

大学物理教程

DAXUE WULI JIAOCHENG

(下册)

主编 靳红云 郑家树

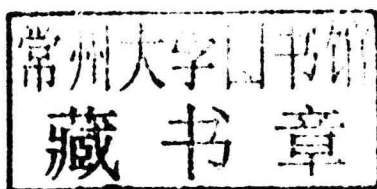


西南交通大学出版社
[Http://press.swjtu.edu.cn](http://press.swjtu.edu.cn)

大学物理教程

(下册)

主 编 靳红云 郑家树
副主编 胡 军
编 者 王续宇 吴运梅 杨金科 马驰华
 陈波涛 徐延亮 王秀芳



西南交通大学出版社

· 成 都 ·

目 录

9 气体动理论	219
9.1 统计物理和热力学的基本概念	219
9.2 理想气体的压强和温度	223
9.3 能量均分定理	227
9.4 理想气体的麦克斯韦速率分布律	231
9.5 气体分子的平均自由程	235
本章小结	237
思考题	238
习 题	239
10 热力学基础	241
10.1 热力学第一定律	241
10.2 热力学第一定律的应用	247
10.3 理想气体的卡诺循环	253
10.4 热力学第二定律	255
本章小结	261
思考题	263
习 题	264
11 机械振动与机械波	266
11.1 简谐振动	266
11.2 简谐振动的特征量	269
11.3 振动曲线与振动方程	273
11.4 简谐振动的旋转矢量描述	274
11.5 简谐振动的能量	277
11.6 简谐振动的合成	278
11.7 阻尼振动、受迫振动、共振	283
11.8 机械波的产生与传播	285
11.9 描写波的物理量	287
11.10 平面简谐波	290
11.11 波形曲线	292
11.12 波动方程的求法	293
11.13 波的能量	295

11.14 惠更斯原理 波的衍射、反射和折射	298
11.15 波的干涉	301
11.16 多普勒效应	307
习 题	309
12 波动光学	315
12.1 光是电磁波	315
12.2 相干光的获得和叠加	317
12.3 杨氏双缝干涉	320
12.4 光程与光程差	323
12.5 薄膜干涉	327
12.6 惠更斯-菲涅耳原理	337
12.7 单缝夫琅禾费衍射	340
12.8 圆孔夫琅禾费衍射	344
12.9 光栅衍射	347
12.10 光的偏振	354
12.11 布儒斯特定律	359
12.12 晶体双折射现象	361
本章小结	363
思考题	366
习 题	366
13 狭义相对论	368
13.1 狭义相对论产生的历史背景	368
13.2 狭义相对论的基本原理	369
13.3 狭义相对论的时空观	372
13.4 狭义相对论动力学基础	376
习 题	380
14 量子物理基础	384
14.1 热辐射 普朗克能量子假设	384
14.2 爱因斯坦光子假说	390
14.3 康普顿效应	394
14.4 玻尔的氢原子理论	399
14.5 德布罗意波 微观粒子的波粒二象性 不确定关系	405
14.6 波函数 薛定谔方程	410
14.7 氢原子结构的量子理论	416
思考题	422
习 题	423
参考文献	426

9 气体动理论

在日常生活中，热现象与人类的关系十分密切，比如炎炎夏日，人们使用空调、风扇等来降温，使用冰箱来储存食物……这些电器的使用都改变了局部空间的温度。在物理学中，凡是与温度有关的现象都称为热现象。而研究热现象的学科则称为热学，是物理学的一个重要分支。热学的研究对象称为热力学系统，简称系统，如冰箱内的空气、水杯里面的水等。

按照研究角度和研究方法的不同，热学可分成热力学和统计物理学两个方面。热力学是根据大量的观察和实验结果，通过严密的逻辑推理、总结，得到宏观的热力学规律，其着重分析、研究系统在物态变化过程中有关热功转换等关系和实现条件。而统计物理学是根据热力学系统由大量作永不停息的无规则运动（称为热运动）的微观粒子构成这一事实出发，认为系统的宏观表现是大量粒子运动的统计平均结果，以此建立微观粒子热运动的近似微观模型，用统计的方法来探讨粒子的微观量统计平均值与宏观量之间的关系，揭示系统宏观热现象及相关规律的微观本质。可见热力学与统计物理学是同一学科的两个不同的方面。由于热力学的定律是通过大量实验总结出来的，所以其结论具有普适性和可靠性，但是不够深刻；而统计物理学能够深刻揭示宏观热现象的微观本质，但是由于其微观模型的建立采用了近似的方法，所以其结论不够精确。在对热运动的研究上，二者起到了相辅相成的作用。我们可以用热力学结论来检验统计物理学的结论，以便修正所建立的微观模型，使其更加趋近于客观实在；统计物理学所揭示的微观机制，则可以使热力学理论获得更深刻的意义。

9.1 统计物理和热力学的基本概念

9.1.1 描述热力学系统的基本概念

热学研究的对象即热力学系统通常都是我们感官所能直接觉察的物体，在大学物理中我们所研究的系统通常是一个气体系统，如后面我们将要讨论的汽缸内的理想气体等。固体和液体系统的热力学问题不在这里研究。这些宏观物体都是由极大数目的分子、离子或原子（为简单起见，后面都称为分子）等微观粒子组成的，其典型数值为阿伏伽德罗常数，为 1 mol 物质中所含的分子数，用 N_A 表示，在计算中其数值可取为

$$N_A = 6.022 \times 10^{23}/\text{mol}$$

一个热力学系统所处的外部环境,通常称为外界。在热学研究中,我们常根据系统的性质将其分为孤立系统、封闭系统和开放系统三种类型。孤立系统指的是系统与外界既没有能量交换也没有物质交换,我们后面讨论的主要就是这种类型的系统。有时,当系统与外界交换的能量远远小于系统本身的能量时,也可以将其近似地看成孤立系统,如内燃机汽缸内的空气。封闭系统与外界没有物质交换,只存在能量交换。开放系统则与外界既有能量交换又有物质交换。

由于组成物体的分子太小,我们无法用肉眼直接看到它们的运动情况,但是一些日常经验和实验事实却使我们间接认识到分子在作永不停息的无规则的运动,它是不同于机械运动的一种更加复杂的物质运动形式。在后面对理想气体的分析中我们知道,分子运动的剧烈程度由物体的温度所决定,所以分子运动被称为热运动。

要研究一个系统的性质及其变化规律,首先要对系统的状态加以描述。根据系统的特点,描述其状态有两种不同的方法:一种是从整体上对系统的状态加以描述,这叫作宏观描述。用这种方法来表征系统状态和属性的物理量称为宏观量,一般宏观量都可以用仪器直接测量,如气体系统的体积、质量和压强等。另一种方法是对构成系统的微观粒子的状态进行描述,这叫作微观描述。这种描述单个粒子状态的物理量称为微观量,一般不可以直接用仪器测量,如单个分子的质量、位置、速度等。宏观描述和微观描述是对同一系统的两种不同描述方法,因而它们之间存在内在联系。由于系统的各种宏观现象都是组成它的大量微观粒子运动的集体表现,所以宏观量总是一些对应微观量的统计平均值。

由于组成系统的微观粒子的热运动的作用,对于一个孤立系统,只要经过足够长的时间,总能够达到一个确定的状态,在这种状态下,系统的宏观性质将不随时间变化,表现出一种稳定性,一般称这种状态为平衡态。需要说明的是,平衡态指的是系统的宏观性质不随时间变化,但从微观的角度看,构成系统的大量微观粒子实际上仍在不停地运动和变化着,只是其运动的平均效果不随时间变化。所以通常也把这种平衡态叫作热动平衡。

在实际中理想的孤立系统是不存在的,而且其宏观性质也不是绝对保持不变,所以平衡态只是一个理想化的概念。它是实际问题在一定条件下的抽象和概括,当系统受外界的影响对我们研究的问题可以忽略不计时,我们就可以抓住主要矛盾,忽略次要因素,建立孤立系统和平衡态的理想模型。因此,引入这个概念是有实际意义的,可以使问题大大简化,并能较好地反映实际情况。

9.1.2 温度和理想气体物态方程

系统的平衡态是通过分子的热运动来实现的。因此假设有两个热力学系统 A 和 B 分别处于各自的平衡态,然后使系统 A 和 B 互相接触,使它们之间能发生热传递,这种接触称为热接触。则系统 A 和 B 的平衡态都将被打破,但经过充分长一段时间后,系统 A 和 B 将共同达到一个新的平衡态,由于这种共同的平衡态是在有传热的条件下实现的,因此称为热平衡。

如果有 A 、 B 、 C 三个热力学系统,当系统 A 和系统 B 都分别与系统 C 处于热平衡,那

么系统 A 和系统 B 此时也必然处于热平衡。这个事实通常称为热平衡原理，或叫热力学第零定律。这个定律为温度概念的建立提供了可靠的实验基础。根据这个定律，我们知道两个物体是否处于热平衡状态完全由物体内部分子的热运动状态所决定，与两个物体是否接触无关。因此，处于同一热平衡状态的所有热力学系统都具有某种共同的宏观性质，我们把描述这个宏观性质的物理量定义为物体的温度。也就是说，一切互为热平衡的系统都具有相同的温度，这为我们用温度计测量物体或系统的温度提供了依据。温度计是人们设计制造的标准测温仪器，利用温度计与待测物质接触达到热平衡时温度计的读数来测量待测物质的温度。

温度的数值定量表示称为温标。温标的建立需要利用测温物质随温度单调变化的某种物理效应，再加上一些固定的标准点。例如，我们日常生活中经常使用的摄氏温标，就是用酒精或水银作为测温物质，根据其热胀冷缩的性质，以液柱的高度作为测量标准。然后取纯水在标准大气压下的冰点为 0°C ，沸点为 100°C ，并将它们之间分为 100 等份，每等份代表 1°C 。

当我们选择用不同的测温物质制作的温度计测量同一系统的温度时，由于测温物质随温度变化的测温属性不同，所以得出的温度可能也是不一样的，这就对我们物理学的研究和应用带来了麻烦。因此，在热学的理论和实验研究中，建立一个与测温物质和测温属性无关的温标就显得十分重要，符合这种条件的温标称为热力学温标。在实际应用中，我们常用理想气体温标代替热力学温标。从理论上可以证明，理想气体温标同热力学温标是完全一致的。

首先我们对理想气体温标做一简单介绍。以定容气体温度计为例，保持温度计中气体的体积不变，以气体压强随其冷热程度的改变来标记气体的温度，并规定纯水的三相点（固、液、气三相平衡共存）温度为 273.16 。以 p_0 表示三相点状态下气体的压强，则当温度计中气体压强为 p 时，以线性关系规定此时温度为

$$T = \frac{p}{p_0} \times 273.16 \quad (9.1)$$

此即定容气体温度计的温标公式。若温度计中的气体是理想气体，则式 (9.1) 就是理想气体温标计量的温度公式，其单位是开尔文 (K)。

从热力学的角度看，理想气体指的是严格遵守玻意耳定律、焦耳定律和阿伏伽德罗定律（简称阿氏定律）的气体。玻意耳定律的内容是：对一定质量处于平衡态的气体，在确定的温度下，其压强 p 和体积 V 的乘积是一个常量，即

$$pV = \text{Const} \quad (9.2)$$

它是由玻意耳在 1662 年提出的。由于马略特在 1679 年也独立地发现了这个定律，因此有时也称为玻意耳-马略特定律。阿伏伽德罗定律是在 1811 年提出的，其内容描述的是在相同的温度和压强下，相等体积的任意气体所含的物质的量相等。根据玻意耳定律、阿氏定律和理想气体温标的定义可以推导出理想气体的物态方程。

对于具有固定质量的理想气体，我们首先导出其不同平衡态下的状态参量 p 、 V 和 T 之间的关系。取两个任意的平衡态 I (p_1, V_1, T_1) 和 II (p_2, V_2, T_2)，假设气体由状态 I 分两步到达状态 II。首先保持体积 V_1 不变，使气体温度变为 T_2 。由理想气体温标定义，可知此时气体压强 p'_2 为

$$p'_2 = p_1 \frac{T_2}{T_1} \quad (9.3)$$

然后保持气体的温度不变, 令压强变为 p_2 , 由玻意耳定律可知

$$p'_2 V_1 = p_2 V_2 \quad (9.4)$$

将以上两式联立, 可得

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} \quad (9.5)$$

需要说明的是, 对于固定质量的理想气体, 式 (9.5) 给出的两个状态的关系, 与气体变化的具体过程无关。因此有

$$\frac{pV}{T} = \text{Const} \quad (9.6)$$

考虑到阿氏定律, 对于具有相同物质的量的不同理想气体, pV/T 的数值都是相等的。因此我们引入摩尔气体常数

$$R = p_0 V_{m0} / T_0 = 8.31 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$$

式中 p_0 、 V_{m0} 、 T_0 ——1 mol 平衡态理想气体在标准状态下的压强、体积和温度。

若气体的质量为 m , 摩尔质量为 M , 则式 (9.6) 可以表示为

$$pV = \frac{m}{M} RT \quad \text{或} \quad pV = \nu RT \quad (9.7)$$

式中 $\nu = m/M$, 为气体的摩尔数。

式 (9.7) 称为理想气体物态方程。设气体总的分子数为 N , 则 $N = \nu N_A$, 物态方程可写为

$$p = \frac{N}{V} \cdot \frac{R}{N_A} \cdot T \quad \text{或} \quad p = nkT \quad (9.8)$$

式中 $n = N/V$, 称为气体的分子数密度, 即单位体积内的分子数;

$k = R/N_A$, 称为玻尔兹曼常量, 在国际单位制中 $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ 。

式 (9.8) 是理想气体物态方程的微观形式, 在大学物理中应用较多。

理想气体物态方程表明了平衡态下理想气体的各个状态参量之间的关系, 是描述气体系统平衡态性质的基本物理学方程。当系统从一个平衡态变化到另一个平衡态时, 各状态参量发生变化, 但它们之间仍然要满足物态方程。

理想气体物态方程 (9.7) 和 (9.8) 是根据玻意耳定律、阿氏定律和理想气体温标的定义导出的, 因此公式中的 T 就应理解为理想气体温标所定义的气体温度, 它与摄氏温度 t 的关系是

$$T = t + T_0 = t + 273.15 \text{ } ^\circ\text{C} \quad (9.9)$$

对于理想气体满足的另外一个定律——焦耳定律, 是焦耳在 1845 年用自由膨胀实验研究气体的内能时发现的。焦耳给出的结论是气体内能只是温度的函数, 与体积无关, 此即焦耳

定律。在证明理想气体温标与热力学温标一致时要用到这个定律，这里我们就不做进一步的证明，有兴趣的读者可参阅相关的参考书。

实验表明，在通常的压强和温度下，各种气体都近似地满足上面这些定律。压强越低，温度越高，近似程度越高。一切气体在状态参量的变化关系上对上述几个定律的遵守反映了气体的一定的内在规律性。为了概括并研究气体的这一共同规律性，在热学中引入了理想气体的概念。理想气体和力学中的质点、刚体以及前面提到的平衡态一样，是一个理想化的模型。它实际上是各种实际气体在压强趋近于零时的极限情况。在通常的压强和温度下，我们可以用这个模型来概括实际气体。

9.2 理想气体的压强和温度

9.2.1 气体动理论的物质微观结构模型

在从统计物理的角度研究问题时，是基于物质的微观结构模型进行讨论的，它主要包含以下三个方面的内容：第一，宏观物体是由大量分子组成的；第二，分子都在作永不停息的无规则热运动，其运动的剧烈程度与温度有关。关于这两个方面的内容在前面已经讨论过，现在着重分析一下第三方面的内容，即关于分子间相互作用力的问题。

分子之间的相互作用力称为分子力。根据大量实验结果可知，分子之间同时存在着引力和斥力，分子力就是引力与斥力的合力，其大小取决于分子间的距离。如图 9.1 所示就是分子间作用力 f 随距离 r 的变化关系，其中横坐标上的虚线表示斥力，横坐标下的虚线表示引力，实线表示合力。

由图 9.1 可知，当 $r = r_0$ 时，合力 $f = 0$ ，此时引力和斥力互相抵消， r_0 （数量级为 10^{-10} m ）称为平衡距离。当 $r > r_0$ 时，合力 $f < 0$ ，此时引力起主要作用，且随着 r 的增大迅速减小。一般地，当 $r > 10^{-9} \text{ m}$ 时引力可以忽略不计，可将分子视为自由粒子。当 $r < r_0$ 时，合力 $f > 0$ ，表示斥力起主要作用，且随 r 的减小而急剧减小。所以两个分子碰撞时，相互靠近的速率因为斥力的存在会迅速减小为零然后再分开。当分子速率等于零时两分子质心的间距 d 最小， d 的大小与分子运动的初动能有关。我们把 d 的平均值定义为分子的有效直径，一般来说， d 比 r_0 略小，但数量级相同。

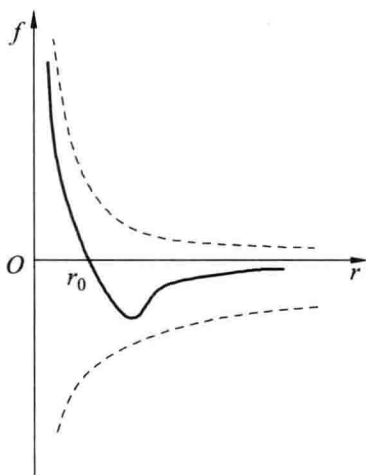


图 9.1 分子力示意图

9.2.2 理想气体的微观结构模型和统计假设

对于理想气体，除了满足上面所讨论的一般的物质微观结构模型之外，还有其特有的一

些特征，主要包括以下几个方面：

(1) 分子本身的线度很小，与分子之间的平均距离相比可以忽略不计，即对分子可以采用质点模型；

(2) 除了碰撞的瞬间，分子之间以及分子与容器器壁之间都无相互作用；

(3) 分子之间以及分子与器壁之间的碰撞都是弹性的，即分子碰撞不损失动能。

以上关于理想气体微观模型的三条假设，前两条是根据理想气体的特点提出的，对于理想气体不论处于什么状态都成立；第三条则是根据平衡态的特点所提出的。综上所述，经过抽象与简化，理想气体可以看成是大量彼此间无相互作用力的无规则运动的弹性质点的集合。

上述模型主要是针对分子的运动特征而建立起来的一个假设。以此模型为基础，在计算平衡态气体的一些宏观状态参量时，还必须知道理想气体在处于平衡态时分子的群体特征。这些特征也叫作平衡态的统计规律假设。在分析理想气体分子的统计假设之前，我们先通过一个实验介绍一下什么叫作统计规律。

如图 9.2 所示为伽尔顿板的实验装置，一块竖直的模板上面有规则地钉着许多铁钉，下面被一些竖直的木条隔成等宽的木槽，从板的顶部可以投入小球，整个板面覆盖透明材料，以使小球留在槽内。如果从上面入口投入一个小球，则在下落过程中，小球会不断与铁钉碰撞，改变运动方向，最后落入哪个木槽内是偶然的，我们完全无法预测。重复这个过程，小球的最后位置依然是一个随机事件。但当我们重复的次数足够多的时候，我们就会发现小球落入哪个槽中具有一定的规律性，中间的木槽中小球最多，两边依次减少。如果我们一次倒入大量的小球，也会得到同样的结果。由此可见，单个小球的下落是偶然的，大量小球的运动却遵守一定的规律。像这种大量偶然事件所遵从的规律，称为统计规律。如果用相同数目的小球多做几次实验，我们会发现每次落入伽尔顿板某个木槽中小球的数目不是绝对相等的，存在一定的偏差，这种现象称为涨落。统计规律一定会伴随着涨落现象。

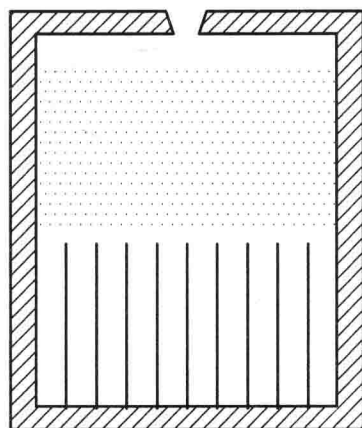


图 9.2 伽尔顿板

对理想气体，单个分子的运动规律是随机的，无法预测，但是大量的分子总体却具有一定的规律性，这就是理想气体分子的统计规律。忽略重力场的影响，在平衡态下，理想气体分子应该是按位置均匀分布的，在容器中任一位置出现的概率相等，也就是说容器内的分子数密度 n 处处相等，用数学公式表示为

$$n = \frac{dN}{dV} = \frac{N}{V} \quad (9.10)$$

式中 N ——容器内的总分子数；

V ——容器的体积。

另外，容器内每个分子的速度各不相同，并且由于碰撞的作用不断发生改变。但是，根据平衡态的特性，分子向各个方向运动的概率应该是相同的，分子速度沿各个方向分量的平均值相等，用数学方法来描述就是

$$\overline{v_x} = \overline{v_y} = \overline{v_z} \quad \text{或} \quad \overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}$$

其中, $\overline{v_x^2}$ 、 $\overline{v_y^2}$ 和 $\overline{v_z^2}$ 分别是速度沿 x 、 y 和 z 方向分量的平方的平均值, 即

$$\overline{v_i^2} = \frac{\sum_{j=1}^N v_{ji}^2}{N} \quad (i = x, y, z) \quad (9.11)$$

由于 $\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}$, 所以有

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2} \quad (9.12)$$

9.2.3 理想气体压强的统计意义

根据压强的定义, 理想气体的压强是容器内气体对单位面积器壁上的正压力的大小。从气体动理论的观点来看, 容器内分子不停地作无规则运动, 导致不断地与器壁发生碰撞。对单个分子来说, 每一次与器壁的碰撞都是断续的, 但是由于分子数量极大, 每一刻都有大量分子与同一器壁碰撞, 对器壁产生一个恒定的、持续的冲力, 就像雨点不断地落在雨伞上一样, 雨伞受到雨点持续的平均冲力。由于单个分子的运动遵从牛顿力学定律, 我们可以从分子碰撞器壁产生的冲量着手来推导理想气体的压强公式。

在器壁上取一个面积元 dS , 取与 dS 垂直的方向为 x 正方向, 如图 9.3 所示。在平衡态下, 考虑一个分子, 设其质量为 m , 速度为 $\mathbf{v}_i$, 三个分量分别为 v_{ix} 、 v_{iy} 和 v_{iz} , 与 dS 发生碰撞。由于碰撞沿 x 方向, 而且是弹性的, 碰撞前后不损失能量, 所以碰后 v_{iy} 和 v_{iz} 不变, v_{ix} 变为 $-v_{ix}$, 其动量的变化为

$$I'_1 = (-mv_{ix}) - mv_{ix} = -2mv_{ix}$$

根据牛顿第三定律, 器壁 dS 因这个分子碰撞受到的冲量为

$$I_1 = -I'_1 = 2mv_{ix}$$

设速度在 $v_i \sim v_i + dv_i$ 区间内的分子数有 N_i 个, 则此速度区间内的分子在 dt 时间内能够与面元 dS 碰撞的为以 dS 为底, $v_{ix} dt$ 为高的圆柱体内的那些, 如图 9.4 所示。考虑各种不同速度的分子, 只有满足 $v_{ix} > 0$ 的才能够与面元 dS 碰撞。根据理想气体分子的统计假设, $v_{ix} > 0$ 的分子占总数的一半, 所以 dt 时间内与面元 dS 碰撞的分子总数为

$$dN = \frac{1}{2} \sum_i \frac{N_i}{V} v_{ix} dt dS$$

则 dt 时间内 dS 受到的总冲量为

$$dI = I_1 dN = 2mv_{ix} \cdot \frac{1}{2} \sum_i \frac{N_i}{V} v_{ix} dt dS = m dt dS \left(\sum_i N_i v_{ix}^2 \right) / V$$

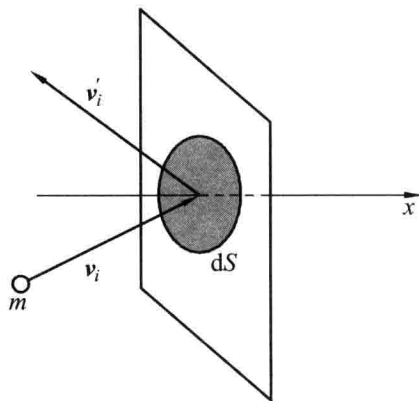


图 9.3 理想气体压强的推导 (一)

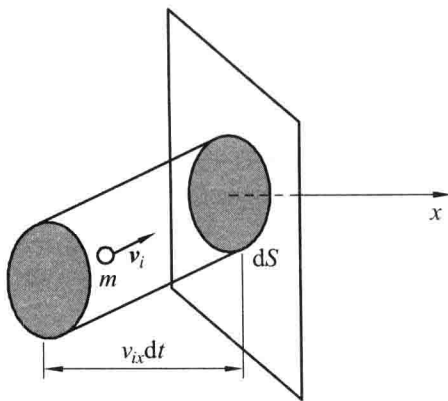


图 9.4 理想气体压强的推导 (二)

由理想气体的统计假设可知,

$$\frac{\sum_i N_i v_{ix}^2}{N} = \overline{v_x^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2}$$

且 $n = N/V$ 为气体分子的数密度, 代入可得

$$dI = \frac{1}{3} n m \overline{v^2} dS dt$$

由冲量定理和压强定义可知, 器壁 dS 受到的压强为

$$p = \frac{dF}{dS} = \frac{dI}{dt dS} = \frac{1}{3} n m \overline{v^2} \quad (9.13)$$

或表示为

$$p = \frac{2}{3} n \left(\frac{1}{2} m \overline{v^2} \right) = \frac{2}{3} n \overline{\varepsilon_i} \quad (9.14)$$

式中 $\overline{\varepsilon_i}$ ——理想气体分子的平均平动动能, $\overline{\varepsilon_i} = \frac{1}{2} m \overline{v^2}$ 。

从推导过程可以看出, 理想气体的压强定量上就等于所有分子每秒施于单位面积器壁上的冲量。由于压强公式中的 n 和 $\overline{\varepsilon_i}$ 都是气体分子的统计平均值, 所以气体的压强是一个统计规律, 而不是力学规律, 讨论单个分子的压强是没有意义的。另外, 需要明确的是, 压强公式与容器的大小和形状无关, 而且容器的各个器壁上的压强都是相等的。

9.2.4 理想气体温度的统计意义

根据理想气体的压强公式和物态方程, 可以推导出气体的温度与分子的平均平动动能的关系, 把平衡态理想气体物态方程

$$p = nkT$$

和压强公式

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

联立, 从中消去压强 p , 可以得到

$$\bar{\varepsilon}_t = \frac{3}{2} kT \quad (9.15)$$

这就是平衡态下理想气体的温度公式。

式 (9.15) 说明气体分子的平均平动动能完全由温度决定。因此我们说温度是分子无规则热运动的剧烈程度的量度。需要指出的是, 温度仍然是大量分子的集体性质, 对少量分子不成立。对于少数或单个分子谈温度是没有意义的。

在相同的温度下, 气体分子的平均平动动能相同, 而与气体的种类无关。也就是说, 如果有一团由不同种类的气体混合而成的气体处于热平衡状态, 不同的气体分子的运动可能很不相同, 但它们的平均平动动能却是相同的。

9.3 能量均分定理

9.3.1 能量按自由度的均分定理

前面我们得到了平衡态下理想气体的温度公式,

$$\bar{\varepsilon}_t = \frac{3}{2} kT \quad (9.16)$$

它与分子的平均平动动能相关。对于一个分子的平动, 按照经典牛顿力学定律, 其动能可以表示为

$$\varepsilon_n = \frac{1}{2} m v_i^2 = \frac{1}{2} m v_{ix}^2 + \frac{1}{2} m v_{iy}^2 + \frac{1}{2} m v_{iz}^2 \quad (9.17)$$

但是式 (9.17) 对于单个分子来讲是没有意义的, 因为频繁的碰撞导致分子的速度不断地发生变化。有意义的是分子平动动能的统计平均值, 即

$$\begin{aligned} \bar{\varepsilon}_n &= \overline{\frac{1}{2} m v_i^2} = \overline{\frac{1}{2} m v_{ix}^2} + \overline{\frac{1}{2} m v_{iy}^2} + \overline{\frac{1}{2} m v_{iz}^2} \\ &= \overline{\frac{1}{2} m v_{ix}^2} + \overline{\frac{1}{2} m v_{iy}^2} + \overline{\frac{1}{2} m v_{iz}^2} \end{aligned}$$

与理想气体温度公式作比较, 并考虑到平衡态理想气体的统计假设, 则有

$$\overline{\frac{1}{2} m v_{ix}^2} = \overline{\frac{1}{2} m v_{iy}^2} = \overline{\frac{1}{2} m v_{iz}^2} = \frac{1}{2} kT \quad (9.18)$$

这说明分子的平均平动动能在 x 、 y 和 z 三个方向是平均分配的。

我们引入力学中自由度的概念，自由度指的是确定一个物体的位置所需要的独立坐标的个数。对于分子的平动，它的位置需要 3 个独立的坐标如 x ， y ， z 来确定，所以平动的物体有 3 个自由度。用自由度的概念，式（9.18）也可以理解为分子的平均平动动能是按照 3 个自由度平均分配的，没有哪个自由度更占优势。

但是除了单原子分子之外，一般分子的运动并不限于平动，还有转动和分子内原子间的振动。在大学物理的讨论中，我们一般把分子作为刚性的来分析，不考虑分子的振动。那么当理想气体达到平衡态时，它们的平均平动动能和平均转动动能的大小是如何分配的呢？

实验表明：在温度为 T 的平衡态下，物质（包括固体、液体和气体）分子的每一个自由度都具有相同的平均动能，其大小都等于 $\frac{1}{2}kT$ 。这个结果称为能量按自由度均分定理，简称能量均分定理，可以由经典统计物理学理论得到严格的证明。能量均分定理适用于由大量分子组成的系统，对于单个或少量的分子来说，其动能的分配并不一定是均匀的。

对于单原子分子，可以视为一个刚性质点，因此它的运动就只有平动，其自由度为 3。对于双原子分子，是 2 个原子由 1 个键连接起来的，不能视作一个质点。根据对分子光谱的研究，它除了作整体的平动和转动外，沿着两个原子连线的方向还有微小的振动。在描述其运动位置时，除了用三个独立坐标描述其质心的平动外，还要用两个独立坐标如 α 和 β 描述其原子连线方向的方位（如图 9.5 所示，实际上是 3 个坐标，但由于 $\cos^2 \alpha + \cos^2 \beta + \cos^2 \gamma = 1$ ，只有两个是独立的），以及一个独立坐标描述两个原子的相对位置（即原子的振动），共计 6 个独立坐标。但在常温下，原子的振动能量相比分子的平动和转动能量可以忽略，即可以把双原子分子看作刚性的，这样就只有 3 个平动自由度和 2 个转动自由度。

对于多原子分子，常温下仍然可以视为刚性的，其平动有 3 个自由度；描述其转动需要 2 个独立坐标确定任一过质心的转轴的方位，一个独立角坐标描述绕转轴的转动，所以其转动自由度为 3。

我们用 i 表示分子的总自由度， t 表示平动自由度， r 表示转动自由度。则不同类型分子的自由度如表 9.1 所示。

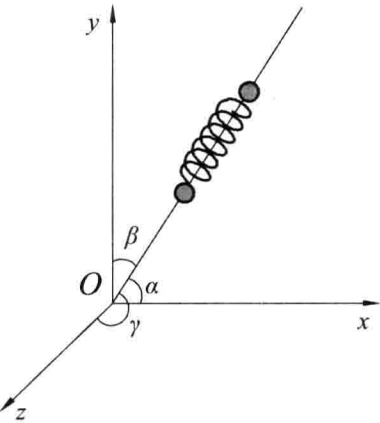


图 9.5 双原子分子的自由度推导

表 9.1 气体分子的自由度

分子的类型	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

根据能量按自由度的均分定理, 平衡态时理想气体分子的平均总动能为

$$\bar{\varepsilon}_k = \frac{i}{2} kT \quad (9.19)$$

能量均分定理适用于达到平衡态的任意热力学系统。动能按自由度均分是依靠分子频繁的无规则碰撞来实现的。在碰撞过程中, 分子间的动能可以相互传递, 同一个分子的动能可以在不同的自由度间转移。但只要气体达到了平衡态, 那么任意一个自由度上的平均动能就应该相等。

9.3.2 理想气体的内能

气体的内能指的是所有分子的各种形式的动能和势能的总和。对于实际的气体, 除了分子的各种形式的动能和振动势能外, 由于分子之间存在着相互作用的保守力, 所以还包括分子间的势能。

对于平衡态的理想气体, 按照其微观模型, 分子间除了碰撞的瞬间外作用力可以忽略不计, 所以不存在分子间的势能; 另外常温下可以将其视为刚性分子, 振动势能也等于零, 那么平衡态理想气体的内能就等于所有分子的动能之和。对于 1 mol 分子自由度为 i 的理想气体, 其内能为

$$E = \frac{i}{2} kT \cdot N_A = \frac{i}{2} RT \quad (9.20)$$

若系统的物质的量是 ν mol, 则其内能为

$$E = \frac{i}{2} \nu RT \quad (9.21)$$

由上面的结果可以看出, 对于给定的系统而言, 其内能由温度唯一地确定, 是温度的单值函数, 与系统的体积和压强无关。由于温度是描述系统状态的参量, 所以内能也是系统的一个状态函数, 只与系统的状态有关。如果系统的状态发生了变化, 只要始末状态是平衡态, 不管其经历怎样的中间过程, 内能的改变量都是确定的值, 只与始末状态的温度变化有关, 即

$$\Delta E = \frac{i}{2} \nu RT_2 - \frac{i}{2} \nu RT_1 = \frac{i}{2} \nu R \Delta T \quad (9.22)$$

【例 9.1】 已知容器内装有温度为 273 K、压强为 1.01×10^3 Pa 的理想气体, 其密度为 1.24×10^{-2} kg/m³。求: (1) 方均根速率 $\sqrt{v^2}$; (2) 气体的摩尔质量, 并确定是什么气体; (3) 气体分子的平均平动动能和平均转动动能; (4) 容器单位体积内分子的总平均动能; (5) 若该气体有 0.3 mol, 其内能是多少?

解: (1) 由理想气体温度的统计表达式

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

可得方均根速率

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

考虑到理想气体物态方程

$$pV = \frac{m}{M}RT$$

则有

$$\sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{3p}{\rho}} = \sqrt{\frac{3 \times 1.01 \times 10^3}{1.24 \times 10^{-2}}} = 494 \text{ m/s}$$

(2) 由理想气体物态方程

$$M = \rho \cdot \frac{RT}{p} = 1.24 \times 10^{-2} \times \frac{8.31 \times 273}{1.01 \times 10^3} = 0.028 \text{ kg/mol}$$

可知该气体是氮气 (N_2)。

(3) 氮气分子是双原子分子, 共有 3 个平动自由度和 2 个转动自由度。根据能量均分定理, 其平均平动动能

$$\bar{\varepsilon}_t = \frac{3}{2}kT = \frac{3}{2} \times 1.38 \times 10^{-23} \times 273 = 5.6 \times 10^{-21} \text{ J}$$

平均转动动能

$$\bar{\varepsilon}_r = \frac{2}{2}kT = 1.38 \times 10^{-23} \times 273 = 3.7 \times 10^{-21} \text{ J}$$

(4) 在室温附近, 氮气分子的振动可以忽略, 总自由度为 5, 所以由理想气体物态方程的微分形式

$$p = nkT$$

可知单位体积内分子的总平均动能

$$n\bar{\varepsilon}_i = n \cdot \frac{5}{2}kT = \frac{5}{2}p = \frac{5}{2} \times 1.01 \times 10^3 = 2.5 \times 10^3 \text{ J}$$

(5) 由于理想气体不考虑分子间势能, 因此该系统的内能为

$$E = \frac{5}{2}\nu RT = \frac{5}{2} \times 0.3 \times 8.31 \times 273 = 1.7 \times 10^3 \text{ J}$$

9.4 理想气体的麦克斯韦速率分布律

9.4.1 麦克斯韦速率分布律

根据物质的微观结构模型,组成气体的分子都在作永不停息的无规则热运动。不同的分子有不同的运动速率,并且由于频繁的碰撞不断地发生改变。对于单个分子来说,其速率的大小和变化规律完全是随机的,是一个偶然事件;但是在平衡态下,大量分子的速率分布却具有一定的统计规律。我们把特定条件下描述气体分子不同速率出现的概率密度的函数称为速率分布函数,用 $f(v)$ 来表示。

最早从理论上推导气体分子速率分布的统计规律的,是 19 世纪的英国物理学家麦克斯韦等人。麦克斯韦得出的平衡态下理想气体分子速率分布函数为

$$f(v) = \frac{dN}{Ndv} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 \quad (9.23)$$

式中 T ——系统的温度;

N ——系统总的分子数;

dN ——速率在 $v \sim v+dv$ 区间内的分子数;

dv ——速率区间的大小。

这个结论称为麦克斯韦速率分布律,简称麦氏速率分布律。则 $f(v)dv$ 就反映了平衡态下理想气体分子速率落在 $v \sim v+dv$ 内的概率,而 $f(v)$ 描述的是分布在速率 v 附近单位速率间隔内的分子数占总分子数的比例,或者说是分子的速率刚好处于 v 值附近单位速率区间内的概率,故 $f(v)$ 也称为分子速率分布的概率密度,这是速率分布函数的物理意义。对于任意一个分子来说,它的速率多大是偶然的,但却具有一定的概率分布。只要给出了速率分布函数,整个分子的速率分布就完全确定了。

显然,速率分布函数是速率 v 的连续函数。把 $f(v)$ 随速率 v 的变化关系在坐标轴上表示出来,就得到麦克斯韦速率分布曲线,如图 9.6 所示。

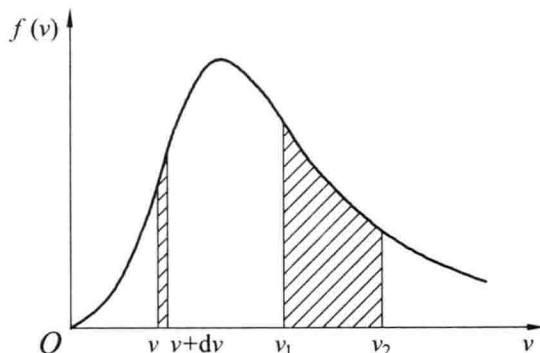


图 9.6 麦克斯韦速率分布曲线