一. 几个概念和物理量

1. 系统和外界、宏观和微观

2. 平衡态：在不受外界影响的条件下，一个系统的宏观性质不随时间改变的状态 .

3. 热力学第零定律： 如果系统 A 和系统 B 分别都与系统 C 的同一状态处于热平衡, 那么 A 和 B 接触时, 它们也必定处于热平衡.

1. 分子数密度 $n=\dfrac{N}{V}$

2. 分子质量 $m=\dfrac{M}{N_A}$

3. 质量密度 $\rho=nm$

4. 物质的量 $\nu=m'/M$

二. 三个公式

1. 理想气体状态方程（平衡态）

$$\begin{cases} pV = \nu RT \\ P = nkT \end{cases}$$

2. 理想气体压强的微观公式 $P = \dfrac{2}{3} n \overline{\varepsilon_k}$

3. 温度的统计意义

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

三. 速率分布和麦克斯韦速率分布律

$$f(v)=\frac{1}{N}\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}v}=4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\mathrm{e}^{-\frac{mv^2}{2kT}}v^2$$

➢ 三种统计速率

1. 最概然速率 $v_p=\sqrt{\frac{2kT}{m}}=\sqrt{\frac{2RT}{M}}=1.41\sqrt{\frac{RT}{M}}$

2. 平均速率 $\bar{v}=\sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}=\sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}=1.59\sqrt{\frac{RT}{M}}$

3. 方均根速率 $\sqrt{\overline{v^2}}=\sqrt{\frac{3kT}{m}}=\sqrt{\frac{3RT}{M}}=1.73\sqrt{\frac{RT}{M}}$

四. 能量均分定理

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，均为 $kT/2$.

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

➤ 理想气体的内能 $E=\dfrac{m'}{M}\dfrac{i}{2}RT=\nu\dfrac{i}{2}RT$

五. 平均碰撞频率和平均自由程

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

$$\overline{\lambda}=\frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^{2}P}$$

*六. 迁移现象、三种迁移系数

- 粘度（粘性系数） $\eta=\frac{1}{3}\rho\overline{v}\overline{\lambda}$
- 热导率 $\kappa=\frac{1}{3}\rho\overline{v}\overline{\lambda}\frac{C_{\mathrm{V,m}}}{M}$
- 扩散系数 $D=\frac{1}{3}\overline{v}\overline{\lambda}$

例 在一密闭容器内，储有A、B、C三种理想气体，A气体的分子数密度为n_1，它产生的压强为P_1，B气体的分子数密度为$2n_1$，C气体的分子数密度为$3n_1$，则混合气体的压强为

（A）$3P_1$ （B）$4P_1$ （C）$5P_1$ （D）$6P_1$

解
$$P = P_1 + P_2 + P_3$$
$$= n_1kT + 2n_1kT + 3n_1kT$$
$$= 6\,n_1kT = 6P_1$$

例　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.

例　根据能量按自由度均分原理，设气体分子为刚性分子，分子自由度数为 i，则当温度为 T 时，

（1）一个分子的平均动能为 $\underline{\quad \frac{i}{2}kT \quad}$.

（2）一摩尔氧气分子的转动动能总和为 $\underline{\quad RT \quad}$.

例 有两个相同的容器，容积不变. 一个盛有氦气，另一个盛有氢气（看成刚性分子），它们的压强和温度都相等，现将 5J 的热量传给氢气，使氢气的温度升高，如果使氦气也升高同样的温度，则应向氦气传递的热量是

（A） 6J ；　　（B） 6J；

（C） 3J ；　　（D） 2J .

$p = nkT$　　因 p、T 、V 同，所以 n 和 ν 同.

$Q = \Delta E + W, \quad W = 0$　　$\Delta E = \nu \dfrac{i}{2} R \Delta T$

氦 $i = 3$，氢气 $i = 5$，所以 $Q = 3\text{J}$.

例 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，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；

例 室内生起炉子后，温度从 15^0C 上升到 27^0C，设升温过程中，室内的气压保持不变，问升温后室内分子数减少了百分之几?

解

$$P = nkT \Rightarrow n = P/kT$$

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{T_1}{T_2} = \frac{288}{300}$$

$$1 - \frac{n_2}{n_1} = 1 - \frac{288}{300} = \frac{12}{300} = 0.04 = 4\%$$

例 一容器内储有氧气，温度为 **27°C**，其压强为 $1.02\times10^5\,\mathrm{Pa}$，**求**：(**1**) 气体分子数密度；(**2**) 氧气的密度；(**3**) 分子的平均平动动能；(**4**) 分子间的平均距离.

解 (1) $n = p/kT = 2.44\times10^{25}\,\mathrm{m}^{-3}$

(2) $\rho = nm = n\dfrac{M}{N_A} = 1.30\,\mathrm{kgm}^{-3}$

(3) $\overline{\varepsilon_k} = 3kT/2 = 6.21\times10^{-21}\,\mathrm{J}$

(4) $\overline{d} = \sqrt[3]{1/n} = 3.45\times10^{-9}\,\mathrm{m}$

例 设有一恒温容器，其内储有某种理想气体，若容器发生缓慢漏气，**问**

(1)气体的压强是否变化？为什么？

(2)容器内气体分子的平均平动动能是否变化？ 为什么？

(3)气体的内能是否变化？为什么？

解:

(1) $$PV = \nu RT \qquad \nu\downarrow \Rightarrow P\downarrow$$

(2) $$\because \overline{\varepsilon_{\mathrm{k}}} = \frac{3}{2}kT, \quad \therefore \text{不变}$$

(3) $$E = \nu \frac{i}{2} RT \qquad \nu\downarrow \Rightarrow E\downarrow$$

例： 在一个以匀速率 υ 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： 容器突然停止运动后，气体宏观定向运动的动能转化为分子无规则热运动能量，因而温度升高.

由能量守恒得 $$\frac{1}{2}\nu N_A m\upsilon^2 = \nu\frac{3}{2}R\Delta T$$

$$\because R = N_A k \qquad \therefore \Delta T = \frac{m\upsilon^2}{3k}$$

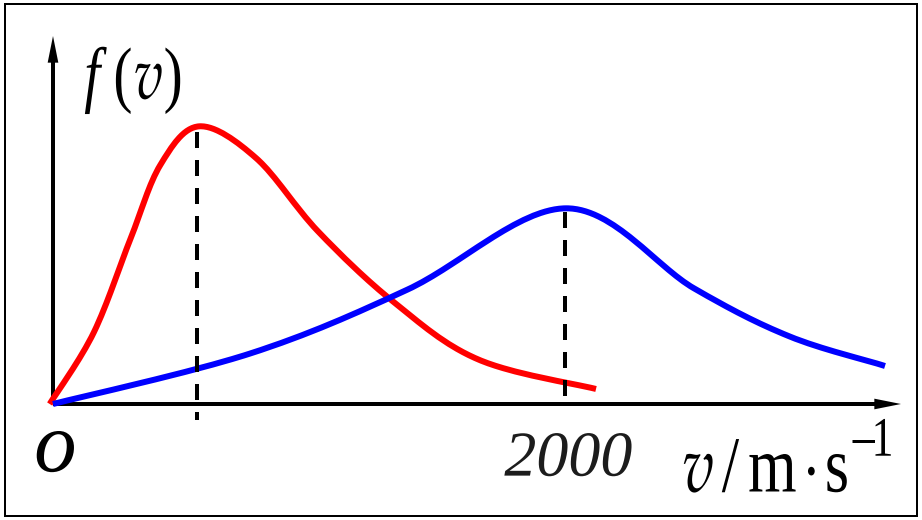
例 已知分子数 N，分子质量 m，分布函数 $f(v)$ 求 **1**）速率在 $v_{\mathrm{p}}\sim\overline{v}$ 间的分子数； **2**）速率在 $v_{\mathrm{p}}\sim\infty$ 间所有分子动能之和 .

速率在 $v\to v+\mathrm{d}v$ 间的分子数 $\boxed{\mathrm{d}N=Nf(v)\mathrm{d}v}$

1） $$\int_{v_{\mathrm{p}}}^{\overline{v}}Nf(v)\mathrm{d}v$$

2） $$\int_{v_{\mathrm{p}}}^{\infty}\frac{1}{2}mv^{2}Nf(v)\mathrm{d}v$$

例 如图示两条 $f(v)\sim v$ 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，从图上数据求出氢气和氧气的最可几速率。



$$v_{\mathrm{p}}=\sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

$$\because m(\mathrm{H_2})<m(\mathrm{O_2})$$

$$\therefore v_{\mathrm{p}}(\mathrm{H_2})>v_{\mathrm{p}}(\mathrm{O_2})$$

$$\therefore v_{\mathrm{p}}(\mathrm{H_2})=2000\mathrm{m/s}$$

$$\frac{v_{\mathrm{p}}(\mathrm{H_2})}{v_{\mathrm{p}}(\mathrm{O_2})}=\sqrt{\frac{m(\mathrm{O_2})}{m(\mathrm{H_2})}}=\sqrt{\frac{32}{2}}=4$$

$$\therefore v_{\mathrm{p}}(\mathrm{O_2})=500\mathrm{m/s}$$

例 计算在 27°C 时，氢气和氧气分子的方均根速率 v_{rms} .

$$M_{\mathrm{H}}=0.002\mathrm{kg}\cdot\mathrm{mol}^{-1} \qquad R=8.31\mathrm{J}\cdot\mathrm{K}^{-1}\cdot\mathrm{mol}^{-1}$$

$$M_{\mathrm{O}}=0.032\mathrm{kg}\cdot\mathrm{mol}^{-1} \qquad T=300\mathrm{K}$$

$$v_{\mathrm{rms}}=\sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

氢气分子 $v_{\mathrm{rms}}=1.93\times10^{3}\mathrm{m}\cdot\mathrm{s}^{-1}$

氧气分子 $v_{\mathrm{rms}}=483\mathrm{m}\cdot\mathrm{s}^{-1}$

例： 容器内盛有氮气，压强为10atm、温度为27ºC，氮分子的摩尔质量为 28 g/mol,氮气分子直径为3×10-10m .

求 ①. 分子数密度；②.分子质量；③.质量密度；

解 ①. $$n=\frac{P}{kT}=\frac{10\times1.013\times10^{5}}{1.38\times10^{-23}\times300}=2.45\times10^{26}\mathrm{m}^{-3}$$

②. $$m=\frac{M}{N_A}=\frac{28\times10^{-3}}{6.022\times10^{23}}=4.65\times10^{-26}\mathrm{kg}$$

③. $$\rho=nm=2.45\times10^{26}\times4.65\times10^{-26}=11.4\mathrm{kg/m}^{3}$$

已知: $p = 10\text{atm}$, $t = 27^{\circ}\text{C}, M = 28\ \text{g/mol}$, $d = 3\times10^{-10}\text{m}$. 求 ④.三种速率;

解:

$$\sqrt{\frac{RT}{M}} = \sqrt{\frac{8.31\times300}{28\times10^{-3}}} = 298$$

$$v_{\mathrm{p}} = 1.41\sqrt{\frac{RT}{M}} = 1.41\times298 = 417.7\text{m/s}$$

$$\bar{v} = 1.59\sqrt{\frac{RT}{M}} = 1.59\times298 = 476\text{m/s}$$

$$\sqrt{\overline{v^2}} = 1.73\sqrt{\frac{RT}{M}} = 1.73\times298 = 515\text{m/s}$$

已知：$p = 10\text{atm}$， $t = 27^{\circ}\text{C}, M = 28\ \text{g/mol}$, $d = 3\times10^{-10}\text{m}$. 求 ⑤.平均平动动能； ⑥.平均碰撞频率； ⑦. 平均自由程。

⑤. $\overline{\varepsilon_k} = \frac{3}{2}kT = \frac{3}{2}\times1.38\times10^{-23}\times300 = 6.21\times10^{-21}\text{J}$

⑥.平均碰撞频率 $\overline{Z} = \sqrt{2}n\pi d^2\overline{v}$

$$\overline{Z} = \sqrt{2}\pi\times2.45\times10^{26}\times(3\times10^{-10})^2\times476 = 4.6\times10^{10}\text{s}^{-1}$$

⑦. 平均自由程 $\overline{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 p}$

$$\overline{\lambda} = \frac{1.38\times10^{-23}\times300}{\sqrt{2}\pi\times(3\times10^{-10})^2\times10\times1.013\times10^5} = 1.0\times10^{-8}\text{m}$$