

气体分子平均自由程公式的历史回顾和新的推论

杨宗书 金尚年
(上海市鞍山中学) (复旦大学物理系)

一

气体分子平均自由程是热学中的一个重要概念, 现行普通物理教材中有关气体的一些物理常数, 如声速、粘滞系数、导热系数、扩散系数等, 都和分子平均自由程有直接关系。气体分子平均自由程最早是 1858 年克劳修斯引入的, 现在常用的克劳修斯平均自由程公式为

$$l_c = \frac{3}{4\pi d^2 n_0},$$

式中 d 为分子的有效直径, n_0 为单位体积内的分子数。1859 年麦克斯韦导出了气体分子的速度分布公式, 考虑了分子的速度分布因素后, 将平均自由程公式修改为 $\bar{l} = 1/\sqrt{2\pi d^2 n_0}$, \bar{l} 称为麦克斯韦平均自由程。1873 年范德瓦耳斯在研究实际气体的状态方程时, 为引入体积改正数 b , 曾提出分子平均自由程应为

$$l' = \bar{l} - (d/2),$$

比麦克斯韦的平均自由程要小半个分子有效直径。由于范德瓦耳斯方程只适用于临界状态时的实际气体, 而平均自由程的概念一般都是在远离临界状态时使用的, 因此, 范德瓦耳斯提出的对平均自由程的修正没有引起大家的注意。1886 年泰特和 1887 年玻耳兹曼各自用不同于麦克斯韦分布的统计方法, 得到相同的平均自由程修正式 $l_T = 0.677/\pi d^2 n_0$, l_T 称为泰特平均自由程公式。在这以后, 在普通物理、统计物理这一范畴内, 对平均自由程没有再作出引人注意的修正。本世纪国内、外的普通物理、统计物理教材中所引用的气体分子平均自由程公式都是 l_c , \bar{l} 和 l_T , 而没有将范德瓦耳斯所提出的

$l' = \bar{l} - (d/2)$ 当作是原始的平均自由程公式。

采用不同的气体分子平均自由程公式所导出的气体物理常数也会有所不同。对 l_c , \bar{l} 和 l_T 来说, 其差别是数量上的修正。 l_c 较粗糙, l_T 较精确, 但由于 l_T 的推导比较复杂, 因此, 最常用的是 \bar{l} 。但如果采用 $l' = \bar{l} - (d/2)$, 则和 \bar{l} 所得出的结论将会有性质上的差别。例如, 不论是用 l_c , \bar{l} 还是 l_T , 导出声速 c 的理论公式均和压力无关。但实验表明声速是随压力增加而增加的, 而采用 $l' = \bar{l} - (d/2)$ 导出的声速公式则和压力有关。下面我们将指出在 10—100atm 范围内, 我们用 $l' = \bar{l} - (d/2)$ 所导出的声速公式和实验符合颇好。对于粘滞系数、导热系数、扩散系数等物理常数亦有类似情况。

二

在常压下, \bar{l} 的数量级为 10^{-3}cm , 而 d 的数量级则为 10^{-8}cm , \bar{l} 和 $d/2$ 这两项之比为 10^{-3} 量级。气体分子动力学把气体分子看成刚球, 这一模型本身是相当粗糙的。 10^{-3} 量级的修正完全可以忽略, 因此, 在常压和低压下用 \bar{l} 和 $l' = \bar{l} - (d/2)$ 所得出的结论实际上没有什么差别。这时我们要问, $(-d/2)$ 这一项是否是克劳修斯在导出 l_c 时为使公式简单有意把它忽略掉的? 还是克劳修斯在最初导出平均自由程公式时遗漏了这一项? 我们查阅了克劳修斯 1858 年的原文《论气体分子平均自由程》^[1], 证实原来就遗漏了 $(-d/2)$ 这一项。克劳修斯引入平均自由程的思想和公式的原始形式也和现在一般教科书上所述的有些不同, 下面我们对此作一简单介绍。

1858年,克劳修斯的论文发表在“物理年鉴”上,他指出“硫化氢和氯气自房间的一隅逸散,在它们混入各个角落以前要经过一段时间,可是在1秒钟内气体分子足以在室内往返数百次”,分子必定因碰撞而不断地走弯路,他写道“一个分子的重心在进入另一个分子作用球之前能平均飞行多远?”“这段平均距离叫平均自由程”,这就是最初引入平均自由程概念时的叙述.在这篇文章中,他用几率的方法导出气体分子平均自由程的公式.

克劳修斯将气体看作一层层厚度相等且相互平行的薄层,一个分子沿垂直于薄层的方向运动.先求出这分子自由地穿越厚度为 x 的气层而不遇到其他分子的几率.

设 a 为运动分子穿越第一层而未遇其他分子的几率,则分子穿越两层的几率为 a^2 ,分子穿越三层的几率为 a^3, \dots 等等,分子自由穿越厚度为 x 的气层的几率可写为 a^x . a 是一个小于1的数,可用 $e^{-\alpha}$ 来代替,即令 $-\alpha = \log_e a$, e 是自然对数的底,若用 W 表示分子自由穿越厚度为 x 的气层的几率,可得

$$W = e^{-\alpha x}. \quad (1)$$

如果分子自由地穿越厚度 δ 的薄层,由于 δ 很小,几率 W_δ 可展开为下式:

$$W_\delta = e^{-\alpha\delta} = 1 - \alpha\delta. \quad (2)$$

在运动分子所穿越的气层中,一部分分子被其他分子作用球的截面所覆盖,只是空隙部分才允许自由通过,所以运动分子不受阻挡的几率也可用空隙部分的平面与整个平面的关系来表示.

设气体分子间的平均距离为 λ ,分子作用球的半径为 ρ ,则厚度为 λ 的薄层,其覆盖面积与全部平面面积之比为

$$\frac{\pi\rho^2}{\lambda^2},$$

因而对厚度为 δ 的薄层,相应的比值应是上式再乘以 δ/λ ,即

$$\frac{\pi\rho^2}{\lambda^3}\delta,$$

则

$$W_\delta = 1 - \frac{\pi\rho^2}{\lambda^3}\delta. \quad (3)$$

这就是平面的空隙部分与整个平面面积的比值,也就是运动分子自由地穿越厚度为 δ 的薄层而未受阻挡的几率,将(3)式与(2)式相比较,得到

$$\alpha = \frac{\pi\rho^2}{\lambda^3}, \quad (4)$$

于是(1)式变为

$$W = e^{-(\pi\rho^2/\lambda^3)x}. \quad (5)$$

利用(5)式便可导出气体分子平均自由程公式,这是因为自由程 l 和 α 互为倒数,即

$$l = 1/\alpha = \frac{\lambda^3}{\pi\rho^2}. \quad (6)$$

以上是考虑一个分子在运动而其他分子静止所得的结论,实际上不是一个分子在运动而其它分子静止不动.克劳修斯假设所有分子具有相同的速率,这样所得到的平均自由程 l_c 为

$$l_c = \frac{3\lambda^3}{4\pi\rho^2}. \quad (7)$$

这就是克劳修斯导出的平均自由程公式.后来一致公认的克劳修斯平均自由程公式为

$$l_c = \frac{3}{4\pi d^2 n_0},$$

d 为分子有效直径, n_0 为单位体积内的分子数(相当于 $1/\lambda^3$),(7)式中的 ρ 是分子作用球的半径, ρ 可以理解为等于 d .

三

按通常的气体分子动力论模型,气体分子平均自由程公式究竟是否应该是

$$l' = l - (d/2)$$

这样的形式呢?这一形式的公式最早是范德瓦耳斯提出来的.1873年,他在推导范德瓦耳斯方程时有这样一段话:“正如一个球投向墙壁,它的自由程会被看成是运动开始时球心到墙的距离,其实自由程是这段距离再减球的半径,所以考虑到分子的直径,自由程变小了,碰撞次数变大了,于是反抗的压强也就按比例地变大”^[2].后来范德瓦耳斯证明平均自由程应减小

的量是 $d/2$ ，他得到

$$l' = \bar{l} - (d/2). \quad (8)$$

他用(8)式导出了著名的范德瓦耳斯方程。实际上,任何一种推导平均自由程的方法,都将分子看成是直径为 d 的刚球,范德瓦耳斯是第一个注意到分子在运动方向上的线度(直径)对自由程的影响,但是并没有就此将平均自由程公式改过来。一个多世纪以来,在推导范德瓦耳斯方程时是用带有 $(-d/2)$ 的平均自由程公式,而在论述平均自由程的章节里却仍旧采用不带 $(-d/2)$ 的平均自由程公式。

我们将证明,不论是用克劳修斯最初推导平均自由程公式的方法,还是用一般教科书里推导平均自由程公式的方法,导出的平均自由程公式的确应该是(8)式,而不应该是 \bar{l} 。

克劳修斯假定分子垂直于气层运动,这相当于范德瓦耳斯所说的分子垂直碰壁的情况,所以平均自由程公式应为

$$l' = \frac{\lambda^3}{\pi \rho^2} - \frac{d}{2}.$$

因此,后来公认的克劳修斯平均自由程公式

$$l_c = \frac{3}{4\pi d^2 n_0},$$

应修正为下式即(8)式:

$$l'_c = l_c - \frac{d}{2}.$$

带有 $(-d/2)$ 的平均自由程公式,亦可用目前教科书里常用的方法导出。

如图1,分子A以速度 v 向分子B运动,经过平均时间 τ 与分子B碰撞(被B散射),分子A在时间 τ 内扫过的直径为 $2d$ 的圆柱体的长度是多少?因碰撞已经发生,分子B的中心应算在分子A扫过的体积之内(否则长度是 $v\tau$ 的圆柱体内一个分子也没有)。所以圆柱体的长度应比 $v\tau$ 长一些,正碰时应增长 d ,相切时不增长,考虑了各种可能的斜碰,平均增长 $d/2$,证明如下:

分子A与分子B碰撞时,分子B的中心总是落在以A为圆心 d (分子直径)为半径的半球面(虚线)上,如图2所示。由于分子间碰撞是

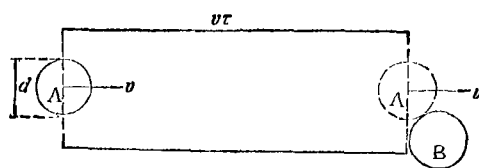


图 1

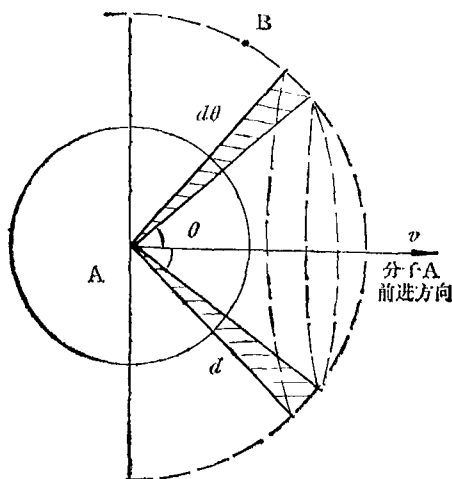


图 2

随机发生的,分子B的中心在虚线半球面上的落点是任意的,因此,分子B的中心落在虚线半球面上任意一点的几率是相同的。若碰 N 次,就有 N 个落点按虚线半球表面面积均匀分布,即有 N 个 d 成辐射状按体积均匀分布,设 n 为 d 按空间体积分布的密度, d 与 v 夹角在 $0 - (\pi/2)$ 间。图2中小空心球扇形的体积为

$$\left(\frac{2}{3}\right) \pi d^3 \sin \theta d\theta,$$

其中 d 的数目为 $\left(\frac{2}{3}\right) \pi d^3 n \sin \theta d\theta$, d 在 v 方向上的投影为 $\frac{2}{3} \pi d^3 n \sin \theta \cos \theta d\theta$ (每个 d 的投影为 $d \cos \theta$), 平均值为

$$\frac{\int_0^{\pi/2} \frac{2}{3} \pi n d^4 \sin \theta \cos \theta d\theta}{\frac{2}{3} \pi n d^3} = \frac{d}{2},$$

实际上这就是范德瓦耳斯提出的修正项。式中 $d/2$ 是运动分子扫过的圆柱体应增加的长度。以碰撞一次来计算,则分子A扫过的空间体积

是

$$\pi d^2 \left(v\tau + \frac{d}{2} \right),$$

这时可得到

$$\pi d^2 \left(v\tau + \frac{d}{2} \right) n_0 = 1,$$

所以平均自由程为

$$l' = v\tau = \frac{1}{\pi d^2 n_0} - \frac{d}{2}.$$

若气体分子速度为麦克斯韦分布, 则麦克斯韦

平均自由程公式 $l = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n_0}$ 应修正为下式即(8)式:

$$l' = l - \frac{d}{2}.$$

如果将分子看作圆盘, 且盘面垂直于运动方向, 这样来推导平均自由程公式, 则 $(-d/2)$ 便丢失了. 分子动力论既然假设分子是刚球, 那么刚球在运动方向上也应具有一定的线度, 这个线度对分子平均自由程、气体的压强、粘滞系数、导热系数等都会产生影响.

带有 $(-d/2)$ 的平均自由程公式是合理的, 只要研究一下极端情况, 即分子刚球高度密集, 一个挨一个地紧密排列, 这时平均自由程应该是零. 而 $l_c = \frac{3}{4\pi d^2 n_0}$ (麦氏平均自由程也一样), 无论怎样压缩气体, n_0 总是有限值, l_c 不可能为零. 而带有 $(-d/2)$ 的平均自由程公式不仅可以为零, 还可由此得出一个简单的推论, 即

$$l'_c = \frac{3}{4\pi d^2 n_0} - \frac{d}{2} = 0,$$

得到

$$\frac{1}{n_0} = 4 \times \frac{1}{6} \pi d^3.$$

单位体积内的分子数 $n_0 = \frac{N}{V}$, N 是分子总数, V 是气体的体积, 即

$$V = 4 \times \frac{1}{6} \pi d^3 N,$$

是气体压缩的极限, 这时平均自由程为零, 气体的体积是全部分子刚球固有体积的四倍. 对

1mol 气体,

$$V = 4 \times \frac{1}{6} \pi d^3 N_0 = b,$$

式中 N_0 是阿伏伽德罗常数, 这个结论在范德瓦耳斯方程中也可得到, 即

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT,$$

式中 $V = b$ 是压缩的极限.

四

利用修正了的平均自由程公式

$$l' = l - (d/2)$$

和理想气体状态方程, 我们导出了一个不考虑频散(即不考虑气体声速与频率的关系)时的声速的理论公式¹⁾:

$$c = \frac{\sqrt{\frac{\gamma RT}{M}}}{1 - \frac{3\sqrt{2}}{4} \frac{b}{V} \left[1 - e^{-\frac{1}{2} \left(1 - \frac{3\sqrt{2}}{4} \frac{b}{V} \right)} \right]}, \quad (9)$$

式中 γ 是比热容比(比热比), M 是气体分子量, R 是气体常数, b 是范德瓦耳斯方程中的体积改正数, V 是气体体积. 压力不太大时, 理想气体状态方程是相当精确的, 所以可用 $V = \frac{RT}{P}$ 代入上式, 得到

$$c = \frac{\sqrt{\frac{\gamma RT}{M}}}{1 - \frac{3\sqrt{2}}{4} \frac{Pb}{RT} \left[1 - e^{-\frac{1}{2} \left(1 - \frac{3\sqrt{2}}{4} \frac{Pb}{RT} \right)} \right]}.$$

众所周知, 利用 l 和理想气体状态方程所得出的声速公式和压力无关. 利用范德瓦耳斯物态方程导出的声速公式是

$$c = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M} \left[\frac{1}{\left(1 - \frac{b}{v} \right)^2} - \frac{2a}{VRT} \right]}. \quad (10)$$

表 1 是在不同压力下和氮气中得到的声速的实验值与(9)式和(10)式的理论值的比较.

1) 本节中有关声速公式、粘滞系数公式、导热系数公式等的推导, 我们将在另一篇文章中介绍.

从表 1 可知, (9) 式和实验值符合较好, 而 (10) 式则完全不符, 实验值随压力增加而增加, 而 (10) 式的理论值在相当大的压力范围却随压力增加而减小, 连变化的方向也是相反的。其原

因是由于范德瓦耳斯方程只适用于接近临界状态的气体, 而上述实验数据是远离临界状态的, 所以 (10) 式完全不能用。表 2 和表 3 是声速实验值与 (9) 式的理论值对照, 两者相当吻合。

表 1 25°C 时氮气中声速实验值与 (9) 式和 (10) 式的理论值对照*

压力 (atm)	12.4	22.6	32.9	43.3	65.8	87.4	110.5	138.5
实验值 (m/s)	354.2	356.3	358.3	360.6	366.4	373.9	382	395
(9) 式理论值 (m/s)	354.7	357.2	359.9	362.8	369.3	376.5	384.9	396.4
(10) 式理论值 (m/s)	348.7	346.6	344.7	343.2	341.6	341.9	345.0	352.9

* 计算时, $a = 1.390$, $b = 0.03913$ (取自物理化学手册); 实验值取自《超音波技术便览》^[4]以下同; $r = 1.398$ 。

表 2 27°C 时空气中声速实验值与 (9) 式理论值对照*

压力 (atm)	0	1	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
实验值 (m/s)	347.8	347.9	349.0	350.5	352.2	354.2	356.4	358.8	361.5	364.4	367.3	370.3
(9) 式理论值 (m/s)	347.1	347.3	349.6	351.6	354.0	356.5	359.1	361.8	364.6	367.5	370.5	373.7

* 计算时, $b = 0.03787$, $M = 29$; 空气中水蒸汽含量多少, 文献未加说明; $r = 1.398$ 。

表 3 25°C 时氦气中声速实验值与 (9) 式理论值对照*

压力 (atm)	10.6	21.5	42.2	78.4	124	230	475	910
实验值 (m/s)	324	324.6	326.7	334.6	345.6	383.5	510.7	701
(9) 式理论值 (m/s)	321.8	323.9	327.9	335.8	347.2	384.2	509.7	740.5

* 计算时, $b = 0.03219$; 本表最后两项计算时用范德瓦耳斯方程求出 V , 再用 V 代入 (9) 式。

对气体粘滞系数 η 和导热系数 K , 我们用修正了的 $l' = \bar{l} - (d/2)$ 来代替 \bar{l} , 作了理论推导, 所得结果证明它们都应和气体的压力有关, 它们分别是

$$\eta = \frac{\frac{1}{3} \rho \bar{v} \bar{l}}{1 - \frac{3\sqrt{2}}{8} \frac{b}{V} \left[1 - e^{-\frac{1}{2 \left(1 - \frac{3\sqrt{2}}{4} \frac{b}{V} \right)}} \right]}$$

和

$$K = \frac{\frac{1}{3} \rho \bar{v} \bar{l} C_v}{1 - \frac{3\sqrt{2}}{8} \frac{b}{V} \left[1 - e^{-\frac{1}{2 \left(1 - \frac{3\sqrt{2}}{4} \frac{b}{V} \right)}} \right]}$$

在工业上经常会碰到高温高压气体, 它既非理想气体又非临界状态, 理想气体状态方程和范德瓦耳斯方程都不适用, 而要用维里方程。

维里方程比较复杂, 一般情况下难以用它来讨论具体问题。上面声速的例子表明, 用

$$l' = \bar{l} - (d/2)$$

加理想气体状态方程, 在一定程度上可以反映出远离临界状态的实际气体的性质, 这一结论是否有普遍意义, 值得进一步研究。这些问题都是 $l' = \bar{l} - (d/2)$ 的应用问题。本文想强调的是, 将平均自由程公式还其本来面目无疑是必要的。

参 考 文 献

- [1] R. Clausius, *Ann. der. Phys.*, **105**(1858), 239.
- [2] S. G. Brush, *Am. J. Phys.*, **29**(1961), 601.
- [3] K. F. Herzfeld and T. A. Litovitz, *Absorption and Dispersion of Ultrasonic Waves*, (1959), 158.
- [4] 超音波技术便览, 日刊工业新闻社, (1978), 1184—1186.