热学 第五章
气体输运过程的分子动理论基础

盛东
dsheng@ustc.edu.cn
中国科学技术大学

本章内容

- 非平衡态过程
- 碰撞的分子动理论
- 热传导现象
- 黏滞现象
- 扩散现象
- 课后作业

非平衡态过程

非平衡态过程

- 之前都是对平衡态的讨论，这一章我们将讨论一些更广泛的非平衡态过程。
- 在非平衡态下，系统内部各处的宏观性质一般不同，且随时间变化。
- 有这种不同导致系统内部物质、能量、动量的宏观流动，称为输运现象。
- 对于偏离平衡态不远，宏观性质随时空变化缓慢的非平衡系统，可以采用局域平衡近似的方法对其进行描述。将系统分割成很多小的区域，认为每个区域内是平衡态的。
- 这样，每个小区域的T、P、U、S都是位置和时间的函数。

宏观流

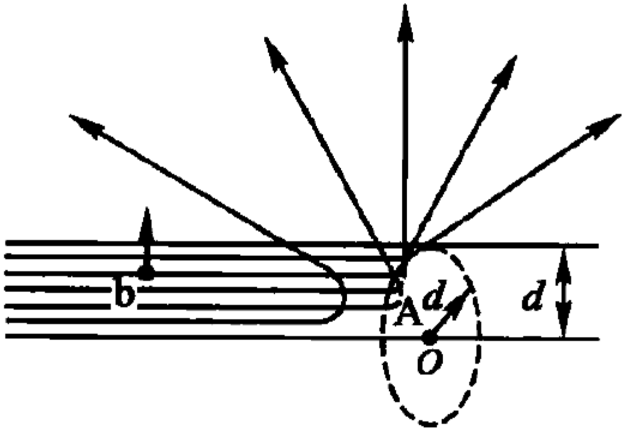
- 非平衡态气体系统内部，由于温度各处不同，这样就存在着温差导致的热量从系统高温处向低温处的传导，形成宏观热量流。
- 如果系统是孤立的，最终各处的温度会相同。
- 如果系统是开放的，则在稳态下会有温度的不均匀分布。
- 这样伴随着就有稳定的热量流现象，对应着就是热传导过程。
- 若研究的气体、液体内部各种宏观性质稳定，但各处的宏观流速不同，则不同流速的气体、液体的流层之间通过宏观的动量输运会出现摩擦作用，这就是黏滞现象。
- 混合系统内宏观物质、粒子群的流动称为扩散输运现象。

碰撞的分子动理论

碰撞截面

- 要从微观角度理解输运过程，就要先理解碰撞。
- 定义碰撞范围为半径为d的截面。
- 这样可以认为进入这个截面的分子就会与靶分子发生碰撞，而不在这个范围内时二者就不会发生碰撞。

$$\sigma = \pi d^2 \qquad\qquad \sigma = \frac{1}{4}\pi(d_1 + d_2)^2$$



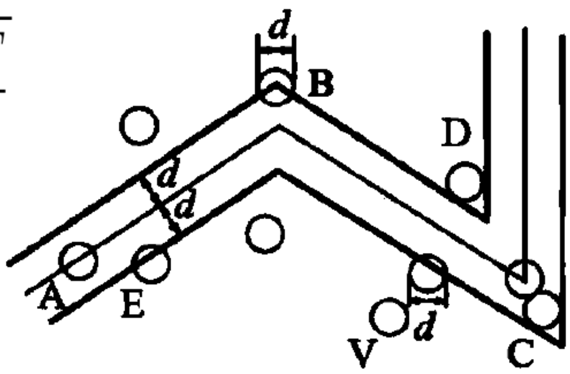
分子间平均碰撞频率

- 分子间平均碰撞频率为： $\bar{f} = n \cdot \sigma \cdot \bar{v}_{12}$
- 其中v_{12}是分子间的相对运动速度： $\bar{v}_{12} = \sqrt{2}\bar{v}$

$$\bar{f} = \sqrt{2} n \sigma \bar{v}$$

$$P = n k_B T \qquad \bar{v} = \sqrt{\frac{8 k_B T}{\pi m}}$$

$$\bar{f} = \frac{4 \sigma P}{\sqrt{\pi m k_B T}}$$



- 当T不变时，P越大，碰撞频率越高。
- 当P不变时，T越小，碰撞频率越高。
- 平均自由程：分子两次碰撞之间所运动的平均路程。它可以由t时间内平均走过的路程与碰撞次数定义：

$$\bar{\lambda} = \frac{\bar{v} t}{\bar{f} t} = \frac{\bar{v}}{\bar{f}} = \frac{1}{\sqrt{2} n \sigma} = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \sigma P}$$

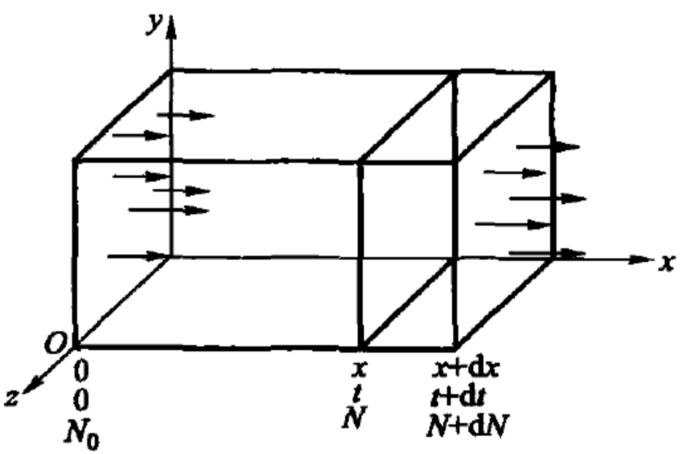
碰撞的概率分布

- 初始时刻t=0, N_0个原子从x=0出发沿x方向运动。
- 在t时刻，在空间x处只剩N个原子沿x方向运动。
- 在x~x+dx的范围内减少的分子数为dN，它与x处的分子数成正比，也与dx成正比

$$-dN = KNdx \qquad N = N_0 e^{-Kx}$$

- 分子碰撞在x~x+dx内的概率为：

$$-\frac{dN}{N_0} = Ke^{-Kx}dx$$



平均自由程

- 平均自由程也可以由碰撞位置的平均值定义：

$$\bar{\lambda}=\int_0^{\infty} xKe^{-Kx}dx=\frac{1}{K}$$

- 之前它由碰撞截面定义为：

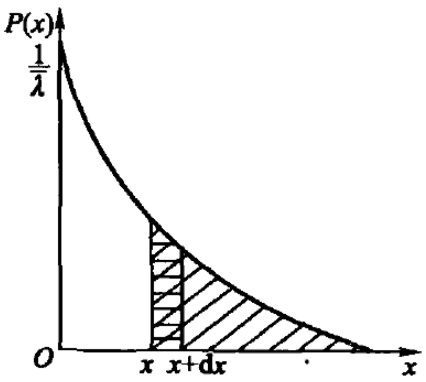
$$\bar{\lambda}=\frac{\bar{v}t}{\bar{f}t}=\frac{\bar{v}}{\bar{f}}=\frac{1}{\sqrt{2}n\sigma}=\frac{k_BT}{\sqrt{2}\sigma P}$$

- 分子碰撞在x~x+dx内发生的概率为：

$$f(x)dx=-\frac{dN}{N_0}=\frac{e^{-x/\bar{\lambda}}}{\bar{\lambda}}dx$$

- 从位置零点出发，分子在x处的残存概率为：

$$\frac{N}{N_0}=e^{-x/\bar{\lambda}}$$



热传导现象

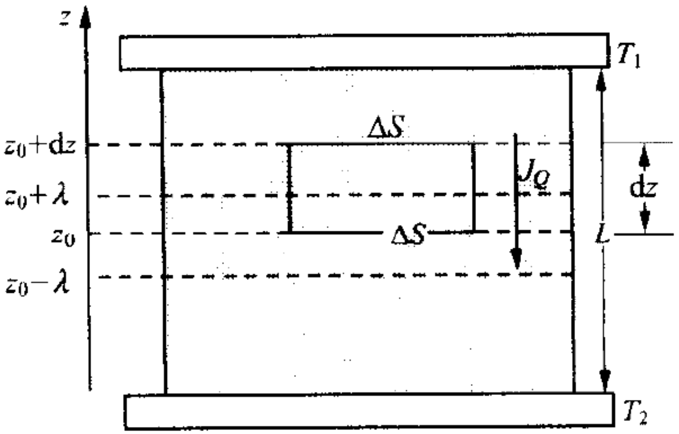
傅里叶定律 I

- 1822年，傅里叶提出了热传导的宏观理论。
- 考虑单位时间热量传递

$$\Delta Q = -\kappa \left(\frac{dT}{dz}\right)_{z_0} \Delta S$$

- 这里ΔS是热量传递的截面面积，κ是热传导系数，单位为W/(m·K)。
- 单位时间内通过z_0处的单位截面的热量，即热流j_Q可以表示为：

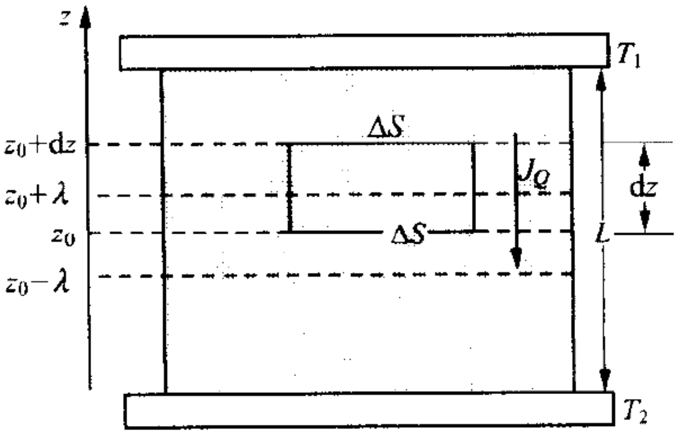
$$j_Q = \frac{\Delta Q}{\Delta S} = -\kappa \left(\frac{dT}{dz}\right)_{z_0}$$



Joseph Fourier
1768-1830
约瑟夫·傅里叶，法国数学家

傅里叶定律II

- 考虑(z_0+dz)到z_0的热量传递



$$dQ = \Delta Q_{z_0+dz} - \Delta Q_{z_0}$$

$$= \kappa \left[\left(\frac{dT}{dz} \right)_{z_0+dz} - \left(\frac{dT}{dz} \right)_{z_0} \right] \Delta S \Delta t$$

$$= \kappa \left(\frac{d^2T}{dz^2} \right)_{z_0} dz \Delta S \Delta t$$

- dt时间内小柱体单位体积内得到的净热量dq为：

$$dV = \Delta S dz \qquad dq = \frac{dQ}{dV} = \kappa \left(\frac{d^2T}{dz^2} \right)_{z_0} dt$$

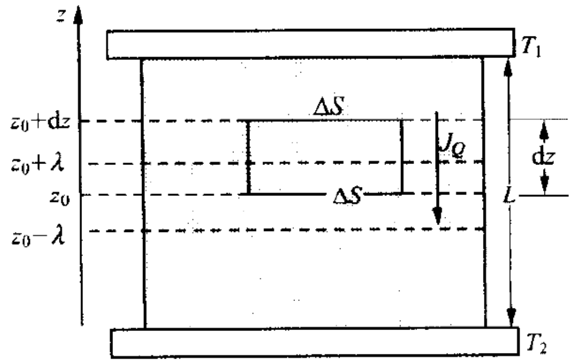
- 设比热为C，物质密度为ρ，这样就有热传导方程：

$$\rho dV C dT = dQ \quad dq = \rho C dT \qquad \frac{dT}{dt} = \frac{\kappa}{\rho C} \frac{d^2T}{dz^2}$$

- 其中，κ/ρc为热扩散系数。

微观模型I

- 热传导的微观模型是运动能量高的分子从高温区向低温区运动（传递能量Q_+），运动能量低的分子从低温区向高温区运动（传递能量Q_-），从而形成热量的交换。如图示，定义热量传递方向沿z+方向为正。



- 按照最简单的模型，能够从z方向穿过截面的分子都是未经过碰撞的分子。因此，我们可以认为穿过z0位置截面的分子是分别携带$z_0+\lambda$处的能量和$z_0-\lambda$处的能量。
- 单位时间内通过截面ΔS的热量交换为：

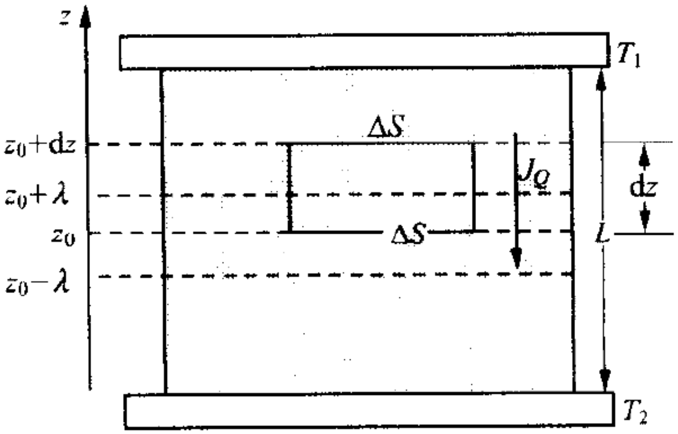
$$\Delta Q = Q_- - Q_+ = \frac{1}{6} n\bar{v}\Delta S[\bar{\varepsilon}(Z_0 - \bar{\lambda}) - \bar{\varepsilon}(Z_0 + \bar{\lambda})] = -\frac{1}{3} n\bar{v}\bar{\lambda}\left(\frac{d\bar{\varepsilon}}{dz}\right)_{z_0} \Delta S$$

微观模型II

$$\Delta Q = -\frac{1}{3} n\bar{v}\bar{\lambda}\left(\frac{d\bar{\varepsilon}}{dz}\right)_{z_0}\Delta S$$

$$\left(\frac{d\bar{\varepsilon}}{dz}\right)_{z_0} = \left(\frac{d\bar{\varepsilon}}{dT}\right)_{Z_0}\left(\frac{dT}{dZ}\right)_{Z_0}$$

$$\left(\frac{d\bar{\varepsilon}}{dT}\right)_{Z_0} = C_e \quad C_{V,m} = N_A\left(\frac{d\bar{\varepsilon}}{dT}\right) = N_A C_e$$



- 这样单位时间通过截面ΔS的热量交换为：

$$\Delta Q = -\frac{1}{3} n\bar{v}\bar{\lambda}\frac{C_{V,m}}{N_A}\left(\frac{dT}{dz}\right)_{z_0}\Delta S$$

- 单位截面热流为

$$j_Q = \frac{\Delta Q}{\Delta S} = -\frac{1}{3} n\bar{v}\bar{\lambda}\frac{C_{V,m}}{N_A}\left(\frac{dT}{dz}\right)_{z_0}$$

微观模型与宏观模型对比

- 热流的宏观模型： $$j_Q = \frac{\Delta Q}{\Delta S} = -\kappa \left(\frac{dT}{dz}\right)_{z_0}$$
- 热流的微观模型： $$j_Q = \frac{\Delta Q}{\Delta S} = -\frac{1}{3} n \bar{v} \bar{\lambda} \frac{C_{V,m}}{N_A} \left(\frac{dT}{dz}\right)_{z_0}$$
- 对比可得热传导系数对应的微观参数为：

$$\kappa = \frac{1}{3} n \bar{v} \bar{\lambda} \frac{C_{V,m}}{N_A}$$

- 考虑到 $\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2} n \sigma}$

可得：在平均自由程远大于分子尺寸，且远小于研究系统的尺寸时，热传导系数在很大的参数范围内与密度无关。

稀薄气体的热传导

- 在平均自由程远大于研究系统的尺寸时，热传导系数的微观模型与之前的分析不同。

- 如图示，λ>>L，分子碰撞主要发生在两板之间。
- 在两热源的温度差值远小于二者的温度时，可以认为分子在平板间来回一次碰撞传递的平均能量由能量均分定理决定$ik(T_1-T_2)/2$。

$$j_T = -\frac{1}{6}n\bar{v}\frac{i}{2}k_B(T_1 - T_2) = -\frac{1}{6}\frac{P}{k_B T}\sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}\frac{i}{2}k_B(T_1 - T_2) \propto PT^{-1/2}\Delta T$$

- 可见在稀薄气体条件下，气压越小，能量传递也越少。真空隔热就是这个原理。

黏滞现象

黏滞力的量纲分析

- 一定形状的物体以速率v在黏滞的流体中运动，遇到阻力F。
- F取决于物体的形状。在形状相似的情况下，它取决于：

物理量描述	物理量符号	物理量量纲
物体的线度（半径）	r	L
运动速率	v	LT^{-1}
流体的密度	ρ	ML^{-3}
黏度	η	$ML^{-1}T^{-1}$

$$F \sim r^{\alpha} v^{\beta} \rho^{\gamma} \eta^{\delta} \qquad [F] = MLT^{-2}$$

- 根据M、L与T的量纲分析，有：

$$\begin{aligned} \gamma + \delta &= 1 \\ \alpha + \beta - 3\gamma - \delta &= 1 \\ -\beta - \delta &= -2 \end{aligned} \quad \Longrightarrow \quad \begin{aligned} \alpha &= 2 - \delta \\ \beta &= 2 - \delta \\ \gamma &= 1 - \delta \end{aligned}$$

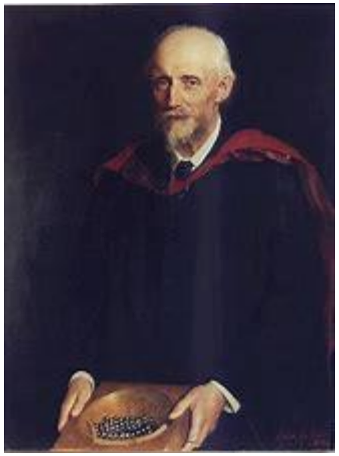
黏滞力与雷诺数

$$F \sim r^{\alpha} v^{\beta} \rho^{\gamma} \eta^{\delta}$$

$$\alpha = 2 - \delta$$
$$\beta = 2 - \delta$$
$$\gamma = 1 - \delta$$

$$F \sim \rho v^2 r^2 \left(\frac{\rho v r}{\eta}\right)^{-\delta}$$

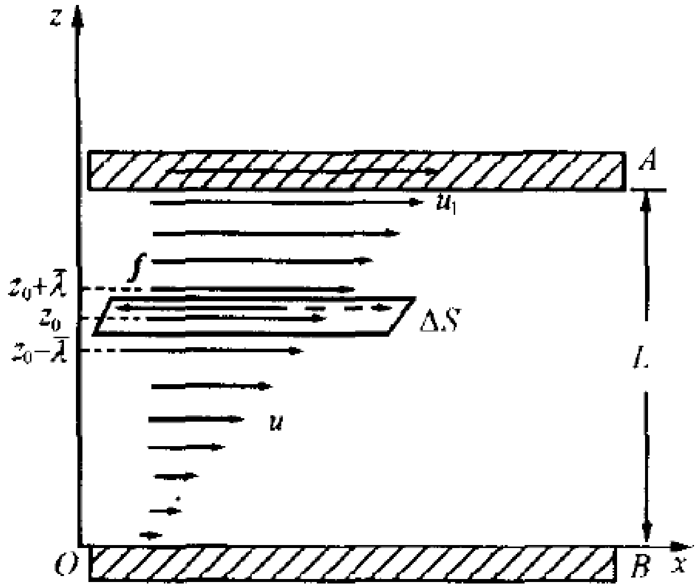
- 雷诺数：Re= $\dfrac{\rho v r}{\eta}$ $F \sim \rho v^2 r^2 Re^{-\delta}$
- 在雷诺数较小时，流体作分层平行流动。这时流体中相邻质点的轨迹稍有差别，不同质点的轨迹线不相互混杂。这就是层流。
- 在大雷诺数下，流体微团的轨迹紊乱，且随时间变化很快，这时湍流。一支烟的烟雾，其下端为层流，上端为湍流。



Osborne Reynolds
1842-1912
奥斯本·雷诺，英国物理学家、力学家、工程师。1883年引入雷诺数概念，用于说明水流在层流与湍流之间的问题。

层流的黏滞力

- 流体作层流时，通过任一平行于流速的截面两侧相邻两层流体，有一对阻止它们相对滑动的切向作用力与反作用力，使流动较快的一层流体减速，流动较慢的一层流体加速。这种力就是黏性力、黏滞力或内摩擦力。

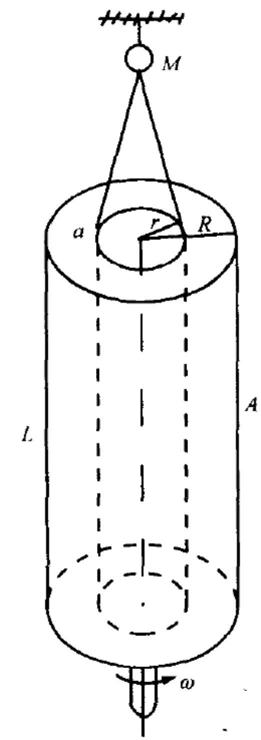


黏滞系数

- 实验发现F与$\left(\frac{du}{dz}\right)_{Z_0}$（u是速度）以及ΔS（与z垂直的截面面积）成正比。

$$F = -\eta \left(\frac{du}{dz}\right)_{Z_0} \Delta S$$

- η就是黏度，它的单位是Pa·s。

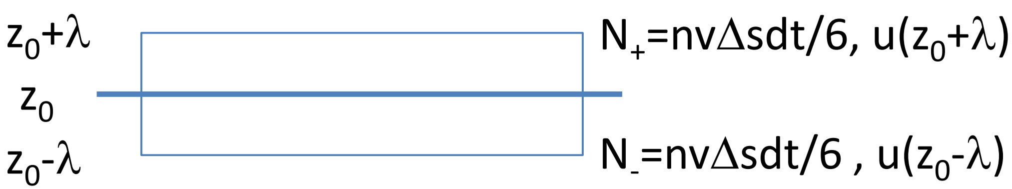


- 它实验测量如右图示。
- 外筒A半径为R，以固定的角速度ω转动。
- 内筒a半径为r，受黏滞力和悬丝上的扭矩两种作用，处于稳态。
- 当R与r很接近时：$\frac{du}{dz} = \frac{u_A - u_a}{R-r} = \frac{\omega R}{\delta}$
- 悬丝的扭矩T可以通过实验测量，这样可以求出η

$$T = fr = \eta\frac{\omega R}{\delta}2\pi r L \cdot r \approx \eta 2\pi L\frac{\omega R^3}{\delta}$$

黏滞力的微观模型

- 力来自于动量的变化。黏滞力的微观模型就是要从分子动理论角度考虑动量的转移。
- 这里我们可以直接套用热传导里的处理方式：



- dt时间内从ΔS面上方传到下方的流动动量为

$$dP_+ = \frac{1}{6}n\bar{v}mu(z_0+\bar{\lambda})\Delta Sdt$$

- dt时间内从ΔS面下方传到上方的流动动量为

$$dP_- = \frac{1}{6}n\bar{v}mu(z_0-\bar{\lambda})\Delta Sdt$$

黏滞系数的微观参数表示

- dt时间内通过ΔS截面从下方传递到上层的净流动动量为：

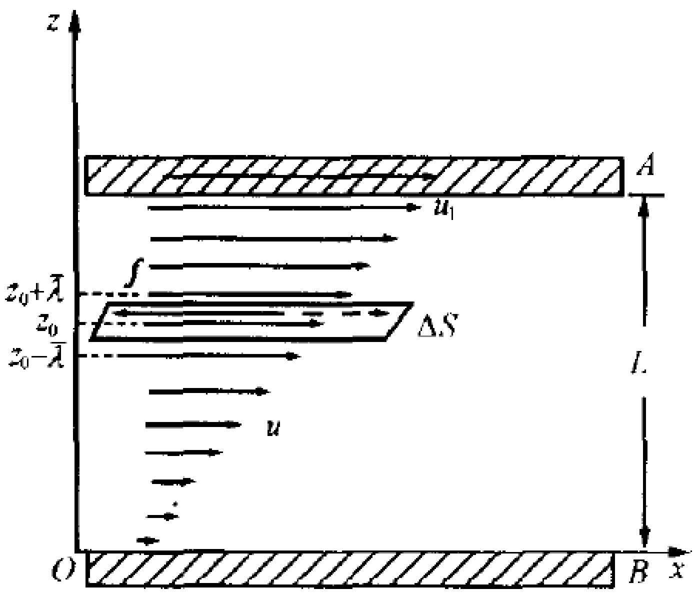
$$dP = dP_- - dP_+ = \frac{1}{6} n\bar{v} m \Delta S dt [u(z_0 - \bar{\lambda}) - u(z_0 + \bar{\lambda})] = -\frac{1}{3} n\bar{v}\bar{\lambda} m \Delta S dt \left(\frac{du}{dz}\right)_{z_0}$$

$$f = \frac{dP}{dt} = -\frac{1}{3} nm\bar{v}\bar{\lambda} \left(\frac{du}{dz}\right)_{z_0} \Delta S$$

$$F = -\eta \left(\frac{du}{dz}\right)_{Z_0} \Delta S \longrightarrow \eta = \frac{1}{3} nm\bar{v}\bar{\lambda}$$

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2} n\pi d^2}, \quad \bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$$

$$\eta = \frac{2}{3} \frac{1}{\pi d^2} \sqrt{\frac{mk_B T}{\pi}}$$



- 所以在很大参数空间内，η与n无关。
- 当T固定时，η与压强无关。

与热传导系数比较

$$\kappa = \frac{1}{3} n \bar{v} \bar{\lambda} \frac{C_{V,m}}{N_A}$$

$$\eta = \frac{1}{3} n m \bar{v} \bar{\lambda}$$

$$\frac{\kappa}{\eta} = \frac{C_{V,m}}{M_m}$$

- M_m是摩尔质量。

斯托克斯公式

$$F = C(Re)\rho v^2 r^2$$

- 当Re<1时，

$$C(Re) = \frac{C_0}{Re} \qquad Re = \frac{\rho v r}{\eta}$$

$$F = \frac{C_0}{Re}\rho v^2 r^2 = C_0 \eta v r = 6\pi\eta r v$$

- 当Re>>1时，

$$C(Re) = 0.2\pi$$

$$F = 0.2\pi\rho r^2 v^2$$

George Stokes
1819-1903
乔治·斯托克斯，英国物理学家、数学家。

云雾、雨

- 当云雾中的小水滴的半径在微米量级时，雷诺数很小，可应用斯托克斯公式。小水滴在重力和黏滞力的作用下，最终达到力平衡。

$$\frac{4}{3}\pi r^3 \rho g = 6\pi r v_{max}\eta$$

$$v_{max} = \frac{2\rho g r^2}{9\eta} \sim 10^{-4}\ m/s$$

 这个速度很小，所以云雾中的水滴悬浮。

- 当雨雾中的小水滴的半径达到毫米量级时，上述处理过程得到的结果将达到100 m/s。这时Re>1，所以对这种情况，需要换到另一个公式：

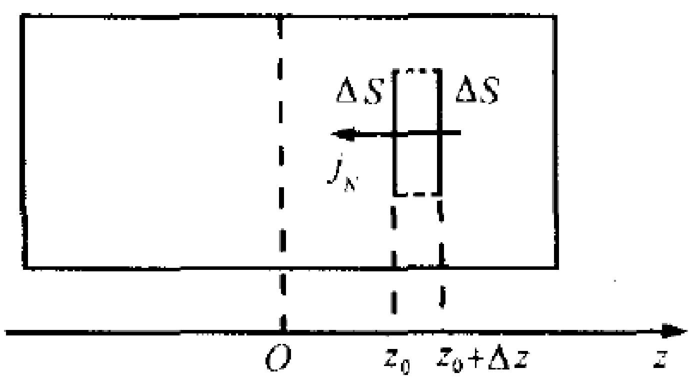
$$\frac{4}{3}\pi r^3 \rho g = 0.2\pi r^2 v_{max}^2 \qquad v_{max} \sim 2\ m/s$$

$$Re \sim 240$$

气体扩散现象

扩散现象

- 混合气体中，某种气体分子的数密度分布不均匀时，该种气体分子从密度大的地方向密度小的地方迁移，这就是扩散现象。
- 考虑左下图的扩散情况。1855年，德国生理学家菲克提出了描述扩散规律的基本公式。
- 单位时间穿过截面ΔS的粒子数为： $$\Delta N = -D\left(\frac{dn}{dz}\right)_{z_0}\Delta S$$
- 这里D是扩散系数，单位为m^2/s

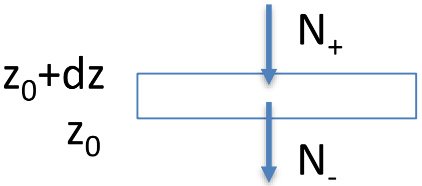


Adolf Fick
1829-1901
阿道夫·菲克，德国生理学家。

扩散方程

$$\Delta N = -D\left(\frac{dn}{dz}\right)_{Z_0}\Delta S$$

- 扩散分子的流密度为： $j_N = \dfrac{\Delta N}{\Delta S} = -D\left(\dfrac{dn}{dz}\right)_{Z_0}$
- 考虑一个区域内的分子流动



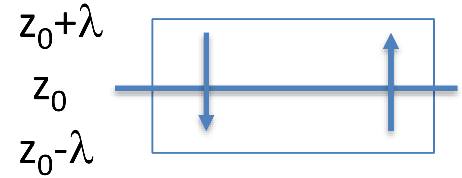
$$N_+ = D\left(\frac{\partial n}{\partial z}\right)_{Z_0+dz}\Delta S dt \qquad N_- = D\left(\frac{\partial n}{\partial z}\right)_{Z_0}\Delta S dt$$

$$dN = D\left[\left(\frac{\partial n}{\partial z}\right)_{Z_0+dz} - \left(\frac{\partial n}{\partial z}\right)_{Z_0}\right]\Delta S dt = D\left(\frac{\partial^2 n}{\partial z^2}\right)_{z_0} dz\Delta S dt$$

$$\frac{dn}{dt} = D\left(\frac{\partial^2 n}{\partial z^2}\right)_{z_0}$$

扩散的微观模型

- 仿照之前的微观模型讨论，对扩散过程来说，参与交换的物理量是粒子数。



$$\Delta N = \frac{1}{6} n(z_0 - \bar{\lambda})\bar{v}\Delta S - \frac{1}{6} n(z_0 + \bar{\lambda})\bar{v}\Delta S = \frac{1}{6}[n(z_0 - \bar{\lambda}) - n(z_0 + \bar{\lambda})]\bar{v}\Delta S$$

$$= -\frac{1}{3}\left(\frac{\partial n}{\partial z}\right)_{Z_0} \bar{\lambda}\bar{v}\Delta S$$

$$j_N = \frac{\Delta N}{\Delta S} = -\frac{1}{3}\left(\frac{\partial n}{\partial z}\right)_{Z_0} \bar{\lambda}\bar{v}$$

- 对比宏观理论的结论： $j_N = \dfrac{\Delta N}{\Delta S} = -D\left(\dfrac{dn}{dz}\right)_{Z_0}$

- 可以得到： $D = \dfrac{1}{3}\bar{\lambda}\bar{v} = \dfrac{2}{3\pi n d^2}\sqrt{\dfrac{k_B T}{\pi m}}$

$$P = n k_B T \qquad D = \frac{2}{3\pi d^2 P}\left(\frac{k_B^3}{\pi m}\right)^{1/2} T^{3/2}$$

与其他气体输运系数的关系

$$\kappa = \frac{1}{3} n \bar{v} \bar{\lambda} \frac{C_{V,m}}{N_A}$$

$$\eta = \frac{1}{3} n m \bar{v} \bar{\lambda}$$

$$D = \frac{1}{3} \bar{v} \bar{\lambda}$$

$$\eta = nmD = \rho D$$

课后作业

- 5.2/5.4/5.6/5.7/5.9/5.10