

气体分子的两种平均自由程

谭天荣

青岛大学 物理系, 青岛, 山东 266071, 中国

ttr359@126.com

内容提要: 一个气体分子的“自由程”有两种含义, 其一指它在两次碰撞之间飞过的路程, 另一是指它从某一观察时刻起, 到该时刻以后第一次碰撞时刻为止所飞过的路程。本文证明: 对于全体气体分子来说, 麦克斯韦自由程是前一种路程的平均值; 麦克斯韦自由程则是后一种路程的平均值。[Academia Arena, 2010;2(4):20-23] (ISSN 1553-992X).

关键词: 分子运动论; 分子射线; 自由程; 碰撞频率; 麦克斯韦自由程; 泰特自由程

1. 引言

在分子运动论中, 气体分子有两种“平均自由程”, 其一是“麦克斯韦自由程”, 另一是“泰特自由程”。人们认为, 这两种“自由程”是同一路程的两种平均值, 其中泰特自由程比麦克斯韦自由程更精确。在这里, 我们将证明, 它们是两种不同路程的平均值。

2. 分子射线实验

一个分子的“自由程”有两种含义, 其一指它在两次碰撞之间飞过的路程, 另一是指它从某一观察时刻起, 到该时刻以后第一次碰撞时刻为止的时间间隔中所飞过的路程。通常, 气体分子的“自由程”是指第一种含义, 而在分子射线的实验中, 射线分子的“自由程”则是指第二种含义。

在这里, 我们先计算射线分子的这种“自由程”的平均值。

设有一束速率为 v 的分子射线进入气体中, 考虑其中的一小束分子射线 R , 它有 n_0 个分子, 几乎是在 $t = 0$ 时同时进入气体, 在气体中飞行了距离 x 之后, 还有 n 个未曾与气体分子相碰, 下面导出函数 $n(x)$ 。

由于气体达到了平衡状态, 我们自然假定分子射线的分子数在无穷小路程间隔 $[x, x + dx]$ 中的改变量与 n 和 dx 成正比, 即存在正的常量 α , 使得 $dn = -\alpha n dx$ (1) 其中的负号表示分子数随 x 的增大而减少。

设 a 是分子射线 R 中的一个分子, 如果它在气体中飞行了路程 x 之后第一次与气体分子碰撞, 则根据定义, x 是 a 的“自由程”。

另一方面, 当 $x = 0$ 时, $n = n_0$, 故(1)式解出 $n = n_0 e^{-\alpha x}$,

从而在 R 的 n_0 个分子中, 自由程在路程间隔 $[x, x + dx]$ 中的分子数为 $-dn = \alpha n_0 e^{-\alpha x} dx$,

用 $\rho(x)$ 自由程的分布函数, 则有

$$-dn = n_0 \rho(x) dx.$$

比较上面两式, 有 $\rho(x) = \alpha e^{-\alpha x}$

从而射线 R 中诸分子的“平均自由程”为

$$\lambda = \int_0^{\infty} x \rho(x) dx = \frac{1}{\alpha}. \quad (2)$$

在(1)式中, $-dn$ 是 R 中的诸分子在飞过路程 $[x, x + dx]$ 时与气体分子碰撞的次数。令

$$t = \frac{x}{v}, \quad dt = \frac{dx}{v},$$

则(1)式给出 $-dn = n \alpha v dt$

在这里, $-dn$ 是 R 中的诸分子在时间间隔 $[t, t + dt]$ 中与气体分子碰撞的次数, 从而比值

$$\mu = -dn / n = \alpha v dt$$

是 R 中的单个分子与气体分子在时间间隔 $[t, t + dt]$ 中的“可几碰撞的次数”。用 ω 表示是 R 中的单个分子与气体分子“可几碰撞频率”, 则有 $\mu = \omega dt$ 。

比较上面两式, 得到 $\omega = \alpha v$, 考虑到(2)式, $\omega = v / \lambda$, 从而有 $\lambda = \frac{v}{\omega}$. (3)

3. 泰特自由程

考虑置于容器中的某种气体。在气体中划出一个分子集合, 记作 E , 在观察时刻 $t = 0$, 它们的速率全为 v 。这集分子在以后的运动中, 将与组外分子相碰。我们规定: E 中的分子只要与其他分子碰过一次, 就不再是该集合的分子。这

样, E 的分子由于与组外分子的碰撞而随时间减少,就和分子射线的分子由于与气体分子的碰撞而随时间减少遵循同样的规律,从而可以定义集合 E 的分子的“可几碰撞频率”,记作 ω_v 。如果从给定的观察时刻 $t = 0$ 开始,某一分子飞行了路程 x 时第一次与其他分子相碰,则我们称 x 是该分子的“自由前程”。根据与上面得到(3)式一样的推导,我们得到集合 E 中诸分子的“自由前程”的平均值是 $\lambda_v = \frac{v}{\omega_v}$ 。(4)

按照规定, E 中的分子在观察时刻速率为 v ,但由于我们考虑的是连续的速率分布函数,不能计算在观察时刻气体中有多少个速率为 v 的分子,下面我们用无穷小间隔 $[v, v + dv]$ 来取代确定的速率 v 。设气体中一共有 N 个分子,用 $f(v)$ 表示麦克斯韦速率分布函数,则气体中一共有 $N f(v) dv$ 个分子的速率在无穷小间隔 $[v, v + dv]$ 里,这些分子的平均自由前程是 λ_v ,从而这些分子的自由前程之和是 $\Lambda_v = N \lambda_v f(v) dv$,于是,全体气体分子的总的自由前程为

$$\Lambda = \int_0^{\infty} N \lambda_v f(v) dv.$$

$$\text{引进平均值符号 } \langle \lambda_v \rangle = \int_0^{\infty} \lambda_v f(v) dv,$$

则全体气体分子的“平均自由前程”为

$$\lambda_T = \frac{\Lambda}{N} = \int_0^{\infty} \lambda_v f(v) dv = \langle \lambda_v \rangle.$$

再代入(4)式,有

$$\lambda_T = \int_0^{\infty} \frac{v}{\omega_v} f(v) dv = \langle \frac{v}{\omega_v} \rangle. \quad (5)$$

这就是“泰特自由程”。于是我们得出结论:泰特自由程是气体分子的“平均自由前程”。如果已知 a 是气体的 N 个分子之一,则泰特自由程是它的“可几自由前程”。

由于气体已经达到平衡,过去与未来是对称的,泰特自由程还有另一种意义:如果我们把气体分子从观察时刻之前的最后一次碰撞的时刻到观察时期飞过的路程称为“自由历程”,则 λ_T 也是全体气体分子的“平均自由历程”。

4. 混沌性原理

上面我们应用了一些未经证明的命题,例如(1)式。在这里,我们提出一个与(1)式等价的命题:

A 一个分子从观察时刻起飞行了一定路程 x 尚未被碰的概率与观察时刻的选择无关,也与它的历史无关。

还是回到关于分子射线的实验,设 a 是一个射线分子。如果在 $t = 0$ 时刻,分子 a 飞行了路

程 x 尚未被碰,又飞行了路程 y 还未被碰,则它一共飞行了路程 $x + y$ 尚未被碰。这意味着事件 E_x 与 E_y 的积事件等价于事件 E_{x+y} :

$$E_x \cdot E_y = E_{x+y}.$$

两端取概率,有 $\Pr(E_x \cdot E_y) = \Pr(E_{x+y})$ 。

在这里,事件 E_x 和事件 E_{x+y} 中的观察时刻是 $t = 0$,而事件 E_y 中的观察时刻则是 $t = x/v$ 。根据命题 A,事件 E_x 的概率 $\Pr(E_x)$ 与观察时刻无关,因此存在函数 $\psi(x) = \Pr(E_x)$ 。

还是按照命题 A,概率 $\Pr(E_x)$ 与分子 a 的历史无关,从而 E_x 和 E_y 是独立的:

$$\Pr(E_x \cdot E_y) = \Pr(E_x) \cdot \Pr(E_y)$$

于是 $\Pr(E_{x+y}) = \Pr(E_x) \cdot \Pr(E_y)$

即 $\psi(x+y) = \psi(x) \cdot \psi(y)$

从这一函数方程容易解出(其中 α 是积分常量)

$$\psi(x) = e^{-\alpha x} \quad (6)$$

对于前面我们考察过的一束射线 R 中的分子,观察时刻乃是“分子进入气体容器的时刻”。事件 E_x 即“分子 a 在气体中飞行了路程 x 尚未被碰”,意味着它的自由前程大于 x 。用 $\rho(x)$ 表示自由前程的分布函数,则有

$$\psi(x) = \int_x^{\infty} \rho(\xi) d\xi$$

两端对 x 取导数,有

$$\rho(x) = \frac{\psi(x) - \psi(x+dx)}{dx}$$

代入(6)式,我们再次得到

$$\rho(x) = \alpha e^{-\alpha x}.$$

可见命题 A 可以取代(1)式重新得出结论:“泰特自由程是气体分子的平均自由前程”。

此外,未经证明的命题还有“过去与未来是对称的”,等等。诸如此类的命题都以气体已经达到热平衡为前提,我们统称为“混沌性原理”,考察这一原理将是进一步深究的课题。

5. 麦克斯韦自由程

根据定义,气体分子的“自由程”是指它在两次碰撞之间飞过的路程,而气体分子的“自由前程”则是指它从某一观察时刻起到该时刻之后的它第一次碰撞的时刻为止的时间间隔里飞过的路程,因此,

B 如果我们选择某一分子刚刚碰撞过的时刻为观察时刻,则该分子的“自由前程”就是它的“自由程”。

下面,我们从这一命题出发,计算全体气体分子的平均自由程。

考虑盛在容器中的某种气体,它有 N 个分子, a 是其中之一。考虑如下两个命题:

X: a 分子在观察时刻 $t = 0$ 其速率在间隔 $[v, v + dv]$ 中;

Y: a 分子在无穷小时间间隔 $(0, dt)$ 中被碰。

按照惯例, 我们把气体的中 N 个分子中满足条件 X 的那些分子的集合也记作 X; 满足条件 Y 的那些分子的集合也记作 Y。

根据命题 A, 如果以 a 分子在无穷小时间间隔 $(0, dt)$ 中的被碰的时刻为观察时刻, 则集合 Y 中的一个速率为 v 的分子的“可几自由程”也是 λ_v 。再用 $\phi(v)$ 表示集合 Y 的那些分子在被碰之后的速率的分布函数, 则集合 Y 诸分子的平均自由程为

$$\lambda_M = \int_0^{\infty} \lambda_v \phi(v) dv. \quad (7)$$

另一方面, 根据命题 B, 集合 Y 的任一分子的自由程就是该分子的平均自由程, 于是 λ_M 也是集合 Y 的诸分子的平均自由程。再根据混沌性原理, 如果用其他无穷小时间间隔替换 $(0, dt)$ 而得到的其他集合取代集合 Y, 也会得到平均自由程 λ_M , 因此 λ_M 也是全体气体分子的平均自由程。

于是问题归结为求速率分布函数 $\phi(v)$ 。

根据麦克斯韦速率分布函数 $f(v)$ 的定义, 事件 X 的概率

$$\Pr(X) = f(v) dv.$$

再根据 ω_v 的定义, 如果已知 a 满足条件 X, 则事件 Y 的概率为 $\omega_v dt$, 从而

$$\Pr(Y|X) = \omega_v dt.$$

上面两式给出 $\Pr(X \cdot Y) = f(v) dv \omega_v dt$ 。 (8)

于是, 集合 X 与集合的交集 $X \cdot Y$ 的分子数为 $N \Pr(X \cdot Y) = N f(v) dv \omega_v dt$ 。对各种速率的分子求积分, 得到集合 Y 的分子数为

$$N \Pr(Y) = N dt \int_0^{\infty} \omega_v f(v) dv = N \langle \omega_v \rangle dt.$$

上面两式给出, 如果已知 a 属于集合 Y, 则它碰前的速率在间隔 $[v, v + dv]$ 中的概率

$$\Pr(X|Y) = \frac{\omega_v}{\langle \omega_v \rangle} f(v) dv.$$

另一方面, 引进命题

Z: a 分子在观察时刻 $t = dt$ 的速率在间隔 $[v, v + dv]$ 中,

则根据 $\phi(v)$ 的定义, 如果已知 a 属于集合 Y, 则它碰后在速率间隔 $[v, v + dv]$ 中的概率

$$\Pr(Z|Y) = \phi(v) dv.$$

根据混沌性原理, 过去与未来是对称的, 因

此在已知 a 属于集合 Y 的条件下, 事件 X 与事件 Z 的概率相等: $\Pr(Z|Y) = \Pr(X|Y)$ 。

$$\text{上面三式给出: } \phi(v) = \frac{\omega_v}{\langle \omega_v \rangle} f(v).$$

将此式与 (4) 式代入 (7) 式, 得到

$$\lambda_M = \int_0^{\infty} \frac{v}{\omega_v} \frac{\omega_v}{\langle \omega_v \rangle} f(v) dv = \frac{\langle v \rangle}{\langle \omega_v \rangle}.$$

这正是麦克斯韦自由程。由此可见: 麦克斯韦自由程乃是全体气体分子的平均自由程。

直接应用“混沌性原理”, 这一结论可以更简单地证明如下:

在同一时刻, 气体中的诸分子的速率有一个平均值; 如果我们观察其中的某一个分子, 则它由于经常与其他分子碰撞而改变速率, 在一个足够长的时间内, 其速率将会有有一个稳定的平均值。根据“混沌性原理”, 这两个平均值是一样的。因此, 单个分子在足够长的一段时间 T 里飞过的路程是 $L = T \int_0^{\infty} v f(v) dv = \langle v \rangle T$,

同样, 该分子在时间 T 里碰撞的次数是

$$W = \int_0^{\infty} \omega_v f(v) dv = \langle \omega_v \rangle T,$$

按照定义, 一个分子的平均自由程是指它在两次碰撞之间飞过的路程, 因此, 该分子在时间 T 里的

$$\text{自由程的平均值是 } \frac{L}{W} = \frac{\langle v \rangle}{\langle \omega_v \rangle}.$$

这正是麦克斯韦自由程。

还是根据“混沌性原理”, 单个分子长时间的平均自由程, 就是全体气体分子的平均自由程。于是, 我们再次得出结论: 麦克斯韦自由程乃是全体气体分子的平均自由程。

6. 结束语

我们看到, “泰特自由程”是气体分子从某一观察时刻起到该时刻之后第一次被碰的时刻为止气体分子所飞过的路程的平均值; 而“麦克斯韦自由程”则是气体分子在两次碰撞之间所飞过的路程的平均值。为了得出这两个结论, 我们并未用到高深的数学或新颖的物理概念, 它只是一个浅显的结论。前人把这两种自由程理解为同一路程的不同的平均值, 显然是由于疏忽。但是, 为什么当时像麦克斯韦和泰特这样的权威会有这样的疏忽呢? 为什么后来的物理学家们谁也没有看出这一疏忽呢? 这是一个值得深思的问题。

TWO MEAN FREE PATHS OF GAS MOLECULES

Tan Tianrong

(Department of Physics, Qingdao University, Qingdao 266071)

ttr359@126.com

Abstract: So called “free path” of a gas molecule has two meaning: one is the path that the molecule goes through in the period of two successive collisions; the other is that in the period from a certain observe moment to the moment at that the molecule suffers the first collision behind the observe moment. It is proved that for the whole gas molecule, Maxwell free path is the mean value of the former while Tait free path is that of the latter. [Academia Arena, 2010;2(4):20-23] (ISSN 1553-992X).

Key words: molecular motion theory; molecular beam; collision frequency; free future path; Maxwell free path, Tait free path

4/20/2009