

气体动力论

R.D. 普萊申脫 著

易 毓 駿 譯

气体动力学论

R. D. 普萊申脫 著

湯毓駿 譯

程守洙 校

上海科学技术出版社

內 容 提 要

本书系统地介绍气体动力論的基本理論。全书共分 12 章。从气体动力論的初級理論开始，逐步介绍普遍分布函数与理想气体定律，以及以扩散为重点的各种輸运现象；叙述了麦克斯韦-玻尔兹曼分布、非理想气体、分子力，以及热扩散；并說明气体动力論在化学动力学上的应用。书中专门用一章介绍測定輸运系数的近代实验方法。最后論述高級輸运理論，指出了它們的局限性，并对分子力的类型与起源作了較詳細的分析与介绍。在附录中还附有許多有价值的數據。

本书可供高等学校物理专业的学生閱讀，对化学系与工程学科的学生也有参考价值。

气 体 动 力 论

KINETIC THEORY OF GASES

原 著 者 R. D. Present

原出版者 McGraw-Hill Book Co. Inc. 1958

譯 者 湯 毓 駿

校 者 程 守 洙

*

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路 450 号)

上海市书刊出版业营业許可証出 093 号

新华书店上海发行所发行 各地新华书店經售

上海洪兴印刷厂印刷

*

开本 850×1168 1/32 印張 3 22/32 字數 245,000

1963年3月第1版 1963年3月第1次印刷

印數 1—2,600

統一書号：13419·499

定 价：(十四) 1.65 元

序 言

本书的目的是为物理系学生提供气体动力論的一个导引，对化学系与工程学科的学生也是有用的。本书是为高年級学生与初期研究生讲课的讲稿。著者认为动力論的簡明教程按本书的程度提供重要的物理概念与基本的数学工具，这些都应列入物理学家的早期训练之中。通常规定的大学生的課程主要是一些唯象的物理学：公式联系着直接可以观察的量，并且既不在理論上，也不在应用上，推广得与宏观世界的經驗事实相去过远。象气体动力論这样的非唯象学科的学习，为学生介紹对复杂现象所用的假設与推理的方法，从而启发想象能力。在动力論中，我們引进了有假想成分的模型象“弹子球”分子与“完全光滑”的器壁等等，但后来，将它们的本质概括出来后，就发现尽管扬弃这些粗糙的成分——例如，用中心力场代替弹子球，我們的結論仍旧成立。虽然原子論的方法当然是在原子的量子論、原子核物理与固体物理中驗證的，但是有关这些学科的入門課程或者是闡述繁复，或者是提早应用了那些需要数学物理方面专门知識的許多概念与方法。所以，許多内容必須在这些課程中正确地提出。与之不同，动力論却只要求学生熟悉初級的力学与微积分的应用知識。

动力論为近代物理所应用的許多概念与方法提供了最简单与最自然的途径。物理现象的統計解釋，——这是量子物理的基础——就是在气体理論中第一次引入的。在气体理論中，学生学习分布函数的运用。橫截面的概念，例如微分截面、散射截面与吸收截面，在原子物理与量子核物理中有着非常重要的作用。在动力論中都有所介紹。扩散理論与玻尔茲曼方程不仅对气体分子而且对中子也能应用。动力論課程不仅有方法上的价值，而且为最近

发展的物理化学中分子力的研究提供基础。分子力的定量测定是分子物理的主要問題之一，而輸运现象的动力論便是这种研究的重要工具。这学科还有许多不断增长的实际应用，例如同位素的分离与气体动力学中的流动問題。

本书的取材有严格的限制，它不是一本专論，只是作为这学科的一本簡明而适合时代要求的导引，同时提供理論物理方法一些預备的知識。本书可供半学年应用，因为在学生或研究生所攻讀的为数过多的課程中，希望修毕这一学科而要求較多的时间是不现实的。在沒有开设单独的动力論課程的学校里，本书也可用作一年的統計力学課程的前半部分^①。将本书的一些特色提一提是必要的。尽管本书是从很初級的理論談起，但后面各章完全是一些較深的内容，艰深的程度显然逐漸在增加。一开始就引入普遍分布函数，但是在第5章以前沒有提到平衡函数的特殊的分析式(麦克斯韦式)。由平均自由程方法作出有关粘滯性、热传导、与自扩散的統一論述。平均自由程方法的局限性，特别是在互扩散的情形中，曾加以着重說明。

在三种輸运现象內，以扩散为重点。普通的互扩散用麦克斯韦与斯蒂芬所首倡的动量迁移法論述，这是长期被这方面教材的著者所忽略的。第4章介紹了这个方法的一个新型而簡單的见解，而在第8章的詳細論述中叙述了和查普曼-恩斯柯克第一級近似相同的互扩散系数的公式。也討論到自由分子(克努曾)扩散，以及叙述了由弗伦喀耳与否勒提出的热扩散的初級論述；这两个題目和同位素的分离有关，在目前都受到重視。并且討論了无規行走問題、扩散与布朗运动之間的联系。正如在状态的維里方程与粘滯系数的温度相关性中所証明的一样，非理想气体的性质是用范德瓦耳斯-苏则朗模型与点分子間反幂次斥力模型作簡單解釋的。在第8章中，关于两粒子碰撞的动力学与橫截面的定义和計

① 著者对将动力論并入統計力学課程之內这一长期流行的倾向表示遺憾，这样做的必然結果是严重地删减輸运现象的叙述。

算的广泛討論是普遍有用的。本书另一个新的特点是包含了一节化学动力学,在其中,用新的方法推导了双分子反应速度公式。經典理論用在分子內自由度时,它的缺陷就显露出来,虽然本书沒有用量子論,但对于指明那些量子論得出的重要不同結果之点,仍作了尝试。为了不使理論內容的連續性中断,实验事实大量地移放在第10章,这章专门論述基本实验方法并包括一些近代的技术革新。

本学科的初級部分与高級部分的自然分界綫是玻尔茲曼方程与变化方程。第11章介紹高級輸运理論,在这一章中,我們推导变化方程,求出流体动力学方程,并且用查普曼方法計算粘滯系数。导出了玻尔茲曼积分微分方程,計算碰撞項;于是就得到麦克斯韦-玻尔茲曼定律的严格推导。我們証明了 H 定理,討論了它的結論。第12章包括有关分子力这个論題的近代观点,并且用动力論方法計算分子力。为了保持导論书的簡明特点,删去了一些通常包含在动力論內的題目。所以,尽管对克努曾流动討論得有些冗长,以及滑脫流、温度跃变与供应系数都簡要地提到,而其他有关气体在低密度时的重要特性都勉强删去了。有关参考书列在正文中与书后面参考文献目录中,这使有兴趣的讀者,对于被删去的題目和在本书以簡要方式討論的题目的較充实的說明,能够查閱論述的其他的来源。为了保持本书的性质是一本教材而不是一篇专論,不拟列出原始論文的完整的参考书目;但是,在第12章中却包含一些有关近代文献的广泛参考书。

本书要求讀者具有力学的中級課程与高等微积分的标准課程的基础知識,但是这些也并非絕對重要的。本书举出了許多数学题目的应用,这些都是物理学家日常应用的:立体角、偶函数与奇函数、雅可俾行列式、拉格朗日乘子法、斯特令的阶乘公式、傅立叶級数、椭圆积分、伽瑪函数、狄拉克 δ 函数等等。除去初級的矢量加減法外,沒有采用矢量分析。少数数学题目在每章的附录中复习。虽然本书后面各节比前面各节用的数学方法多得多,但所用的数

学程度并不更高深，不需要另外作数学准备。对学生与研究生来说，建议可在课程中删去第 11 章与 12 章以及第 9 章的第二节。预期较高的年级可以很快地学完较前面的与较容易的部分，这样在半学年中将全书学完。（下略）

R. D. 普莱申脱

目 录

序 言

1. 导論	1
1-1 基本假設	1
1-2 分子假設与热的动力假設	2
1-3 原子与量子理論	6
1-4 統計假設	8
2. 分布函数与理想气体定律	12
2-1 分布函数与平均值	12
2-2 理想气体定律的推导	14
2-3 理想气体定律的推导(續)	17
2-4 分子速率与单原子气体的比热	20
2-5 对器壁的碰撞与泻流	21
問題	24
附录 2-1 球坐标与立体角	25
3. 平均自由程法与輸运现象	28
3-1 自由程的分布与平均自由程	28
3-2 碰撞頻率的計算	31
3-3 对器壁的碰撞与自扩散	34
3-4 粘滞性与热传导	38
3-5 輸运现象的統一論述	41
3-6 輸运公式的应用	44
問題	47
附录 3-1 泊謨叶流动公式	48
4. 扩散	51
4-1 互扩散	51
4-2 利用动量迁移法的互扩散的初級論述	55
4-3 自由分子扩散与在低压下管中的流动	59
4-4 普遍扩散方程与无规行走問題	63

問題	74
附录 4—1 斯特令公式	75
5. 麦克斯韦-玻尔兹曼分布定律	77
5—1 麦克斯韦-玻尔兹曼定律与速度分布函数	77
5—2 麦克斯韦分布函数(續), 对碰撞頻率的应用	82
5—3 双原子分子的內自由度	85
5—4 均分原理和比热	90
問題	93
附录 5—1 麦克斯韦定律的气压推导	94
附录 5—2 麦克斯韦-玻尔兹曼定律的統計力学推导	97
6. 非理想气体与分子力	104
6—1 維里系数与范德瓦耳斯方程	104
6—2 第二維里系数的理論	109
6—3 分子力与粘滯性	117
問題	124
7. 热扩散	127
7—1 热扩散的初級理論	127
7—2 热扩散与同位素的分离	132
問題	137
8. 碰撞动力学, 横截面, 互扩散, 以及化学动力学	138
8—1 碰撞动力学	138
8—2 横截面与碰撞率	147
8—3 互扩散的高級論述	157
8—4 在化学动力学上的应用	163
問題	168
9. 布朗运动与密度起伏	170
9—1 布朗运动	170
9—2 密度起伏与光的散射	177
問題	187
附录 9—1 統計的起伏	188
10. 基本实验与实验程序	193
10—1 分子束与麦克斯韦分布定律的驗證	193
10—2 粘滯系数的测量	200
10—3 热传导与供应系数的测量	204

10—4 互扩散系数与自扩散系数的测量	209
問題	217
11. 高級輸运理論导引	219
11—1 麦克斯韦的变化方程与流体动力学方程	220
11—2 麦克斯韦-查普曼輸运理論; 粘滯系数的計算	230
11—3 玻尔茲曼积分微分方程	243
11—4 H 定理与麦克斯韦-玻尔茲曼分布定律	252
問題	263
12. 分子力	265
12—1 分子力的理論分类	265
12—2 分子力的半經驗測定	268
总附录	
几种简单气体的輸运系数表	279
表 A 粘滯系数	279
表 B 热传导	281
表 C 自扩散系数	282
表 D 互扩散系数	282
表 E 热扩散因子	283
基本恒量表	285
某些积分公式	285
題目索引	287
参考文献	296

导 論

本章将以初級的方式提出气体动力論所依据的一些基本假設。

1—1 基本假設

气体动力論是在分子假設的基础上試图說明和联系熟知的气体的物理性质和气态的现象而发展起来的。在这些熟知的性质和现象中,可以列举的有:理想气体定律,非理想气体的状态方程,流动气体的粘滯性,热的传导和比热,一种气体在另一气体中的扩散,微小悬浮粒子的布朗运动,大气层中的密度分布等等。分子假設基本上是这样的一个假設:认为物质是由微小的、不連續的单位即所謂分子組成的;分子是物质保持它的化学性质的最小的量;一定物质的所有分子都是相同的;物质的三态主要是以分子的排列和运动状态来区分的。分子假設的其他方面将在下一节討論。

除分子假設外,在动力論发展过程中还应用另外两个基本假設。其中之一是:气体分子在彼此碰撞和与容器器壁相碰撞时的相互作用,可以按照經典力学的守恒定律,也即动量守恒和能量守恒来探討。在以后的章节中,将从原子和分子結構的量子論的发展观点来討論这一假設的正确性。另一个基本假設认为动力論中可以使用統計的方法。因为在任何实际的气体样品中都含有数目巨大的分子,所以,气体的真实性质可以认为是和根据分子的平均性质所作的預測相同。为了計算这一平均性质,我們必須假定,在考虑了动力学定律和問題的条件之后,分子的运动是为純偶然性

所支配的,所有別的事情完全相同^①。這一“分子混沌性原理”在以后还将作进一步的闡述。

除这些假設外,为了簡化物理或数学問題,在初級論述中,还常常使用一些理想化的概念。这些理想化的概念在很大的程度上在較严格的論述中可以避免。例如,特別容易将分子的模型看作弹性剛球或彈子球;但是,这样粗糙的模型必須被看作由近程力场所包围的粒子这个較真实的分子的图景所代替。虽然,在这样的图景里,动力論中輸运现象变得很难計算,除非假定力场对分子来說是球对称的。

气体动力論可以部分地包含在較普遍的、对平衡态时的物质所作的所謂統計力学的統計論述中。这一学科的应用范围非常广泛,包含种种不同的命題,如晶体的性质,气体系統中的化学动力学,以及星体内部的平衡等。动力論中的某些方法,例如那些以玻尔茲曼方程为根据的方法,比傳統的統計力学更普遍有用,它們提供了探討非平衡的定态现象例如气体中的热传导现象的法則。

动力論的主要进展发生在十九世紀的后半期。

1—2 分子假設与热的动力假設

追溯原子-分子概念的发展过程,从古希腊哲学家的天才的思索直到现代的原子和分子結構的精密的数学理論,就会获悉人类智力成就的惊人經歷。分子假設在十八世紀和十九世紀初期沿着三个独立的途径进入了物理学。伯努利(D. Bernoulli, 1738)曾用它来解释玻意耳定律;在热的动力假設的方式下,伯努利(1738)、拉瓦錫(Lavoisier)和拉普拉斯(Laplace, 1780),以及伦福特(Rumford, 1798)曾接連采用过分子假設;最后,道耳頓(Dalton, 1808)和阿伏伽德罗(Avogadro, 1811)曾用原子-分子假設来闡明化学組合的基本定律。这里,我們將簡略地总結一下分子假設的发展史。

^① 譯者注:这是指分子的大小、形状、质量等都是相同的。

气体不同于液体和固体,可以完全充满任何容器;并且具有异乎寻常的可压缩性;它可以迅速地彼此相互扩散;它的密度很低。这些情况表明气体中的分子彼此离得很开——这就是說,分子间的平均距离比分子的綫度大得很多——并且分子是在气体所占有的整个空間内运动着。因为分子最后并不沉到容器的底部,所以运动必須是連續不断的,而且这还意味着,每个分子在和其他分子与容器器壁进行的所有无数次碰撞中,仍然保持它們的平均速率和平均动能。在力学里,如果二物体在碰撞前后的总动能相同,这种碰撞就叫做弹性的或完全弹性的碰撞。分子的碰撞显然是弹性的。气体作用在容器器壁上的压强被认为是分子对器壁撞击的结果,每碰撞一次,分子将弹性地反跳回来。由碰撞率方面紛乱的統計起伏(参差性)所引起的压强的起伏,因为所涉及的分子数异常巨大,預期是不可測量的^①。当气体被压缩到較小的体积时,如温度保持不变,气体的密度就增加,分子与器壁的碰撞也就更加頻繁,因此压强增大。就这样,波意耳定律得到了解释。

按照热的动力假設,热是与物质中分子联系在一起的一种“隐蔽的运动形式”。尽管很早就这样推測过,但是直到十九世紀,这假設未曾获得明确的說法,也沒有取代与之抗衡的“热质流体”的假設。这是一部分由于缺乏实验基础,一部分由于能量概念发展得迟的緣故。热的动力假設是和能量守恒的普遍定律〔梅逸(J. R. Mayer, 1842),以及焦耳(J. P. Joule, 1843)]联系在一起的,这定律說明能量不能被产生或消灭,而只能相互轉換。在任何通常的动力学过程中,机械能的总和(动能加势能)在过程之后总比过程开始时来得少。所以,一球体永远不会恰好弹回它下降时的原有高度;这就是說,通常(宏观)物体間的碰撞永远不是完全弹性的。机械能的损失伴同着热量的产生,这一观察首先为伦福特強調过。梅逸的天才的归納得到焦耳精密实验的支持,他认为所

^① 但是,这样的起伏却在布朗运动中观测出来,布朗运动为撞击的图景提供一个令人信服的确証。

产生的热量必須与机械能的損失成正比。热量作为能量的一种形式,动力假设更迈进了一步,而将这一能量和分子运动联系起来。如果上节的討論为波意耳定律提供了定量的解释,我們就必须要求在压缩过程中分子速率平均說来沒有改变。因为如果它們改变了,那么,对器壁的碰撞率以及总压强将不能簡單地和气体的密度成正比。显然,这一要求——平均分子速率或平均动能維持不变——必定和波意耳定律适用性的实验条件,也即温度保持不变的條件相一致。因此,温度与分子的平均动能之間有着直接的关系。

现在,讓我們討論体积保持不变的气体,并設想所有分子都有相同的速率 v 。如果 v 增大了,分子撞击器壁的頻率将成正比地增加。每个分子将給与器壁一定量的正比于 v 的动量。因为压强既和撞击率成正比,又和每碰撞一次所传給的动量成正比,所以,它将随 v^2 而变。在具有分子速率分布的实际气体中,可以預期,压强将正比于分子的均方速度或平均动能。由于方才推断的温度和分子动能之間的关系,改变速率 v 就相当于改变温度。因为气体保持体积不变,查理定律为我們指出压强是正比于绝对温度的。所以,分子的平均动能正比于绝对温度。

根据以上所述,似乎气体中的热能只是分子的平动动能。除了单原子气体以外,这是不正确的。以后将看到,分子具有內结构,而且在原則上內自由度蘊藏着能量。在气体內发生的頻繁的碰撞期間,一些平动动能将轉变成分子的內能,例如,轉动动能或振动能和振动势能^①。在热平衡时,热能中的某一百分数与分子整体的平动有关,其余的百分数則分給了內自由度。虽然,經典动力論得出了有关热能分配給所有自由度的方式的(均分原理)明确論断;但是除了单原子气体的情况,結果和实验是不符合的。这一失

① 动力論中所慣用的“內能”术语是指分子轉动和振动的能量,和热力学里所慣用的术语不同,在热力学里,同一术语代表总的热分子的能量,其中包括平动、轉动以及振动,还有分子間力的势能。

敗應該归之于內自由度的量子化,正确的解答需用量子理論。动力論的絕大部分是探討气体的性质和气体的现象的,这些基本上都不受分子內結構的影响;所以經典动力論还是够用的。

在結束热的动力假設的討論时,我們將简单地提一下在固态和液态方面的一些应用。这两种物态都是以分子的紧密聚合为标志的。在固态中,分子或組成它們的原子或离子都有一定的表征物质特性的几何图样(晶体点陣)。这結構可用X射綫繞射的方法来研究,而將精确的几何排列决定下来。形成点陣的成分粒子:无论是原子、离子还是分子,都受到引力和斥力,前者在粒子間距离較大时占优势,而后者却在距离較小时占优势。当然,引力对固体的結合或凝聚起主要作用。仅在相邻近的粒子之間作用着的短程斥力,当粒子紧密接近以致內部(电子的)結構逐漸重叠时才变得重要起来。这些力便是固体和液体的压縮性特別低的原因。凝聚力的本质与固体的类型有关。对离子点陣來說,結合主要地由于异类离子之間的靜电引力。在絕對零度时,点陣粒子都处于由引力和斥力所合成的力场所决定的稳定平衡位置之上。当温度增高时,原子或离子开始在它們的平衡位置附近振动。于是,在固体中,热能便具有振动能量的形式。

当温度向着熔点升高,原子有可能获得足够的热运动能量,离开它們原来的位置而移到新位置上去。在熔点时,这种重新排列容易出现,于是,晶体点陣的长程序就此消失。在液态中,原子可以方便地从相邻的一群移至另一群,因此,只可能保持着短程序^①。蒸发现象可以解释为:接近液体表面的分子可能获得足够的热能,將束縛它們在液面上的化学鍵破坏而掙脫出来。当温度升高时,这种情况发生得更加頻繁,蒸发速率也就增加。因为即將蒸发的分子都是那些具有最大动能的分子,所以,液体的平均动能將因蒸发而降低;也就是說,温度將要下降。现在在大多数普通物理教本中

① “短程序”意指一小群原子,平均說来,具有差不多和固体中相对应的完全規則的排列,不过,在几个原子直径的距离中,原子的位置却變得沒有規則。

都有这一定性的、以分子假設和热的动力概念为基础的解释；因此，我們对这一題目将不再繼續討論。

1—3 原子与量子理論

在上节中，我們根据原子-分子假設提到了化学組合的基本定律以及它們的說明。重量的定比、倍比以及反比定律^①都与下述假設相符合：(1)每一元素都由全同的原子組成，在化学反应中，它們是不可分割的；(2)在組成某一定的化合物中，几个元素的原子按一定的比例、一定的排列組成化合物的一个分子；以及(3)化合物是由全同的分子組成的，而分子便是化合物中保持着化学性质的最小的量。事实上，很久以来，已經知道大多数元素具有不止一种稳定的原子，这些不同的原子叫做同位素。同一元素的同位素在化学上是全同的，但在原子量上有所差別。倘若每个元素內同位素的比例不因化学反应而改变，实际上也总是这样的，那么，定比、倍比和反比定律仍旧是可以解释的。要确定一分子內原子的数目，单凭这些組合定律是不够的；还需盖-呂薩克的并合体积定律^②以及阿伏伽德罗假設作为补充。后者是动力論中的基本假設，它說明在相同的温度和压强的条件下，对所有气体來說，在相等的体积內含有相等的分子数。

关于原子现代概念的发展过程的敘述，将超出本书的范围。但是，我們可以說，自从1925年发现量子力学或波动力学的基本原理后，对一些重要問題已經找到十分完善的解答，这些問題有原子的結構和原子光譜、分子的結構和光譜、化学价、磁性、固态，以及金属的結構等等——这里所提的也只不过是新量子理論所适用的广泛領域中的一部分。当然，經典气体动力論的一些概念應該按新量子理論重新审查和修正。所幸的是，动力論的絕大部分实际上是不受影响的，只有一小部分，例如比热的理論，要作很大的变更。

① 参看任何普通化学教本。

② 参看任何普通化学教本。

原子和分子的內結構是在两个根本不同的方式中进入动力論的。动力論中某些部分将分子看作整体,而只討論分子整体的平动,例如粘滯性和扩散,內結構只有在决定两分子碰撞中作用力的真正本质时才显得重要。动力論中的力定律是半經驗的。力定律的解析形式是根据物理上的合理性和数学上的方便性选定的;于是力恒量就为凑合实验数据而被确定了。原子和分子的量子理論,至少在原則上提供了一种方法,用来計算任何一对分子在任何距离处彼此間的相互作用。实际上,即使对简单分子來說,这样的計算也将是高度复杂的。(曾对两个氮原子和两个氢分子的情形,进行过詳細的計算,其中需要很多近似。)正如上节中所指出的,分子內結構直接包括在必須考虑到蘊藏在內自由度的能量的問題之中。分子的轉动、振动以及电子的运动都得用量子論的方法来探討,經典方法只在温度十分高的时候才是正确的。

为了說明为什么量子論实质上并不影响动力論中只涉及分子整体平动自由度的主要部分,可以提供几句說明。新量子理論的特征在于認識了物质的波动性。如果一个分子以一定的速度或动量平行于 x 軸运动,它就可用波长一定的无限平面波列来描述,而分子沿 x 軸的位置却是完全不知道的。如这一分子和其他分子“碰撞”,并且因这一碰撞而偏轉,对这样的碰撞过程,力学是不能精确描述的;实际上,这种經典方式的描述在这里也无甚意义。与之相反,准确地計算出不同程度的偏轉的几率,以及观察許多类似的碰撞来証实这些几率,却是可能的。所以,量子論是統計性的,而且,与分子締合在一起的波,事实上是个測量几率的波。由于分子的波动性,在这类碰撞中,如果分子的波长并不比分子的綫度为小,就将发生明显的繞射效应。这样的問題就必须用量子力学或波动力学的方法去探討。但是,如果波长不大,波动力学方程簡化为牛頓运动定律,这时經典描述就近似地有效。动量为 p 的分子的波长,由德布罗依关系 $\lambda = h/p$ 定出,其中 h 是普朗克恒量。在常温下,对所有气体來說,分子的波长和分子綫度相比几乎是足够小