

补充：惠更斯作图法

按惠更斯原理，当自然光入射到晶体表面时，其波阵面上的每一点都可作为子波波源，向晶体内发出 o 光球面子波和 e 光椭球面子波，作出所有各点所发出的子波的包络面，即可得到 o 光和 e 光的波阵面，而从子波中心引向子波波阵面与包络面的切点的连线方向就是晶体中相应的 o 光和 e 光的传播方向。

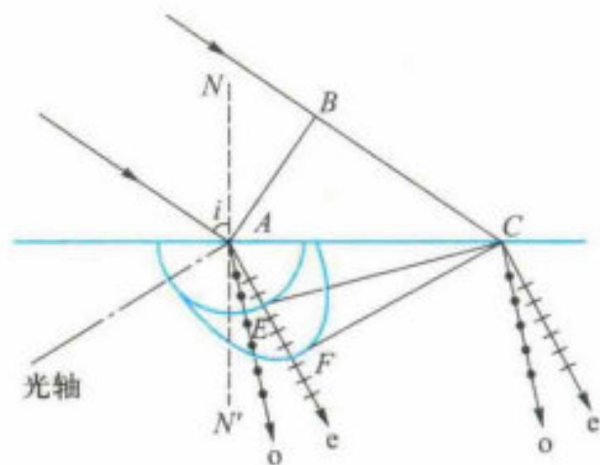


图 13-71 用惠更斯原理确定晶体中
o 光和 e 光的波阵面

首先研究一束平行光以入射角 i 射到方解石（负晶体）表面上的情况，设晶体的光轴位于与纸面重合的入射面内，且方向与表面成一定角度，如图 13-71 所示。图中虚线为光轴方向， AB 表示入射光的波面。当波面上 B 点所发出的子波到达晶面上 C 点时，从 A 点所发子波已在晶体中传播了一段距离。以 A 为中心作寻常光和非常光的子波波面，它们在光轴方向上相切。过 C 点作平面 CE 与球面相切，作平面 CF 与椭球面相切，这两个平面就是晶面 AC 上所有各点所发出的在 B 点光波到达 C 点该时刻的子波波面的包络面，分别表示入射光在晶体中双折射后的寻常光和非常光的波阵面。从入射点 A 分别向切点 E 和 F 引直线，即可求得 o 光

和 e 光的传播方向。

在实际应用中较常见的情况是晶体的光轴与晶体表面平行或垂直，如本章涉及的波片与偏振光干涉及旋光现象中的情形。当平行光垂直入射到这些晶体的表面时，寻常光与非常光在晶体中的传播方向如图 13-72 所示。值得注意的是图 13-72 (a) 中，光轴垂直于晶体表面并平行于入射面。此时，光在晶体中沿光轴传播，o 光和 e 光的波面重合在一起，因而两束光并不分开，且速度相同，所以也没有双折射现象发生。而在图 13-72 (b) 和图 13-72 (c) 两种情况，垂直于晶体表面入射的光束，进入晶体后 o 光和 e 光仍沿原方向传播，但两种光的速度不同，所以二者的波面并不重合。这种情况还是属于有双折射现象的情形，并在偏振光的干涉中有较多应用。

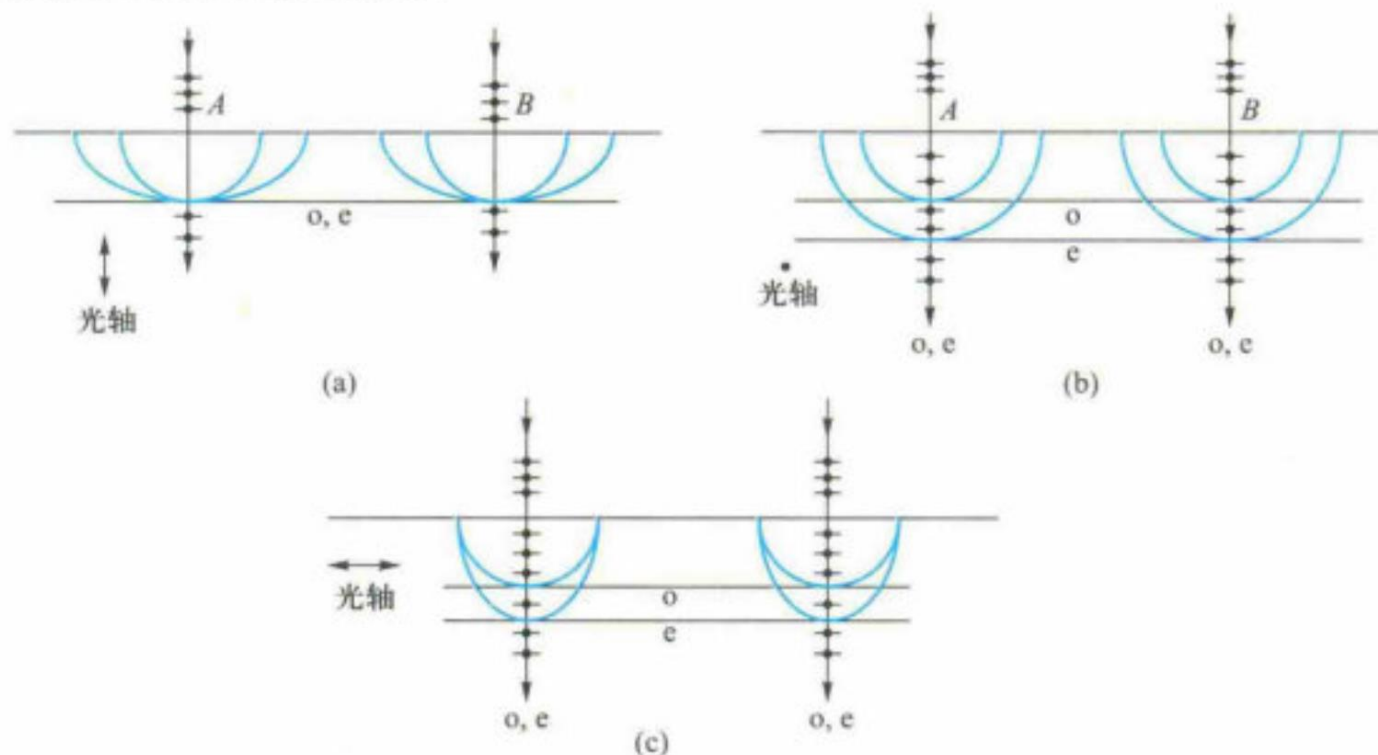
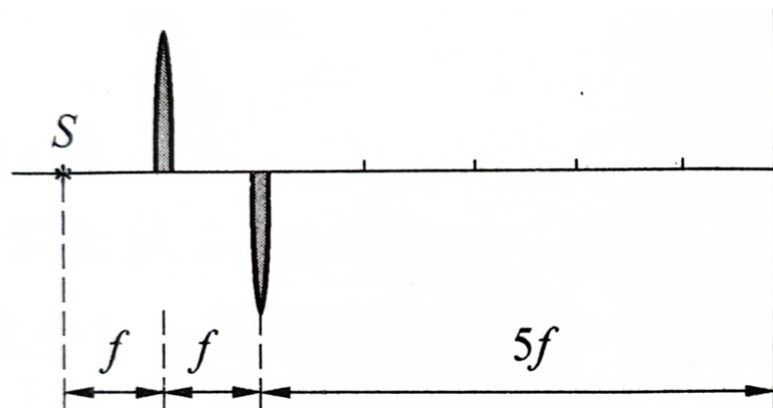


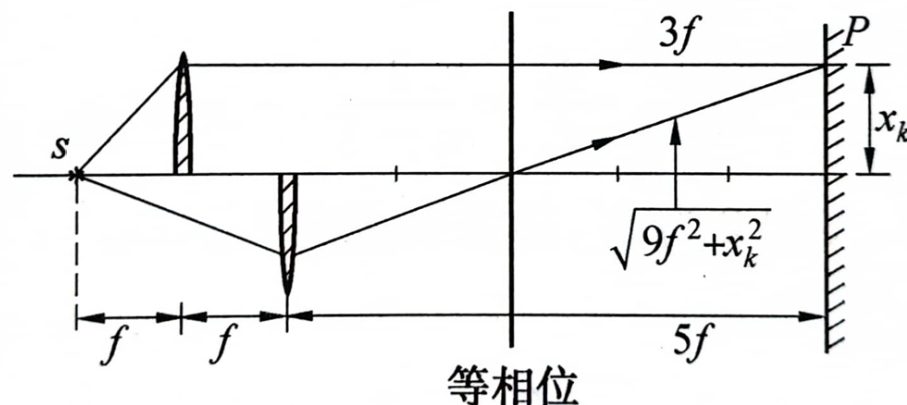
图 13-72 平行光垂直入射到晶体表面时，晶体中 o 光和 e 光的波阵面

11. (本题 10 分) 如图所示, 光源 S 位于透镜的焦点上, 将焦距为 f 的透镜从中间切开, 移动下半部分使其距光源 $2f$, 距光源 $7f$ 处放置一屏, 入射光波长为 λ , 求屏上条纹的间距。



解：依题意作图，并由几何光学与波面特点，找出等相位位置，如图所示

由明条纹应满足的光程差条件知，明条纹位置



$$\sqrt{9f^2 + x_k^2} - 3\lambda =$$

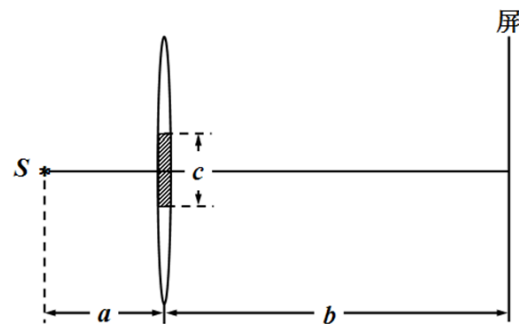
可得

$$x_k = \sqrt{(k\lambda + 3f)^2 - 9f^2}$$

条纹间距

$$\begin{aligned} \Delta x &= x_{k+1} - x_k = \sqrt{[(k+1)\lambda + 3f]^2 - 9f^2} - \sqrt{(k\lambda + 3f)^2 - 9f^2} \\ &= \frac{\lambda \sqrt{x_k^2 + 9f^2}}{x_k} \end{aligned}$$

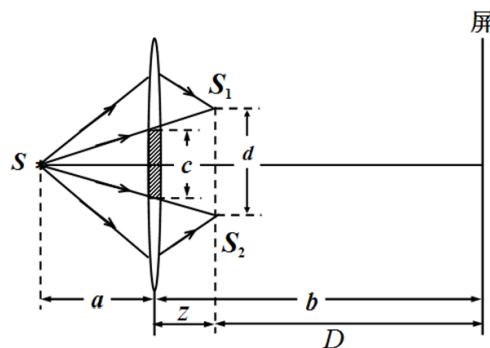
11. (本题 10 分) 如图, 将焦距为 f 的薄透镜从中间切开, 切开部分上下对称移动, 中部宽度为 c 的缝隙用不透光的介质填充。已知光源 S 到透镜的距离为 a , 屏到透镜的距离为 b , 光源发光波长为 λ , 求屏上条纹的间距?



解: 如图所示 (2 分),

由透镜成像公式, $\frac{1}{a} + \frac{1}{z} = \frac{1}{f}$ (1 分)

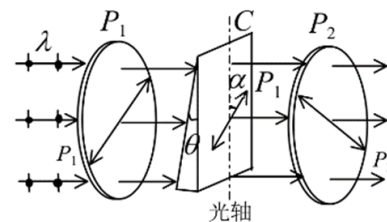
得: $z = \frac{af}{a-f}$, $D = b - z = \frac{ab - (a+b)f}{a-f}$ (2 分)



由图中几何关系, 可得 $\frac{c}{d} = \frac{a}{a+z}$, $d = \frac{c}{a}(a+z) = \frac{ac}{a-f}$ (2 分)

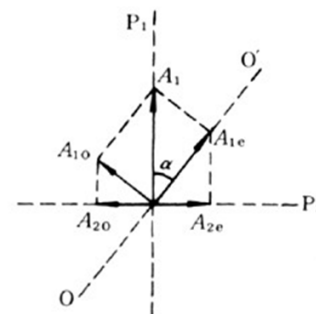
这相当于双缝干涉, 屏上干涉条纹的宽度为, $\Delta x = \frac{D}{d} \lambda = \frac{ab - (a+b)f}{ac} \lambda$ (3 分)

15. (本题 10 分) 石英尖劈 C 夹在相互正交的两个偏振片 P_1 和 P_2 之间, 如图所示, 其中箭头表示 P_1 和 P_2 的偏振方向。波长为 λ 的单色平行自然光垂直入射在这三个光学器件上, 求透射光形成的干涉条纹间距 Δx 。已知石英的主折射率为 n_o 和 n_e ($n_o < n_e$), 石英劈角 θ 很小, 光轴平行于前表面。



解: 这是一个偏振光干涉的问题, 由图可知, 偏振光在 P_2 投影时会产生 π 的相位差。 (2 分)

由于 P_1 和 P_2 正交, 由图可知, 投影到 P_2 上的电矢量大小相等, 因此可以形成明暗相间的条纹。



设第 m 和 $m+1$ 级明条纹对应的尖劈厚度分别为 d_m 和 d_{m+1} , 则有

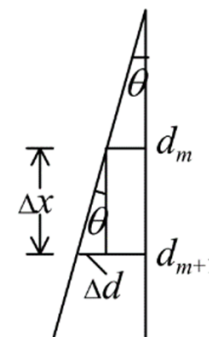
$$2\pi(n_e - n_o)d_m/\lambda + \pi = 2m\pi \quad (1) \quad (2 \text{ 分})$$

$$2\pi(n_e - n_o)d_{m+1}/\lambda + \pi = 2(m+1)\pi \quad (2) \quad (2 \text{ 分})$$

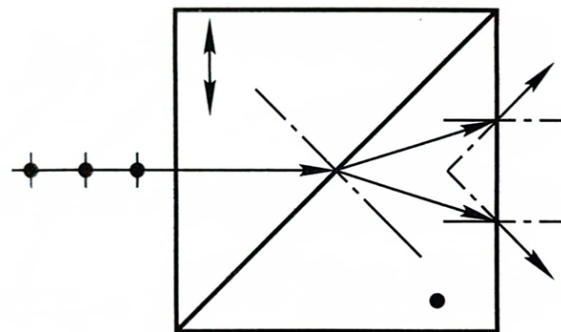
$$(2) - (1) \text{ 得 } 2\pi(n_e - n_o)(d_{m+1} - d_m)/\lambda = 2\pi$$

$$\text{由于 } \theta \text{ 很小, } \Delta d = d_{m+1} - d_m = \Delta x \tan \theta = \Delta x \cdot \theta$$

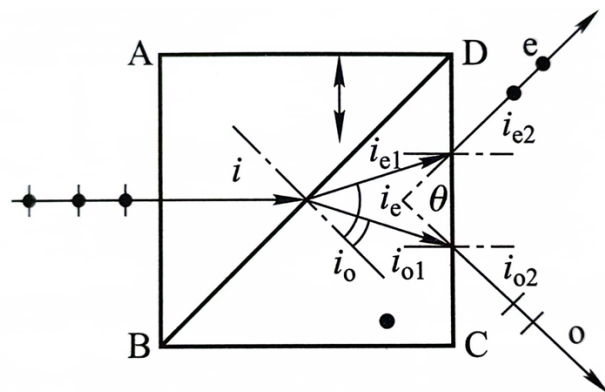
$$\text{因此条纹间距为 } \Delta x = \lambda / (n_e - n_o) \theta \quad (4 \text{ 分})$$



15. (本题 10 分) 如图所示的沃拉斯顿棱镜是由两个 45° 的方解石棱镜组成的。光轴方向如图所示, 以自然光入射, 求两束出射光线间的夹角和振动方向。已知 $n_o = 1.66$, $n_e = 1.49$ 。



分析：如图所示，对 ABD 棱镜，自然光垂直于晶体表面和光轴入射，在晶体内，o 光和 e 光分别以 v_o 和 v_e 沿原方向传播， $v_o < v_e$ 。对 CBD 棱镜，来自左边棱镜的光束也垂直于光轴入射，但对 BD 面是斜入射，因此 o 光和 e 光的传播方向将分开。e 光在左、右两棱镜中都以最大速率 v_e 传播。需注意，在棱镜 ABD 中 o、e 光的主平面重合，而在棱镜 CBD 中 o、e 光的主平面不重合；在棱镜 ABD 中的 o 光，在 CBD 中成为 e 光，在棱镜 ABD 中的 e 光，则成为 CBD 中的 o 光。当两光线从 CBD 棱镜出射后，都是从光密介质进入光疏介质，两光线将分得更开。



$$n_o \sin i = n_e \sin i_{e1}$$

$$n_e \sin i = n_o \sin i_{o1}$$

$$\sin i_{e1} = \frac{n_o}{n_e} \sin i > \sin i$$

$$\sin i_{o1} = \frac{n_e}{n_o} \sin i < \sin i$$

解：在 BD 界面，来自左边棱镜的光束以 $i = 45^\circ$ 入射。入射于 BD 的 o 光，折射成 e 光，入射的 e 光，则折射成 o 光。设折射角分别为 i_e 和 i_o 。根据折射定律，有

$$n_e \sin i = n_o \sin i_o \quad \text{和} \quad n_o \sin i = n_e \sin i_e$$

解得

$$i_o = \arcsin(n_e \sin i / n_o) = 0.69 \text{ rad} = 39^\circ 24'$$

和

$$i_e = \arcsin(n_o \sin i / n_e) = 0.91 \text{ rad} = 51^\circ 58'$$

由图可知，o 光在 DC 界面的入射角为

$$i_{o1} = i - i_o = 5^\circ 36'$$

e 光在 DC 界面的入射角为

$$i_{e1} = i_e - i = 6^\circ 58'$$

再次运用折射定律，求得两个偏振光束在空气中的折射角，有

$$n_e \sin i_{e1} = \sin i_{e2} \quad \text{和} \quad n_o \sin i_{o1} = \sin i_{o2}$$

得

$$i_{e2} = 10^\circ 25' \quad \text{和} \quad i_{o2} = 9^\circ 19'$$

两束出射光线间的夹角为

$$\theta = i_{e2} + i_{o2} = 19^\circ 44'$$

第十五章 量子物理

一、黑体辐射的实验定律

1. 斯特藩-玻耳兹曼定律

$$M(T) = \sigma T^4$$

$$\sigma = 5.67 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2 \text{K}^4$$

2. 维恩位移律

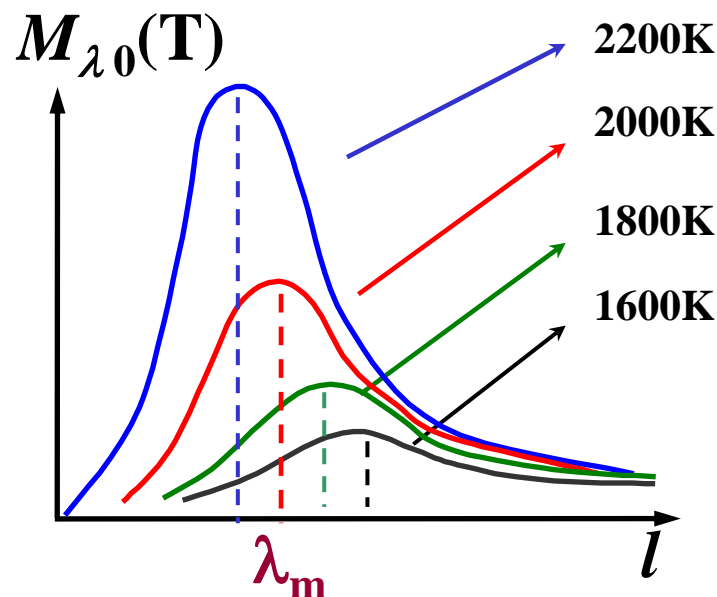
$$\lambda_m \cdot T = b \quad b = 2.898 \times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{K}$$

$$\nu_m = c_\nu \cdot T \quad c_\nu = 5.88 \times 10^{10} \text{ Hz/K}$$

二、普朗克量子假说

$$\varepsilon = n\varepsilon_0$$

$$\varepsilon_0 = h\nu$$



$$M_\nu(T) = \frac{2\pi\nu^2}{c^2} \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

$$M_\lambda(T) = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{hc}{kT\lambda}} - 1}$$

三、光电效应

1.光电效应的实验规律:

- a. 饱和电流 b. 遏止电压
- c. 红限频率 d. 瞬时性

四、爱因斯坦的光子理论

a. 光量子假设:

b. 光电效应方程:
$$\frac{1}{2} m v_{\max}^2 = h\nu - A$$

五、康普顿散射

散射规律:
$$\Delta\lambda = \lambda - \lambda_0 = \frac{h}{m_0 c} (1 - \cos \theta) = 2\lambda_c \sin^2 \frac{\theta}{2}$$

1. 有力支持了爱因斯坦的“光子”概念。
2. 证明了能量守恒和动量守恒定律在微观领域也完全适用。

六、玻尔氢原子量子论

(1) 定态假设

(2) 频率条件 $h\nu = |E_n - E_m|$

(3) 轨道量子化 $L = n\hbar \quad n = 1, 2, 3, \dots$

氢原子轨道半径

$$r_n = \frac{4\pi\epsilon_0}{me^2} n^2 \hbar^2$$

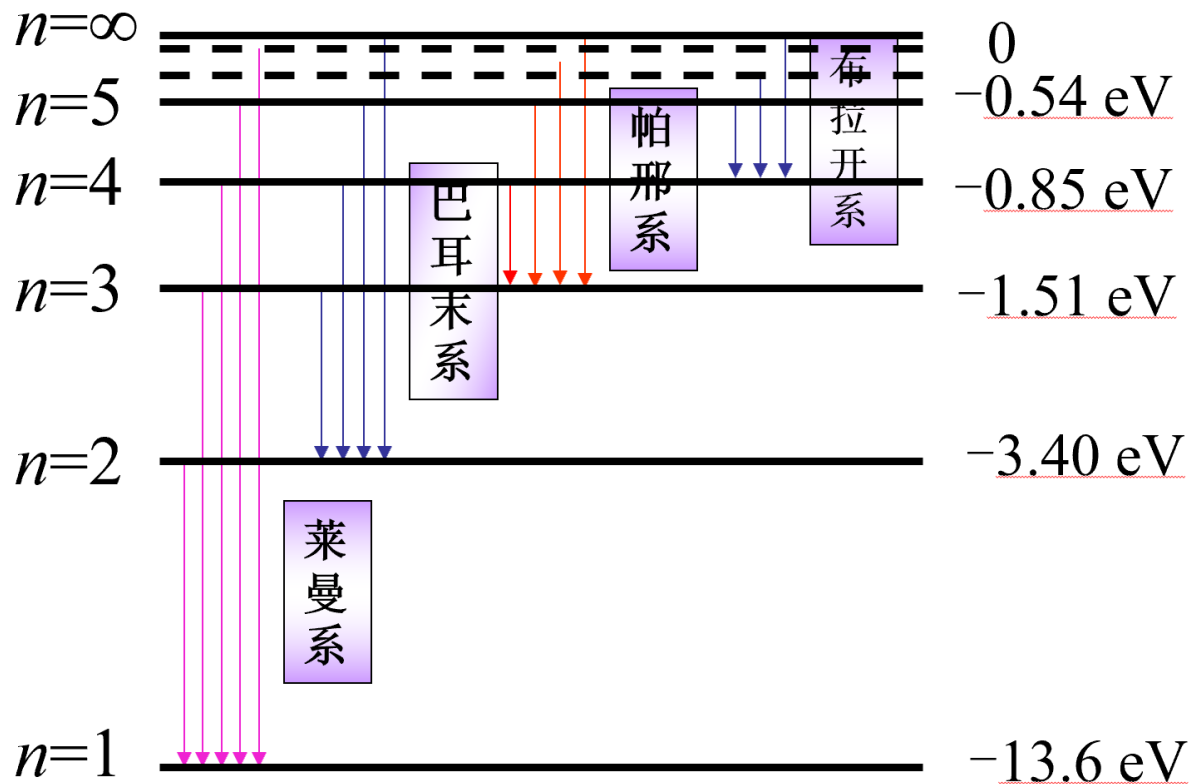
$$r_1 = a_0 = 0.529 \text{ \AA}$$

能级

$$E_n = -\frac{1}{2} \cdot \frac{me^4}{(4\pi\epsilon_0 n\hbar)^2}$$

$$E_1 = -13.6 \text{ eV}$$

氢原子能级跃迁与光谱图



七、德布罗意波

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$$

$$\nu = \frac{E}{h} = \frac{mc^2}{h}$$

八、不确定关系

$$(1) \quad \Delta x \cdot \Delta p_x \geq h$$

$$(2) \quad \Delta p_x \cdot \Delta x \geq \frac{\hbar}{2} \quad \Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$$

注：（1）式为马文蔚等教材的简明推导版，（2）式可由量子力学理论严格推导出。本次期末考试中，如果题目中已经给出不确定关系表达式，则按题目要求计算；如果题目中没有给出，则不确定关系用（2）式计算！

九、波函数的统计诠释

自由粒子平面波函数 $\Psi(x, t) = \psi_0 e^{-i2\pi(\nu t - \frac{x}{\lambda})} = \psi_0 e^{-i\frac{2\pi}{h}(Et - px)}$

概率密度：在某处单位体积内粒子出现的概率 $|\Psi|^2 = \psi\psi^*$

某一时刻出现在某点附近在体积元 dV 中的粒子的概率为

$$|\Psi|^2 dV = \psi\psi^* dV$$

- (1) $\psi(\vec{r}, t)$ 是单值函数。
 - (2) $\psi(\vec{r}, t)$ 是有限的。
 - (3) $\psi(\vec{r}, t)$ 是空间连续的。
 - (4) $\psi(\vec{r}, t)$ 在全空间内满足归一化条件。
- } 波函数的标准化条件

$$\int_{\text{全空间}} |\psi(\vec{r}, t)|^2 d^3r = 1$$

$$\int |\Psi|^2 dV = 1$$

十、薛定谔方程

$$\left(-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + E_p \right) \Psi = i \frac{h}{2\pi} \frac{\partial \Psi}{\partial t}$$

定态薛定谔方程

$$\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - E_p) \psi = 0$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \nabla^2 \psi + E_p \psi = E \psi$$

➤ 薛定谔方程的解满足态叠加原理

若 Ψ_1 和 Ψ_2 是薛定谔方程的解，

则 $c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2$ 也是薛定谔方程的解。

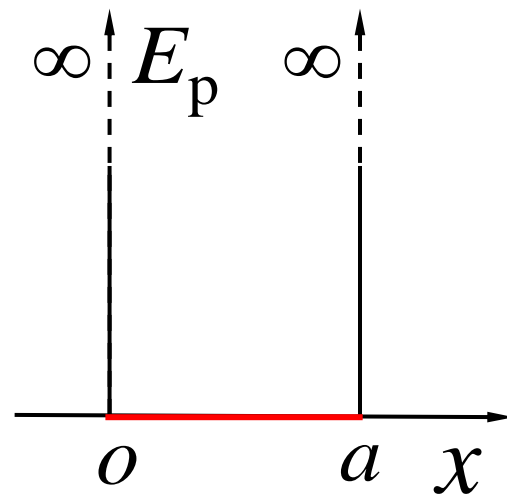
这是因为薛定谔方程是线性偏微分方程。

十一、薛定谔方程的应用：一维方势阱/方势垒；线性谐振子

※※一维无限深方势阱公式推导及总结

粒子势能 E_p 满足边界条件

$$E_p = \begin{cases} 0, & 0 < x < a \\ E_p \rightarrow \infty, & x \leq 0, x \geq a \end{cases}$$



$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2}(E - E_p)\psi(x) = 0$$

势阱外

$$\because E_p \rightarrow \infty, \quad x \leq 0, \quad x \geq a \quad \therefore \psi = 0, \quad (x \leq 0, x \geq a)$$

势阱内 $E_p = 0, \quad 0 < x < a$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 mE}{h^2} \psi = 0 \quad k = \sqrt{\frac{8\pi^2 mE}{h^2}} \quad \frac{d^2\psi}{dx^2} + k^2 \psi = 0$$

$$\psi(x) = A \sin kx + B \cos kx$$

波函数的**标准条件**：单值、有限和连续.

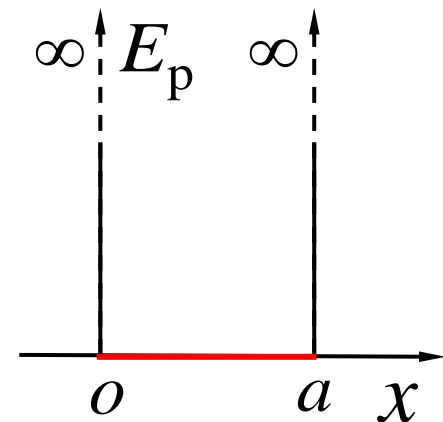
$$\because x=0, \psi=0, \therefore B=0 \quad \psi(x) = A \sin kx$$

$$x=a, \psi = A \sin ka = 0 \quad \because \sin ka = 0, \quad \therefore ka = n\pi$$

$$k = \frac{n\pi}{a}, \quad n=1,2,3,\dots \quad \text{量子数} \quad k = \sqrt{\frac{8\pi^2 mE}{h^2}} \quad E = n^2 \frac{h^2}{8ma^2}$$

$$\psi(x) = A \sin kx = A \sin \frac{n\pi}{a} x \quad n=1,2,3,\dots$$

$$\psi(x) = A \sin \frac{n\pi}{a} x \quad n = 1, 2, 3, \dots$$



归一化条件 $\int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 dx = \int_0^a \psi \psi^* dx = 1$

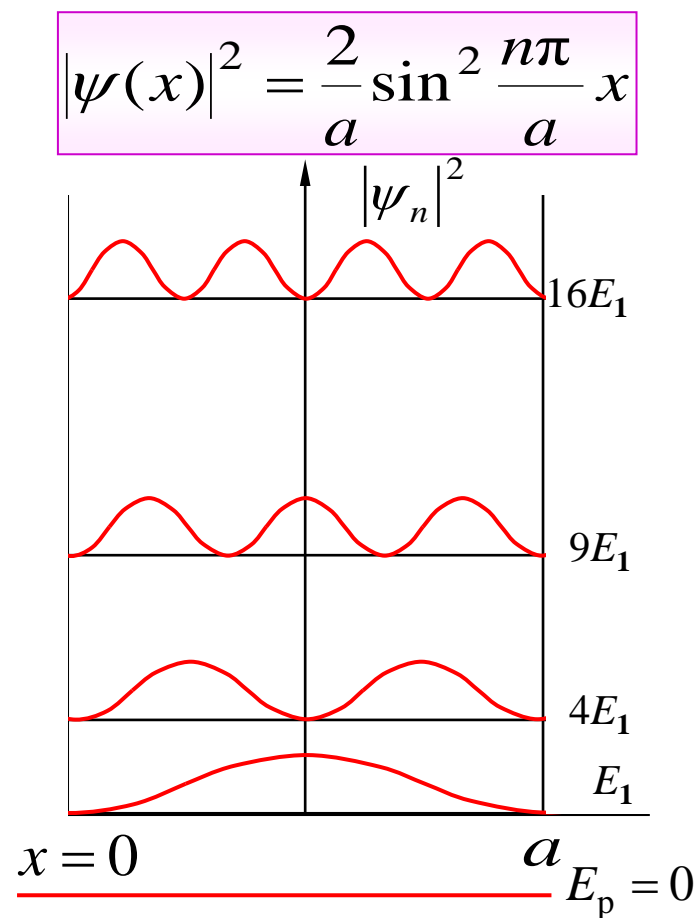
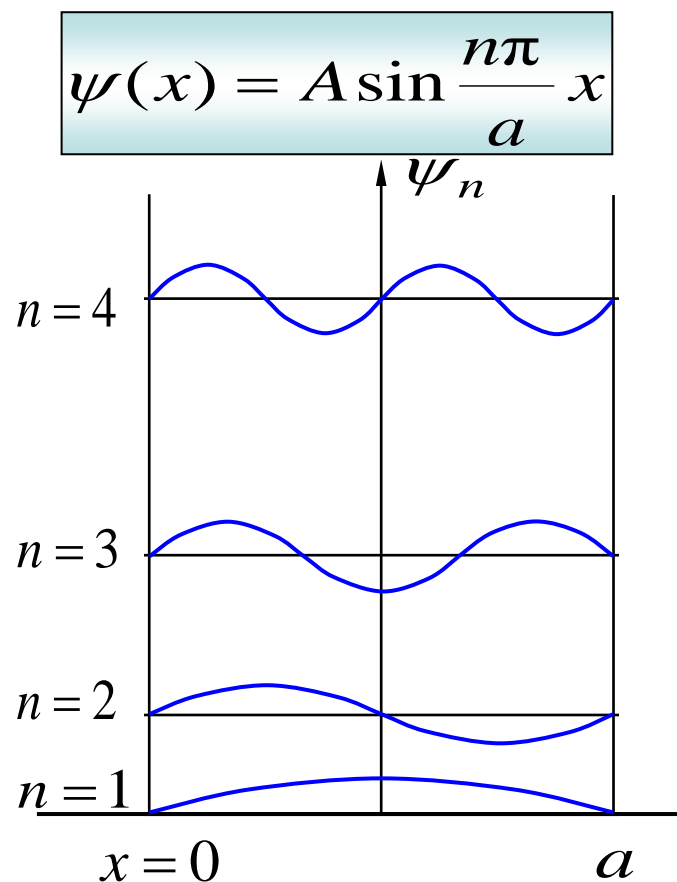
$$A^2 \int_0^a \sin^2 \frac{n\pi}{a} x dx = 1 \quad A = \sqrt{\frac{2}{a}}$$

$$\therefore \psi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi}{a} x, \quad (0 \leq x \leq a)$$

➤ 波函数 $\psi(x) = \begin{cases} 0, & (x \leq 0, x \geq a) \\ \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi}{a} x, & (0 < x < a) \end{cases}$

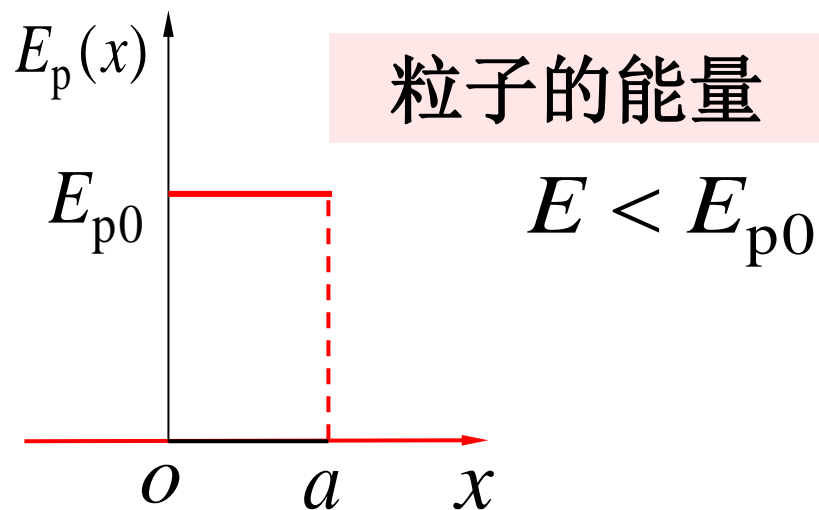
波函数 $\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi}{a} x$ 概率密度 $|\psi(x)|^2 = \frac{2}{a} \sin^2(\frac{n\pi}{a} x)$

波函数为驻波形式，阱壁处为波节，波腹的个数与量子数 n 相等



2. 一维方势垒

$$E_p(x) = \begin{cases} 0, & x < 0, x > a \\ E_{p0}, & 0 \leq x \leq a \end{cases}$$

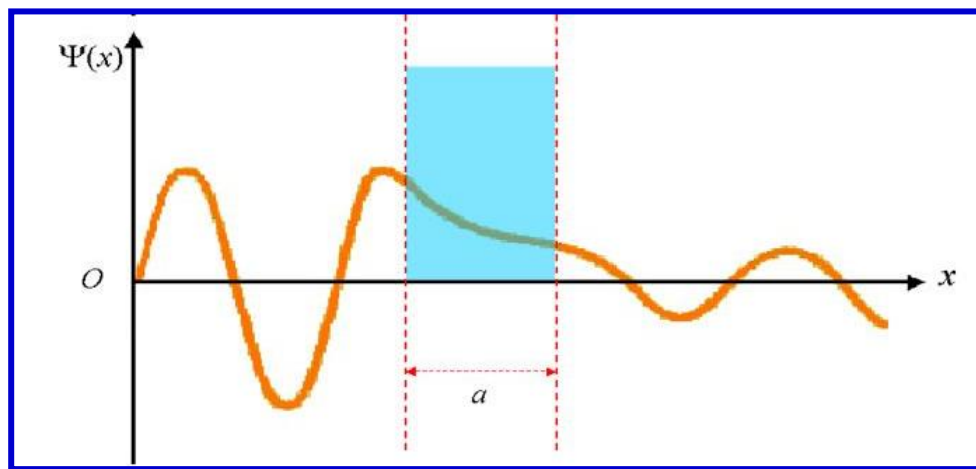


穿透势垒的几率

$$p = \frac{|\psi_{\text{III}}(x_2)|^2}{|\psi_{\text{I}}(x_1)|^2}$$

根据波函数的连续性

$$\begin{aligned} p &= \frac{|\psi_{\text{III}}(x_2)|^2}{|\psi_{\text{I}}(x_1)|^2} = \frac{|\psi_{\text{II}}(x_2)|^2}{|\psi_{\text{II}}(x_1)|^2} \\ &= \frac{C^2 e^{-2\lambda x_2}}{C^2 e^{-2\lambda x_1}} = e^{-2\lambda(x_2 - x_1)} = e^{-\frac{2a}{\hbar} \sqrt{2m(V_0 - E)}} \end{aligned}$$



3. 线性谐振子

势函数 $V(x) = \frac{1}{2}kx^2 = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$

m — 振子质量, ω — 固有频率, x — 位移.

定态薛定谔方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \right] \psi(x) = E \psi(x)$$

能量本征值

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega = \left(n + \frac{1}{2}\right) h \nu \quad (n=0, 1, 2, \dots)$$

n 较小时, 位置的概率密度分布与经典完全不同;

随着 $n \uparrow$, 如 $n=11$ 时量子 and 经典在平均上比较符合.

十二、 量子力学中的氢原子问题

$$\psi_{nlm}(\vec{r}) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

$$l = 0, 1, 2, \dots, n-1$$

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$$

$$E_n = -\frac{1}{2} \frac{m e^4}{(4\pi\epsilon_0 n \hbar)^2}$$

$$L = \sqrt{l(l+1)}\hbar$$

$$L_z = m_l \hbar$$

1.主量子数 $n = 1, 2, 3, \dots$ 决定能量的主要因素

2.角量子数 $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$ l 有 n 种取值

$L = \sqrt{l(l+1)}\hbar$ 副量子数 轨道量子数

3.磁量子数 $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ 有 $2l+1$ 种取值

决定电子角动量z分量 L_z 的大小, 空间量子化

4.自旋磁量子数 $m_s = \pm \frac{1}{2}$ 只有 2 种取值

决定电子自旋角动量的z分量 S_z 的大小

电子的自旋

(1) 电子具有自旋角动量 $S = \sqrt{s(s+1)}\hbar = \sqrt{\frac{3}{4}}\hbar$ $s = \frac{1}{2}$

(2) 每个电子具有自旋角动量 S ，它在空间的任何方向的投影只可能有两种取值。

$$S_z = m_s \hbar = \pm \frac{1}{2} \hbar$$

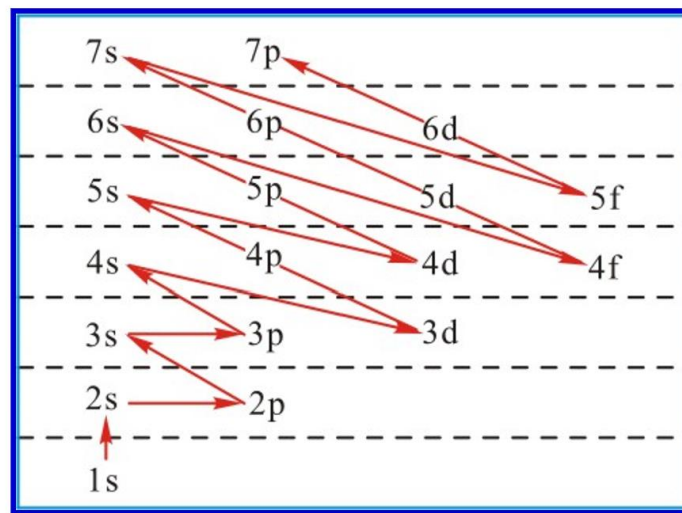
(3) 电子具有与自旋角动量相关的磁矩，自旋磁矩 $\vec{\mu}_s = -\frac{e}{m} \vec{S}$

泡利原理 一个原子内不可能有两个或两个以上的电子具有完全相同的状态。

原子的壳层结构 n, l, m_l, m_s

1. 泡利原理

2. 能量最低原理 ($n+0.7l$)



电子填充次序

电子以四个量子数为标志的可能状态数分布如下：

- ① n, l, m_l 相同，但 m_s 不同的可能状态有两个。
- ② n, l 相同，但 m_l, m_s 不同的可能状态有 $2(2l+1)$ 个，组成一个次壳层。
- ③ n 相同，但 l, m_l, m_s 不同的状态有 $\sum_{l=0}^{n-1} 2(2l+1) = 2n^2$ 个，组成一个壳层。

各壳层最多能容纳的电子数

	$l = 0$	1	2	3	4
	s	p	d	f	g
	2	6	10	14	18
<hr/>						
	$n = 1$	2	3	4	5
	K	L	M	N	O
	2	8	18	32	50

12、（本题 10 分）已知光子的波长为 $\lambda = 3000 \text{ \AA}$ ，如果确定此波长的精确度

$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = 10^{-6}$ ，按照如下关系式 $\Delta x \cdot \Delta P \geq \frac{h}{2\pi}$ 计算此光子的位置不确定量。

解：光子的动量 $p = \frac{h}{\lambda}$ (3 分)

则动量数值的不确定量为 $|\Delta p| = \left| -\frac{h}{\lambda^2} \right| \Delta\lambda = \left(\frac{h}{\lambda} \right) \left(\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \right)$ (3 分)

根据不确定关系式：

$$\Delta x \geq \frac{h}{2\pi\Delta p} = \frac{\lambda}{2\pi\left(\frac{\Delta\lambda}{\lambda}\right)} = 0.048\text{m} \quad (4 \text{ 分})$$

13、（本题 10 分）设有一个电子在宽为 0.20 nm 一维无限深的方势阱中，（1）计算电子在最低能级的能量；（2）当电子处于第一激发态时，在势阱何处出现的概率最小，其值为多少？

解：1) $E_1 = \frac{h^2 \pi^2}{2ma^2} = 1.51 \times 10^{-18} \text{ J} = 9.43 \text{ eV}$

2) $\Psi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi}{a} x$

第一激发态 $|\Psi(x)|^2 = \frac{2}{a} \sin^2 \frac{2\pi}{a} x$

令： $\frac{d|\Psi(x)|^2}{dx} = 0$

得到 $\frac{8\pi}{a^2} \sin \frac{2\pi x}{a} \cos \frac{2\pi x}{a} = 0$

可得极小值位置在在 $x=0$ ， $a/2$ ，和 $x=a$ （即 $x=0$ ，0.1nm，0.2nm）处概率最小，其值均为 0.

14、(本题 10 分) H_2 分子中原子的振动相当于一个谐振子, 其劲度系数为 $k=1.13 \times 10^3 \text{N/m}$, 质量是 $m=1.67 \times 10^{-27} \text{kg}$ 。此分子的能量本征值 (以 eV 为单位) 多大? 当此谐振子由某一激发态跃迁到相邻的下一激发态时, 所放出的光子的能量和波长各是多少?

解: 振动角频率 $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$ (2 分)

则振动的能量为

$$\begin{aligned} E_n &= \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega = \left(n + \frac{1}{2}\right) \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \\ &= \left(n + \frac{1}{2}\right) \frac{6.63 \times 10^{-34}}{2\pi} \sqrt{\frac{1.13 \times 10^3}{1.67 \times 10^{-27}}} / 1.6 \times 10^{-19} \quad (3 \text{ 分}) \\ &= \left(n + \frac{1}{2}\right) \times 0.54 \text{eV} \end{aligned}$$

放出光子的能量为 $\Delta E = E_{n+1} - E_n = 0.54 \text{eV}$ (2 分)

波长为: $\lambda = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{6.63 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{0.54 \times 1.6 \times 10^{-19}} = 2.3 \times 10^{-6} \text{m}$ (3 分)

第十二章

气体动理论

1. 理想气体物态方程:

$$pV = \frac{m}{M}RT \quad \text{或} \quad p = nkT$$

n 为分子数密度

$$R=8.31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}$$

$$k=R/N_A=1.38\times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}$$

2. 温度的微观定义:

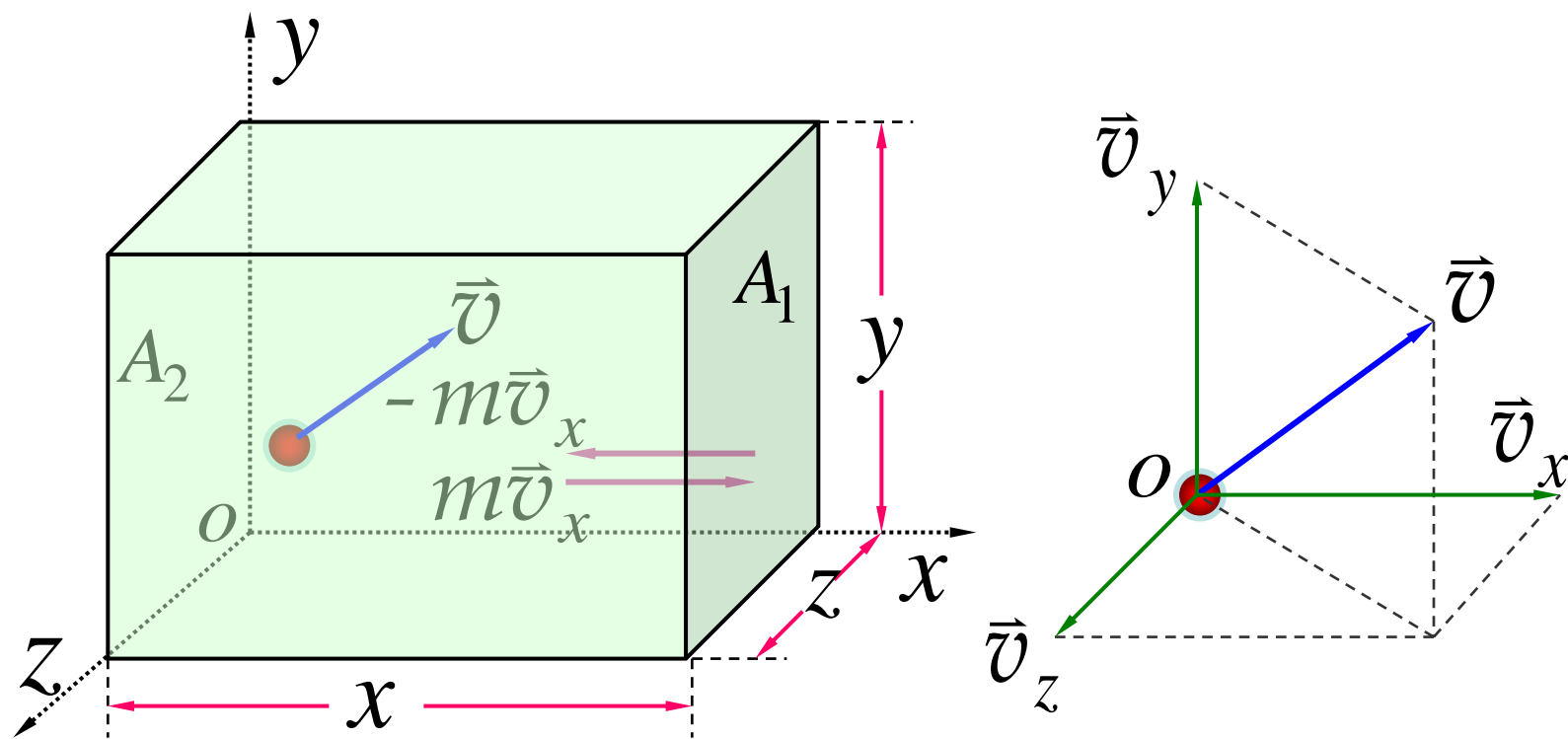
$$\overline{\varepsilon_k} = \frac{1}{2}m\overline{v^2} = \frac{3}{2}kT$$

3. 理想气体的压强公式:

$$p = \frac{2}{3}n\overline{\varepsilon_k}$$

※※推导：理想气体的压强公式

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。



(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 $\bar{v}_x = \bar{v}_y = \bar{v}_z = 0$

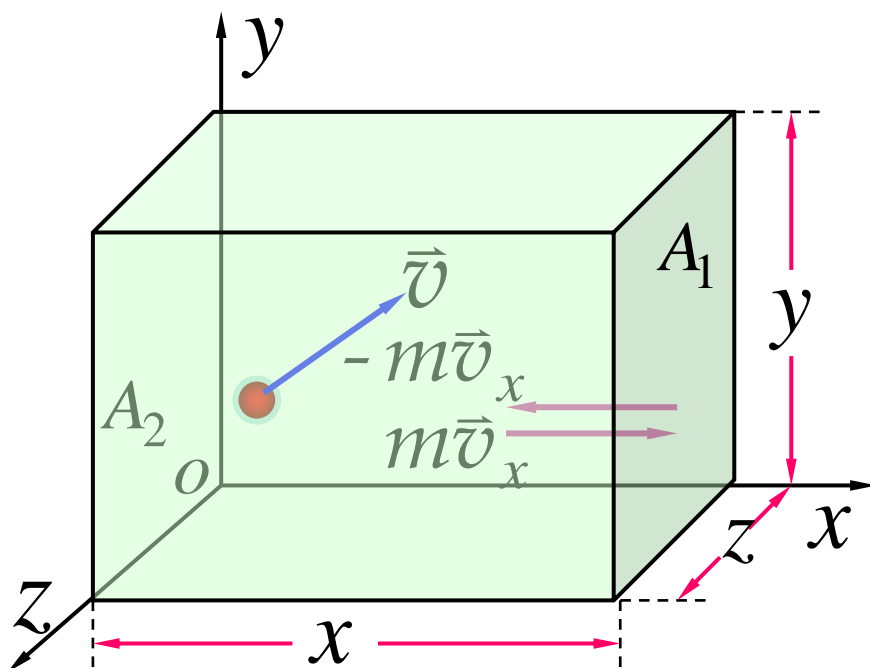
x 方向速度平方的平均值

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

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:

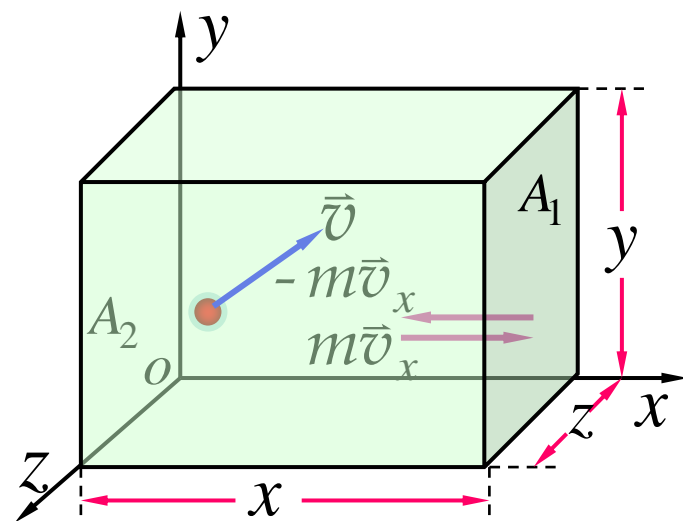
$$2x/v_{ix}$$

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

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

气体压强公式

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

4. 能量按自由度均分原理:

物质分子每个自由度平均动能为: $\frac{1}{2}kT$

5. 理想气体内能:

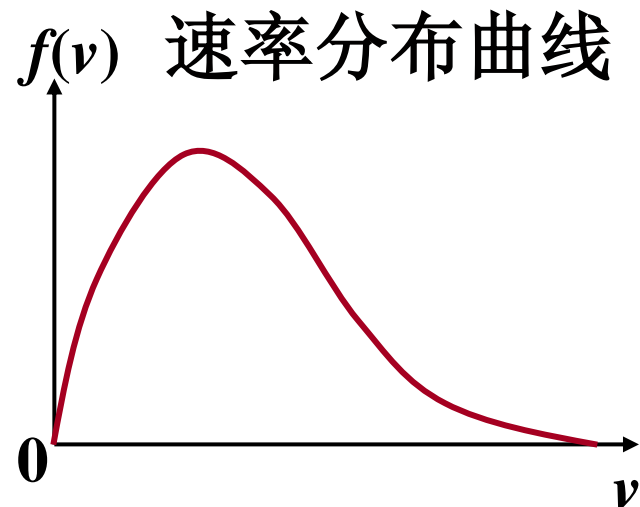
其中 $i=t+r+2s$ $E = \frac{i}{2}RT$

t 、 r 、 s 分别为分子的平动、转动、振动自由度。

6. 麦克斯韦速率分布定律:

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

$$f(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot 4\pi v^2 \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$



$$f(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot 4\pi v^2 \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$

麦克斯韦
速率分布函数

7. 三种速率：

最概然速率 $v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$

平均速率 $\bar{v} = \int_0^{\infty} v f(v) dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$

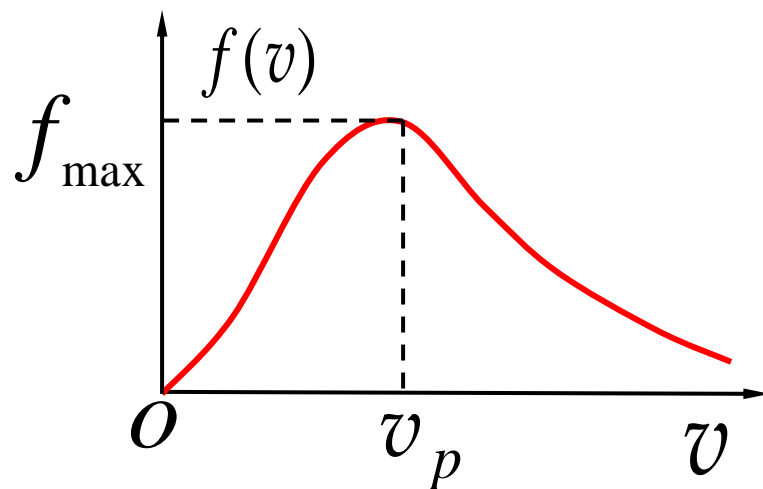
方均根速率 $\sqrt{v^2} = \left(\int_0^{\infty} v^2 f(v) dv \right)^{1/2} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$

(1) 最概然速率 v_p : 分布函数极大值对应的速率

$$\left. \frac{df(v)}{dv} \right|_{v=v_p} = 0 \quad \left. \frac{d}{dv} \left[\left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot 4\pi v^2 \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \right] \right|_{v=v_p} = 0$$

$$2v_p - \frac{m}{kT} v_p^3 = 0$$

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \approx 1.41 \sqrt{\frac{RT}{M}}$$



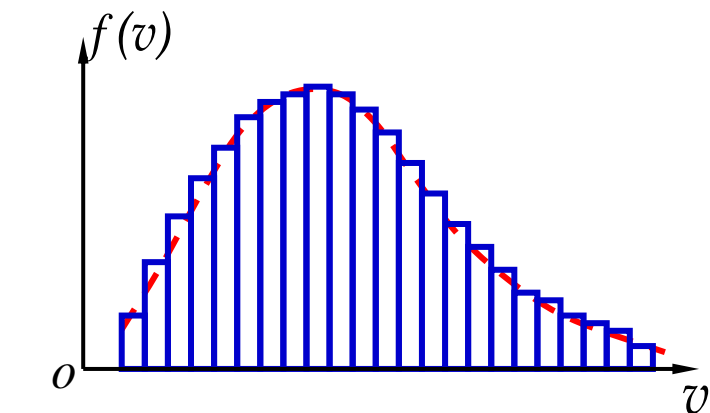
物理意义: 气体在一定温度下分布在最概然速率 v_p 附近单位速率间隔内的相对分子数最多

(2) 平均速率 \bar{v}

$$\bar{v} = \frac{v_1 dN_1 + v_2 dN_2 + \cdots + v_i dN_i + \cdots + v_n dN_n}{N}$$

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

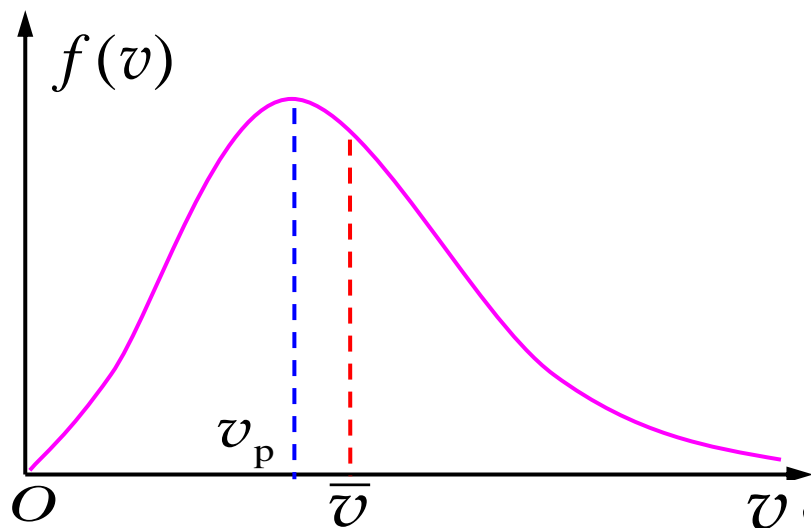
$$= \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \int_0^\infty 4\pi v^3 \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$



$$\int_0^\infty x^{2n+1} e^{-ax^2} dx = \frac{n!}{2a^{n+1}}$$

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \approx 1.60 \sqrt{\frac{RT}{M}}$$

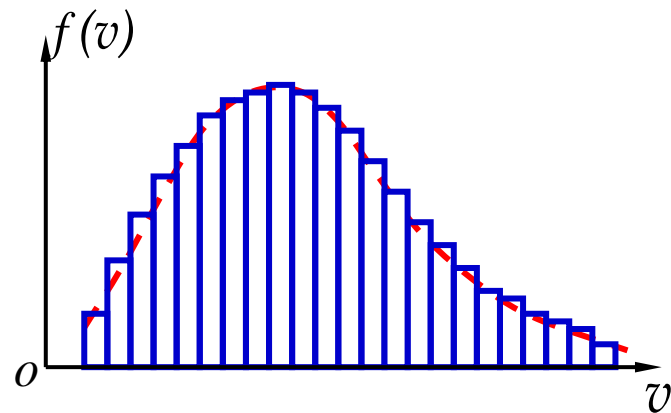
$$\bar{v} > v_p$$



(3) 方均根(rms)速率

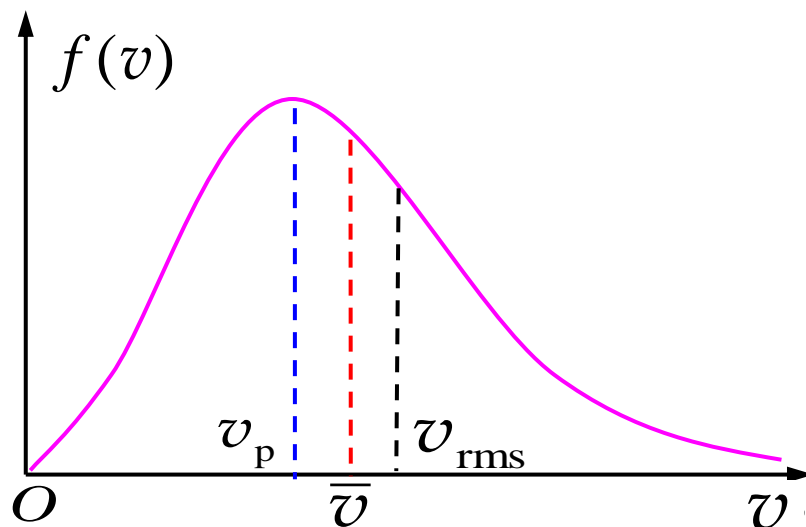
$$\overline{v^2} = \frac{\int_0^N v^2 dN}{N} = \frac{\int_0^\infty v^2 N f(v) dv}{N} = \int_0^\infty v^2 f(v) dv$$

$$= \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty 4\pi v^4 \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$



$$\int_0^\infty x^{2n} e^{-ax^2} dx = \frac{(2n-1)!!}{a^n 2^{n+1}} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \approx 1.73 \sqrt{\frac{RT}{M}}$$



8. 玻尔兹曼能量分布定律:

$$n = n_0 e^{-\frac{\varepsilon_p}{kT}}$$

重力场中气体分子数
密度随高度变化公式

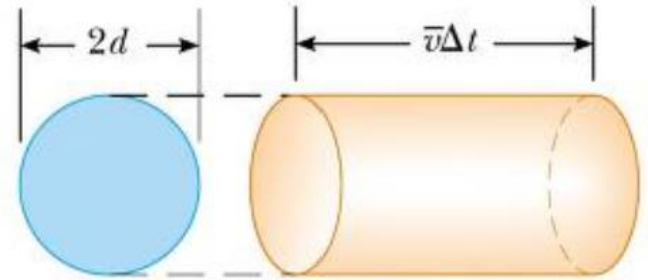
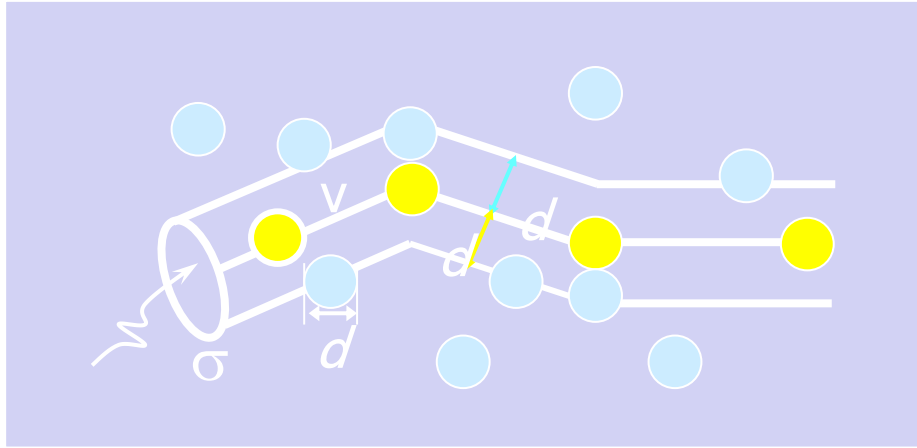
$$dN = n_0 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{\varepsilon_k + \varepsilon_p}{kT}} dv_x dv_y dv_z dx dy dz$$

9. 气体分子的平均碰撞频率和平均自由程:

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

平均自由程 $\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n} = \frac{kT}{\sqrt{2} \pi d^2 p}$

※※推导：平均碰撞频率和平均自由程



单位时间内扫过的体积： $\pi d^2 \bar{v}$

分子平均碰撞频率（其他分子静止时）

$$\bar{Z} = \frac{n \cdot \Delta V}{\Delta t} = \frac{n \cdot \pi d^2 \cdot \bar{v} \cdot \Delta t}{\Delta t} = \overset{\text{分子数密度}}{n} \pi d^2 \cdot \bar{v}$$

\bar{v} : 相对平均速率

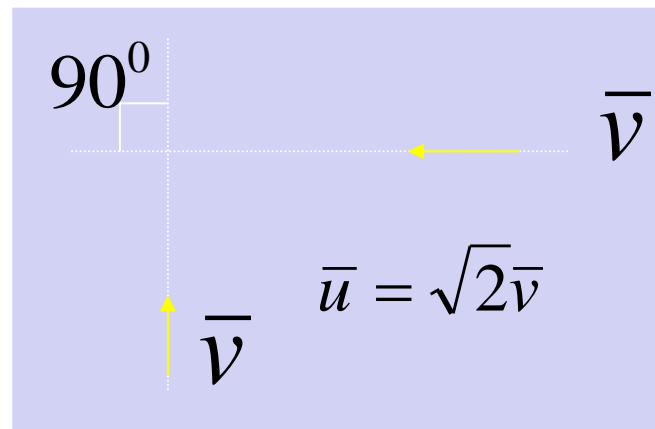
考虑其它分子的运动，即分子间**相对运动**

由于分子向各个方向运动的概率相同，所有两分子运动方向的平均夹角将是 0° 至 180° 之间的平均值—— 90°

$$\bar{u} = \sqrt{2}\bar{v} \quad \text{所以} \quad \bar{Z} = \sqrt{2}\pi d^2 \bar{v} n$$

气体分子平均自由程

$$\bar{\lambda} = \frac{\bar{v}}{\bar{Z}} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n}$$



$$\bar{v} \sim 10^3, \bar{Z} \sim 10^{10} \\ \longrightarrow \bar{\lambda} \sim 10^{-7} \text{ 米}$$

理想气体 $p = nkT$

$$\bar{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 p} \quad \begin{array}{l} T \text{ 一定时 } \bar{\lambda} \propto \frac{1}{p} \\ p \text{ 一定时 } \bar{\lambda} \propto T \end{array}$$

第十三章

热力学基础

热一，能量守恒

$$\Delta Q_{\text{吸}} = \Delta A_{\text{系对外}} + \Delta E$$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

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

过程“3等1绝”

$$C_V = \frac{i}{2} R$$

$$C_p = C_V + R$$

循环过程

$$\eta = \frac{W_{\text{对外}}(\text{代数和})}{Q_1(\text{吸热之和})}$$

$$e = \frac{Q_2}{W} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2}$$

卡诺循环

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$e = \frac{1}{T_1 / T_2 - 1}$$

卡诺定理

可逆热机效率相等。只与温度有关，与工作物质无关。可逆热机效率最高。

热二（过程的方向性）

宏观定性研究

宏观定量研究

微观定量研究

微观定性研究

开尔文表述

克劳修斯表述

两种表述的一致性

熵的定义

$$\Delta S = \int_A^B \frac{\delta Q}{T}$$

$$dS = \frac{PdV + dE}{T}$$

熵增加原理

$$\Delta S \geq 0$$

熵的定义

$$S = k \ln w$$

熵增加原理

$$\Delta S \geq 0$$

系统的无序度
(混乱度)

一、热力学第一定律

1、功——过程量 $dA = p dV$ $A = \int_{V_1}^{V_2} p dV$

2、热量——过程量 $Q = \frac{m_0}{M} \int_{T_1}^{T_2} C_m dT = \nu \int_{T_1}^{T_2} C_m dT$

定体摩尔热容量 $C_V = \frac{1}{\nu} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V = \frac{i}{2} R$

定压摩尔热容量 $C_p = \frac{1}{\nu} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p = C_V + R = \left(\frac{i}{2} + 1 \right) R$

3、热力学第一定律

$$Q = \Delta E + A \qquad dQ = dE + p dV$$

4、热力学第一定律的应用

热力学系统: $\nu = \frac{m_0}{M}$ $pV = \nu RT$ $Q = \Delta E + A$ $dQ = dE + pdV$

过程	特征	ΔE	A	Q	备注
等容	$V = \text{cont.}$ $dV = 0$	$\nu C_V \Delta T$	0	$\nu C_V \Delta T$	$C_V = \frac{i}{2} R$
等压	$p = \text{cont.}$	$\nu C_V \Delta T$	$p(V_2 - V_1)$ $\nu R(T_2 - T_1)$	$\nu C_p \Delta T$	$C_p = C_V + R = \left(\frac{i}{2} + 1\right) R$
等温	$T = \text{cont.}$	0	$\nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}$	$\nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}$	$\frac{dp}{dV} = -\frac{p}{V}$
绝热	$Q = 0$ $dQ = 0$	$\nu C_V \Delta T$	$-\nu C_V \Delta T$ $\frac{1}{\gamma - 1} (p_1 V_1 - p_2 V_2)$	0	$pV^\gamma = c_1$ $TV^{\gamma-1} = c_2$ $p^{\gamma-1} T^{-\gamma} = c_3$ $\frac{dp}{dV} = -\gamma \frac{p}{V}$

※※推导：绝热过程方程的推导

$$\because dQ = 0, \quad \therefore dW = -dE$$

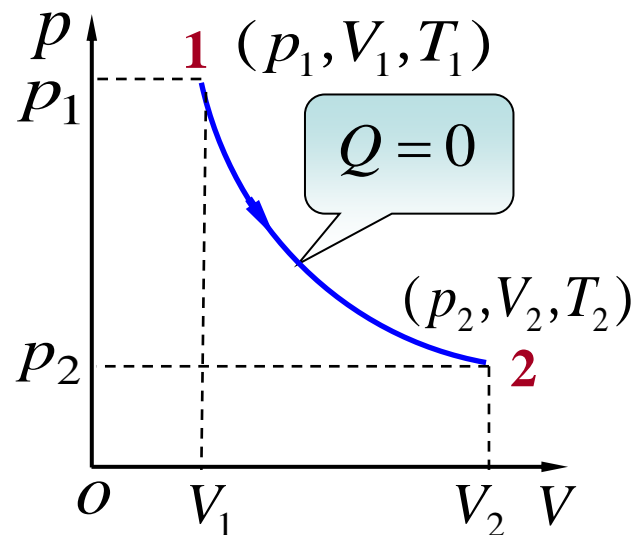
$$\begin{cases} p dV = -\nu C_{V,m} dT \\ pV = \nu RT \end{cases}$$

$$\nu \frac{RT}{V} dV = -\nu C_{V,m} dT$$

$$\text{分离变量得} \quad \frac{dV}{V} = -\frac{C_{V,m}}{R} \frac{dT}{T}$$

$$\int \frac{dV}{V} = -\int \frac{1}{\gamma-1} \frac{dT}{T} \quad \gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}}$$

$$V^{\gamma-1} T = \text{常量}$$



绝
热
方
程

$$V^{\gamma-1} T = \text{常量}$$

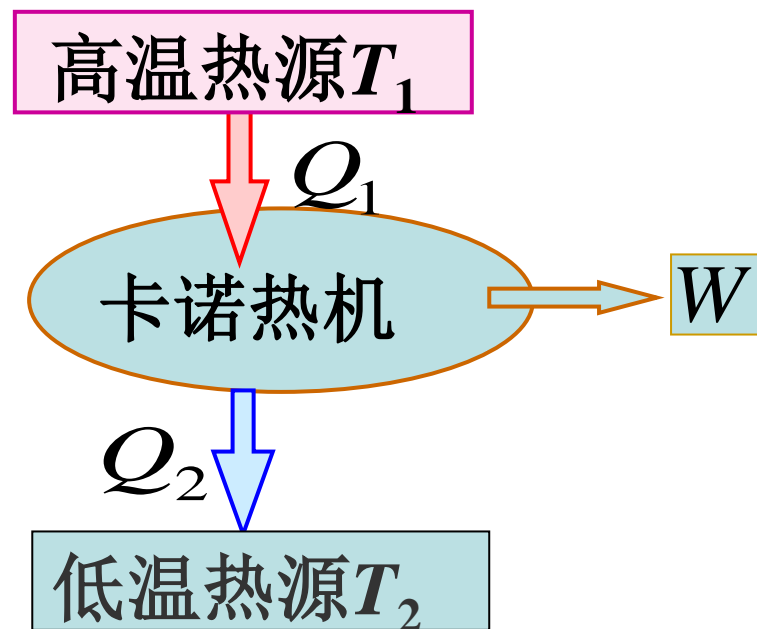
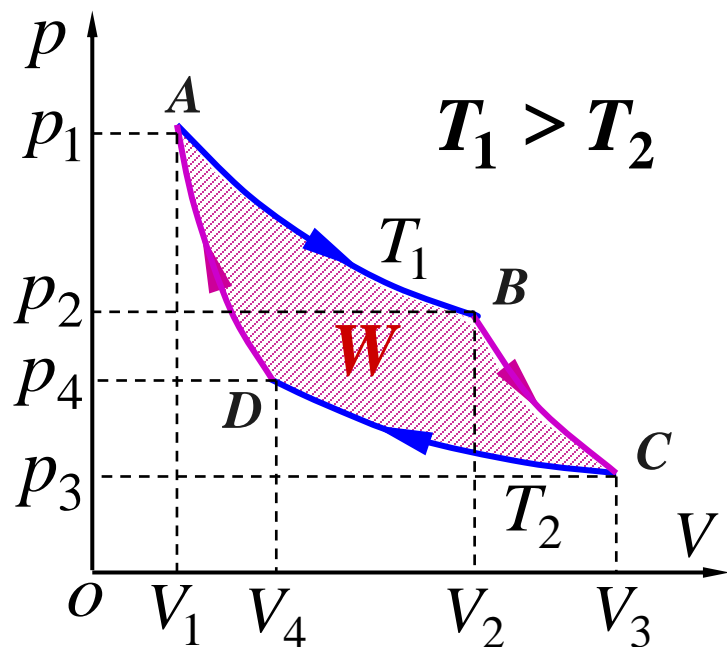
$$p V^{\gamma} = \text{常量}$$

$$p^{\gamma-1} T^{-\gamma} = \text{常量}$$

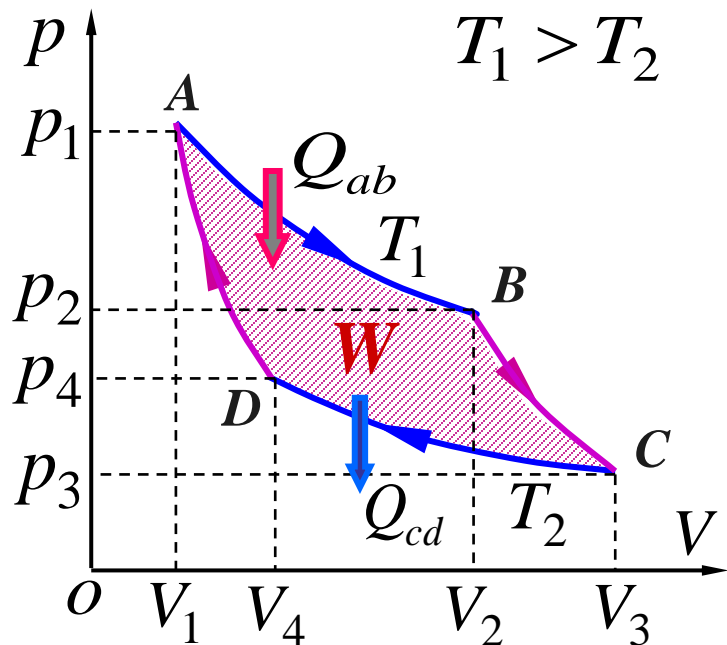
5、循环过程 $\eta = \frac{A}{Q_1}$ $\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1}$

6、卡诺循环 $\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$

※※推导：卡诺循环效率公式推导



卡诺循环



A — B 等温膨胀

B — C 绝热膨胀

C — D 等温压缩

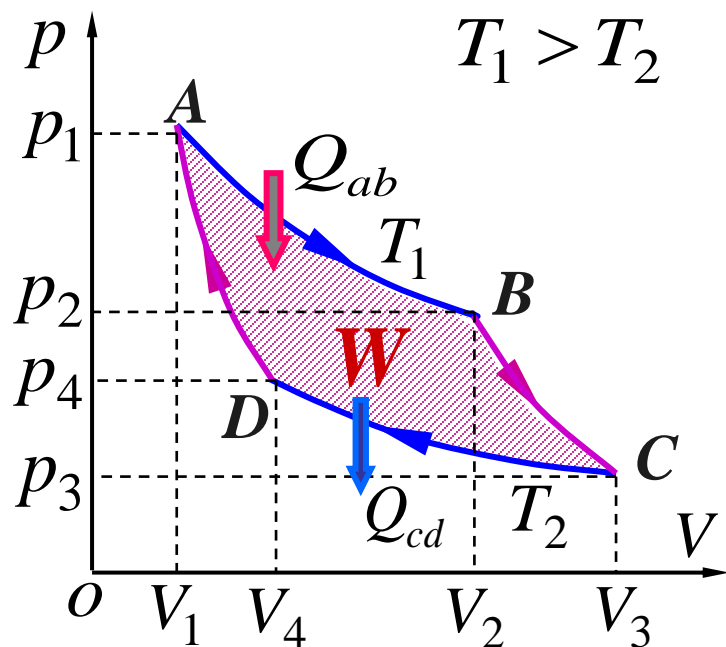
D — A 绝热压缩

A — B 等温膨胀吸热

$$Q_1 = Q_{ab} = \nu R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

C — D 等温压缩放热

$$Q_2 = |Q_{cd}| = \nu R T_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$$



$B - C$ 绝热过程

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}$$

$D - A$ 绝热过程

$$V_1^{\gamma-1} T_1 = V_4^{\gamma-1} T_2$$

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \frac{\ln \frac{V_3}{V_4}}{\ln \frac{V_2}{V_1}}$$

卡诺热机效率

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

卡诺热机效率与工作物质无关，只与两个热源的**温度**有关，两热源的温差越大，则卡诺循环的效率越高。

二、热力学第二定律

1、热力学第二定律的两种表述

(1) 开尔文表述——不可能从单一热源吸取热量，使之完全变为有用功而不产生其它影响。

(2) 克劳修斯表述——热量不可能自动从低温热源传到高温热源而不产生其它影响。

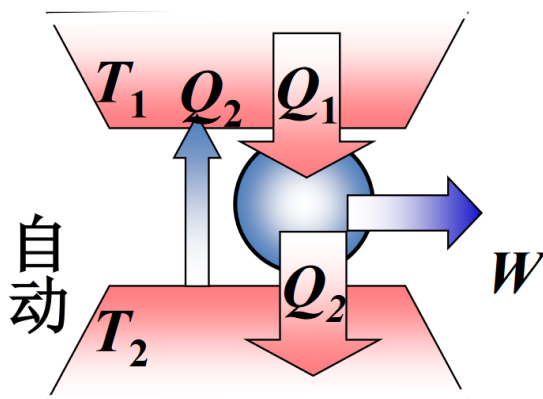
注 意

1. 热力学第二定律是大量实验和经验的总结
2. 热力学第二定律开尔文表述与克劳修斯表述具有等效性
3. 热力学第二定律可有多种说法，每种说法都反映了自然界过程进行的方向性

※※推导：热力学第二定律两种表述的等效性

如果热量能自动
从低温物体传到
高温物体

即假设克劳修斯表
述不成立

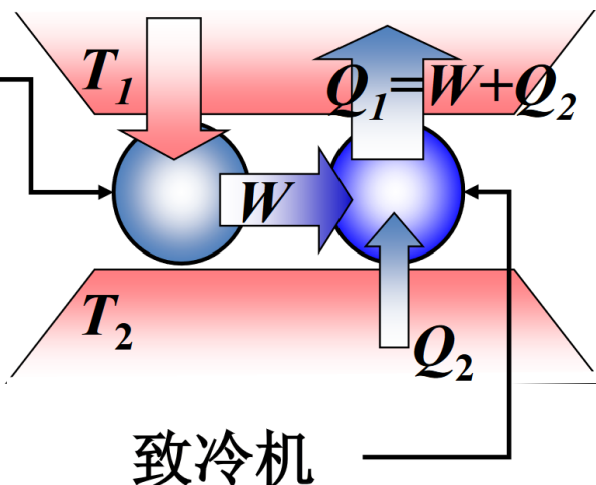


则可制成单热源机

即开尔文表述不
成立

如果单热源机
能制成

即假设开尔文表述
不成立



则热量 Q_2 能从低温热
源传到高温热源, 其
他什么都没改变.

即克劳修斯表述不
成立

2、卡诺定理：

可逆卡诺机

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

一般热机

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

3、克劳修斯熵公式

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

4、熵变的计算：熵是态函数，与过程无关。因此，可在两平衡态之间假设任一可逆过程，从而可计算熵变

可逆过程

$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T}$$

理想气体可逆过程的熵变

(1) 绝热过程: 因为 $dQ=0$, 所以 $S_B - S_A = \int_A^B \frac{\delta Q}{T} = 0$

(2) 等体过程:

$$(\delta Q)_V = \nu C_{V,m} dT \quad S_B - S_A = \int_A^B \frac{(\delta Q)_V}{T} = \int_{T_A}^{T_B} \frac{\nu C_{V,m} dT}{T} = \nu C_{V,m} \ln \frac{T_B}{T_A}$$

(3) 等压过程:

$$(\delta Q)_p = \nu C_{p,m} dT \quad S_B - S_A = \int_A^B \frac{(\delta Q)_p}{T} = \int_{T_A}^{T_B} \frac{\nu C_{p,m} dT}{T} = \nu C_{p,m} \ln \frac{T_B}{T_A}$$

(4) 等温过程:

$$(\delta Q)_T = \nu RT \ln \frac{V_B}{V_A} \quad S_B - S_A = \int_A^B \frac{(\delta Q)_T}{T} = \frac{Q_T}{T} = \nu R \ln \frac{V_B}{V_A}$$

5. 不可逆过程的熵变

在不可逆过程的始末两种状态之间设计一个可逆过程，然后再利用已知的可逆过程的熵变公式就可以计算出不可逆过程的熵变。注意：积分一定要沿连接态1和态2的任意的可逆过程进行！

例：理想气体绝热自由膨胀过程是不可逆的，可在初态和末态之间假设一可逆等温膨胀过程。

6、玻耳兹曼熵公式 $S = k \ln \Omega$

7、熵增加原理

孤立系统自发过程的方向总是沿着熵增加的方向进行

$$\Delta S > 0$$

热力学第二定律
数学表达式

14. (本题 8 分) 一封闭绝热筒, 被一个与绝热筒密接而无摩擦的导热活塞分为两部分, 体积均为 $V_0 = 2 \text{ L}$ 。将活塞固定在正中间, 一边充以 $T_0 = 400 \text{ K}$ 、 $P_0 = 10^5 \text{ Pa}$ 的空气, 另一边充以 400 K 、 $3 \times 10^5 \text{ Pa}$ 的空气。然后活塞被释放, 并在新的位置达到平衡, 求平衡后气体的温度、压强以及熵的增加值。

解: (1) 外界无传热, 无做功, 整个绝热筒两部分空气内能无变化, 所以温度不变, 末状态温度仍为 $T_0 = 400(\text{K})$ 。 (1分)

(2) 设两部分气体末压强为 P_1 , 左侧体积为 V_1 , 右侧则为 $(2V_0 - V_1)$, 由两部分各自的状态方程得

$$P_0 V_0 = P_1 V_1 \quad (1\text{分})$$

$$3P_0 V_0 = P_1 (2V_0 - V_1)$$

$$V_1 = \frac{1}{2} V_0$$

$$P_1 = 2P_0 = 2 \times 10^5 (\text{Pa}) \quad (1\text{分})$$

(3) 设气体经过无摩擦的准静态过程, 即经过一个可逆过程由初态到末态, 则总的熵增加为

$$\Delta S = \Delta S_{\text{左}} + \Delta S_{\text{右}} = \int \frac{\delta Q_{\text{左}}}{T_{\text{左}}} + \int \frac{\delta Q_{\text{右}}}{T_{\text{右}}} = \int_{V_0}^{V_0/2} \frac{P dV}{T_0} + \int_{V_0}^{3V_0/2} \frac{P' dV'}{T_0} \quad (2\text{分})$$

由过程方程 $P_0 V_0 = PV$, $3P_0 V_0 = P'V'$ 得

$$\text{左侧压强 } P = \frac{P_0 V_0}{V},$$

$$\text{右侧压强 } P' = \frac{3P_0 V_0}{V'}, \quad (1\text{分})$$

$$\begin{aligned} \Delta S &= \frac{P_0 V_0}{T_0} \int_{V_0}^{V_0/2} \frac{dV}{V} + \frac{3P_0 V_0}{T_0} \int_{V_0}^{3V_0/2} \frac{dV'}{V'} \\ &= \frac{P_0 V_0}{T_0} \ln \frac{1}{2} + \frac{3P_0 V_0}{T_0} \ln \frac{3}{2} = \frac{P_0 V_0}{T_0} \left(\ln \frac{1}{2} + 3 \ln \frac{3}{2} \right) = 0.262 (\text{J/K}) \end{aligned} \quad (2\text{分})$$

15、(本题 10 分) 一体积恒定的绝热密闭容器，被一绝热薄隔板分成 A 和 B 两部分，体积分别为 V 和 $4V$ 。A 部分中盛有 4 mol 处于平衡态的某种理想气体，B 部分为真空。抽去绝热隔板（容器仍保持密闭），气体会向 B 扩散直至平衡。求气体系统在此过程中的熵变。

解：这是理想气体的绝热自由膨胀过程。

设初态的温度为 T ，考虑到 B 部分为真空，所以此膨胀过程气体对外不作功，由因为容器绝热，所以膨胀过程中气体与外界无热交换，即

$$A = 0 \text{ 且 } Q = 0$$

根据热力学第一定律

$$Q = \Delta E + A$$

$$\text{有 } \Delta E = 0$$

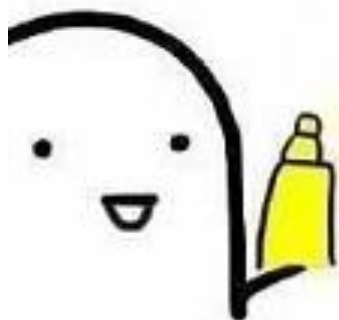
而理想气体的内能为

$$E = \nu \frac{i}{2} R_p T$$

所以气体末态的温度也为 T ，这样可以设计一个与上面过程的初末态相同的等温膨胀过程，则此等温膨胀过程的熵变即为所求，即

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q}{T} = \nu R_p \ln \frac{5V}{V} = 4R_p \ln 5$$

高分喷雾



你复不复习?

祝愿同学们：

学业进步 一切顺利！

