

大学物理

主编：邱 雄 吴敬标

福建教育出版社



大学物理 下册

1413659

04/278

大学物理

(下册)

邱 雄 主编
吴敬标

徐州师大图书馆

59



22832580

福建教育出版社

图书在版编目(CIP)数据

大学物理(上、下册)/邱雄、吴敬标主编. —2版.
—福州:福建教育出版社,2002.2
ISBN 7-5334-1364-4

I. 大… II. 邱… III. 物理学—高等学校—教材
IV. 04

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 006384 号

大学物理

(上、下册)

邱 雄 著
吴敬标

*

福建教育出版社出版发行

(福州梦山路 27 号 邮编:350001)

电话:0591-3725592 7811283

传真:3726980 网址:www.fep.com.cn)

福建省蓝盾印刷厂印刷

(福州鼓楼区湖前江厝路 5 号 邮编:350013)

开本 787 毫米×1092 毫米 1/16 32.5 印张 769 千字

2002 年 2 月第 2 版 2002 年 2 月第 2 次印刷

印数:1-2 500

ISBN 7-5334-1364-4/G·1019 定价:39.00 元(上、下册)

如发现本书印装质量问题,影响阅读,
请向本社出版科(电话:0591-3726019)调换。

目 录

第八章 热学基础	(1)
§ 8.1 气体分子运动论	(2)
§ 8.2 热力学基础	(28)
§ 8.3 热力学第二定律 熵	(45)
§ 8.4 耗散结构简介	(62)
习 题	(65)
第九章 波动光学	(72)
§ 9.1 相干光的获得	(73)
§ 9.2 光程差 薄膜干涉	(79)
§ 9.3 光的衍射	(97)
§ 9.4 光的偏振	(111)
§ 9.5 现代光学专题简介	(121)
习 题	(135)
第十章 旧量子论	(142)
§ 10.1 黑体辐射与普朗克假设	(142)
§ 10.2 光电效应和康普顿散射	(149)
§ 10.3 原子模型 氢原子光谱	(156)
§ 10.4 玻尔的氢原子理论	(161)
习 题	(169)
第十一章 量子力学初步	(172)
§ 11.1 微观粒子的波粒二象性 不确定关系	(173)
§ 11.2 波函数及其物理意义	(183)
§ 11.3 薛定谔方程及其简单应用	(195)
§ 11.4 原子结构的量子力学描述	(208)
习 题	(223)
第十二章 原子核和粒子物理简介	(228)
§ 12.1 原子核简介	(228)
§ 12.2 基本粒子的发现简述	(235)
§ 12.3 基本粒子的相互作用及分类	(237)
§ 12.4 基本粒子的转化和守恒定律	(240)
§ 12.5 强子结构的夸克模型	(247)
习 题	(251)

第八章 热学基础

我们知道,宏观物体是由大量的不停息地运动着的、彼此间或强或弱地相互作用着的分子或原子组成的.这些微观粒子不规则运动的剧烈程度是由温度的高低表现出来,所以称之为热运动.日常生活中所熟悉的热胀冷缩、各种物态的变化、化学变化中的吸热放热等现象,是与温度有关的,统称为热现象.热现象是人类生活中最早接触到的现象.就其本质而言,热现象就是热运动的宏观表现.

热学是物理学中的一个分支,是研究热现象的规律及其应用的学科.热学通常分为两大类:热力学和统计物理学.

热力学是研究热现象的宏观理论.它的特点是:不涉及物质的各种微观结构,不需要任何假设,只从普遍成立的基本实验定律出发,特别是能量转换的实验定律,分析研究在物态变化过程中有关热功转换的关系和条件.关于能量从一种形式转换为其它形式以及消耗能量而作功等范围极为广阔的技术问题,都可用热力学的方法进行研究.但是,热力学理论不能说明热现象的本质,不能解释“涨落现象”(物质系统处于热动平衡状态时,表征某种性质的物理量在其平均值附近作无规则的微小变动的现象)等等.

统计物理学是研究热现象的微观理论.其特点是认为宏观现象是大量微观粒子运动的集体表现,宏观量是相应微观量的统计平均结果.统计物理学从物质的微观结构出发,在做出某些假设的基础上,按照每个粒子遵循的力学规律,运用统计的方法,揭示物质宏观现象的本质,确定宏观量与微观量之间的关系.由于对物质结构的假设总是有某种程度的偏差或近似性,因此所得到的结论不能像热力学结论那样与实验事实严格相符.

总之,热力学对热现象给出普遍而又可靠的结果,可以用来验证微观理论的正确性.而统计物理学则从物质的微观结构出发,更深刻地揭示热现象的本质,这不但使人们对自然界的认识深入了一大步,而且由于了解了物质的宏观性质和微观因素的关系,也使人们在实践上和 research 上大大提高了自觉性.因此,热力学和统计物理学彼此联系,相互补充,相得益彰.

从历史上看,人类对热运动规律的认识大致可分为三个时期:

第一个时期是 17 世纪至 19 世纪中叶.这一时期,人类积累了大量的观察和实验的事实,发明了温度计,初步确定了测温共同的标准,如 1714 年选定的华氏温标、1742 年制定的摄氏温标,温度的测量作为热学的第一个问题初步得到了解决.热学研究开始走上了实验科学的道路.特别是 18 世纪中叶,瓦特制成蒸汽机,人们利用热获得机械功的愿望得以实现.蒸汽机的广泛应用,提高效率成了迫切的问题,这就促使人们对热的本质进行深入

研究,展开了热的本性的争论.因此,这一时期为热力学理论的建立作了准备.同时,分子运动论从伽森弟假设物质是由分子构成,伯努利从气体分子与器壁碰撞的概念导出波意耳定律,洛蒙诺夫明确地提出了热是分子运动的表现,以及道尔顿的原子学说,都为分子运动论的发展奠定了很好的基础.

第二个时期是 19 世纪中叶至 20 世纪初.这一时期热力学和分子运动论逐渐成熟,并从起先的彼此隔绝发展到相互结合,形成了较为完善的热力学和经典统计物理学.迈尔提出的能量守恒观点,焦耳通过实验测定了热功当量,并最后确定了能量守恒与转化定律,即热力学第一定律,卡诺发表了关于热机效率的定理,克劳修斯、开尔文等提出了关于热能与机械能转化的一种特殊转化规律,即热力学第二定律.这些都是热力学的标志性成果.1906 年能斯特根据低温下化学反应的实验事实,总结出一个新定律:热力学第三定律.即绝对零度是不可能达到的,使经典热力学理论成了一个系统完整的学科.

这一时期,分子运动论也得到飞跃发展,许多学者先后做了大量的工作.其中,克劳修斯、麦克斯韦、玻尔兹曼的工作尤为重要,他们是分子运动论的主要奠基者:克劳修斯用统计的思想讨论气体压强问题,导出了气体压强公式,并由此从理论上导出波意耳定律和盖吕萨克定律.麦克斯韦导出了分子速率分布定律,使分子运动论立足于更加精确的基础之上.玻尔兹曼则把麦克斯韦的速率分布律推广为粒子按能量大小分布的统计分布律,并用统计的方法导出了著名的熵公式,即 $S = k \ln \Omega$,使得热力学第二定律所表达的实际过程的不可逆性获得了生动形象的微观说明.吉布斯把玻尔兹曼、麦克斯韦等人创立的统计方法推广而发展成为系统的理论.1902 年他发表了“统计力学的基本原理”,集克劳修斯、麦克斯韦、玻尔兹曼的理论于大成,确立了经典统计物理学.

第三个时期是 20 世纪 30 年代开始的.随着量子力学的诞生,人们认识到微观粒子的波粒二象性,产生了量子统计物理并发展了非平衡态理论,它们已构成现代物理学的一个重要领域.同时,热学理论也大量地渗透到社会学、生物学、哲学等领域,产生了许多边缘交叉学科.气体分子运动论是统计物理学中最简单最基本的内容.它是根据力学规律和大量分子杂乱无章运动所呈现的统计规律性,来阐明气体宏观现象及其规律性的理论.本章首先介绍气体分子运动论的基本知识,通过学习,将了解一些气体性质的微观解释,同时也将学到一些统计物理学处理问题的基本方法.然后通过学习热力学的基础知识,以期对热现象有着比较全面的认识和了解.本章的最后还将涉及现代物理学中关于热现象研究中非平衡态领域的耗散结构理论.它不仅改变着现代自然科学的结构,而且也影响着社会科学的结构.

§ 8.1 气体分子运动论

一、气体分子运动论的基本概念

组成物质的分子或原子的数目是非常巨大的,这些分子永远处于杂乱无章的热运动

状态之中,所以要追踪每一个分子进行研究是不可能的,也是不必要的.事实上,分子的热运动是一种比较复杂的物质运动形式,与物体的机械运动有着本质上的区别.因此,这类问题不能单纯地用力学的方法来解决,而应该用力学定律加统计物理的方法来解决.统计的方法所研究的对象是一些相对较大的、能为我们感官所察觉的物体,这些物体称为系统.对一个系统的状态,从整体上加以描述的方法叫宏观描述.这时所用的表征系统状态和属性的物理量称宏观量.例如,气体系统的体积、压强、温度等物理量就是宏观量.宏观量可以仪器测量.另一方面,每一个运动着的分子或原子都有大小、质量、速度、能量等,这些用来表征个别分子的物理量称为微观量.微观量不能被我们的感官直接观察到,也不能直接测量.由于宏观物理所发生的各种现象都是它所包含的大量微观粒子运动的集体表现,因此宏观量总是一些微观量的统计平均值.

在不受外界影响的条件下,系统的宏观性质不随时间改变的状态,称之为平衡态.本书我们主要对系统的平衡态进行研究.在平衡状态下组成系统的大量分子仍在不停地运动着,只不过这些微观运动的总的平均效果不随时间变化罢了.因此,这是一种动态平衡.当系统与外界交换能量时,它的状态就要发生变化.系统从一个平衡态变化到另一个平衡态,中间要经历各种状态.如果状态的变化过程所经历的所有中间状态都无限接近平衡状态时,这个过程就称为准静态过程,也叫平衡过程.平衡态和平衡过程都是理想的概念,是在一定的条件下对实际情况的概括和抽象.但在许多实际问题中,往往可以把系统的实际状态近似地当作平衡态来处理,而比较简单地得出与实际情况基本相符的结论.

二、理想气体的状态方程和压强温度的微观意义

1. 理想气体的状态方程

系统的平衡态可以用几个宏观状态参量来描述.对于一定体积的气体,在平衡态下,如果忽略重力的影响,其压强、温度处处是一样的,因此可以用体积 V 、压强 P 和温度 T 来描述它的状态.这里的体积是气体分子所能达到的空间,与气体分子本身体积的总和是完全不同的.气体的体积单位用立方米(m^3).气体的压强是气体作用在容器壁单位面积上的正压力,单位用帕斯卡(Pa),即牛顿/ m^2 ($\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$),有时用标准大气压(atm)、工程大气压($\text{kg} \cdot \text{cm}^{-2}$)和厘米汞高($\text{cm} \cdot \text{Hg}$)等单位:

$$1 \text{ atm} = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa} = 76 \text{ cm} \cdot \text{Hg}$$

$$1 \text{ 工程大气压} = 9.8 \times 10^4 \text{ Pa}$$

温度是两个或许多系统处于同一热平衡状态时它们具有的某种共同的宏观性质.温度的数值表示法叫温标.本教程使用的是热力学温标 T ,单位是开尔文(K),它与生活中常用的摄氏温标 t 的关系是:

$$T = 273.15 + t \quad (8-1-1)$$

实验事实表明,表征气体平衡状态的三个状态参量 P 、 V 、 T 之间存在着一定的关系式,称为气体的状态方程.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,遵守波意耳——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上述三条实验定律的气体称为理想气体.一定量的理想

气体的状态方程可由上述三条实验定律导出:

$$\frac{PV}{T} = C \quad (8-1-2)$$

上式对任一平衡态(P 、 V 、 T)都成立. 所以, 当设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:

$$\frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{PV}{T} = C \quad (8-1-3)$$

利用标准状态的条件: $P_0 = 1 \text{ atm}$ 、 $T_0 = 273.15 \text{ K}$ 以及 1 摩尔理想气体的体积均为 $V_{0\text{mol}} = 22.4 \times 10^{-3} \text{ m}^3$. 再考虑到对于质量为 M (千克)、摩尔质量为 M_{mol} (千克/摩尔) 的理想气体, 其摩尔数为 $\nu = \frac{M}{M_{\text{mol}}}$. 在标准状态下, 理想气体的体积为 $V_0 = \nu V_{0\text{mol}}$, 因此上式中的恒量 C 为

$$C = \frac{P_0 V_0}{T_0} = \nu \frac{P_0 V_{0\text{mol}}}{T_0}$$

令 $R = \frac{P_0 V_{0\text{mol}}}{T_0}$, 称之为气体普适常数(其值为 $8.31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$), 代入上述方程, 有

$$PV = \nu RT \quad (8-1-4)$$

这就是读者所熟悉的理想气体状态方程. 另外, 摩尔数 ν 除了等于 $\frac{M}{M_{\text{mol}}}$ 外, 还可表示成下面几种形式:

$$\nu = \frac{N}{N_A} = \frac{V_0}{V_{0\text{mol}}}$$

等等. 其中, N 表示体积 V 中的气体分子总数, N_A 叫阿佛加德罗常数(其值为 $6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, 表示 1 摩尔的任何气体中有 6.023×10^{23} 个分子).

于是, 可将式(8-1-4)改写为

$$P = \frac{\nu RT}{V} = \frac{NRT}{N_A V}$$

或

$$P = nkT \quad (8-1-5)$$

式中, $n = \frac{N}{V}$ 表示单位体积内气体分子的个数, 称为气体的分子数密度, $k = \frac{R}{N_A}$ 称为玻尔兹曼常数, 其值为 $1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, 也是一个普适气体常数.

2. 理想气体的压强公式

前面已经指出, 容器中的分子数目是很多的. 如果我们使用第三章所述的方法, 对气体系统中的每个分子进行受力分析并运用经典力学定律, 建立和求解这些大量分子所遵循的力学方程. 这显然是不现实的, 也是不可能的, 更重要的是也无助于说明大量分子系统的宏观性质. 为此, 我们改用统计的方法求出与大量分子运动有关的一些物理量的平均值, 如平均速度、平均能量等, 从而就能对与大量气体分子热运动相联系的宏观现象作出微观解释. 下面就大量气体分子对容器壁的作用效果, 用统计的方法对理想气体的压强进

行微观上的定量解释.首先,我们从理想气体的个体表现和集体行为两个方面作如下一些假设:

关于每个分子的个体表现所作的力学性质方面的假设:

我们假设:气体分子本身的线度比起各个分子之间的平均距离小得很多,可以忽略不计;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;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,且这些碰撞都是完全弹性的;每个分子都遵从经典力学规律.

以上这些假设实际上是理想气体的微观模型假设:理想气体分子像一个个极小的彼此间无相互作用的弹性质点.

关于理想气体分子集体行为的统计假设:

对于处于平衡态的理想气体系统,我们假设:若忽略重力的影响,气体系统中每个分子在容器内空间的任一位置出现的机会(几率)是一样的,或者说,分子按位置的分布是均匀的;每个分子的速度方向沿任何方向的机会(几率)也是一样的,或者说,分子速度按方向的分布是均匀的.

上述的假设实际上是关于分子无规则运动的假设,是一种统计假设,只适用于大量分子的集体.根据这些假设,可得:

(a) 如以 V 表示容器体积,容器内的分子总数为 N ,则容器内分子数密度 n 应到处一样,为

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

(b) 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平均值同样应该相等,即

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} \quad (8-1-6)$$

于是,在 x 方向速度分量平方的平均值为

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

或

$$\overline{v_x^2} = \frac{\sum n_i v_{ix}^2}{n} \quad (8-1-7)$$

式中, n_i 等于 $\frac{N_i}{V}$, 是速率为 v_{ix} 的单位体积分子数.对于 y, z 方向速度分量平方的平均值,与式(8-1-7)有相同的结果.

由于每个分子的速率 v 和速度分量有下述关系:

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$

所以

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

这样有

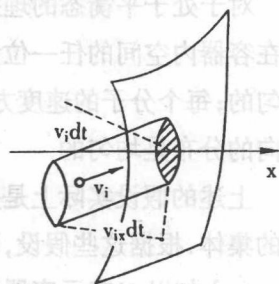
$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2} \quad (8-1-8)$$

应该注意的是,上面的 n 、 $\overline{v^2}$ 、 $\overline{v_x^2}$ 、 $\overline{v_y^2}$ 、 $\overline{v_z^2}$ 都是统计平均值,它们只对由大量分子所组成的系统才有确定的意义。

在上述假设的基础上,下面定量地推理想气体的压强。

我们知道,压强是单位面积上所受到的压力。而从微观上看,气体对容器壁的压力是所有气体分子对容器频繁碰撞的总的平均效果。下面对压强公式的推导过程是:先计算一个分子对器壁的冲力,然后再用统计规律计算全部分子对器壁的冲力,最后利用压强定义算出压强。

如图 8-1 所示,我们选取容器壁上一小块面积 dA ,取垂直于此面积的方向为直角坐标系的 x 轴方向。为了讨论方便,我们把所有分子按速度区间分成若干组。在每一组内,各分子速度大小和方向都差不多相同。例如,第 i 组分子的速度大小都在 v_i 到 $v_i + dv$ 之间(即,它们的速度基本上都是 v_i)。现在首先考虑速度为 v_i 质量为 m 的一个分子对 dA 的碰撞,并设这种碰撞是完全弹性碰撞。于是在碰撞前后,该分子在 y 、 z 方向的速度分量不变,只有 x 方向的速度分量发生变化,且由 v_{ix} 变为 $-v_{ix}$,则其动量变化为 $-2mv_{ix}$ 。根据动量定理,这就等于该分子在一次碰撞器壁 dA 的过程中,器壁对它的冲量。而由牛顿第三定律,器壁受到该分子的冲量就是 $2mv_{ix}$,方向与 dA 垂直。



理想气体压强的推导

图 8-1

那么,在 dt 时间内有多少个速度基本上是 v_i 的分子能与 dA 碰撞呢?如图 8-1 所示,显然在底面积为 dA 、斜边为 $v_i dt$ (高为 $v_{ix} dt$) 的斜形柱体内的分子,在 dt 时间内都能与 dA 相碰。由于这一斜柱体的体积为 $v_{ix} dA dt$,若以 n_i 表示速度为 v_i 的这一组的分子数密度,则斜柱体内速度为 v_i 的分子数目是 $n_i v_{ix} dA dt$ 个。这些分子在 dt 时间内对 dA 的总冲量为:

$$dI_i = 2mn_i v_{ix}^2 dA dt$$

为计算 dt 时间内碰到 dA 上所有分子对 dA 的总冲量 dI ,应把上式对所有的各种速度区间的分子求和。即

$$dI = \sum dI_i = \sum 2mn_i v_{ix}^2 dA dt$$

由于分子运动的无规则性,并且考虑到 $v_{ix} < 0$ 的分子不会与 dA 相碰,以及 $v_{ix} < 0$ 与 $v_{ix} > 0$ 的分子数应该各占总分子数的一半。所以,上式应修改为

$$dI = \frac{1}{2} \sum 2mn_i v_{ix}^2 dA dt = m \sum n_i v_{ix}^2 dA dt$$

虽然各个气体分子对器壁的碰撞是断续的,但由于分子数极多,因而碰撞极其频繁,它们对器壁的碰撞总起来就成了连续地给于冲量,这在宏观上就表现为气体对容器壁有持续的压力作用。气体对 dA 面积上的作用力应为

$$dF = \frac{dI}{dt}$$

而压强 P 为

$$P = \frac{dF}{dA}$$

所以有

$$P = m \sum n_i v_{ix}^2$$

代入式(8-1-8)的结果,即得

$$P = \frac{1}{3} nm \overline{v^2} \quad (8-1-9)$$

令

$$\overline{\epsilon_i} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} \quad (8-1-10)$$

称为理想气体分子的平均平动动能,有

$$P = \frac{2}{3} n \overline{\epsilon_i} \quad (8-1-11)$$

$P = \frac{1}{3} nm \overline{v^2} = \frac{2}{3} n \overline{\epsilon_i}$, 就是气体分子运动论的压强公式. 它把系统的宏观量 P 和统计平均值 n 和 $\overline{\epsilon_i}$ 或 $\overline{v^2}$ 联系起来, 展示了宏观量和微观量之间的关系. 它表明气体压强这个概念具有统计意义, 即它对于大量气体分子才有明确的意义. 在推导压强公式的过程中所取的 dV 、 dA 、 dt 都是“宏观小, 微观大”的量. 假如在标准状态下, 1 厘米^3 空气有 2.7×10^{19} 个分子, 若 dV 取 10^{-9} 厘米^3 (即边长为 0.001 厘米 的正方体), 这在宏观上看是足够小的了, 但就是这样小的体积 dV 内还包含着 10^{10} 个分子, 因而 dV 在微观上看还是非常大的.

3. 理想气体的平均平动动能和温度的关系

将上面推导得到的压强公式(8-1-11)与理想气体的状态方程式(8-1-5)对比, 可得

$$\frac{2}{3} n \overline{\epsilon_i} = nkT$$

因而有

$$\overline{\epsilon_i} = \frac{3}{2} kT \quad (8-1-12)$$

式(8-1-12)说明, 各种理想气体的分子平均平动动能与热力学温度 T 成正比, 也同时说明了宏观量温度的微观意义, 即温度标志着物体内部分子无规则运动的剧烈程度. 这个剧烈程度可定量地用 $\overline{\epsilon_i}$ 表示: 温度越高表示系统内部分子无规则运动越剧烈. 因此, 温度也是一个统计概念, 它只能用于大量分子的集体. 对单个分子, 我们可以说它的动能多少, 但若说它的温度是多少, 这是没有意义的. 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.

另外, 由式(8-1-10)和式(8-1-12)我们还可得到

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

或

$$\sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \quad (8-1-13)$$

$\sqrt{v^2}$ 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 $k = \frac{R}{N_A}$ 以及 $m =$

$\frac{M_{mol}}{N_A}$, 气体分子的方均根速率 $\sqrt{v^2}$ 又可表示为

$$\sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{3RT}{M_{mol}}} \quad (8-1-14)$$

上述这些结果均说明: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[8-1-1] 设系统由不同气体组成.每一种气体的分子质量分别为: $m_1, m_2, \dots, m_i$; 摩尔质量分别为 $M_{mol1}, M_{mol2}, \dots, M_{moli}$. 试计算在温度为 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 $P_1, P_2, \dots, P_i$; 它们的分子平均平动动能分别为 $\bar{\epsilon}_{e1}, \bar{\epsilon}_{e2}, \dots, \bar{\epsilon}_{ei}$; 分子数密度分别为 $n_1, n_2, \dots, n_i$.

考虑到同一温度下不论何种理想气体,它们的分子平均平动动能都相等,都是 $\frac{3}{2}kT$. 于是有

$$P_i = \frac{2}{3} n_i \bar{\epsilon}_{ei} = n_i kT$$

而

$$P = \sum \frac{2}{3} n_i \bar{\epsilon}_{ei} = \sum n_i kT$$

$$\therefore P = \sum P_i$$

这一规律又称为道尔顿分压定律.

又因为

$$n_i = \frac{m_i}{M_{moli}} \cdot \frac{N_A}{V}$$

$$\therefore P = \sum \frac{m_i}{M_{moli}} \cdot \frac{N_A}{V} kT = \frac{\sum m_i}{M_{moli}} \cdot \frac{RT}{V}$$

或

$$PV = \frac{\sum m_i}{M_{moli}} RT$$

上式就是混合理想气体的状态方程.

例[8-1-2] 求 0°C 时氢分子和氧分子的平均动能和方均根速率.

解: $\because (M_{mol})_{H_2} = 2.02 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$(M_{mol})_{O_2} = 32 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$T = 273.15 \text{ K}$$

$$\therefore (\bar{\epsilon}_t)_{H_2} = (\bar{\epsilon}_t)_{O_2} = \frac{3}{2}kT = \frac{3}{2} \times 1.38 \times 10^{-23} \times 273.15 = 5.65 \times 10^{-21} \text{ J}$$

$$(\sqrt{v^2})_{H_2} = \sqrt{\frac{3RT}{(M_{mol})_{H_2}}}$$

$$= \sqrt{\frac{3 \times 8.31 \times 273.15}{2.02 \times 10^{-3}}} = 18.4 \times 10^2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$(\sqrt{v^2})_{O_2} = \sqrt{\frac{3RT}{(M_{mol})_{O_2}}}$$

$$= \sqrt{\frac{3 \times 8.31 \times 273.15}{32 \times 10^{-3}}} = 4.61 \times 10^2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

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.

例[8-1-3] 试由球形容器推导出理想气体的压强公式.

解:设球形容器的半径为 R ,内装某种理想气体,每个分子质量为 m ,总分子数为 N . 设某个分子的速率为 v_i ,撞击内壁的方向与球面法线成 θ 角. 因为弹性碰撞,所以分子碰撞前后速率不变,分子回射方向与球面夹角也是 θ ,如图 8-2 所示. 在每次碰撞中,分子对器壁作用的法向冲量等于 $2mv_i \cos \theta$.

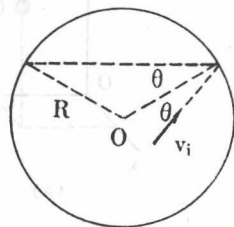


图 8-2

由于此分子对球形窗口壁碰撞时间间隔为

$$t = \frac{2R \cos \theta}{v_i}$$

所以这分子每秒内碰撞器壁的次数为

$$\frac{1}{t} = \frac{v_i}{2R \cos \theta}$$

因此,该分子每秒内对器壁的冲量为

$$I_i = \frac{v_i}{2R \cos \theta} \cdot 2mv_i \cos \theta = \frac{mv_i^2}{R}$$

对于全部 N 个分子来说,球形容器壁每秒内所受的总冲量为

$$I = \sum I_i = \sum \frac{mv_i^2}{R}$$

这一结果就是分子对容器壁的作用力.于是,由压强定义得

$$P = \frac{\sum \frac{mv_i^2}{R}}{4\pi R^2} = \frac{1}{3} \cdot \frac{N}{\frac{4}{3}\pi R^3} \cdot m \cdot \frac{\sum v_i^2}{N} = \frac{1}{3} nm \overline{v^2}$$

此即理想气体的压强公式.

三、能量按自由度均分原理

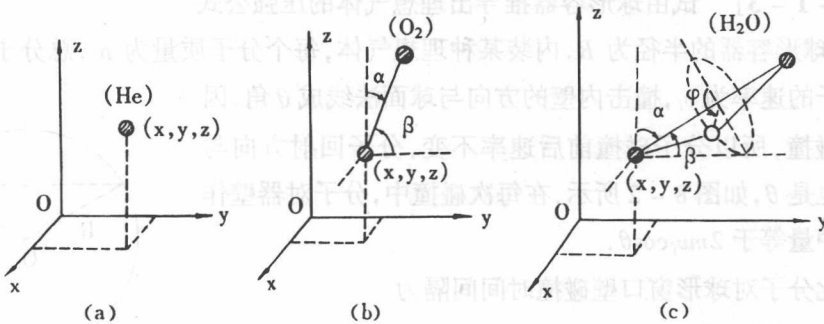
1. 气体分子的自由度

上面我们所进行的讨论,都是将气体分子当成质点,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.但由于实际上气体分子具有一定的大小和比较复杂的内部结构,大多数不能看成是单纯的质点.分子的运动除了有平动外,还有整体转动和内部振动.因此,在考虑气体分子能量时,就应该考虑各种运动的能量.

因为分子是由原子组成的,所以按其每个分子含有原子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).由于不同类型的气体分子运动情况不同,所以为了用统计的方法计算它们的总动能,需要引入自由度的概念.

所谓某一物体的自由度,是指决定这一物体的空间位置所需要的独立坐标的数目.物体的自由度用 i 表示.单原子分子可当作质点处理,而确定一个质点的位置需要三个坐标(如 x 、 y 、 z),因此单原子分子的自由度为 3.这种自由度,叫平动自由度.若以 t 表示平动自由度,则 $i = t = 3$,参见图 8-3(a).对于双原子分子,如不考虑其内部原子的振动,则



刚性气体分子的自由度

图 8-3

可以认为分子是刚性的,犹如刚性杆.确定这种分子的位置,除了需要三个坐标确定其质心位置(相当于 3 个平动自由度)外,还需要确定它的两个原子的连线方向,这需要两个独立坐标(一条直线在空间的方向,可用它与 x 、 y 、 z 轴的三个夹角 α 、 β 、 γ 确定,但因为这三个角之间满足: $\cos^2 \alpha + \cos^2 \beta + \cos^2 \gamma = 1$,所以只有两个夹角是独立的).这两个坐标给出了分子的转动状态,所以叫转动自由度,以 r 表示转动自由度.则 $r = 2$.于是对于刚性双原子分子,其总自由度 $i = t + r = 5$,参见图 8-3(b).而对于多原子分子,如果仍将其认为是刚性的,则确定这种分子的位置,除了需要三个坐标确定其质心位置和需要两个坐标确定通过质心的任意轴方位外,还需要一个说明分子绕轴转动的角度坐标.所以刚性多原子分子的转动自由度 $r = 3$,总自由度 $i = t + r = 6$,参见图 8-3(c).

需要指出,在实际的双原子气体分子和多原子气体分子中,还存在分子内部原子的振动.因此,还需要有振动自由度.但是,一方面由于要正确说明振动的能量,需要量子力学的理论,我们这里还不能作讨论.另外,由于在常温下用经典方法视气体分子为刚性时也能给出与实验大致相符的结果,所以我们以下的讨论将不考虑分子内部的振动,而认为

气体分子都是刚性的。

2. 能量按自由度均分原理

由式(8-1-8)和式(8-1-12):

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

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

可得

$$\frac{1}{2} m \overline{v_x^2} = \frac{1}{2} m \overline{v_y^2} = \frac{1}{2} m \overline{v_z^2} = \frac{1}{2} kT \quad (8-1-15)$$

式(8-1-15)指出,气体在平衡态下其分子在三个平动自由度上的平均动能相等,且都等于 $\frac{1}{2} kT$ 。这是分子热运动无序性的表现之一,是一条统计规律。各平动自由度的平动动能都相等,是由于大量气体分子在无规则运动中不断发生碰撞的结果。由于碰撞是无规则的,所以在碰撞过程中动能不但在分子之间进行交换,而且还可以从一个平动自由度转移到另一个平动自由度上去。由于在各个平动自由度中并没有哪一个具有特别的优势,因而平均讲来,各平动自由度就具有相等的功能。

上述结论虽然是对理想气体分子的平动动能来说的,但经典统计物理可以严格证明:在温度为 T 的平衡态下,物体分子每个自由度的平均动能都相等,而且都等于 $\frac{1}{2} kT$ 。这一结论称为能量按自由度均分原理。这说明,物体分子能量按自由度分配,不但要考虑分子的平动自由度,还应该考虑转动或振动自由度。即在分子的无规则碰撞过程中,平动和转动之间以及各转动自由度之间也可以交换能量,而且就能量来说,这些自由度中也没有哪个是特殊的,因而就得出一般结论:各自由度的平均动能是相等。

根据能量按自由度均分原理,如果一个分子的总自由度是 i ,则它的平均总动能就是:

$$\overline{\epsilon} = \frac{i}{2} kT \quad (8-1-16)$$

这样,对于各种类型的刚性气体分子有:

$$\text{单原子分子平均动能: } \overline{\epsilon} = \frac{3}{2} kT \quad (\text{其中, } \overline{\epsilon_t} = \frac{3}{2} kT, \overline{\epsilon_r} = 0)$$

$$\text{双原子刚性分子平均动能: } \overline{\epsilon} = \frac{5}{2} kT \quad (\text{其中, } \overline{\epsilon_t} = \frac{3}{2} kT, \overline{\epsilon_r} = \frac{2}{2} kT)$$

$$\text{多原子刚性分子平均动能: } \overline{\epsilon} = \frac{6}{2} kT \quad (\text{其中, } \overline{\epsilon_t} = \frac{3}{2} kT, \overline{\epsilon_r} = \frac{3}{2} kT)$$

以上表示的是一个分子的平均动能值,都是对大量分子的统计平均的结果。

3. 理想气体的内能

一定量气体的内能指的是它所包含的所有分子的动能和分子间的相互作用势能的总和。对于理想气体,由于分子间无相互作用力,所以分子之间无势能。因而理想气体的内能就是它的所有分子的动能的总和。

以 N 表示一定量的理想气体的分子总数, 由于每个分子的平均动能是 $\bar{\epsilon} = \frac{i}{2} kT$, 所以理想气体的内能是

$$E = E_k + E_p = E_k = N \cdot \frac{i}{2} kT$$

由于 $k = \frac{R}{N_A}$, $\nu = \frac{N}{N_A}$, 所以上式可写为

$$E = \frac{i}{2} \nu RT \quad (8-1-17)$$

对于各种类型的理想气体, 它们的内能是:

单原子分子气体: $E = \frac{3}{2} \nu RT$

刚性双原子分子气体: $E = \frac{5}{2} \nu RT$

刚性多原子分子气体: $E = \frac{6}{2} \nu RT$

这些结果都说明: 一定量的理想气体的内能是温度的单值函数, 而且和热力学温度成正比. 这个经典统计物理的结果, 在与室温相差不大的温度范围内与实际气体的实验近似地符合. 当温度变化 ΔT 时, 理想气体内能的变化为

$$\Delta E = \frac{i}{2} \nu R \Delta T$$

应该注意, 内能的概念与力学中的机械能有明显的区别, 静止在地球表面的物体的机械能(动能和重力势能)可以等于零, 但物体内部的分子仍然在不停地运动着, 因此内能永远不会等于零.

例[8-1-4] 当温度为 0°C 时, 求 1mol 氮、氢、氧、氨和二氧化碳气体的内能. 当温度升高 1K 时, 内能各增加多少?(以上气体分子均视为刚性分子)

解: $\because \nu = 1\text{ mol}, T = 273.15\text{K}, E = \frac{i}{2} \nu RT$

$\therefore$ 对于氮(He) 气体: $i = 3$

$$E = \frac{3}{2} RT = \frac{3}{2} \times 8.31 \times 273.15 = 3.41 \times 10^3 \text{ J}$$

对于氢(H_2)、氧(O_2) 气体: $i = 5$

$$E = \frac{5}{2} RT = \frac{5}{2} \times 8.31 \times 273.15 = 5.68 \times 10^3 \text{ J}$$

对于氨(NH_3) 和二氧化碳(CO_2) 气体: $i = 6$

$$E = \frac{6}{2} RT = \frac{6}{2} \times 8.31 \times 273.15 = 6.81 \times 10^3 \text{ J}$$

由 $\Delta E = \frac{i}{2} \nu R \Delta T$, 所以 1mol 氮、氢、氧、氨和二氧化碳气体的内能增加是

$$\text{氮: } \Delta E = \frac{i}{2} \nu R \Delta T = \frac{3}{2} \times 1 \times 8.31 \times 1 = 12.5 \text{ J}$$

$$\text{氢、氧: } \Delta E = \frac{i}{2} \nu R \Delta T = \frac{5}{2} \times 1 \times 8.31 \times 1 = 20.8 \text{ J}$$

$$\text{氮和二氧化碳: } \Delta E = \frac{i}{2} \nu R \Delta T = \frac{6}{2} \times 1 \times 8.31 \times 1 = 24.9 \text{ J}$$

四、气体分子速率和能量分布定律

1. 气体的速率和能量分布函数

处于平衡状态下的某种气体,其中的每一个分子的运动是非常复杂的,它们的运动速度各不相同,而且通过碰撞不断发生变化.对任何一个分子来说,在任何时刻它的速度的方向和大小受到许多偶然因素的影响,因而是不能预知的.而另一方面,气体的宏观性质却是由大量分子运动的集体效果决定的.因此实际上不可能也不需要确切地了解每个分子在任一时刻的速度.要了解的重要信息应该是在总数为 N 的系统中,分子数按各种速度是如何分布的?即,具有各种速度的分子各有多少?它们在分子总数中占有的比率各有多大?当然也可以从能量的角度来提出这些问题.

首先研究分子速率的分布.

按照经典力学的概念,气体分子的速率 v 可以连续地取 0 到无穷大中的任何数值.因此,与研究一般的分布问题一样,需要把速率分成若干相等的区间,然后说明各区间的分子数量是多少.例如,可以把速率以 $10 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 的间隔划分为: $0 - 10$ 、 $10 - 20$ 、 $20 - 30$ 、 $\dots$ ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$) 的区间,然后说明各区间的分子数是多少.所取区间愈小,有关分布的知识就愈详细,对分布的情况的描述也就愈精确.

一般地讲,速率分布就是指出速率在 v 到 $v + dv$ 区间内的分子数 dN ,占分子总数 N 的百分比,即 $\frac{dN}{N}$ 是多少.这一百分比在各速率区间是不相同的,它应是速率 v 的函数.同时,在速率区间 dv 足够小的情况下,这一百分比还应和区间的大小成正比,即有

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

式中函数 $f(v)$ 就叫速率分布函数,由上式有

$$f(v) = \frac{dN}{Nd v} \quad (8-1-18)$$

因此速率分布函数 $f(v)$ 的物理意义为:速率在 v 附近的单位速率区间的分子数目占分子总数的百分比.

将 $\frac{dN}{N} = f(v)dv$ 对所有速率区间积分,就会得到所有速率区间的分子数占总分子数的百分比的总和,它显然等于 1,即

$$\int \frac{dN}{N} = \int_0^{\infty} f(v)dv = 1 \quad (8-1-19)$$

这一关系式称为分布函数 $f(v)$ 的归一化条件.

同样地,如果我们研究气体系统的能量分布,也需要把能量分成若干相等的区间,然后说明各区间的分子数的分布.若能量在 E 到 $E + dE$ 区间内的分子数为 dN ,占分子总数