均平动动能由气体的温度唯一确定，所以任何理想气体，只要温度一样，都具有相同的平均平动动能。由式(8-13)和式(8-15)我们还可得到

$$\sqrt{\overline{v^2}}=\sqrt{3kT/m} \tag{8-16}$$

$\sqrt{\overline{v^2}}$ 称为气体分子的方均根速率，是分子速率的一种统计平均值。代入 $k=R/N_A$ 以及 $m=\mu/N_A$，气体分子的方均根速率又可表示为

$$\sqrt{\overline{v^2}}=\sqrt{3RT/\mu} \tag{8-17}$$

即对于同一种气体，温度越高，方均根速率越大；而在同一温度下，气体的摩尔质量越大，其方均根速率就越小。

【例 8-2】 设系统由不同气体组成。每一种气体的质量分别为 $M_1,M_2,\cdots,M_i$；摩尔质量分别为 $\mu_1,\mu_2,\cdots,\mu_i$。试计算温度为 T 时混合理想气体的压强。

解 设各种气体单独存在时对器壁产生的分压强分别为 $p_1,p_2,\cdots,p_i$；它们的分子平均平动动能分别为 $\overline{\varepsilon_{t1}},\overline{\varepsilon_{t2}},\cdots,\overline{\varepsilon_{ti}}$；分子数密度分别为 $n_1,n_2,\cdots,n_i$。考虑到同一温度下无论何种理想气体，它们的分子平均平动动能都相等，都是 $3kT/2$，于是有

$$p_i=\frac{2}{3}n_i\overline{\varepsilon_{ti}}=n_ikT$$

而

$$p=\sum\frac{2}{3}n_i\overline{\varepsilon_{ti}}=\sum n_ikT$$

所以

$$p=\sum p_i$$

这一规律称为道尔顿分压定律。又因为

$$n_i=\frac{M_i}{\mu_i}\frac{N_A}{V}$$

所以

$$p=\sum\frac{M_i}{\mu_i}\frac{RT}{V}$$

上式就是混合理想气体的状态方程。

【例 8-3】 求 0℃时氢分子和氧分子的平均平动动能和方均根速率。

解 $\mu_{H_2}=2\times10^{-3}\ \text{kg/mol}$

$\mu_{O_2}=32\times10^{-3}\ \text{kg/mol}$

$T=273.15\ \text{K}$

$$(\overline{\varepsilon_t})_{O_2}=(\overline{\varepsilon_t})_{H_2}=\frac{3}{2}kT=5.65\times10^{-21}\ \text{J}$$

$$(\sqrt{\overline{v^2}})_{O_2}=\sqrt{\frac{3RT}{\mu_{O_2}}}=461\ \text{m/s}$$

$$(\sqrt{\overline{v^2}})_{H_2}=\sqrt{\frac{3RT}{\mu_{H_2}}}=1840\ \text{m/s}$$

此结果说明在常温下，理想气体分子的方均根速率与声波在空气中的传播速率的数量级相同。

8.3 能量均分原理

前面的讨论，都是将气体分子当作质点，而不考虑分子内部的结构以及分子的转动和内部原子的振动。实际上，气体分子具有各种结构，如：按每个分子含有原子数的多少可将气体分为单原子分子气体（如 He、Ne 等）、双原子分子气体（如 H_2、O_2 等）和多原子分子气体（如 CO_2、H_2O 等）。不同类型的气体分子运动情况不同，即气体分子的运动除了有平动外，还可能有转动和内部振动，因此为了用统计的方法计算它们的平均转动动能和平均振动动能，需要引入自由度的概念。

8.3.1 自由度

在力学中，我们把决定一物体的空间位置所需要的独立坐标的数目，称为该物体的自由度，自由度用 i 表示。

如图 8-5(a)所示，单原子分子可当作质点处理，确定一个自由质点的位置需要 3 个独立坐标（如直角坐标 x、y、z），因此单原子分子的自由度为 3。这 3 个自由度称为平动自由度，以 t 表示，即对于单原子分子，$i=t=3$。

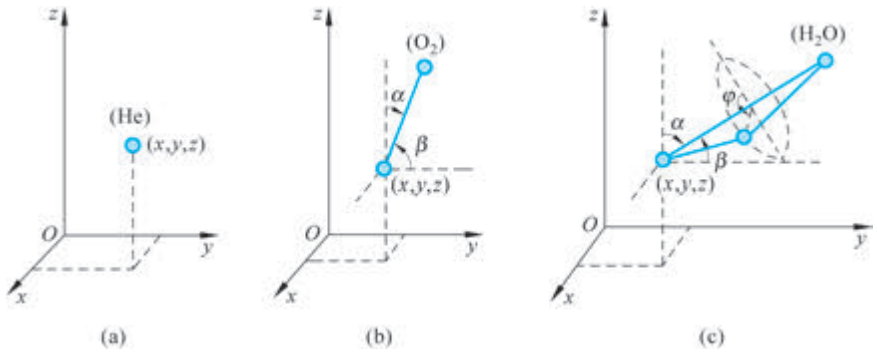

图 8-5 气体分子的自由度

对于双原子分子，如不考虑其内部原子的振动，即认为分子是刚性的，类似于一个哑铃，如图 8-5(b)所示。确定这种分子的位置，除了需要 3 个独立坐标确定其质心位置（相当于 3 个平动自由度）外，还需要确定两个原子的连线方向。由于一条直线在空间的方向可用它与 x、y、z 轴的 3 个夹角 α、β、γ 确定，而这 3 个角之间满足：$\cos^2\alpha+\cos^2\beta+\cos^2\gamma=1$，所以只有两个角是独立的，这两个独立的角坐标是用来确定转轴方位的，称其为转动自由度，以 r 表示，则 $r=2$。于是对于刚性双原子分子，其总自由度 $i=t+r=5$。

对于多原子分子，如果仍将其认为是刚性的，则确定这种分子的位置，除了需要 3 个独立坐标确定其质心位置，两个独立坐标确定通过质心的任意轴的方位外，还需要一个角坐标来说明分子绕转轴转过的角度。所以对于刚性多原子分子，其转动自由度 $r=3$，总自由度 $i=t+r=6$，参见图 8-5(c)。

需要指出的是，以上我们把气体分子都看作是刚性的，实际的双原子气体分子和多原子气体分子都是非刚性的，分子内部还存在原子的振动，因此还应有振动自由度。但是，由于在常温下常见气体（如 O_2、N_2 等）的振动自由度被冻结，所以常温下可以不考虑分子内部原