

吕以巴甫洛夫著

力学·分子物理学

下册

科学技术出版社

力学·分子物理学

(下 冊)

[苏联] В. И. Павлов 著

周 夢 慶 譯



3301997

內 容 提 要

本書譯自蘇聯科學家 В. И. 巴甫洛夫 (Владимир Иванович Павлов) 教授所著“力學·分子物理學”中之分子物理學部分, 內容包括熱力學基礎、氣體運動論、液體運動論、液體和氣體狀態的相互轉變以及固體與晶體點陣的性質等。

本書可供中等以上學校教師和大專學生作參考之用。

力學·分子物理學

(下 冊)

МЕХАНИКА·МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА

原 著 者 [蘇聯] В. И. Павлов

原出版者 Гостехиздат · 1955 年版

譯 者 周 夢 鑒

科 學 技 術 出 版 社 出 版

(上海南京西路 2004 號)

上海市書刊出版業營業許可證出 079 號

科學出版社上海印刷廠 新華書店上海發行所總經售

統一書號: 13119 134

開本 787×1092 紙 1/32 · 印張 10 15/16 字數 23,1000

1958 年 6 月第 1 版

1958 年 6 月第 1 次印刷 印數 1—4,000

定價: (19) 1.50 元

目 录

第一章 物質結構的分子运动論	141
§ 1. 現代关于物質結構的几条基本原理: 原子和分子, 它們的运动与它們之間的力	141
§ 2. 从物質結構的分子运动論的觀點来看一些物理現象	144
§ 3. 按照分子运动論确定物質状态的两个因素	146
§ 4. 热与溫度	156
§ 5. 布朗运动	161
第二章 热力学基础	165
§ 1. 引言	165
§ 2. 物体热状态之凭藉热傳导、对流和輻射的扯平, 溫度测量的原理, 溫度标和溫度計的型式	167
§ 3. 热功当量, 热轉化为功时的經濟系数, 热力学的第一及第二定律	177
第三章 气体的实验定律	196
§ 1. 气体的实验定律, 絕對溫度	196
§ 2. 气体的状态方程式, 气体恒量的数值, 等溫綫	203
第四章 气体运动論	210
§ 1. 引言	210
§ 2. 气体运动論的基本方程式的推导和它的分析, 地球重力場中的气体, 阿伏伽德罗数的測定	212

§ 3. 分子的速度, 速度分布定律和它的实验的检定	231
§ 4. 气体热容量的理论, 多原子气体的热容量, 能量按自由度分配的定律, 量子力学要义, 热容量的量子论	245
§ 5. 等温过程和绝热过程, 运动论方面的气体的功和对气体的功, 卡诺循环	263

第五章 气体运动论(續).....274

§ 1. 气体中的迁移现象	274
§ 2. 碰撞的次数和自由程的长度	279
§ 3. 气体的扩散、粘滞和热传导系数的计算	288
§ 4. 低压强的获得与测量	297

第六章 实在气体的状态方程式与由气体状态过渡到液体状态时的连续性.....309

§ 1. 引言	309
§ 2. 实在气体对于玻意耳-马略特和盖·吕萨克定律的背离	310
§ 3. 范德瓦耳斯方程式	318
§ 4. 范德瓦耳斯方程式的研究	322
§ 5. 范德瓦耳斯方程式和实验的比较, 等温线, 气体状态向液体状态的转变, 饱和蒸汽, 物质的临界状态	325
§ 6. 实在气体的内能, 焦耳和汤姆孙的效应, 卡比查的涡轮压缩推动机	335

第七章 液体的性质与液体运动论的基础.....345

§ 1. 引言	345
§ 2. 液体的可压缩性和热膨胀, 范德瓦耳斯方程式对液体的应用	349
§ 3. 液体的热容量, 液体的热传导和粘滞性	355
§ 4. 液体的表面性质, 表面张力系数, 弯曲表面的性质	

毛细管现象	362
§ 5 液体运动論的基础	393
§ 6. 发生在两种介质的接触面上的一些现象. 液体的单分子薄膜, 吸附, 液体和固体对气体的彻体吸收	399
§ 7. 溶液, 半透膜, 渗透压力和它在稀釋溶液方面的定律	407
第八章 液体和气体状态的相互转变	415
§ 1. 引言	415
§ 2. 蒸发和凝結, 饱和蒸气, 潮湿和干燥, 沸騰, 沸点以及它和外压强的关系, 饱和蒸汽的汽压对于表面曲率的依存关系, 液体的过热与蒸汽的过饱和	416
§ 3. 蒸发比热, 逸出功和膨胀功, 蒸发比热和压缩系数与热膨胀系数的关系, 作为温度的函数的饱和蒸汽的汽压的计算, 蒸发的速度, 凝結系数	428
第九章 固体与晶体点陣的性质	440
§ 1. 引言	440
§ 2. 晶体点陣, 利用指标来表示晶面的方法, 晶体形状的一些例子	443
§ 3. 結晶过程, 液体的过冷却, 結晶中心	451
§ 4. 固体的形变, 彈性理論要义, 彈性限度, 彈性和范性形变	458
§ 5. 固体的热膨胀和热容量, 固体中一些热现象的彈性理論, 热傳导率, 熔解和升华	467
§ 6. 聚合和高分子化合物, 高分子化合物的一些化学特征和物理構造	476

第一章 物質結構的分子运动論

§ 1. 現代关于物質結構的几条基本原理:

原子和分子, 它們的运动与它們之間的力

物体乃由最微小的粒子構成, 这一种理論是由俄罗斯的天才学者罗蒙諾索夫发展起来的。

按照这种原子論, 所有的物体都是由一些最小的粒子——原子組成的。原子就是能够参加到化学反应中的起碼的一份物質, 两个或者数量更多一点的相同的或不同的原子彼此結合起来, 就形成了一种成分复杂些的最小的粒子。这种含有几个原子的复杂的粒子就是所給的那种物質本身在任意一种状态中都能够照样存在时的最少的一份物質。它們得到的名称就是分子。

某一元素的原子, 也象某一复杂的物質的分子一样, 总假設是全都具有相同的質量, 或者說, 是完全等同的。这一点可由通常的一些化学資料来予以証实。不过一种比較精細的物理的分析方法已經揭露了, 在大多数的場合中, 同一元素的一些原子并不总是一样的, 而是一种具有不同的質量的一些粒子的混合体。这一种情况对于我們目前就要来研究的那些現象的結果, 并无明显的影响, 这就使我們可能仍旧接受那种比較簡單的模型了。

这种只在原子質量上有差别的同一元素的变态, 称为同位

素。显然，由同位素所组成的分子，在它们的质量上彼此之间也应该稍有差别。

以后将使用比较普通的关于分子的概念来表示各种物质的最小的组成部分，这就是说，在有些场合中，分子可能只是由一个原子组成的。此外，也将认为，某种物质的一切原子和分子都是一式一样的，也就是说，将不考虑到同位素的存在。

这样一来，任何质量的任何物质就都是由数目很多的极微小的同样的部分——分子所组成。因此，某种物质的质量也就不可能作连续的变化：它只有把参加在它的成分中的分子加上或者减去整数的个数。这就是物质结构理论的第一条原理。

分子运动的特征，是它的毫不停歇：分子永远也不会停止运动；它们永远也不会驻足原处，而总是时时刻刻在改变着它们的位置。

其次又弄明白了，分子运动还拥有有一种特征，那是特别重要而突出的：这种运动总是毫无秩序的，或者，杂乱无章的。一些不同的分子总是在一切可能的方向中运动着，不停地变更着它们的运动的方向。无论是运动的本身，也无论是它的变化，都不存在有任何的次序。一簇气体的分子就好像是停留在空中的一群蚊子，虽然每一只蚊子都是相对于别的一些蚊子在运动着的。

必须确切地了解分子运动和那种有条理的运动，譬如说，和平静天气中雨滴的运动的差别。我们也必须顺便来研究一下一些分子同时参加在两种运动中时的那些情况（风、水流）。

由此可知，在一切物体中，以及在任何情况下，所有的分子都是处在一种不停的无秩序的运动的状态中的。静止下来不论多少时间的分子是没有的。这就是物质结构理论的第二条基本

原理。我們記得，在唯物主義的自然科學的一些基本的命題中有一條就是這一公式：運動是物質存在的一種形態。顯然，有了這種關於運動着的分子的概念，這就使我們能說到它們的運動的速度，而因此，由於分子本是一些擁有一定的質量的粒子的原故，它也就把關於一些個別的分子的動能和動量的概念引進來了。

後來又弄明白了分子的另一根本的性質，且與此同時，也消除了一些實驗的資料和理論上的結果之間的巨大分歧，因而，更加証實了理論的正確性。分子除了運動之外，還應該是處於彼此之間的強大的相互作用之中，也就是說，它們彼此是要互相吸引的。范德瓦耳斯(Ван-дер-Ваальс)就表明過，為了更精確地表示一些氣體定律，以及一些關於液體狀態的定律，必須考慮到分子的相互作用力。在牛頓的吸引力之外，分子又還擁有一些特殊的相互作用力。可以說，在分子的微小的質量(例如，在氧 O_2 方面，它等於 $5.3 \cdot 10^{-23}$ [克])之下，它們之間的牛頓引力是異常微小，在可以觀察到的明顯地表現有分子相互吸引力的現象中，它不可能起重大的作用。但那種特殊的分子吸引力，則在任何條件之下都存在於一切分子之間。在分子間的距离微小時，它們可能很大，而在它們之間的距离很大時，則比較地很小。一般地說，它們的隨距离而有變化的定律就象牛頓的萬有引力定律，不過，這些力之隨距离而減小要比 r^2 的反比定律所要求的，迅速得多，也就是說，它們的量值是要和距离的更高次(高於2)的乘幂成反比的。以後，我們會看到，分子間的相互作用力的本質純粹是電性的。

電性的物質結構理論指出，分子間除了吸引力之外，應該還

存在有一种排斥力。在两个粒子很猛烈的接近的时候，后者就表现了出来（也就是超过了吸引力），就象在一个固体或者在一些成分复杂的分子方面所发生的一样。这种排斥力之随距离而减小，要比吸引力迅速得多，而它们的作用，从某一个不很大的距离上开始，则超过吸引力。因此，这种排斥力只有在上面说过的那种粒子接近的特殊情况中，才要加以考虑。

由此可知，物质的一些分子照例总是在吸引着的，此时，吸引力则依分子的结构，也依它们之间的距离而定。这就是近代的物质的分子运动论的第三条基本原理。分子的能则由它们的运动的动能和分子本身相互之间，以及分子与一些别的物体之间的相互作用的位能，相加而得。

§ 2. 从物质结构的分子运动论的观点

来看一些物理现象

我们刚才熟悉了我们的关于物质的概念的发展的三个贯穿而来的阶段。特别值得注意的是，我们的理论之每前进一步都是有所依据的，那就是能作为这理论中所给的每一条原理之直接的实际的基础的某一组物理现象。我们的理论靠着解释这些现象而考验了本身的力量。这种现象的范围是越来越扩大了。现在就尝试一下来探望探望我们的实验遗产借助于分子运动论而获得了说明时的那种适合的情形吧。

有一种早就知道了的物理现象，扩散，根据这一理论，就可得到一种简单的解释。我们知道，各种不同的物质都拥有或大或小的渗透到被另外一种物质所占据的空间去的本领，换句话说，一种物质能扩散到另一种物质中去。这一点无论对于气体，

也無論對於液體，甚至對於固體，雖然程度比較差些，都屬如此。但在具有關於物質的連續性概念的時候，是既沒有事先預料到有這種現象，而在它由實驗發現之後，也沒有能夠了解它的。原子論假定，在某一物體所佔據的範圍之中，在它的一些個別的分分子之間有某些空地，而因此，就可以看到了這些空地為一些外來的分子填充的可能性。有一個事實可以作為在液體的分分子之間有自由空間這一點的很好的例子，那就是， 50 [厘米]^3 的水和 50 [厘米]^3 的酒精混合後，只佔據一個共計 97 [厘米]^3 的容積，也就是說，在這混合物中，一些分子是更靠緊了，它們之間的空着的間隔減小，其結果，這混合物的體積就減小了整整 3 [厘米]^3 。

分子運動論更完備得多地概括了擴散的現象。在分子不動的情形下，也許就沒有理由好讓它們鉆入那些空着的地方，甚至于即或它們本身就在別的物质中也是這樣。反之，分子的運動的自然後果，則不單是它們在物體本身內部的位移，而且還要穿入到從前它們也許就沒有登過的任何空地地方去。一般地說，是只有運動論才可能解釋那些自主地，也就是，沒有我們參與地，發生在物質中的過程。例如，氣體的企圖占有尽可能大的容積，這就是氣體分子運動的直接後果。液體和固體的蒸發（後者在芳香物質，例如，萘的方面，更特別顯著）顯然也就是分子由於它們運動的結果，由相應的液體或固體中出走走到周圍的環境中去。最後，一種氣體的狀態對我們說來，現在也就好象是一些個別的，不斷地轟擊着器壁的粒子的會集。這種轟擊的結果就是器壁所受到的某種恒定的力。這樣一來，為氣體所特有的那種對於容納它們的場所的壓力就獲得了解釋。對於了解氣體狀態的性質，那種關於分子之間有不無論什麼樣的一種相互作用力的

概念是无关紧要的。反之，这些力的存在則可說明这样的一些性質，例如，液体的力图保持它的体积和縮小它的表面，器壁对于液体表面形式的影响，液体蒸发的緩慢，固体的力图保持它的形狀与抗拒，例如，它的拉長(吸引力)和压縮(排斥力)，固体上面的蒸汽汽压的微小，等等。

我們現在就来看一看，我們照它的一些最普通的原理应用起来的这种分子运动論如何来理解数量十分巨大的，形形色色的物理現象。它的比較仔細的应用，如我們在以下几节中就要亲眼看到的，則更加扩大了它的应用的范围，并导致了对于物質的三种状态的相互轉变的了解，以及种类繁多的一些特殊的現象，所謂热現象的机构与本質的闡明。

§ 3. 按照分子运动論确定物質状态的两个因素

大家都熟知，同一种物質可視一些外界的条件(溫度、压强)为轉移，而处于三种状态中：气体的、液体的和固体的。水就給了我們关于这点的一个最普通的例子。我們知道水可取水汽、液体和冰的形式。分子运动論只認定分子有两种性質——它們的无秩序的运动，以及它們之間的相互作用力的存在，而因此，也就只确定了物質的性質(把它的各种状态也包含在內)所應該据以决定的两个因素。分子的运动可能用它們的或大或小的速度，从而，它們的或多或少的动能儲备来表述。根据这一个观点，我們就可能来辨別同一种分子的比較剧烈的，以及不太剧烈的运动的状态。显然，一些分子之間的相互作用是可以用那种相互作用力的大小来表述的。我們可能設想同一分子有两种不同的状态：一种状态是存在于一些分子之間的相互吸引力十分巨大

的時候，而另一種狀態是在這種力具有微小的量值的時候。現在回想一下，這種相互作用力的大小是由分子間的距离來確定的：較大的力和較小的距离相應，反過來也是一樣。同時，分子間的距离也決定了分子的位能之值。這種相互作用的力既然就是吸引力，所以和較小的距离相呼應的就是較小的位能，而和較大的距离相呼應的，則為較大的位能。

因此，按照分子運動論決定一種物質的狀態的就是下面的兩個因素：

- (1) 分子運動的強度（較大的運動強度和較大的動能相應）；
- (2) 相互吸引力的量值（較大的相互吸引力的量值和較小的位能相應）。

在某一種狀態中，物質的性質顯然就是由這兩個因素的綜合情況，以及它們的相對值：那種把一些分子拆散的運動，還是那種把它們維持在一起的吸引力占優勢，來決定的。而根據能量的觀點也可能說，一種物質的性質是由分子的動能和位能之間的平衡情況來決定的。現在就來考驗一下我們所作的這個結論的正確性。我們先把同一物質的三種狀態之間的區別劃定；再分析由一種狀態過渡到另一種狀態時的條件。

先從氣體狀態開始——大家知道，氣體的密度較之液體和固體的密度，是很小的。這就意味着，在氣體狀態中，在一些個別的分子之間的距离要大些，因而在氣體分子間的相互作用力是微弱的。假如照一般情形，仍舊不注意它們，並且認為，氣體分子總是彼此無關地在運動着的話，那就可能設想，我們並沒有強烈地背离真理。在這樣的一種情況之下，我們在氣體狀態中就有了一些分子運動而沒有力的作用的場合，因此，根據牛頓的

第一定律,也就是,一种等速的直綫运动。不过对于每一个气体分子的直綫运动,它的和别的气体分子,或者和器壁的碰撞是会給以一个限度的。在碰撞的时刻,一个分子就显著地改变了它的运动的方向,然后就在那新的方向中,等速而直綫地繼續运动着,直到下一次碰撞为止,如此等等。因此,气体分子的路綫就总是由許多的不相等的,毫无次序地一个跟着一个的曲折組成的一条无穷无尽的折綫。显然,一个分子在两次連續的碰撞之間所行的路綫的長度,以及碰撞后的运动方向,是要由分子运动的杂乱性,也就是,由一些或然性定律^①来确定的。我們要記住,气体中的分子运动总是一往直前的,直綫的,而气体之力图占有尽可能大的容积也正是这一点的結果。

現在过渡到液体的状态方面——在液体中分子彼此之間要比在气体中接近得多。这样的一条結論是可能根据这一点作出来的,那就是,液体的密度,譬如說,在大气压强下、沸騰溫度下的,要比它的飽和蒸汽的密度,大概要大到1000倍。因此,分子之間的相互作用力就成为液体分子的行徑的一种决定性的因素。可以說,某一个液体分子的运动,是要由它和一切跟它在某一时刻鄰近的分子之間的相互作用的合力的大小和方向来确定的。因此,液体中的分子运动就得服从牛頓的第二定律:它一般都是非等速的和曲綫的。一个液体分子的实际的路綫总应该是无規則地弯曲的,好象珊瑚或者蜿蜒着的蚯蚓的奇特的外形。不过,一經注意到,液体分子的最密集的分布情况,在它們之間的距离可能只达到它們的直徑的尺寸的5~10%,那就不得不假定,每一个分子并不是这样地容易从四面八方包圍着它的一

① закон вероятности

些鄰人所造成的一种偶然性質的微籠^①或者微胞^②中逃脫出来的了。液体分子的运动在某一時間中总不得不受这一种微胞的境界所限制:一个分子就在它的里边作一些无秩序的,忽前忽后,或左或右的乱窜。另一方面,这种微胞的尺寸和位置也不是始終恒定,而是与时俱变的,在几次乱窜之后,一个分子就可能逃出一个微胞,而陷入另一个微胞之中,也或者和鄰近的一个分子互換位置。因为整个的微胞移动起来要比这微胞內一个个个别的分子所发生的乱窜緩慢得多,所以液体分子的那种很复杂的实际运动可能就是两种簡單的类型的一相合的状态,而这是十分完备地接近于实际情形的;那两种运动就是:振动性的运动——在微胞里面,和單方面的前进运动——由一个微胞到另一个微胞。因此,通过不断发生的液体分子在它的整个容积內的重新配置,液体的一种基本性質——流动性也就得以实现了。

最后,再来考查一下固体的状态——在固体中,分子間的相互作用力也跟在液体中一样,起着主要的作用。由于一些分子接近的程度要比在液体中略为大些的原故,这些相互作用力就可以达到这样的一些量值,以致于能把每一个分子都扣留在一定的平衡位置中,也就是說,能为每一个分子造成一个具有一定尺寸和一定位置的微胞。因此,所有的分子就都依一定的次序,彼此相隔一定的距离,而排起了队来,而这也就决定了每一种固体的內部結構。固体中一些分子的这种有規律的配置,就好象由它們来形成了一种取名为晶体点陣的空間点陣。在这样的一些情形之下,一些面体的分子,由于分子运动的关系,也就只可能

① клетка

② ячейка

极其微微地离开它們在点陣里面的完全确定了的平衡位置，并且它們由于相互作用力的作用，是能够有週期地重新回到这种平衡位置上去的，因此，它們所能参加的，也就只能是一种振动性的运动了。

由于固体中的一些分子彼此相互作用很剧烈的原故，一些个别的分子的振动就决不能認為是与別的一些鄰近的分子的振动无关的了。我們已經知道，固体中某一个粒子的振动，就可能引起和它有联系的一些鄰近的粒子的振动，而因此，每一个这样的振动也就是一种向四面八方傳播开去的波的根源。因而也就可能設想，在一个固体中总有一些具有不同的振幅和波長的彈性波在一切方向中傳播着。当然，波長是受有限制的：它們不可能大于固体的尺寸，也不可能小于分子間的距离。每一个分子的振动就是通过它的一切波的总和。以后(第九章)我們还会看到，这些概念能使人对于固体在不同溫度下的热容量作出一些极其精确的結論来。在每一个場合中，而这在我們目前也是最重要的，就是，固体的一些分子总是繞着一个中心——晶体点陣的結点，在一切方向中，作一些极复杂的振动，而假如所有的分子的运动都停下来了的（即使在溫度不論怎样接近絕對零度的时候，这也是不会實現的：量子力学已經証明即使在溫度为絕對零度的那种极限情况之下，分子的振动依然存在，不过，这个問題，我們在这里是不打算談的），这一个分子也許就是位在这个結点之上。正由于固体中的一些分子都一个靠近一个地保持住它們的位置的原故，一些固体也就都保持住它們的形狀，而阻碍它的变化了。

为了把物質三态中的分子运动性質方面的区别牢牢地記

住，請讀者注意一下表現氣體、液體和固體中的分子運動的示意

圖 49。



圖 49. 氣體、液體和固體中的分子運動的圖景。

在氣體方面，那些破折處就是碰撞的地点；在液體方面，那些破折處則為分子逃出一些不同的微胞的地方，而星號則表示在每一個微胞里面的振動。在固體方面，是用星號來表示平衡位置附近，在任意方向中的振動的。為了簡短地描述這份圖的意義，我們可把氣體分子的行徑叫做流浪生涯，液體分子的，叫做遊牧生涯，而固體分子的，叫做定居生涯。

現在為了闡明由一種狀態過渡到另一種狀態時的一些條件，可轉向三種狀態中每一狀態內的能量平衡方面。

在分子運動的時候，動能可轉變為位能，反過來，位能也可轉變為動能，但假如沒有再從外面引入能量的話，全部能量就應該保持它的總值恒定不變（封閉系統中的能量守恆定律）。

在氣體方面，由於我們忽略了相互作用力的關係，一些分子都只擁有一種動能。在氣體分子方面是沒有位能的，因而在它們那方面，也就不應該再有那怕是一種臨時的平衡位置了。

在液體方面，一如我們看到過的，相互作用力表現得十分顯著，而一些分子的總能量就都是由動能和位能相加而得的了。後一個量與一個分子相對於它的鄰居的位置有關，且在微胞內部的某一點處具有一個最小的值，也就是說，具有一個最大的負的