

例：从 n 个不同物体中，任选出 m 个作为一组，共有多少种选法？

$$C_n^m = \frac{n!}{m!(n-m)!}$$

例：从 n 个不同物体中取出 m 个 ($m \leq n$) 按顺序排成一列，共多少种方法？

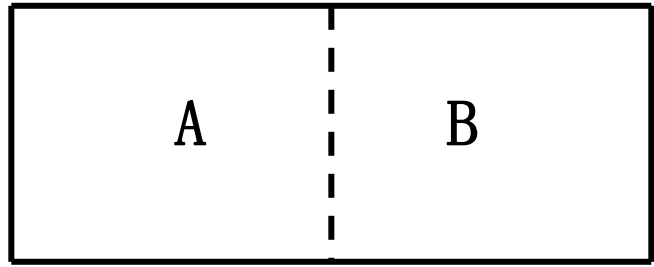
$$A_n^m = n(n-1)(n-2) \cdots (n-m+1) = \frac{n!}{(n-m)!}$$

例：从 n 个不同物体中取出 m 个 ($m \leq n$)，允许重复(放回取样)，共多少种方法？

$$N = n \cdot n \cdot n \cdots n = n^m$$

例：a b c d 4个可分辨热运动粒子，在等容体A, B两室中：

(中间隔板打开)



宏观

两部分各有多少粒子？
不区分究竟是哪个粒子。

微观

具体哪个粒子在左？
哪个粒子右？



两种微观态
同一宏观态

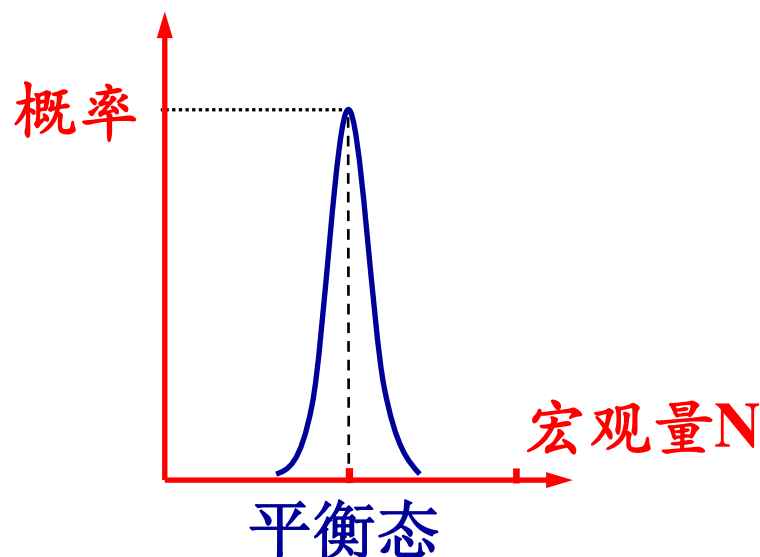
A				B				
a	b	c	d		1			
a	b	c		d				
a	b	d		c	4			
a	c	d		b				
b	c	d		a				
a	b			c	d			
a	c			b	d			
b	c			a	d	6		
c	d			a	b			
b	d			a	c			
a	d			b	c			
d				a	b	c		
c				a	b	d		
b				a	c	d	4	
a				b	c	d		
				a	b	c	d	1

等概率原理：

处于平衡态的孤立系统，各可能的微观态出现的概率相等。

讨论：

- 一个宏观态(分布)对应的微观态数目叫做该宏观态的热力学概率
- 对应的微观态数目多的宏观态出现的概率大
- 系统处于平衡态时, 系统的宏观量具有稳定值, 而单个粒子的微观量在不断变化
- 平衡态是概率最大的状态



12-3 理想气体压强公式

一 理想气体的微观模型

(1) 分子可视为质点； 线度 $d \approx 10^{-10} \text{ m}$

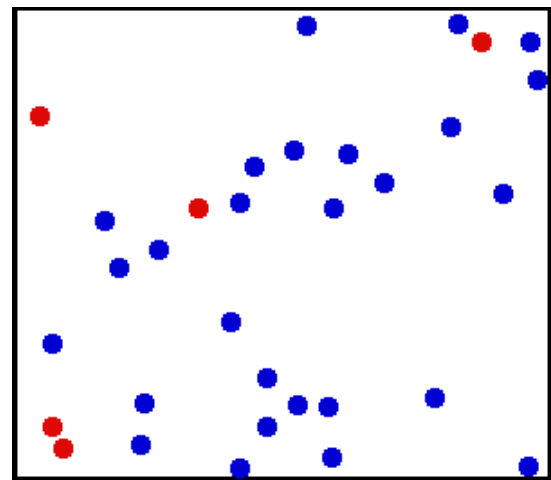
间距 $r \approx 10^{-9} \text{ m}$, $d \ll r$;

(2) 除碰撞瞬间, 分子间无相互作用力;

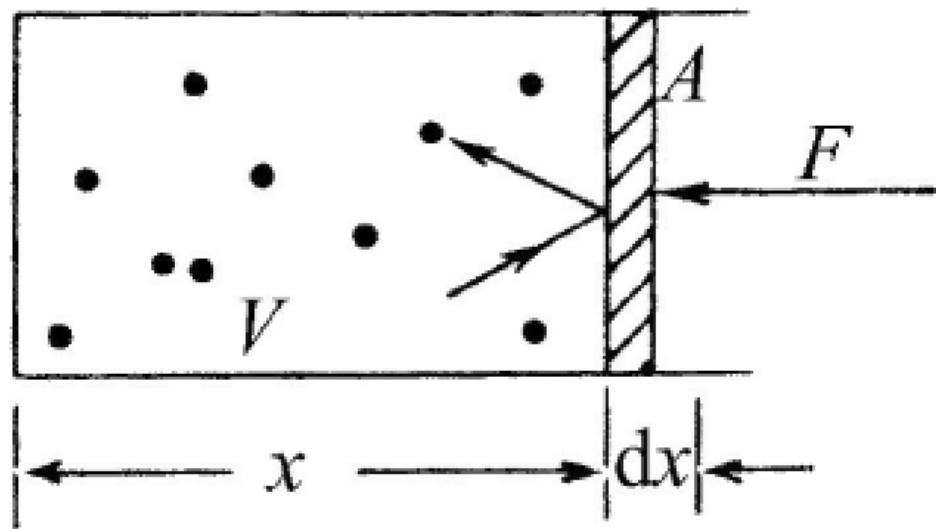
(3) 弹性质点 (碰撞均为完全弹性碰撞)

(4) 分子的运动遵从经典力学的规律

(5) 同种理想气体分子质量相同、
性质相同。



二 理想气体压强公式



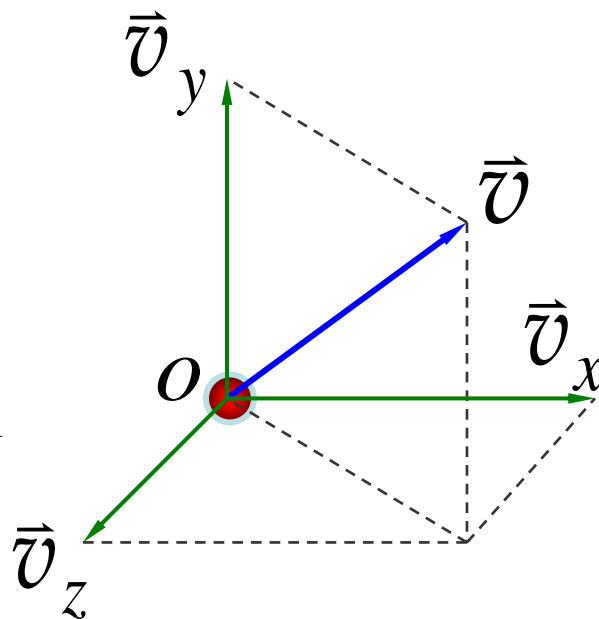
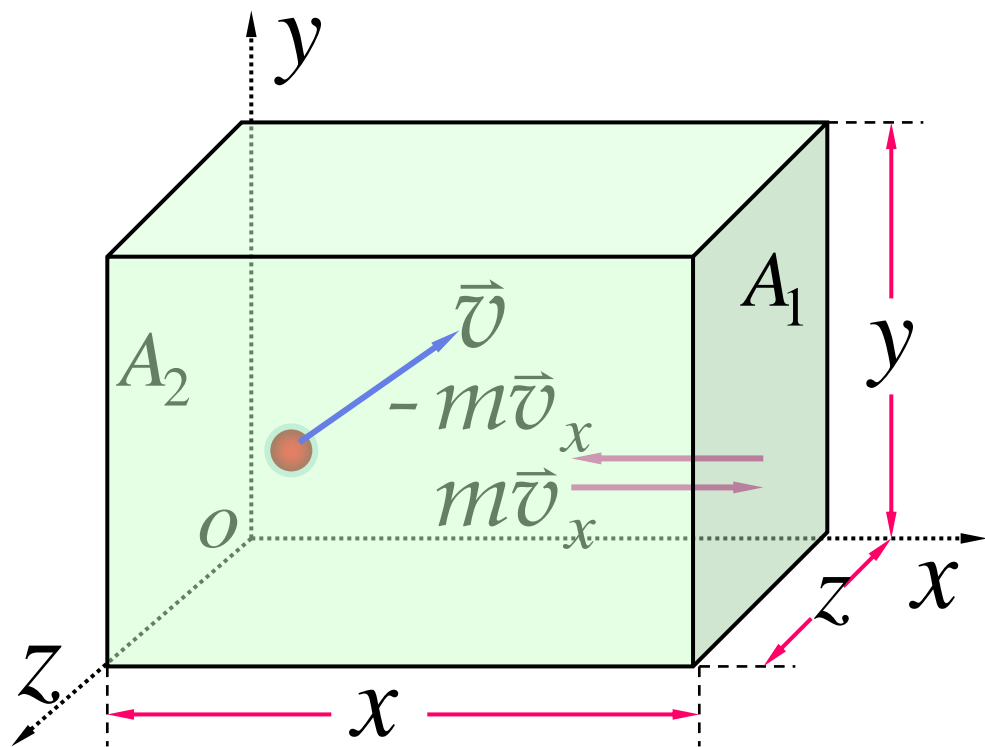
设想一个充满大量气体的**绝热**容器，容器的一端是一个可移动的活塞——找出由于容器中有空气（分子）存在所引起的作用在活塞上的力是多少。

活塞从空气分子的每次碰撞中都获得一定的动量。每秒钟都有一定的动量倾注在活塞上，使它开始运动。为了使活塞保持不动，我们必须每秒钟输回给它同样大小的动量。

单个分子碰撞特性：偶然性、不连续性。

大量分子碰撞的总效果：恒定的、持续的力的作用

设边长分别为 x 、 y 及 z 的长方体中有 N 个全同的质量为 m 的气体分子，计算 A_1 壁面所受压强。



热动平衡的统计规律（平衡态）

(1) 分子按位置的分布是均匀的.

$$n = \frac{dN}{dV} = \frac{N}{V}$$

(2) 分子各方向运动概率均等.

分子运动速度 $\vec{v}_i = v_{ix}\vec{i} + v_{iy}\vec{j} + v_{iz}\vec{k}$

各方向运动概率均等 $\bar{v}_x = \bar{v}_y = \bar{v}_z = 0$

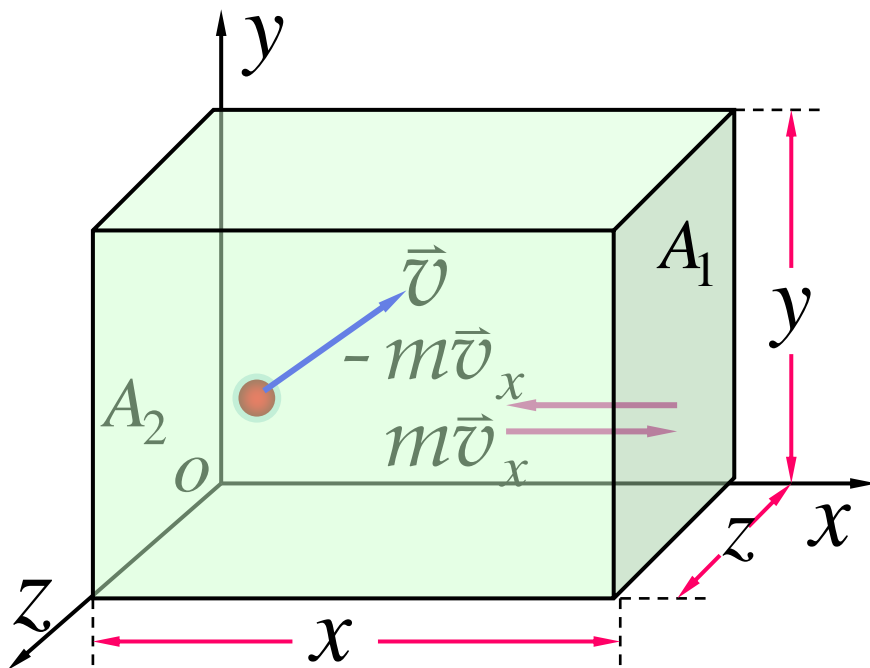
x 方向速度平方的平均值

$$\overline{v_x^2} = \frac{1}{N} \sum_i v_{ix}^2$$

各方向运动概率均等

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

➤ 单个分子遵循力学规律



x 方向动量变化:

$$\Delta p_{ix} = -2mv_{ix}$$

分子施于器壁的冲量:

$$2mv_{ix}$$

两次碰撞间隔时间:

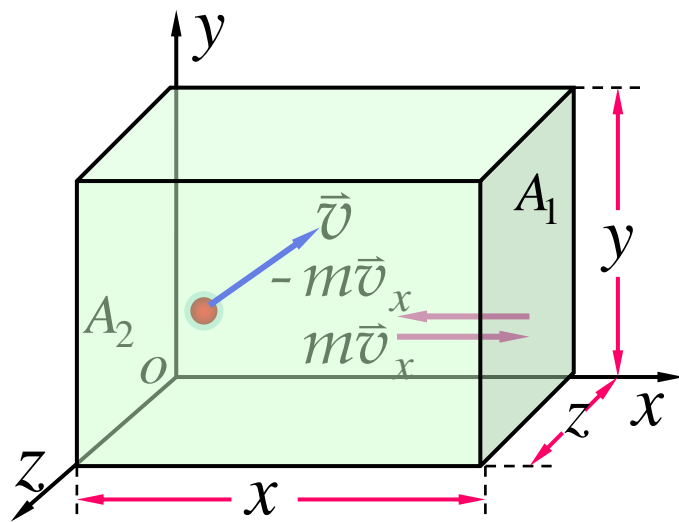
$$2x/v_{ix}$$

单位时间碰撞次数:

$$v_{ix}/2x$$

单个分子单位时间施
于器壁的冲量:

$$mv_{ix}^2/x$$



➤ **大量**分子总效应

单位时间 N 个粒子对器壁总冲量:

$$\sum_i \frac{mv_{ix}^2}{x} = \frac{m}{x} \sum_i v_{ix}^2 = \frac{Nm}{x} \sum_i \frac{v_{ix}^2}{N} = \frac{Nm}{x} \overline{v_x^2}$$

器壁 A_1 所受平均冲力: $\bar{F} = \overline{v_x^2} Nm/x$

器壁 A_1 所受平均冲力: $\bar{F} = \overline{v_x^2} Nm/x$

气体压强 $p = \frac{\bar{F}}{yz} = \frac{Nm}{xyz} \overline{v_x^2}$

统计规律 $n = \frac{N}{xyz} \quad \overline{v_x^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2}$

分子平均平动动能

$$\bar{\varepsilon}_k = \frac{1}{2} m \overline{v^2}$$

气体压强公式

$$p = \frac{2}{3} n \bar{\varepsilon}_k$$

统计关系式

宏观可测量量

微观量的统计平均值

12-4 理想气体的平均平动动能与温度的关系

现在用“温度”这个概念来衡量分子的平均平动动能。其实最简单的办法是把平均平动动能本身叫做“温度”。但比较遗憾的是，这时温度的尺度已经按其他方式选定了，所以我们不直接把平均平动动能称为温度，而必须在分子的平均平动动能与开尔文绝对温度之间加上一个常数的转换因子。

$$\text{理想气体压强公式} \quad p = \frac{2}{3} n \bar{\varepsilon}_k$$

$$\text{理想气体物态方程} \quad p = nkT$$

分子平均平动动能：

$$\text{微观量的统计平均} \quad \bar{\varepsilon}_k = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT \quad \text{宏观可测量量}$$

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

其中 $k = 1.380649 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ 为玻尔兹曼常数

讨论：（1）温度是分子平均平动动能的量度。

（2）温度是大量分子的集体表现。

（3）在同一温度下各种气体分子平均平动动能均相等

（4）热运动与宏观运动的区别：温度所反映的是分子的无规则运动，它和物体的整体运动无关，物体的整体运动是其中所有分子的一种有规则运动的表现

气体分子热运动的方均根（rms）速率 $\bar{\varepsilon}_k = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT$

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

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

1) 常温常压下，分子的数密度 $n \sim 10^{25} / \text{m}^3$

2) 分子的平均平动动能

$$\bar{\varepsilon}_k = \frac{3}{2} kT = \frac{3}{2} \times 1.38 \times 10^{-23} \times 300$$

$$= 6.21 \times 10^{-21} \text{J} = 3.88 \times 10^{-2} \text{eV}$$

3) 氧气的方均根速率

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3 \times 8.31 \times 300}{32 \times 10^{-3}}} = 483 \text{m/s}$$

例1 一瓶氢气和一瓶氮气质量密度相同，分子平均平动动能相同，而且都处于平衡状态，则：

(A) 温度相同、压强相同.

(B) 温度、压强都不同.

 (C) 温度相同，氢气压强大于氮气压强.

(D) 温度相同，氢气压强小于氮气压强.

解
$$p = nkT = \frac{N}{V}kT = \rho \frac{k}{m}T$$

例2 理想气体体积为 V ，压强为 p ，温度为 T 。一个分子的质量为 m ， k 为玻耳兹曼常量， R 为摩尔气体常量，则该理想气体的分子数为：

(A) pV/m  (B) $pV/(kT)$

(C) $pV/(RT)$ (D) $pV/(mT)$

解 $p = nkT$ $N = nV = \frac{pV}{kT}$

12-5 能量均分定理 理想气体内能

一 自由度

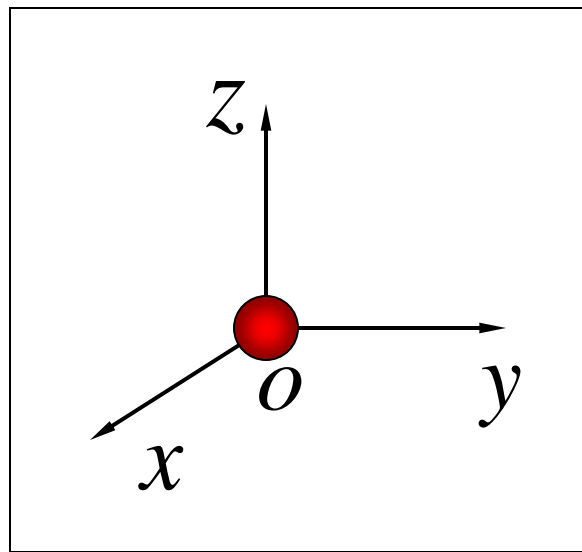
$$\bar{\varepsilon}_{\text{kt}} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT$$

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

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

➤ 单原子分子平均能量

$$\bar{\varepsilon} = 3 \times \frac{1}{2} kT$$



➤ 刚性双原子分子

分子平均平动动能

$$\bar{\varepsilon}_{\text{kt}} = \frac{1}{2} m \overline{v_{Cx}^2} + \frac{1}{2} m \overline{v_{Cy}^2} + \frac{1}{2} m \overline{v_{Cz}^2}$$

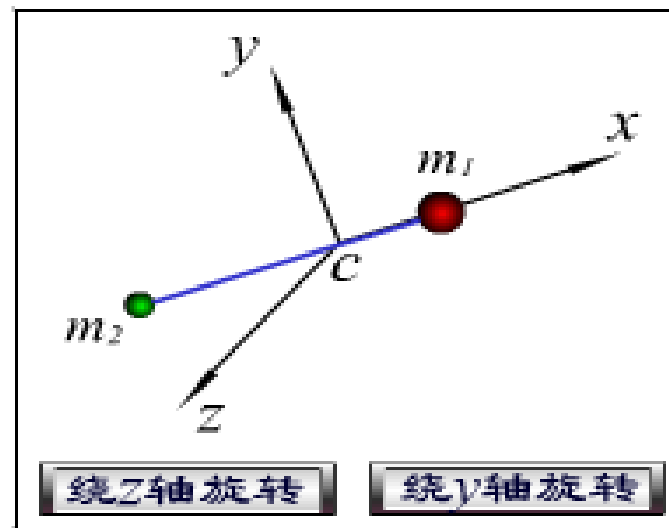
分子平均转动动能

$$\bar{\varepsilon}_{\text{kr}} = \frac{1}{2} J \overline{\omega_y^2} + \frac{1}{2} J \overline{\omega_z^2}$$

刚性双原子分子平均能量

$$\bar{\varepsilon} = \bar{\varepsilon}_{\text{kt}} + \bar{\varepsilon}_{\text{kr}}$$

$$= \frac{1}{2} m \overline{v_{Cx}^2} + \frac{1}{2} m \overline{v_{Cy}^2} + \frac{1}{2} m \overline{v_{Cz}^2} + \frac{1}{2} J \overline{\omega_y^2} + \frac{1}{2} J \overline{\omega_z^2}$$



➤ 非刚性双原子分子



分子平均平动动能

$$\bar{\varepsilon}_{\text{kt}} = \frac{1}{2} m \overline{v_{Cx}^2} + \frac{1}{2} m \overline{v_{Cy}^2} + \frac{1}{2} m \overline{v_{Cz}^2}$$

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

分子平均振动能量 $\bar{\varepsilon}_v = \frac{1}{2} \mu \overline{\dot{x}^2} + \frac{1}{2} k \overline{x^2}$

➤ 非刚性双原子分子平均能量

μ : 约化质量

$$\bar{\varepsilon} = \bar{\varepsilon}_{\text{kt}} + \bar{\varepsilon}_{\text{kr}} + \bar{\varepsilon}_v$$

$$= \frac{1}{2} m \overline{v_{Cx}^2} + \frac{1}{2} m \overline{v_{Cy}^2} + \frac{1}{2} m \overline{v_{Cz}^2} + \frac{1}{2} J \overline{\omega_y^2} + \frac{1}{2} J \overline{\omega_z^2} + \frac{1}{2} \mu \overline{\dot{x}^2} + \frac{1}{2} k \overline{x^2}$$

◆ **自由度** 分子能量中独立的速度和坐标的二次方项**数目**叫做分子能量自由度的数目，简称自由度，用符号 i 表示。



◆ 自由度数 $i = t + r + v$

刚性分子能量自由度

分子 \ 自由度	t 平动	r 转动	i 总
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 能量均分定理（玻耳兹曼假设）

气体处于平衡态时，分子任何一个自由度的平均能量都相等，即能量表达式中每一个独立平方项都具有相等的平均热运动能量 $\frac{1}{2}kT$ ，这就是能量按自由度均分定理。

➤ 分子的平均能量
$$\bar{\varepsilon} = \frac{t + r + v}{2} kT = \frac{i}{2} kT$$

单原子分子

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} kT$$

刚性双原子分子

$$\bar{\varepsilon} = \frac{5}{2} kT$$

刚性多原子分子

$$\bar{\varepsilon} = 3kT$$

三 理想气体的内能

➤ 理想气体的内能：分子动能和分子内原子间的势能之和（不计分子间相互作用的势能）

➤ 1 mol 理想气体的内能

$$E = N_A \bar{\varepsilon} = N_A \frac{i}{2} kT = \frac{i}{2} RT$$

摩尔数

➤ 理想气体的内能

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

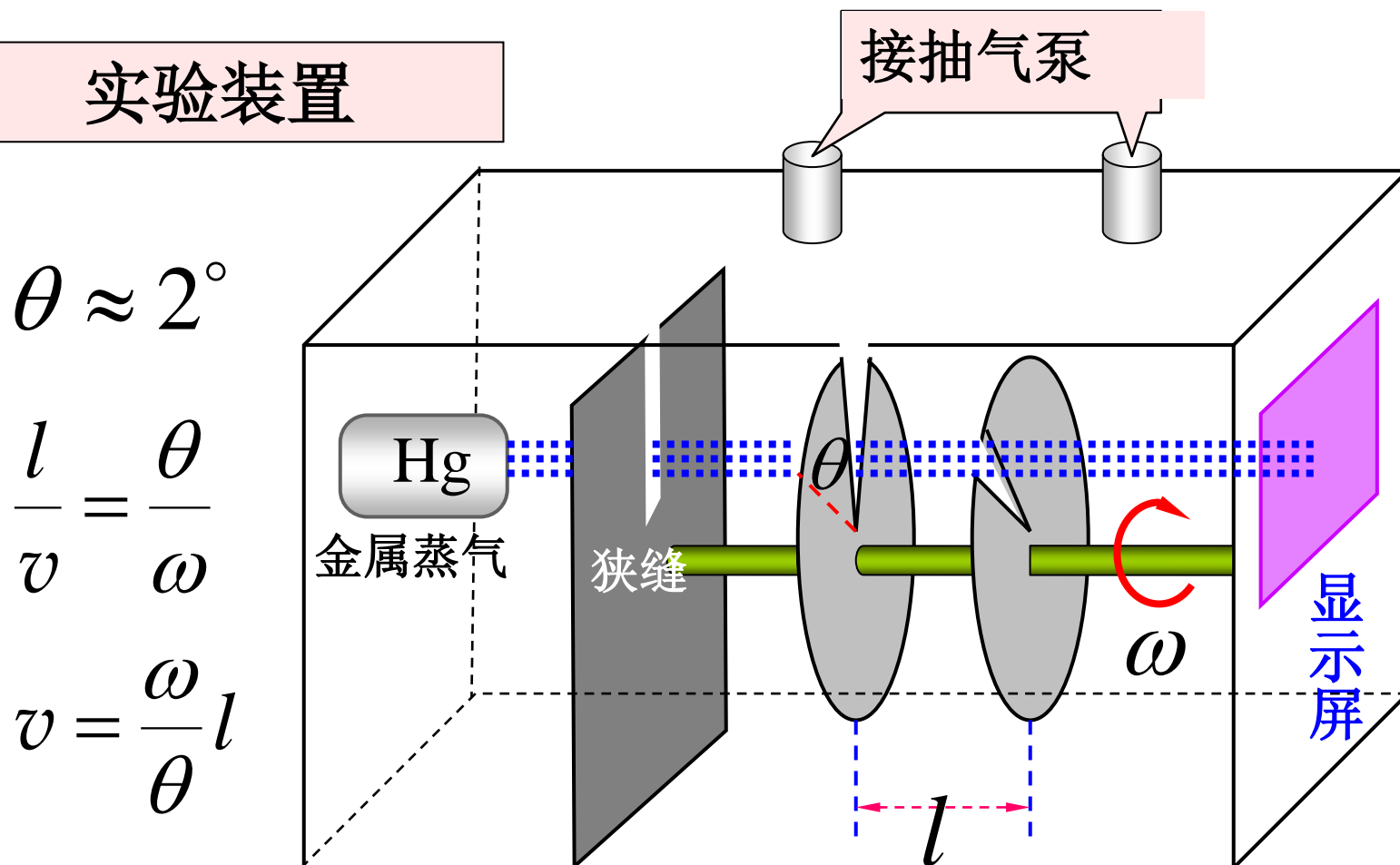
➤ 理想气体内能变化

$$dE = \nu \frac{i}{2} R dT$$

理想气体的内能是温度的单值函数

12-6 麦克斯韦气体分子速率分布率

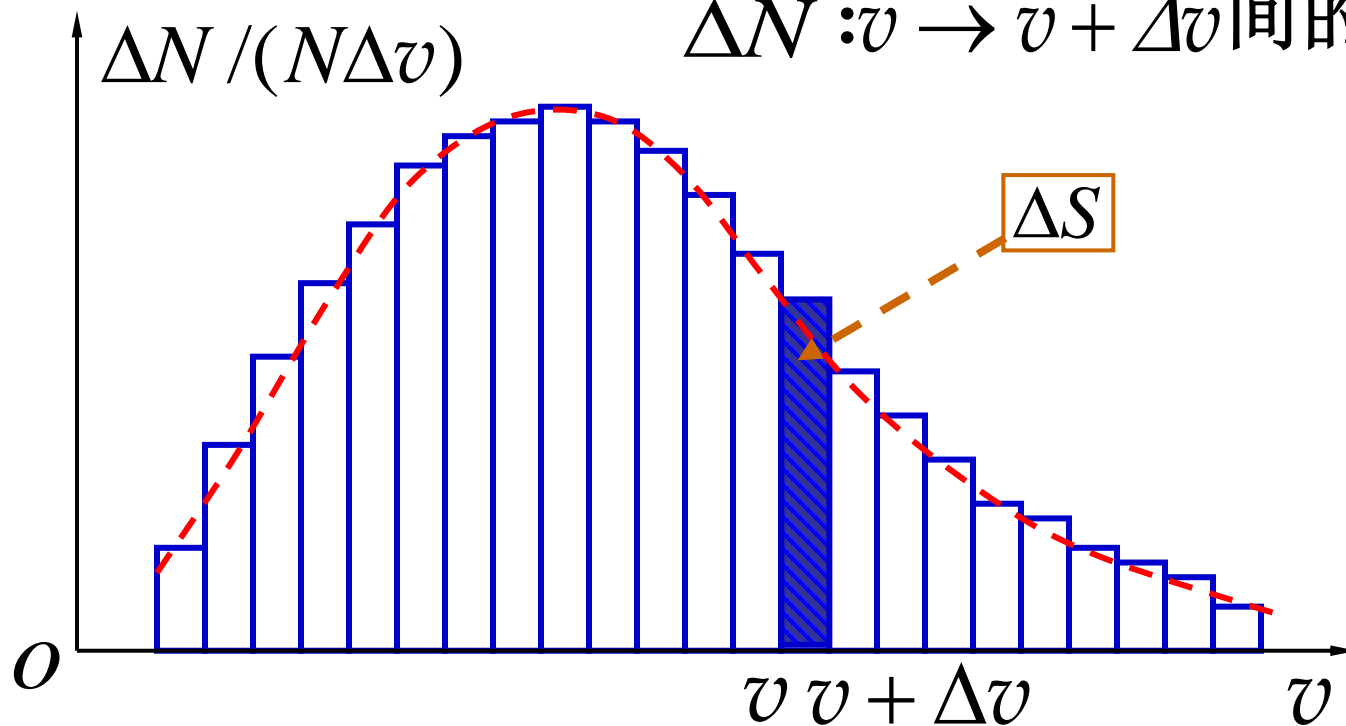
一 测定气体分子速率分布的实验



分子速率分布图

N : 分子总数

ΔN : $v \rightarrow v + \Delta v$ 间的分子数.



$$\Delta S = \frac{\Delta N}{N}$$

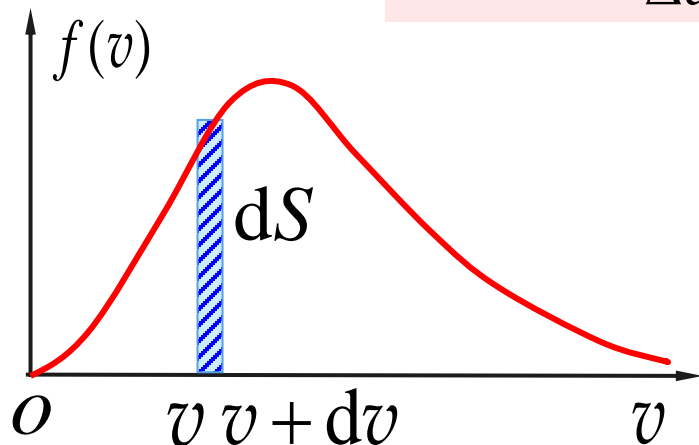
表示速率在 $v \rightarrow v + \Delta v$ 区间的分子数占总数的百分比。

$$\frac{\Delta N}{N\Delta v}$$

表示速率在 v 附近单位速率间隔内的分子数占总数的百分比。

分布函数

$$f(v) = \lim_{\Delta v \rightarrow 0} \frac{\Delta N}{N \Delta v} = \frac{1}{N} \lim_{\Delta v \rightarrow 0} \frac{\Delta N}{\Delta v} = \frac{1}{N} \frac{dN}{dv}$$



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

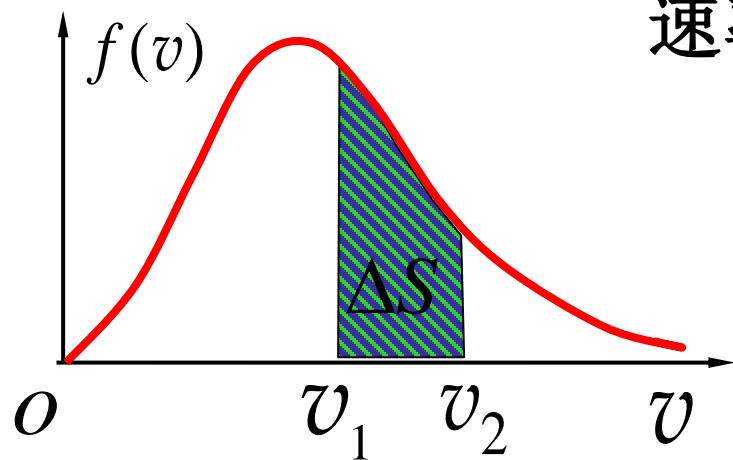
$f(v)$: 在温度为 T 的平衡状态下, 速率在 v **附近** 单位速率区间的分子数占总数的百分比

$f(v)dv$: 速率在 $v \rightarrow v + dv$ 区间的分子数占总分子数的百分比.

分布函数归一化:

$$\int_0^{\infty} f(v)dv = \int_{v=0}^{v=\infty} \frac{dN}{N} = 1$$

速率在 $v \rightarrow v + dv$ 内分子数: $dN = Nf(v)dv$



速率位于 $v_1 \rightarrow v_2$ 区间的分子数:

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

速率位于 $v_1 \rightarrow v_2$ 区间的分子数占总数的百分比:

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