

气体分子运动论

杨德新 编著

QITI FENZI YUNDONG LUN

辽宁
教育出版社

气体分子运动论

杨德新 编著

辽宁教育出版社

一九八六年·沈阳

气体分子运动论

杨德新 编著

辽宁教育出版社出版 辽宁省新华书店发行
(沈阳市南京街6段1里2号) 沈阳市第六印刷厂印刷

字数: 192,000 开本: $787 \times 1092^{1/32}$ 印张: $8^{3/8}$

印数: 1—720

1986年4月第1版

1986年4月第1次印刷

责任编辑: 王越男

责任校对: 王淑芬

封面设计: 吴凤旗

插图: 韩梅

统一书号: 7371·149

定价: 1.35元

序 言

本书是普通物理学中分子物理的补充读物。在教学中，由于学时所限，许多内容无暇稍深入介绍，若干基本概念、规律和数学方法更不能加以稍详细讲解。这样，学生经常感到不能满足学习愿望。另外，本书有些内容应及早纳入基础物理课中，这是物理学发展的必然，是普及中提高的需要。

作为补充读物，我本着如下观点写这本书：第一，力求浅显易懂；第二，有关数学方法尽力讲述明白，致于过分累赘的内容又不能弃置者，就放在附录中；第三，除最后一章外，习题都给出详解，既是补充读物，勿劳读者多费时间；第四，便于自学，不仅对于理工科学生，就是中学教师希望提高者，也很有帮助。

由于水平所限，更兼在教学中仓促撰稿，错误和缺点，请读者批评指正。

杨 德 新

1985年8月于沈阳

目 录

第一章 绪论	1
§ 1—1 化学中的原子学说和分子学说.....	1
§ 1—2 气体分子运动论的基本假设和研究 方法.....	4
§ 1—3 几率论的基本概念和运算规律.....	8
§ 1—4 平均值问题.....	11
§ 1—5 涨落.....	14
习题和思考题.....	25
第二章 气体分子运动的平衡态理论简介	33
§ 2—1 气体的压强.....	33
§ 2—2 麦克斯韦—玻耳兹曼分布律.....	40
§ 2—3 麦克斯韦速度分布律.....	58
§ 2—4 麦克斯韦分布律的各种表述形式.....	62
§ 2—5 气体压强公式的推导.....	77
§ 2—6 理想气体特征量的计算.....	80
§ 2—7 气体分子在重力场中的密度分布.....	87
§ 2—8 能量均分定理.....	91
§ 2—9 近独立子系.....	94
§ 2—10 吉布斯统计分布.....	98
§ 2—11 热力学温度与统计温度.....	103
习题和思考题.....	115
第三章 实际气体 范德瓦耳斯方程	136
§ 3—1 实际气体的状态方程.....	136
§ 3—2 临界点.....	141

§ 3—3 对应态	145
[附] 历史的回顾	148
习题	149
第四章 涨落现象的理论及应用举例	154
§ 4—1 涨落现象	154
§ 4—2 围绕平均值的涨落	154
§ 4—3 能量的涨落	159
§ 4—4 光的散射现象及其理论解释	163
§ 4—5 布朗运动	170
§ 4—6 涨落现象与测量仪表的灵敏度	179
习题和思考题	183
第五章 气体分子运动的非平衡态初步理论	188
§ 5—1 气体分子运动的非平衡态现象及历史发展简述	188
§ 5—2 分子碰撞	191
§ 5—3 碰撞频率及平均自由程	199
§ 5—4 自由程分布几率	201
§ 5—5 气体扩散过程	204
§ 5—6 带电粒子在气体中的漂移运动	210
§ 5—7 带电粒子在气体中的扩散	213
习题和思考题	217
附录	219
I 几率及其应用	219
II 条件极值和拉格朗日乘数法	241
III 斯特令公式	246
IV 负离子的形成、复合和破坏	251

第一章 绪 论

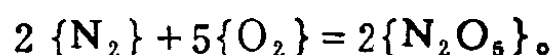
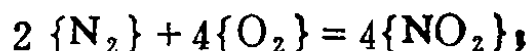
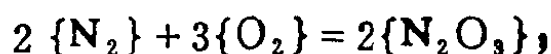
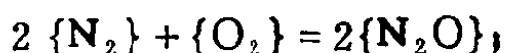
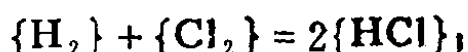
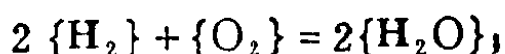
§ 1—1 化学中的原子学说和分子学说

现代物理学中，物质与能量概念都和原子学说密切相关。我们从这个观点对物质的分子、原子运动作简要的讨论。分子和原子的概念起源于化学变化或化学反应。在化学反应过程中，反应前后物质质量不变这一事实，使化学家不可避免地提出原子假说。这个假说逐渐发展为深信不疑的学说。学说首先来源于化学反应前后的总重量不变；其次是反应合成物有简单的、固定的重量比。也就是在反应中，一定量的物质与一定量的另一种物质化合，而且这种比例与外界条件无关。化学家把这种规律性概括为：定比定律和倍比定律。例如，1克的氢与8克的氧化合成9克的水；1克的氢和35.5克的氯化合成36.5克氯化氢。作为倍比定律的例子，如氮氧化合物：7克的氮可以和

- 1 × 4 克氧化合成11克的一氧化二氮 (N_2O) ；
- 2 × 4 克氧化合成15克的一氧化氮 (NO) ；
- 3 × 4 克氧化合成19克的三氧化二氮 (N_2O_3) ；
- 4 × 4 克氧化合成23克的二氧化氮 (NO_2) ；
- 5 × 4 克氧化合成27克的五氧化二氮 (N_2O_5) 。

氮氧化合物是说明倍比定律最明显的例子。这个例子表明同量的氮和不同量的氧化合时得到性质不同的化合物；它们的含氧量是1:2:3:4:5的简单整数比。即氧的量是按倍数增加的。这就是著名的倍比定律。

对于气体的情形，定比定律和倍比定律不仅反映在参加反应物质的重（或质）量上，而且也反映在体积上。如果反应前、后的温度和压强保持不变时，反应前、后的体积也遵守定比定律和倍比定律。这个简单的关系是1808年，盖·吕萨克首先发现的。例如，两升的氢和一升的氧化合生成两升的水蒸气；一升的氢和一升的氯化合生成两升的氯化氢。体积之比也可以用化学反应公式表示。用{ }表示气体反应，前面曾讲过的例子就可以写成如下的反应式：



这些反应式所表示的意义最先为阿伏伽德罗所解释。这就是我们熟知的阿伏伽德罗定律：**每一种气体都包含大量的原子或分子，在相同温度和压强下，同体积的各种气体有相同数目的分子。**利用这个定律说明前面用气体体积表示的化学反应式是很容易的。以第一个反应式为例，两升的氢和一升的氧化合生成两升的水蒸气，因为两个分子的氢和一个分子的氧化合生成两个分子的水蒸气；类似地，重量为一份的氢和重量为八份的氧化合生成重量为九份的水，这说明氧分子的重量是氢分子重量的八倍，两个分子的水是两个氢分子重量的九倍。

上面的讨论使我们引出分子重量和原子重量的概念。一个分子或一个原子的重量非常小，不便于用克为单位去衡

量，而是采用比较不同分子或原子重量的办法去衡量它们。譬如以前我们曾使过以氢原子的质量为1；按照这种规定就可以比较出氧原子重量的大小是16。由于氢存在氕和氘两种同位素，因此，用氢作为比较原子重量的标准是不适当的。在化学中曾使用过氧单位和碳单位。目前在化学里，统一地把一种碳原子(碳12)的重量规定为1/12作为标准。因而原子量就是以1个碳原子重量的1/12作标准比较而得的相对重量。用这种方法得到的分子量用 μ 表示，而 μ 克物质就叫做一个摩尔。一个摩尔的氧原子重量是16克，一个摩尔的氧分子重量就是32克。由摩尔的定义可知，一摩尔的任何物质具有相同数目的分子。一个“摩尔”物质中的分子数，在气体分子运动理论中占有非常重要的地位；物理学中称一摩尔物质中的分子数叫罗希米特常数。这是罗希米特在1865年首先测定的。因此，通常把这个常数记作 L 。这个常数又叫阿伏伽德罗常数，此常数的数值为 $L = 6.023 \times 10^{23}$ /摩尔。

由阿伏伽德罗定律，1摩尔的任何气体在某一定温度 T 和压强 P 时，占有相同的体积；在标准状态（压强是760mm汞柱和温度273.16K）时的体积为22.4升。

假如 m 是以克为单位的分子质量。这样，在标准状态下，22.4升的任何气体的质量就是以克为单位的所谓克分子量

$$\mu = Lm。$$

例如氧的克分子量是32克，氢的克分子量近似是2克，它们的单位记作[克]/[克分子]。氧和氢的克分子量是32[克]/[克分子]和2[克]/[克分子]。在特殊情形下，对于以原子状态存在的气体，如氢的克原子量是1[克]/[克原子]，氧的克原子量是16[克]/[克原子]。如果 n 是单位体积中的分子数， m 是每个分子的质量，则气体的密度 $\rho = nm$ 。气体的比容

积 $v_s = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{nm}$ 。比容积的单位是[厘米]³[克]⁻¹，即每一

克气体（或液体、固体）物质所具有的体积。

§ 1—2 气体分子运动论的基本假设 和研究方法

含有大量分子的最简单的系统就是理想气体。一般情况下，气体的密度是很小的，气体分子之间的平均距离比分子本身的几何线度大得多。分子之间的相互作用力，随着距离的增大而急速减小，当分子间的距离远远超过它们的几何线度时，分子之间的相互作用力就变得非常小，可以忽略不计。因此，气体分子可视为作匀速直线运动，直至和其它分子或器壁碰撞时才改变运动的方向。气体分子相互碰撞或和器壁碰撞时，可认为是完全弹性碰撞。这虽然是个基本假设，它说明分子是完全弹性的刚性球。在热平衡态，完全弹性的假设是可以接受的，但是它又是刚性小球，从碰撞后恢复原状看，也是可以理解的。

分子在碰撞的瞬时相互作用是十分剧烈的，分子的速度，不论在数值上，或者在方向上，都将发生很大变化。但是，在稀薄气体中，碰撞频率都很小。因此，在绝大部分时间内气体分子都是自由运动的，每一个气体分子的轨道都是由许多直线线段组成的不规则折线。线段的长度通常比分子的线度大几百倍或数千倍，这是随密度减小而增加的。气体分子的运动速度相当大，在一秒内将经历很多次碰撞，这个次数叫碰撞频率。

表明分子特性及其轨道的数量级如下表：

单位体积内的分子数·····	2.69×10^{19}
分子直径·····	2×10^{-8} 〔厘米〕
分子运动速度·····	500〔米〕/〔秒〕
分子碰撞的平均自由程·····	10^{-5} 〔厘米〕
分子每秒所经历的碰撞次数·····	$\sim 10^8$
每次碰撞的时间·····	$\sim 10^{-13}$ 〔秒〕
自由飞行时间与碰撞时间之比·····	10^8

这些数据是指标准状态下的气体分子，它们在很大程度上表出了气体分子运动的特征。

现在我们讨论研究气体分子运动理论的方法问题。

按经典力学定律，每一个气体分子的运动，严格服从牛顿运动定律。曾经有人认为：只要把气体中所有分子的运动方程都积分出来，就可以求出每一个分子的轨道。实际上，不论是否确切，就是建立这种类型的方程以及如何计算，都会遇到无法解决的困难。我们知道，解决三体问题已经是相当复杂的工作，何况气体中分子集体问题，就更不可解了。我们知道，四体问题的普遍解，至今尚无途径。在气体中相互作用的气体分子数是以 10^{20} 数量级计算，即使能列出这个数量的运动方程，还不知要多少代的计算机才能充当这个计算任务。在一段宏观上十分短促的时间间隔内，气体中发生无数次分子间的碰撞和分子与器壁的碰撞，因此，要想求出气体中一切分子的轨道，就需要写出 3×10^{20} 个联立运动方程，并考虑到相应的初始条件来解出这些运动方程。这不仅有实际上的困难，而且在原则上也是错误的。

这种原则上的错误在于处理大量集体分子问题不能应用质点力学的规律和方法。但也不是大量分子所组成的系统无法研究其规律性。虽然组成分子系统的每一个分子都服从经

典力学规律，但是，作为大量分子集体的系统，和少数分子所组成的系统是本质上不同的。大量分子所组成的系统中，出现一种特殊类型的规律性，它不是单个分子或少数分子的系统所固有的。这种规律性称统计规律性。

我们现在来研究封闭在容器中，由大量分子所组成的气体，它是一个具有很大大数目自由度的力学系统。这个系统达到一定的平衡态是和它的历史过程无关，亦即和每个分子的起始坐标位置与起始速度完全无关。这样，就没有必要研究任何个别分子运动的轨道问题了，从而建立联立的运动方程也就失去意义。大量分子集体所组成的系统，作为整体来看，是和个体分子本质上不同的一种系统，它服从的是另一种规律性——统计规律性。即使我们能够克服计算上的困难求出气体分子在某一时刻的轨道，但由于相互碰撞，经过足够长的时间后，每个分子又可能出现在新的轨道上。对于一个指定分子讲，经过足够长时间后，它可能经历了所有可能轨道。从这个意义上讲，大量分子集体所组成的系统只能服从统计规律。

个别或少数分子的运动服从动力学规律，这种规律却不能应用到大量分子系统上去。系统分子数的增多，却导致新性质的出现。在此新性质中，个别分子的运动状态、轨道成为非本质的问题了。如果孤立地研究个别分子的运动，抛开它和整体的联系，是不可能获得有关新现象的线索。服从新规律性的系统，在很大程度上，它的性质和起始状态无关。例如，处于某一定平衡态的容器中的气体，和初始是什么状态无关。服从统计规律性的系统和服从动力学规律性的系统之间的原则性区别就在于此。

在讨论统计方法之前，有必要进一步阐明动力学规律性和统计规律性，以及物理过程的因果关系和相互制约性问

题。动力学规律性和统计规律性是物理过程的因果关系的两种特殊形式，并非一切物理现象都必须归结为动力学的规律性。

动力学规律性的概念是从经典力学、经典电磁场理论以及其它物理学科的发展过程中结晶出来的。经典力学的基本任务是在已知的初始条件下寻求运动的可能轨道。亦即从力学的运动微分方程出发，在已知作用力和体系中质点的坐标、速度等初始条件，就可以单值地确定运动的轨道。简单讲，就是在固定的外界作用下，初始状态可单值地决定体系的以后一切运动情况。

有人认为动力学规律性是一切物理现象规律性的根本形式。这是机械唯物论的观点，是把规律性的特殊形式提高为绝对形式的形而上学观点。动力学规律的正确性在于以抽象形式反映出由初始状态条件可决定体系以后进展情况的联系关系。这种联系关系是由忽略若干次要因素获得的，而这些次要因素在另外的要求下可能成为不可忽略的主要因素。

在研究大量分子组成的系统时，我们不能只限于研究个体分子的运动，亦即不能只限于研究动力学的规律性。这完全不是因为我们认识限度或计算技术上的不可能，而是由于经过一定抽象后忽略了的一些次要因素在一定条件下不起显著作用，但在另一些条件下，却可能具有重大的意义，成为不可忽略的因素。

对许多物理现象的理论解释，说明必须发展有关统计规律性的观念，这个观念已明确指出动力学规律性不能详尽说明物理学中因果联系的一切形式。

统计规律性的概念类似于动力学规律性的概念，它以抽象形式表达出各种现象或过程之间的客观联系的一定形式。

必须指出，至今仍然存在这样的错误见解：统计方法就是几率论在物理学某些问题上的应用，是在得不到关于物理过程的全部知识的地方，一种权宜之计。这种错误观点更认为：应用几率的必要性是来源于认识限度和感觉迟钝，以及仪器的不够灵敏所驱使。如果我们能够追踪每一个个别分子的运动，则热力学定律应由力学定律所代替。实际上，热力学定律反映体系在整体上的行为而不是反映个别粒子的行为。体系在整体上，与组成体系的粒子之总和有质的区别。

每一个别分子的运动是按照牛顿动力学规律进行，可以用动力学的概念来描述。但是由大量分子（或其它粒子）组成的系统，不规则运动使整个系统产生了不同于个别分子的、新的性质，这也正是量的增长引起质的转变。热力学概念和定律反映出这种新的特征。必须指出，个别分子运动所服从的动力学规律性和系统整体所服从的统计规律性之间，存在着不可分割的联系。

§ 1—3 几率论的基本概念和运算规律

“几率”在物理学中与“空间”、“时间”几乎是具有同等重要性的概念。

在生产实践、科学实验以及日常生活中，我们每个人都常常会不自觉地用到几率这个概念：“这件事是少见的”，“这事件是经常发生的”，“这种情况很可能出现”等等，几乎我们都曾对某些事物做过类似的判断。这些判断正是运用了几率的概念，判断来源于实际经验，它不是无源之水，无本之木，而是无数经验的总结。许多情况下，一般人都会得到同样的判断。例如一个袋子里有红、黄、蓝、白、黑五

个不同颜色而大小相同的球，任取一个是红色的，放回去又取一个还是红色的。这种接连两次都拿到红色球的可能性是比较易见的。如果第三次仍旧拿出是红色球，就比较少见了，接连四次、五次更少见，十次、二十次的可能性就非常少见了。但是，并不排除十次、二十次，以至更多次都出现红球的可能性。不过这种可能性越来越小。多次重复的经验使我们又发现这样一个事实：重复的次数越多，每种颜色球出现的次数近似相等，大约是总次数的 $1/5$ 。虽然不能说是绝对如此，但偏离 $1/5$ 的差值却随次数的增加而渐渐趋于零。我们不可能，也没有必要对此事件进行无穷多次试验，然而 $1/5$ 的近似结论是确信无疑的。为什么会得出这样的结论呢？这是直接经验的结果，或类似经验结论的推论。而且它又能经得起实践的检验，可推广到一般情形。我们的结论是：某一事件出现的几率等于该事件出现的次数与试验总次数的比值。

对于气体分子运动，可以举如下例子：假设容器 V 中只有一个分子，如果把 V 分成许多小部分（不需要按等份分割）， $V = \sum_i v_i, i = 1, 2, 3, \dots, m$ 。这个分子在 v_i 中的几率是 $\frac{v_i}{V}$ ，当然，并未考虑气体分子受外界场力作用，记作。

$$P_i = \frac{v_i}{V}。 \quad \langle 1-1 \rangle$$

显然可知这个分子分布在 V 中的所有可能的几率是

$$\sum_i P_i = 1。 \quad \langle 1-2 \rangle$$

$$\text{即 } \sum_i P_i = \sum_i \frac{v_i}{V} = \frac{1}{V} \sum_i v_i = \frac{V}{V} = 1。$$

对于可无限细分的情形，可写成积分表达式

$$\int dP = 1. \quad \langle 1-3 \rangle$$

$\langle 1-2 \rangle$ 和 $\langle 1-3 \rangle$ 式都叫归一化条件，符合这个条件的几率叫归一化几率。有时也会遇到非归一化的几率，通常叫大数几率。以后我们将会遇到这种几率，但是经常是采取一种方法使之化为归一化的。

上面所讲到的几率求和是无数经验的总结，我们称它为几率的加法定律。

现在我们进一步讨论几率的加法问题。如果有一个物理系统，它可以处于各种可能的不同状态，但是它不可能同时处于任何两种不同的状态。例如V中只有一个分子，这个分子如果在 v_i 中就不可能同时又在 v_j 中 ($i \neq j$)，它们是相互排斥的两个事件。处于状态i或j的几率等于此系统处于每一个状态的几率之和。记作

$$P_{i,j} = P_i + P_j,$$

推广到一般情形，即

$$P = \sum_{(i)} P_i. \quad \langle 1-4 \rangle$$

这就是几率加法定律的数学表式。

几率论的第二个重要原理是几率乘法定律。

假设有两个物理系统是相互独立无关的。第一个系统某一状态的出现与另一系统任一状态的出现是彼此无关的，例如前面曾讲过从袋子里摸出一个球的例子，共有五个不同色的球，第一次摸出是红球的几率是 $P_1 = 1/5$ ，第二次又摸出红球的几率是 $P_2 = 1/5$ ；如果我们要求连续两次都摸出红球，它们的几率就是 $P = P_1 P_2 = (\frac{1}{5})(\frac{1}{5}) = \frac{1}{25}$ 。又如体积V的容器里有N个分子，其中的第i个分子存在于 v_i 中的几率是

$\frac{v_i}{V}$ ，第j个分子存在于 v_i 中的几率也是 $\frac{v_i}{V}$ ，这两个分子同时位于 v_i 中的几率该是 $(\frac{v_i}{V})(\frac{v_i}{V}) = (\frac{v_i}{V})^2$ 。假如出现这种情况，即N个分子同时位于指定的 v_i 中，它的几率就是

$$P = (\frac{v_i}{V}) (\frac{v_i}{V}) \cdots (\frac{v_i}{V}) = (\frac{v_i}{V})^N。$$

推广到一般情形

$$\begin{aligned} P &= P_1 \cdot P_2 \cdot P_3 \cdot \cdots \cdot P_i \cdot \cdots \\ &= \prod_i P_i。 \end{aligned} \quad \langle 1-5 \rangle$$

符号 $\prod$ 代表 P_1 、 P_2 、 P_3 、 $\cdots$ 的乘积的缩写。

$\langle 1-5 \rangle$ 式所表示的就是几率的乘法定律。

§ 1—4 平均值问题

统计平均值的概念是从人们最熟悉的算术平均值的概念很自然地推广得到的。如物理学中常见的平均速率、平均能量，社会调查中的平均年龄等，都是经常用到的平均值概念。这种平均值称为算术平均值。算术平均值怎么计算呢？例如求一个城市中人口的平均年龄，一岁以下的有 N_1 个人，两岁以下到一岁以上的有 N_2 个人， $\cdots$ ， $n-1$ 岁以上到 n 岁的有 N_n 个人。这样，该城市的总人口数是

$$N = N_1 + N_2 + \cdots + N_n = \sum_{i=1}^n N_i，$$

$$\text{总岁数是} \quad M = N_1 \cdot 1 + N_2 \cdot 2 + \cdots + N_n \cdot n = \sum_{i=1}^n N_i i$$

$$\text{平均年龄} \quad \bar{L} = \frac{M}{N} = \frac{\sum_{i=1}^n N_i i}{\sum_{i=1}^n N_i}。$$