

高等学校交流讲义

普通物理学

PUTONG WULIXUE

分子物理学部分

顾建中编

人民教育出版社

普通物理实验讲义

普通物理学

PLT119, 911319

——

——

人民教育出版社

高等学校交流讲义



普通物理学

PUTONG WULIXUE

分子物理学部分

顧建中編

人民教育出版社

本书是編者根据他在云南大学物理系讲授“普通物理学”課程中分子物理学部分的讲义修改、补充而成的。内容包括緒論和理想气体定律及气体分子动力論的基本方程、分子运动的統計規律、平均自由程与气体輸运过程、热力学第一定律及其应用、实在气体和氣液互变、液体和固体等六章。

本书可作为綜合大学及高等师范院校物理各專業“普通物理学”課程中分子物理学部分的教材；也可供高等工业学校的相近專業选用。

普通物理学

分子物理学部分

顾建中編

人民教育出版社出版 高等学校教学用书編審部
北京宣武門內承恩寺7号

北京市书刊出版业營業許可証出字第2号

北京京华印书局印裝
新华书店科技发行所发行
各地新华书店經售

統一書号 13010·969 开本 850×1168¹/₃₂ 印張 5⁸/₁₆

字數 128,000 印數 0001—1,300 定价(6) 0.55

1961年7月第1版 1961年7月北京第1次印刷

目 录

緒論	1
第一章 理想气体定律及气体分子动力論的基本方程	6
§ 1.1. 玻意耳—馬略特定律、盖吕薩克定律、查理定律	6
§ 1.2. 理想气体与绝对温标	9
§ 1.3. 理想气体状态方程式	10
§ 1.4. 理想气体动力論的基本公式	13
§ 1.5. 分子的平均移动能和温度的关系	17
§ 1.6. 基本方程式的一些推論	19
第二章 分子运动的統計規律	22
§ 2.1. 統計概念	22
§ 2.2. 分子射綫实验及气体分子速率測定法	23
§ 2.3. 麦克斯韦分子按速率分布定律	24
§ 2.4. 麦克斯韦分子按速度分布定律	31
§ 2.5. 玻尔茲曼分子按能量分布定律及微粒按高度的分布	33
§ 2.6. 布朗运动及阿伏加德罗常数之測定	36
§ 2.7. 气体之内能、热量及自由度数	38
§ 2.8. 动能按自由度均匀分布定律,理想气体的内能	40
§ 2.9. 气体热容量的經典理論	42
§ 2.10. 动能按自由度均分定律应用的限度	45
第三章 平均自由程与气体輸运过程	47
§ 3.1. 气体分子的平均自由程 λ	47
§ 3.2. 关于輸运过程的宏观規律	49
§ 3.3. 輸运过程的分子动力論之一——扩散	52
§ 3.4. 内摩擦和热传导	56
§ 3.5. 低压气体的性质	60
§ 3.6. 低压气体的获得及測定	65
第四章 热力学第一定律及其应用	71
§ 4.1. 热量和系統的内能	71
§ 4.2. 热力学第一定律	73
§ 4.3. 热力学系統的状态和过程	75
§ 4.4. 热力学第一定律对理想气体的应用	78
§ 4.5. 循环过程及一循环中系統所作之功,热机之效率	86

§ 4.6. 热机	89
§ 4.7. 热力学第二定律	95
§ 4.8. 可逆过程与不可逆过程	96
§ 4.9. 卡诺循环及其效率	98
§ 4.10. 卡诺定理—热力学第二定律对热机的应用	101
§ 4.11. 提高热机效率的方法	106
§ 4.12. 热力学温标	106
§ 4.13. 克拉珀龙—克劳修斯公式及其应用	109
§ 4.14. 可逆过程与不可逆过程的分析	113
§ 4.15. 热力学第二定律的统计意义	115
第五章 实在气体和气体互变	121
§ 5.1. 实在气体的等温线	121
§ 5.2. 范德瓦尔斯方程式	124
§ 5.3. 物质的临界状态	131
§ 5.4. 实在气体的内能, 焦耳-汤姆孙效应	134
§ 5.5. 液体汽化、气体液化和低温的获得	138
第六章 液体和固体	143
§ 6.1. 表面张力现象和表面张力	144
§ 6.2. 液体之分子结构、分子力和表面张力之实质	146
§ 6.3. 弯曲液面下之附加压强	150
§ 6.4. 液体和固体、气体接触处的现象, 毛细现象	153
§ 6.5. 晶体与非晶体	158
§ 6.6. 空间点阵	161
§ 6.7. 固体热容量	164
§ 6.8. 固体的熔解和升华	167

緒 論

分子物理学研究的对象、問題和方法

(一)物质結構,原子和分子 約在 2300 年前,古希腊哲学家,已提出物质結構的原子假說,认为各种物质都是由最小的质点——原子构成的,但这只是哲学概念,沒有实验根据。科学的原子分子論,直到十八世紀才开始形成,罗蒙諾索夫首先提出了近代分子动力論的根本观点,即实体物质由分子組成,分子不断运动的概念(加实体二字,为了和另一类称叫场的物质相区别,以下簡称物质)。原子分子論,首先在化学方面发展,根据定比定律,倍比定律等化学規律,这一假說得到充分的实验依据。按此說,一切物质,無論其为固体、液体或气体,均由一百种左右称叫元素的单纯物质所构成,而每一元素,則由大量相同的粒子所构成(暫不考虑同位素),这些粒子,称叫該元素的原子,不同元素的原子并不相同。少数原子結合成稳定結構乃成分子,为一切复杂物质之最小組成单位。换言之,一切物质,無論是固体、液体、或气体,均由大量相同的分子組成,实体物质的結構是不連續的。例如水的最小单位是水分子,說它是最小,因为作为水來說,它已不能再分,再分就不是水了。每一个水分子由二氢原子及一氧原子构成,在这意义上說,分子还可再分。原子是构成物质的最小单位,作为該元素說,它的原子已不能再分,再分就不是該元素了。当然,原子内部还有构造,它由原子核和电子构成,而原子核由质子、中子……等粒子所构成,这就使得我們相信“电子和原子的不可穷尽性”是完全正确的。以上結論,在近代化学和物理学中,有极为坚实的实验基础。

(二)描述物质由分子組成的几个基本物理量

(i) 原子量 A 由倍比定律可以确定原子的相对质量(或称重量),即一原子的质量比另一元素的一个原子的质量大或小多少倍,取某一元素的原子量作为标准,可以表出其他原子的相对质量。以氧原子的质量作为 16 計得之其他原子的相对质量,称曰該原子(或元素)的原子量。如氢的原子量为 1.0078,說明氢原子的质量,是氧原子质量的 $1/16$ 的 1.0078 倍。

(ii) 分子量 μ 以氧原子质量的 $1/16$ 作为质量单位計得之分子之相对质量,称曰該分子(或該物质)之分子量,以 μ 表之。因几个原子构成分子时,质量基本上沒有改变,单位也相同,所以分子量等于构成該分子的諸原子的原子量之总和。如水之分子量为 $16 + 2 \times 1.0078 = 18.0156$, 氢之分子量为 2.0156。

(iii) 克原子量和克分子量 一定质量之某元素,以克为质量单位,若其数值恰等于該元素之原子量,則称曰一克原子量,可用为度量該元素的质量的一个单位。如 16 克之氧,称曰一克原子之氧,1.0078 克之氢,称曰一克原子之氢。同理,一定质量之某物质,以克为单位計得其质量之数值,恰等于該物质之分子量,則称曰一克分子。如 18.0156 克之水,即为一克分子之水。

(iv) 阿伏伽德罗常数和一分子的质量 設有二元素,其原子量各为 A_1, A_2 , 各取一原子而比較其质量,比值应为 $\frac{A_1}{A_2}$; 若各取 n 个原子而比較其质量,比值仍为 $\frac{A_1}{A_2}$ 、設 m_1, m_2 表二元素 n 个原子之质量,則 $\frac{m_1}{m_2} = \frac{A_1}{A_2}$, 由此知:取各种不同元素,使其质量之比等于原子量之比,則这些质量的各种元素中,将含有同数的原子。

二元素的克原子量之比,正好等于原子量之比,所以任何元素的一克原子中都含有同数的原子。这个数目,称叫阿伏伽德罗常数,以 N 表之,由实验测得:

$$N = 6.023 \times 10^{23} [\text{克原子}]^{-1}$$

一克分子水中，(18.0156 克)有 16 克氧和 2.0156 克氫，其中有 N 个氧原子， $2N$ 个原氫子，两个氫原子和一个氧原子构成一个水分子，那么 $2N$ 个氫原子和 N 个氧原子构成 N 个水分子，所以一克分子水中，有 N 个水分子。把这个方法推广到一切物质，可以得到一个結論，即 1 克分子之任何物质，其中所含之分子数，仍等于阿伏伽德罗常数。不言而喻，一克分子之任何物质，都含有同数分子。所以 N 的单位也可以写成 [克分子] $^{-1}$ 。

由阿伏伽德罗常数，可計一分子之绝对质量(简称质量)。若某物质之分子量为 μ ，则 N 个分子之质量为 μ 克，一个分子之质量 m 应为：

$$m = \frac{\mu}{N} (\text{克})。$$

以 A 代 μ ，则 m 表一原子之质量，由此計得氧原子之质量为 $\frac{16}{6.023 \times 10^{23}}$ 克，其 $\frac{1}{16}$ 表原子量为 1 之假想元素的一个原子的绝对质量，其值为 $\frac{1}{6.023 \times 10^{23}} = 1.662 \times 10^{-24}$ 克，故原子量为 A 的原子的绝对质量为

$$m = 1.662 \times 10^{-24} A (\text{克})。$$

(三)分子运动——分子动力論的第二个根本观点 一系列的实验証明，組成物质的分子是在不断地运动着，这种运动是杂乱的、內在的、永不停止的。兹举二例說明如下：

(i) 如图 0.1 之 A 容器中盛氫， B 中盛二氧化碳，开启活門 C 后若干时间，二容器中的两种气体均匀混合，这个现象称叫气体扩散，氫比二氧化碳輕 22 倍，在重力作用下不可能向下流，这个现象只有假定分子运动，才能得到解釋。反过来，这个现象証明了分子运动的存在。

(ii) 1827 年 布朗发现在显微镜下观察悬浮在液体中的非常小的微粒(花粉或藤黄乳状液，微粒大小約 1 微米)，它們是处在杂

乱的运动状态中,粒子愈小,运动愈烈;这种运动永不停止,也不依赖任何外因,是物质内在运动的表现,称曰布朗运动。对于液体中的较大物体,从各方面撞击它的液体分子为数极多,在任一瞬間,

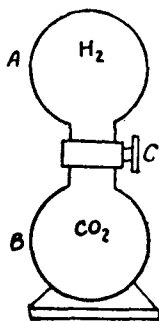


图 0.1

这些撞击互相抵消,物体不会运动。但对很小的微粒,任一瞬間和它撞击的分子数为数较少,某方向的碰击,可能较其它方向为多,因而给微粒以净动量,乃生运动。在另一时刻可能又是另一方向碰击占优势,所以布朗运动是在分子的杂乱撞击下发生的,虽然它并不是分子运动本身,但它是分子运动引起的最直接的结果,从而证明分子运动的存在,和分子运动的杂乱性、永恒性、内在性。

(四)分子物理学研究的对象和问题及研究方法 分子物理学研究大量分子组成之系统(如气体,液体,固体)的性质,和它的宏观运动所遵循的客观规律,而且大部分是研究最简单的物质聚合状态,即气体所遵循的规律。每一个分子的运动,遵循力学运动定律,称曰微观运动;大量分子组成的系统所遵循的规律,就不再是力学规律,而是分子物理学的规律,这种运动,称曰宏观运动。综上所述,分子物理学研究的对象是大量分子组成的系统;分子物理学研究的问题是这个系统的性质和它的宏观运动的规律。

研究分子物理学的方法有二:一种是通过分子的微观运动和宏观运动的联系,来深入认识这些宏观运动的规律,用这种方法研究的部分,称曰分子运动论,或分子动力论。在最初三章中,将分别以理想气体定律,分子速度分布定律和动能均分定律,气体输运过程为中心进行研究,主要采用分子动力论的方法。另一种方法,是根据直接由实验总结得到的热力学定律,不考虑分子的微观运动,从能量观点直接研究系统的宏观运动,这种方法称叫热力学方

法，第四章将以热力学第一定律及第二定律为中心，进行研究。关于这两个研究部分，也不是互相孤立、截然分开的，往往同一問題要从两个角度去分析它，它們是相輔相成互補不足的。因此前三章中也会涉及一些热力学概念，第四章中也会用到分子动力論的概念。最后二章討論实在气体、液体和固体的性质和运动規律，两种方法都要用到，这只是为了討論方便作的划分，物质三态是互相区别又互相联系的，不应孤立看待。

第一章 理想气体定律及气体分子 动力論的基本方程

我們从最簡單也是最基本的理想气体談起。首先由实验总结出它的宏观規律,然后根据实践提出理論的基本观点,从微观角度来研究气体分子运动,通过統計方法求平均,得出动力論的基本方程。最后把基本方程和宏观規律联系起来,这样便深入認識了宏观規律的实质,同时也更具体地了解分子的微观运动。現在就从实验定律开始。

§ 1.1. 玻意耳—馬略特定律、盖呂薩克定律、查理定律

我們先从关于气体的几个实验定律开始

(一)压强 气体有充滿容器,并垂直施力于器壁的性质,作用于受力面单位面积上的力,称曰压强,为描述气体状态之一重要参量,其性质和单位与液体中之压强基本相同,但气体密度很小,所以高差不大之二点之压强可看为相等。

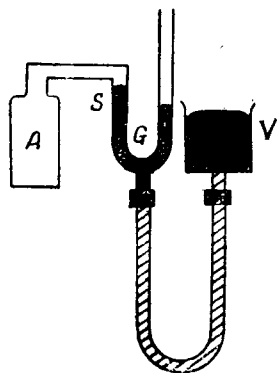


图 1.1

(二)温度 温度为一基本概念,表引起冷暖感觉的物质的客观屬性。物质温度高,引起暖的感觉,温度低引起冷的感觉。温度改变时,物质的諸多性质随之改变,如膨胀,电阻变化,产生热电动势等,利用任一性质均可度量温度,遂有各种温度计出現。最普通者为水銀温度计,它是利用水銀对玻璃的視膨胀与温度之升高成正比之假定(在一定实践的基础上提出的)制成。其构造,定点,分

度，中学教本已詳加論列，不再重复。若換用另一物质(測溫质)，或其他特性(測溫特性)，則对同一对象量得之溫度，一般并不完全一致。因此有确定标准之必要。1887年，国际度量衡委员会，确定以定容氫溫度計为标准，所利用之測溫质为氫，測溫特性为“一定量之氫占有—定量容积时，其压强变化与溫度变化成正比，与冰点时之压强成正比”，这是以实验为基础作出的假定，定容氫溫度計之结构示意图图 1.1, A 为儲氫的容器，与压强計 G 相通联，压强計通过橡皮管联于容器 V ，其中充以水銀；升降 V 可調節 G 之左枝中之水銀面达刻痕 S ，以保証氫之定容； G 之左右二枝中水銀面之高差，可用以量氫之压强。設 A 之溫度为 0°C 时，氫之压强为 p_0 ，溫度升至 $t^{\circ}\text{C}$ 时，压强增为 p_t ，按上假定：

$$p_t - p_0 = \alpha p_0 t,$$

$$\text{或} \quad p_t = p_0(1 + \alpha t). \quad (1)$$

α 曰氫之压强系数，其值为 $\frac{1}{273.13} = 0.0036613 \text{ 度}^{-1}$ 。(1)式可作为攝氏溫度之定义。

(三)玻意耳-馬略特定律 1660年玻意耳，1676年馬略特先后分別进行实验，归纳得一条定律，即“一定量之气体，若保持溫度不变，則其压强与体积成反比”。

这个定律中有四个量，即气体质量 m ，溫度 t ，压强 p ，和体积 V 。质量为 m 之气体，是我們研究的系統， p, V, t ，是描述这一系統状态的參量。这个定律說明 t 一定时， p, V 成反比，以式表之为：

$$pV = \text{常数}. \quad (2)$$

这个常数随气体之性质，质量和溫度而定。以图表之，得如图 1.2 中之曲綫，曲綫上任一点，表气体之一状态，曲綫所示之諸状态，溫度均相同，故此綫称



图 1.2

为等温綫，在溫度不太低，压强不太大或气体密度較小时，这定律的准确性很高；但在低温高压下，則偏离頗大，說明这定律有一定的应用范围或局限性。

(四)查理定律和盖吕薩克定律 查理系統地研究了气体体积一定时，压强和溫度的关系，由实验归纳得如下定律：

体积一定时，一定质量气体(不一定是氩)的压强变化与溫度变化成正比，与 0°C 时气体之压强成正比。以式表之，如：

$$p_1 = p_0(1 + \alpha_p t). \quad (3)$$

α_p 曰該气体之压强系数，对一般气体，其值近似等于 $\frac{1}{273}$ 。表溫度升高 1°C 时，气体压强約增加 0°C 时压强之 $\frac{1}{273}$ 。对于氩 $\alpha_p = \alpha = \frac{1}{273.13}$ 。这个定律是定容氩溫度計測溫特性的实验基础。

1802 年盖吕薩克系統地研究了气体的压强保持不变的情况下，它的体积和溫度的关系，总结得到如下定律：

压强一定时，一定质量气体的体积变化与溫度变化成正比，与 0°C 时之气体之体积成正比。設 0°C 时之体积为 V_0 ， $t^{\circ}\text{C}$ 时之体积为 V_t ，則：

$$V_t = V_0(1 + \alpha_v t). \quad (4)$$

α_v 曰該气体之体脹系数，对各种气体近似等于 $\frac{1}{273}$ ，表溫度升高 1°C 时，气体体积增加其 0°C 时之体积之 $\frac{1}{273}$ 。

这两条定律在气体密度較小的情况也是很准确的，但对低温高压，仍显出偏离，它們只是在一定范围内近似正确。对同一气体， α_p, α_v 并不完全相等，在不同溫度范围量得之 α_p, α_v 亦略有不同；对不同气体 α_p, α_v 亦略有不同。(参閱福里斯、季莫列娃合著，梁宝洪譯普通物理学第一卷，高等教育出版社，1954 年版，第 161—163 頁，表 2, 3, 4 以后，該书簡称福里斯普通物理学，第一卷)

§ 1.2. 理想气体与绝对温标

(一)理想气体 为了突出问题的主要部分,暂时忽略微小的出入,便于理论探讨计,我们引入一个理想模型,称曰理想气体,它是能准确遵从波意耳——马略特定律、查理定律,和盖吕萨克定律的气体,其特性可用 $\alpha_v = \alpha_p = \frac{1}{273}$ 标志之。

(二)等容线和等压线

(i) 等容线 气体体积一定时,其 $t^\circ\text{C}$ 时的压强如前节(3)式所示,以温度为横坐标,压强为纵坐标,可绘得一直线,称曰等容线,如图 1.3。反向延长此直线,交横轴于 A 点。若将同量气体之体积改变为另一定值,或增减气体之质量,则 p_0 也相应改变,直线斜率 $p_0\alpha_p$ 也相应改变,于是得到另一等容线,但反向延长,与横轴仍交于同一点 A。因 $p_t=0$ 时, $t = -\frac{1}{\alpha_p} = -273^\circ\text{C}$ 为一定值,与 p_0 之数值无关也。

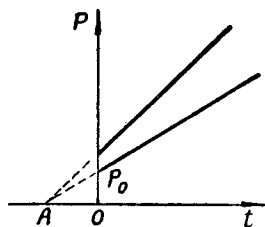


图 1.3

(ii) 等压线 气体压强一定时,其 $t^\circ\text{C}$ 时的体积如前节(4)式所示,以温度为横坐标,体积为纵坐标,可绘得一直线,称曰等压线;反向延长,交横轴于 A 点。改变气体之压强为另一值,或增减气体之质量,则 V_0 亦相应改变,于是可绘得另一等压线;反向延长仍交于 A 点。理同上,即 $t = -273^\circ\text{C}$ 时, V_t 均为零,与 V_0 无关。

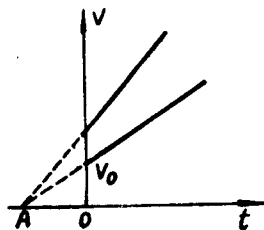


图 1.4

(三)绝对温标 若将上二图中之原点左移至 A 点,则等容线等压线均过原

点,方程式变简单。此项原点之移动,相当于确定一新温标,每度大小与摄氏温标同,但表出之一定温度之数值比摄氏温度要大 273°C ,其零度在 -273°C 之处,称曰绝对零度,如此确定之温标,称曰绝对温标,在理論上恒采用之。据此定义:

$$T = (t + 273)^{\circ}\text{K} \quad (1)$$

$$t = (T - 273)^{\circ}\text{C} \quad (2)$$

t, T , 表同一温度用摄氏及绝对温标量得之数值, $^{\circ}\text{K}$ 表绝对温标。

采用绝对温标时,查理定律变为: (因 $\alpha_p = \alpha_v = \frac{1}{273}$)

$$p_T = p_0 [1 + \alpha_p (T - 273)] = p_0 \alpha_p T,$$

盖吕萨克定律变为:

$$V_T = V_0 [1 + \alpha_v (T - 273)] = V_0 \alpha_v T. \quad (4)$$

p_0, V_0 表冰点时之压强与体积。此二式各表“体积一定时,一定质量气体之压强与其绝对温度成正比,与冰点时之压强成正比”,“压强一定时,一定质量气体之体积与其绝对温度成正比,与冰点时之体积成正比”。

(四)不要作不合理的外推 若 $T=0$, 则 V_T 为零,事实上气体之体积不可能为零,这是将盖吕萨克定律外推到定律可以应用的范围以外所产生的不合理的结果,事实上在达到 $T=0$ 之前,气体早已液化或变成固体,定律早已失效。虽然如此,由定律外推得到的绝对零度,仍然具有物理意义,它是我们可以想象的最低温度。关于此点,§ 1.5 和热力学中将从另一角度再次論列。

§ 1.3. 理想气体状态方程式

(一)要解决的问题 前节讨论一定质量的气体的状态变化时,总是固定 p, V, T 三个参量之一,而研究其余两个参量间的关系,如果三参量同时可变,其应服从之规律如何,是我们所最关心

的，亦即求 p, V, T, m 四量間的关系，此項关系，称曰理想气体之状态方程式，或称理想气体定律。

(二)克拉珀龙方程式 1834年，克拉珀龙首先推得了定律的初步形式，設有 m 克之理想气体，其最初状态为 p_1, V_1, T_1 ，最后状态为 p_2, V_2, T_2 ，我們要求这六个量的关系式。設想一个中間状态，温度和最初状态同，压强和最后状态同，相应体积为 V' 。由于压强从 p_1 变到 p_2 ，体积由 V_1 变到过渡体积 V' ，根据玻意耳-馬略特定律：

初	p_1	V_1	T_1
中	p_2	V'	T_1
末	p_2	V_2	T_2

$$p_1 V_1 = p_2 V';$$

其次，由中間状态变到最后状态，此时压强 p_2 固定，由于温度从 T_1 变为 T_2 ，体积乃由过渡体积 V' 变到 V_2 ，按盖呂薩克定律：

$$\frac{V'}{V_2} = \frac{T_1}{T_2};$$

在二式中消去 V' ，得 $p_1 V_1 = p_2 V_2 \frac{T_1}{T_2}$ ，

$$\text{或} \quad \frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}. \quad (1)$$

表明气体状态变化时，其压强与体积的相乘积对于绝对温度之比为一恒量，命为 B ，則(略去下标)(1)式可书如：

$$\frac{pV}{T} = B,$$

$$\text{或} \quad pV = BT. \quad (2)$$

(2)式称曰克拉珀龙方程式。常数 B 随气体之性质及质量而定，因为这个緣故，(2)式用起来不大方便，有进一步改进的必要。

(三)阿伏加德罗定律，和門德雷叶夫-克拉珀龙方程式 把注意力集中来研究一克分子的理想气体，阿伏加德罗由实验总结出一条定律，即“在同温同压下，一克分子的各种气体均占有相同之体积。”根据这个定律，可以发展(2)式。在此情况下，对一克分子