

第四章 气体内的运输过程

§1 气体分子的平均自由程

§2 运输过程的宏观规律

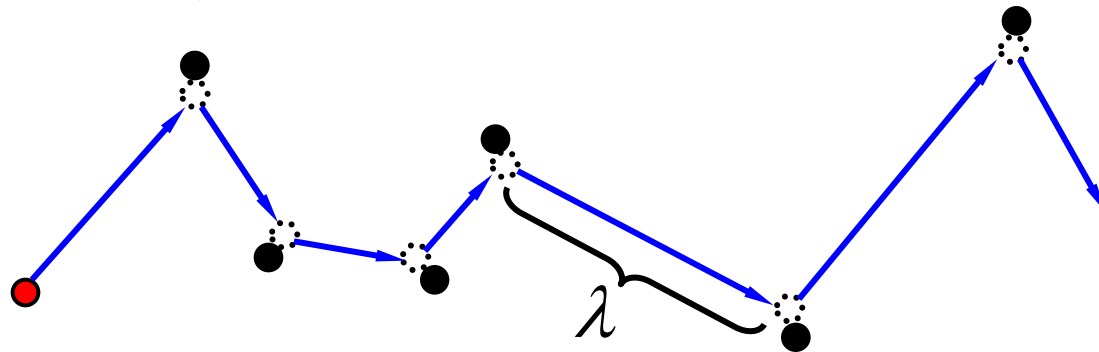
§3 运输过程的微观解释

§1 气体分子的平均自由程

碰撞在分子运动中是个最活跃的因素，它在气体动理论中占有重要地位：

非平衡 $\xrightarrow[\text{碰撞}]{} \text{平衡}$

一. 平均碰撞频率与平均自由程的定义



平均碰撞频率(mean collision frequency) \bar{z} ：

单位时间内一个气体分子与其它分子碰撞的平均次数。

平均自由程 (mean free path) $\bar{\lambda}$:

气体分子在相邻两次碰撞间飞行的平均路程。

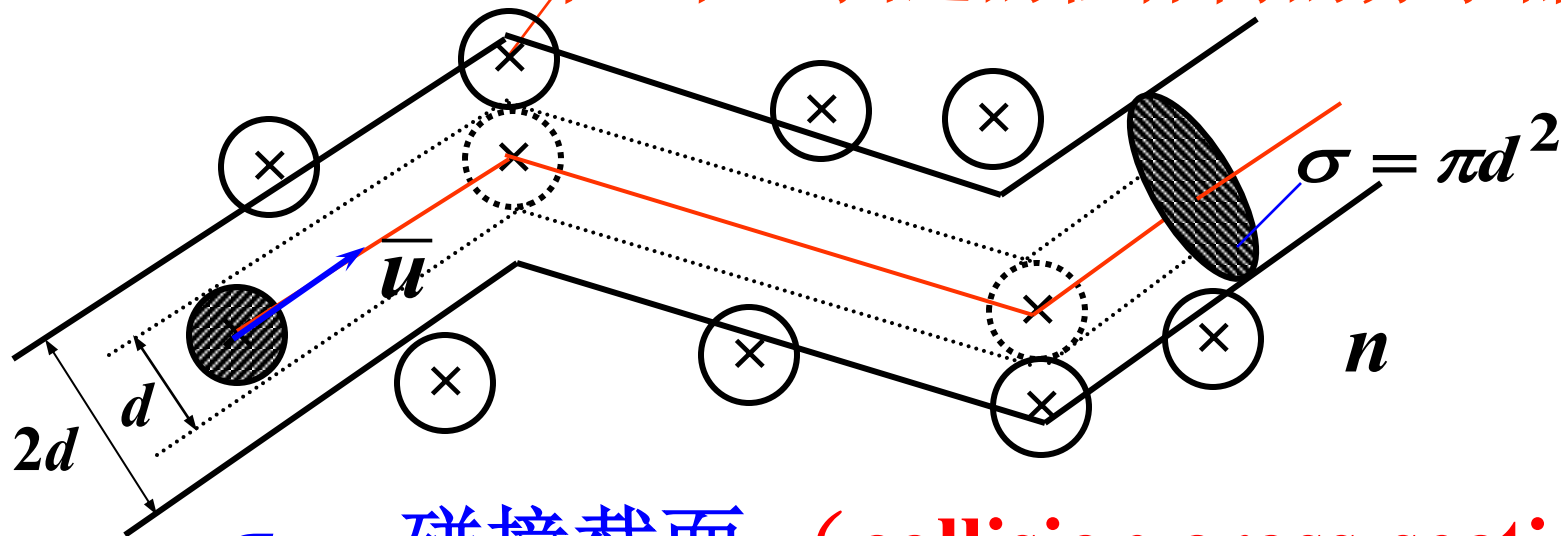
$$\bar{\lambda} = \frac{\bar{v}}{\bar{z}}$$

二. 平均碰撞频率与平均自由程的关系

理想气体，在平衡态下，并假定：

- (1) 只有一种分子；
- (2) 分子可视作直径为 d 的刚球；
- (3) 被考虑的分子以平均相对速率 \bar{u} 运动，其余的分子静止。

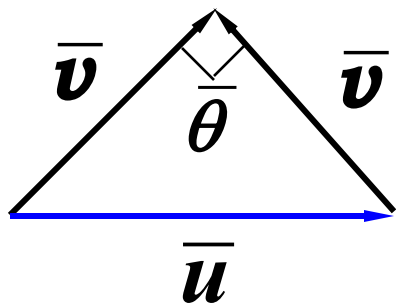
中心在 σ 扫过的柱体内的分子都能碰撞



σ — 碰撞截面 (collision cross-section)

σ 单位时间内扫过的体积 = $\sigma \cdot \bar{u}$

$$\therefore \bar{z} = \sigma \bar{u} \cdot n = \pi d^2 n \bar{u}$$



碰撞夹角 θ 有各种可能 (0 — 180°)

$$\bar{\theta} = 90^\circ \rightarrow \bar{u} = \sqrt{2} \bar{v}$$

$$\therefore \boxed{\bar{z} = \sqrt{2} \pi d^2 n \bar{v}}$$

三. 平均自由程与压强、温度的关系

$$\left. \begin{aligned} \bar{\lambda} &= \frac{\bar{v}}{\bar{z}} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n} \\ p &= nkT \end{aligned} \right\} \rightarrow \bar{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 p} \propto \frac{T}{p}$$

$T = 273\text{K}$: $p(\text{atm})$

$\bar{\lambda}(\text{m})$

1

$\sim 7 \times 10^{-8}$

10^{-7}

~ 0.7 (灯泡内)

10^{-11}

$\sim 7 \times 10^3$ (几百公里高空)

[例]已知： O_2 , $d \approx 3.6 \times 10^{-10} \text{m}$,

$$T=273\text{K}、\quad p=1\text{atm}$$

求： $\bar{z} = ? \quad \bar{\lambda} = ?$

解： $\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} \approx 425 \text{m/s}$

$$n = \frac{p}{kT} \approx 2.69 \times 10^{25} / \text{m}^3$$

$$\bar{z} = \sqrt{2\pi} d^2 n \bar{v} \approx 6.58 \times 10^9 \text{s}^{-1}$$

(~ 66 亿次 / 秒!)

$$\bar{\lambda} = \frac{v}{\bar{z}} \approx 6.46 \times 10^{-8} \text{m}$$

} 记住
数量
极

为何多原子分子在碰撞中能看成球形？

说明： $\frac{1}{2}J\overline{\omega^2} = \frac{1}{2}kT \rightarrow \overline{\omega} \approx \sqrt{\overline{\omega^2}} = \sqrt{\frac{kT}{J}}$

在 $T = 300\text{K}$ 时：

气体	$J (10^{-46}\text{kgm}^2)$	$\overline{\omega} (s^{-1})$
H_2	0.0407	3.19×10^{13}
O_2	1.94	4.62×10^{12}
N_2	1.39	5.45×10^{12}
CO_2	1.45	5.34×10^{12}

$\overline{\omega} \gg \bar{z} \rightarrow$ 分子在碰撞中可视为球形

四. 气体分子的自由程分布

假设一个分子飞行单位长度发生碰撞的概率为 κ , 飞过距离 x 后还没有发生碰撞的分子数为 $N(x)$, 则

$$\mathrm{d}N(x) = -N\kappa\mathrm{d}x \rightarrow N(x) = N(0)e^{-\kappa x}$$

按定义, 分子自由程分布函数满足

$$\begin{aligned} f(\lambda)\mathrm{d}\lambda &= [N(\lambda) - N(\lambda + \mathrm{d}\lambda)]/N(0) \\ &= \kappa e^{-\kappa\lambda}\mathrm{d}\lambda \end{aligned}$$

$$f(\lambda) = \kappa e^{-\kappa\lambda}$$

平均自由程

$$\bar{\lambda} = \int_0^{\infty} \lambda f(\lambda) d\lambda = 1/\kappa$$

自由程分布函数可以写成

$$f(\lambda) = \frac{1}{\bar{\lambda}} e^{-\lambda/\bar{\lambda}}$$

(指数分布)

【例】试计算1mol理想气体中分子自由程在 λ_1 到 λ_2 之间的分子数及在此区间内的分子自由程的平均值。

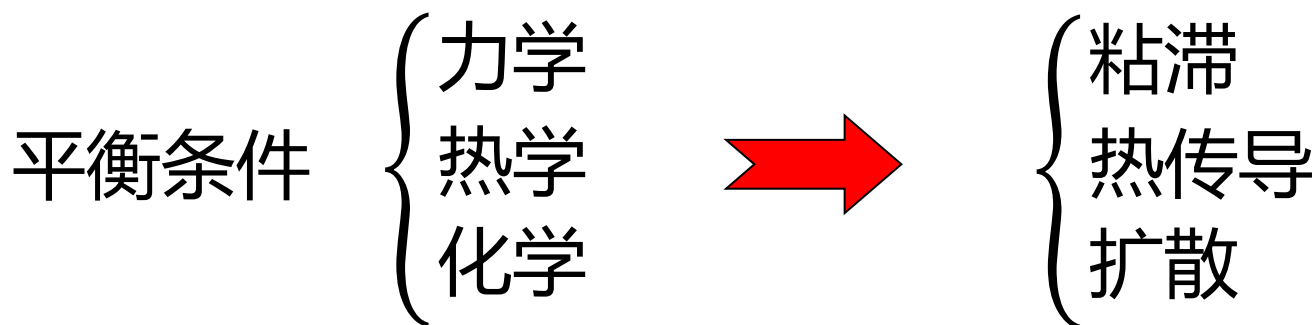
$$N(\lambda_1 \leq \lambda \leq \lambda_2) = N_A \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{1}{\bar{\lambda}} e^{-\lambda/\bar{\lambda}} d\lambda$$
$$= N_A (e^{-\lambda_1/\bar{\lambda}} - e^{-\lambda_2/\bar{\lambda}})$$

$$\bar{\lambda}(\lambda_1 \leq \lambda \leq \lambda_2) = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \lambda f(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} f(\lambda) d\lambda}$$
$$= \bar{\lambda} + \frac{\lambda_1 e^{-\lambda_1/\bar{\lambda}} - \lambda_2 e^{-\lambda_2/\bar{\lambda}}}{e^{-\lambda_1/\bar{\lambda}} - e^{-\lambda_2/\bar{\lambda}}}$$

§2 输运过程的宏观规律

一、输运过程

在孤立系统中，由于动量、能量、质量等的传递，各部分之间的宏观相对运动、温度差异、密度差异将逐渐消失，系统将**从非平衡态过渡到平衡态**，这些过程统称为输运过程。



二、黏滯現象的宏觀規律

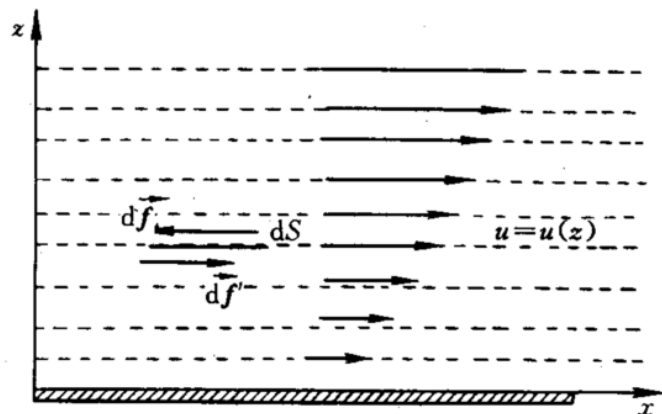
流动：

层流：流线平行

湍流：流线复杂，物理量的时间平均值有不规则涨落

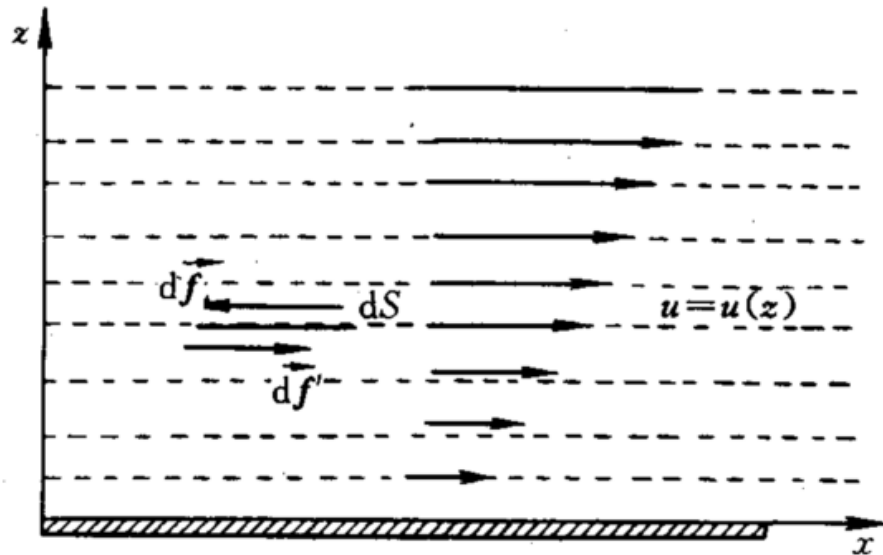
黏滯現象：

流体层流时，通过任一平行于流速的截面两侧的相邻两层流体间具有互相阻滯相对“滑动”的现象。



牛顿黏滯定律

稳恒流动:
$$\begin{cases} d\vec{f} + d\vec{f}' = 0 \\ \frac{du}{dz} = \text{constant} \end{cases}$$



实验表明:
$$f = -\eta \frac{du}{dz} S$$

其中 η 为流体的黏度，
或动力黏度，也称
黏滯系数，单位 $\text{N}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-2}$

$$f = -\eta \frac{du}{dz} S$$

	100K	200K	300K
O ₂	7.68x10 ⁻⁶	1.476x10 ⁻⁵	2.071x10 ⁻⁵
CO ₂		1.105x10 ⁻⁵	1.495x10 ⁻⁵
CH ₄	4.03x10 ⁻⁶	7.78x10 ⁻⁶	1.116x10 ⁻⁵
N ₂	6.98x10 ⁻⁶	1.295x10 ⁻⁵	1.786x10 ⁻⁵

一个大气压下某些气体的粘滞系数 / (Pa·s)

切向动量流密度

动量流：单位时间内相邻流体层之间转移的沿流体层切向的定向动量，记为 dP/dt

动量流密度：单位面积上转移的动量流 $J_p = \frac{dP}{Sdt}$

$$f = \frac{dP}{dt} = J_p \cdot S = -\eta \frac{du}{dz} S$$
$$\rightarrow J_p = -\eta \frac{du}{dz}$$

“-” 表示定向动量流总是沿着流速变小的方向运输

【例题】设有半径为 R 、长为 L 的一段管道，粘度系数为 η 的流体在管子两端面的压强差为 $\Delta p = p_1 - p_2$ 的驱动下做稳定流动。证明：

(1) 管中流速是轴对称，且满足的抛物线分布

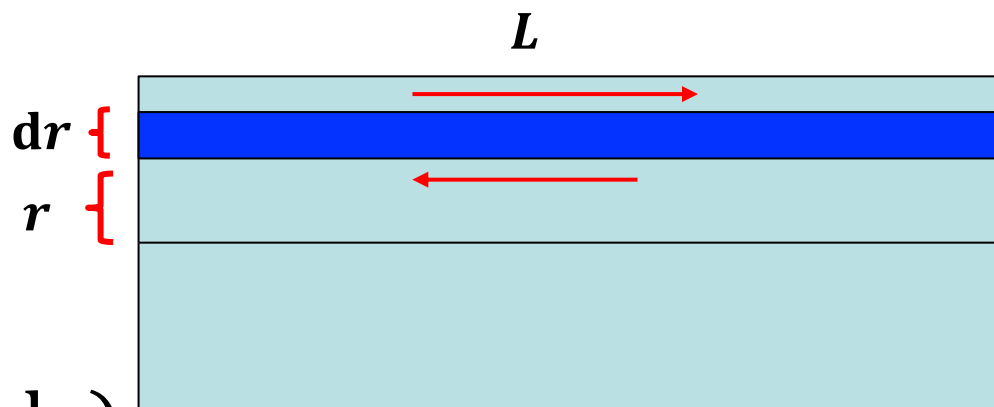
(2) 体积流量满足Poiseuille公式： $Q = \pi R^2 \Delta p / 8 \eta L$

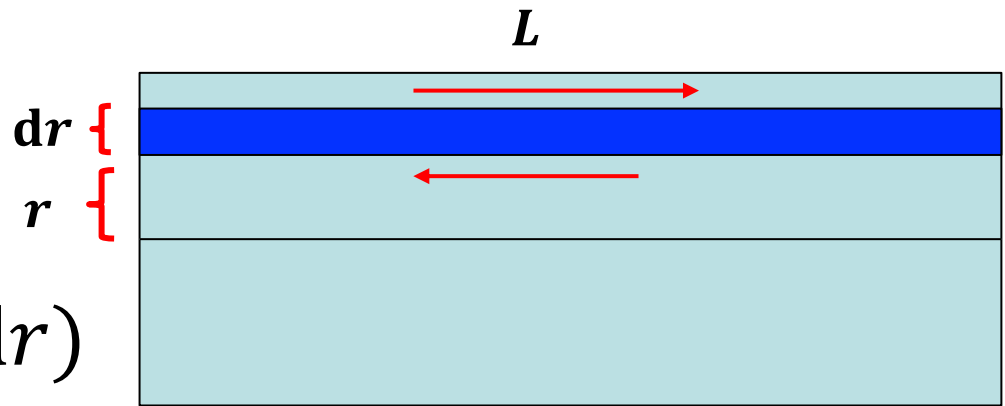
【证明】压力

$$f_p = \Delta p 2\pi r dr$$

粘滞力

$$f_v = -f(r) + f(r + dr)$$





$$f_v = -f(r) + f(r + dr)$$

$$= \eta \left(\frac{du}{dr} \right)_r 2\pi r L - \eta \left(\frac{du}{dr} \right)_{r+dr} 2\pi (r + dr) L$$

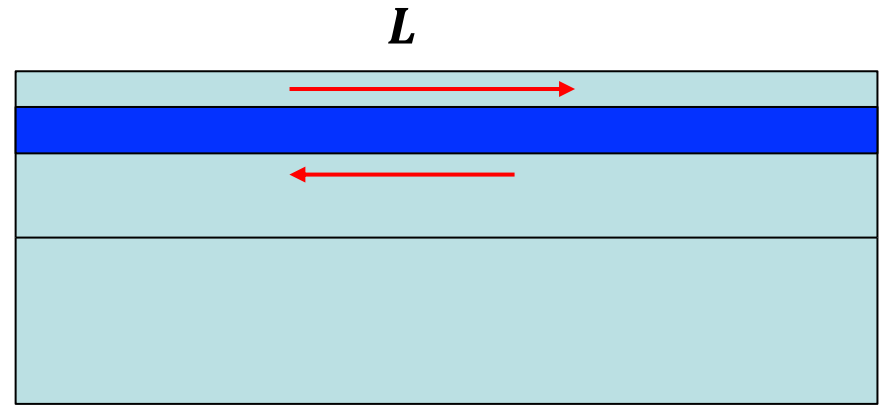
$$= - \left[\left(\frac{du}{dr} \right)_{r+dr} - \left(\frac{du}{dr} \right)_r \right] \eta 2\pi r L - \left(\frac{du}{dr} \right)_r \eta 2\pi dr L$$

$$= -2\pi L \eta \left[r \left(\frac{d^2 u}{dr^2} \right) + \left(\frac{du}{dr} \right) \right] dr = -2\pi L \eta d \left(r \frac{du}{dr} \right)$$

$$f_p = \Delta p 2\pi r dr$$

$$f_v = -2\pi L \eta d \left(r \frac{du}{dr} \right)$$

dr {
 r {



力学平衡:

$$f_p = f_v \rightarrow d \left(r \frac{du}{dr} \right) = -\frac{\Delta p}{\eta L} r dr$$

$$\frac{du}{dr} = -\frac{\Delta p}{2\eta L} r + \frac{C_1}{r}$$

$$\left. \frac{du}{dr} \right|_{r=0} = 0 \rightarrow C_1 = 0$$

$$u(r) = -\frac{\Delta p}{4\eta L} r^2 + C_2$$

$$\xrightarrow{u(R)=0} u(r) = \frac{\Delta p}{4\eta L} (R^2 - r^2)$$

$$Q = \int_0^R u(r) 2\pi r dr = \frac{\pi \Delta p}{8\eta L} R^4$$

三、扩散现象的宏观规律

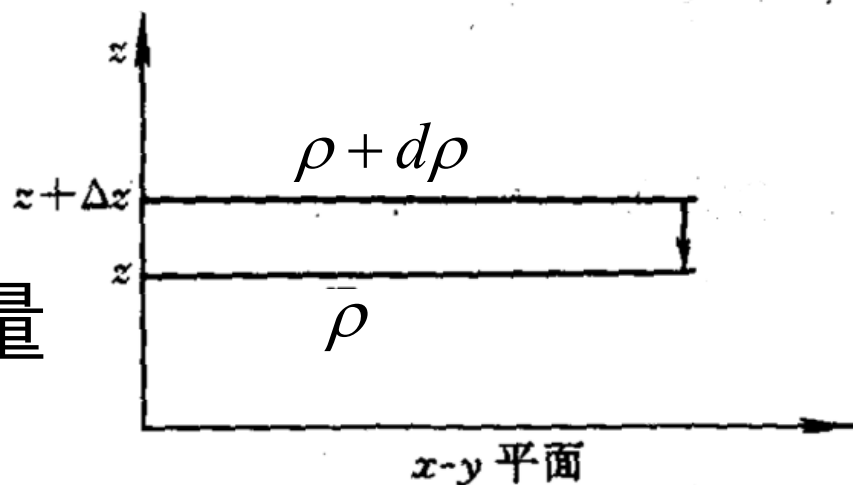
扩散现象：系统中粒子数密度不均匀时，粒子的热运动使粒子从密度高处迁移到密度低处。

菲克扩散定律 (Fick)

单位时间通过面积 S 的质量

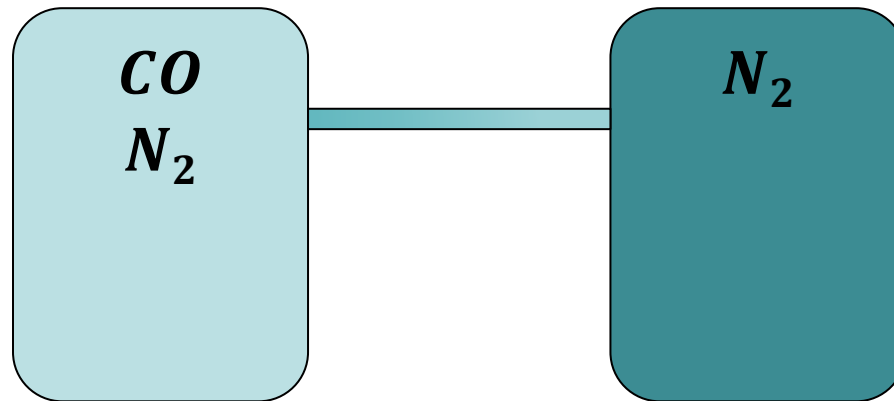
$$J_M = -D \frac{d\rho}{dz} S$$

D 为扩散系数，单位： $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$



“ $-$ ”表示质量沿密度下降的方向流动

【例题】 两个体积都为 V 的容器用长为 L 、横截面积 S 很小 ($LS \ll V$) 的水平管连通。开始时，左边容器中充有分压强为 p_0 的 CO 和分压强为 $p - p_0$ 的 N_2 组成的混合气体，右边容器中装有压强为 p 的纯 N_2 。设 CO 向 N_2 中扩散及 N_2 向 CO 中扩散的扩散系数都为 D ，试求出左边容器中 CO 的分压强随时间变化的函数关系。



【解】 设左、右容器中CO的数密度分别为 n_1, n_2 , 由Fick定律, 从左边容器流入右边的CO质量流率为

$$\frac{dM_2}{dt} = -D \frac{\rho_2 - \rho_1}{L} S \quad n_{1,2} = \rho_{1,2} N_A / \mu_{CO}$$
$$\frac{dn_2}{dt} = -D \frac{n_2 - n_1}{LV} S = \frac{M_{1,2} N_A}{V \mu_{CO}}$$

粒子数守恒 $n_0 = n_1 + n_2$

$$\frac{dn_1}{2n_1 - n_0} = -\frac{DS}{LV} dt \quad n_1(t) = \frac{n_0}{2} \left(1 + e^{-\frac{2DS}{LV}t} \right)$$
$$p_1(t) = \frac{p_0}{2} \left(1 + e^{-\frac{2DS}{LV}t} \right)$$

四、热量传递的宏观规律

传导：温度不均匀时，热量从高温传向低温区的方式称为热传导。**原因：热运动**

辐射：当两系统表面有温度差时，由于表面温度不同，发射或吸收的热辐射能量不同，致使能量从高温系统的表面向低温系统的表面迁移，这种方式称为辐射传热。**原因：光子气体热运动**

对流：流体从某处吸收热量后流到别处向较冷的流体释放出热量的传热方式称为对流传热。**原因：系统宏观运动**

傅立叶热传导定律

单位时间通过面积 S 的热流量 (热流)

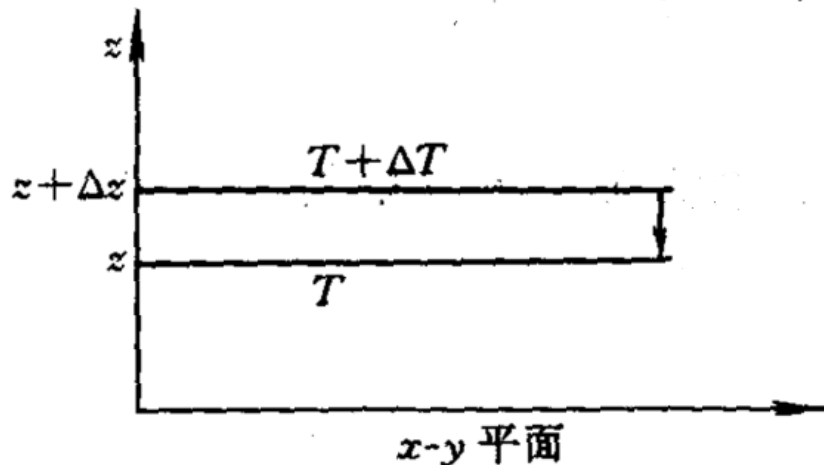
$$H = -\kappa \frac{dT}{dz} S$$

单位面积的热流量

$$h = -\kappa \frac{dT}{dz}$$

κ 为导热系数, 单位: $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

“ $-$ ”表示质量沿温度下降的方向流动



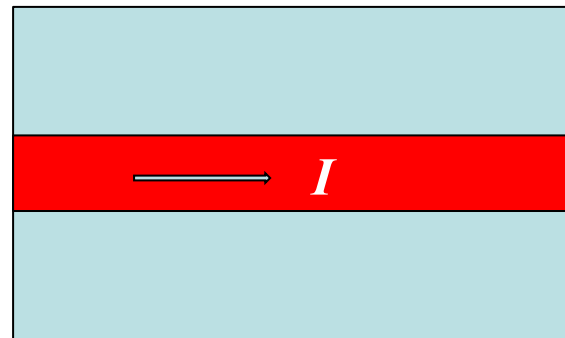
【例题】一半径为 b 的长圆柱形容器沿它的轴线上有一半径为 a 、单位长度电阻为 R 的圆柱形长导线。圆柱形筒维持在恒温下，里面充有被测气体，当导线内有一小电流 I 通过时，测出容器壁与导线间的温度差为 ΔT ，假设此时已达到稳态传热，试问待测气体的热导率为多大。

【解】设圆筒长 L ，由傅立叶定律，在半径 r 处的圆柱面上通过的热流量为

$$H = -\kappa \frac{dT}{dr} 2\pi r L$$

稳态时，不同 r 处的 H 都相同

$$dT = -\frac{H}{2\pi L \kappa} \frac{dr}{r} \xrightarrow{H=I^2 R L} \kappa = \frac{I^2 R \ln(b/a)}{2\pi \Delta T}$$



§3 气体中输运现象的微观解释

一、基本假设

(1) 气体**足够稀薄**，三分子碰撞概率可以忽略不计，分子**平均自由程公式有效**；但**不能太稀薄**，在非平衡气体中取出任一小单元，单元内的**平均自由程公式有效**。

(2) 平均自由程**远小于容器的线尺度**，粒子和器壁的作用可以忽略不计；但**远大于粒子半径**，理想气体状态方程近似成立。

$$(\Delta V)^{1/3} \gg \bar{\lambda} \gg d$$

(3) **局部平衡假设**。气体宏观非平衡，但在局部上可以**近似地看成是平衡态**。在系统中取出任意小单元，单元内的温度、粒子数密度、和平均运动速度可以确定。

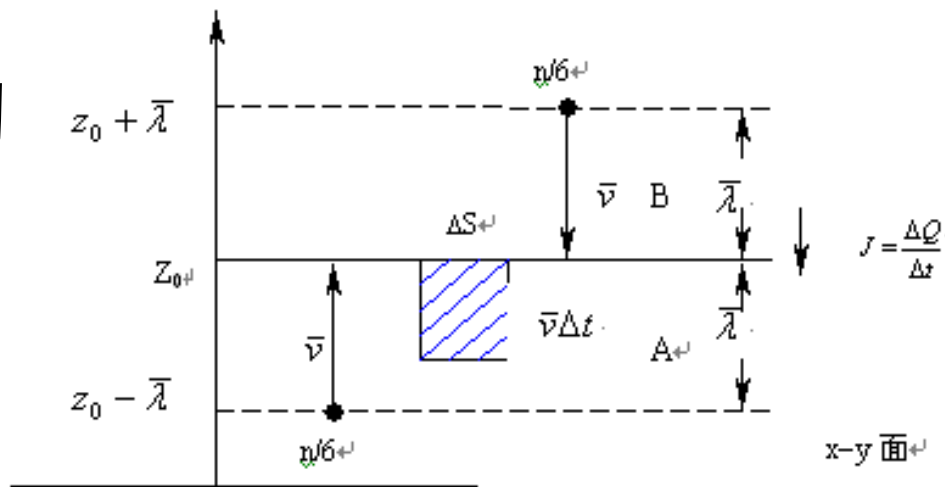
状态参量 $T(\vec{r}, t)$, $n(\vec{r}, t)$, $\bar{v}(r, t)$ 在空间变化不太快

$$\bar{\lambda} \left| \frac{dT}{dz} \right| \ll T, \bar{\lambda} \left| \frac{d\bar{v}}{dz} \right| \ll \bar{v}, \bar{\lambda} \left| \frac{dn}{dz} \right| \ll n$$

二、 运输过程中的流

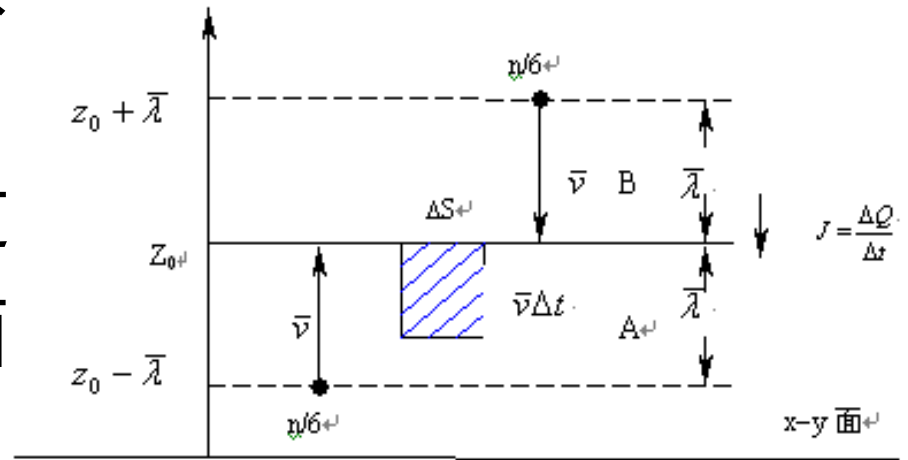
在 Δt 时间内穿过 ΔS 的
平均粒子数 (粗近似)

$$\Delta N = \frac{1}{6} n \bar{v} \Delta S \Delta t$$



热运动使得粒子可以把界面一侧的物理量带到界面的另一侧。在粘滞、热导、扩散过程中这个物理量分别是：动量、平均热运动能量和质量。

物理量分布 $Q(z)$ ，并且系统在 z 方向保持**力学平衡**。
 由热运动引起的 Δt 时间流过 $z = z_0$ 处平行于 xy 平面的面元 ΔS 的物理量为：



$$\Delta Q_{A \rightarrow B} = \left(\frac{1}{6} n \bar{v} \Delta S \Delta t \cdot q \right)_A - \left(\frac{1}{6} n \bar{v} \Delta S \Delta t \cdot q \right)_B$$

q 为每个粒子携带的物理量。相应的流度

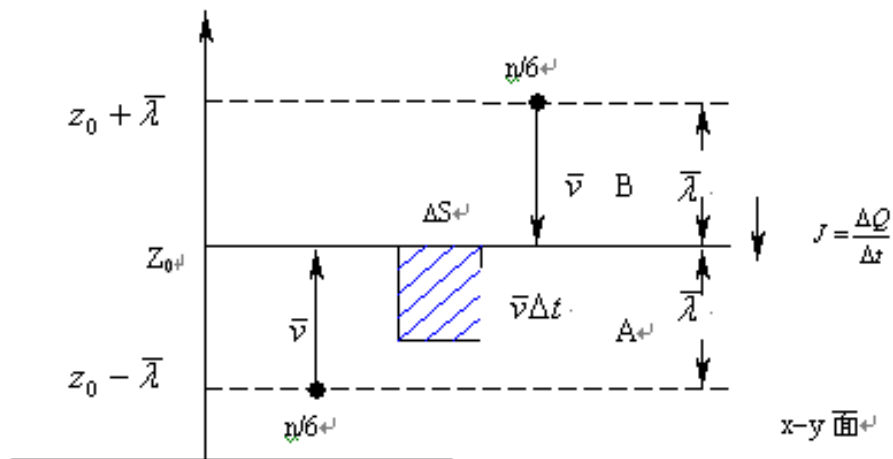
$$J_{A \rightarrow B} = \frac{\Delta Q_{A \rightarrow B}}{\Delta t} = \left[\left(\frac{1}{6} n \bar{v} \cdot q \right)_A - \left(\frac{1}{6} n \bar{v} \cdot q \right)_B \right] \Delta S$$

进一步假设：

① 分子皆以 \bar{v} 运动（在交换分子数上忽略温度差异）

② 分子穿过 ΔS 前最后一次碰撞在距 ΔS 为 $\alpha\bar{\lambda}$ 处

③ 分子一次碰撞就得到碰撞点处的平均 q 值



$$J_{A \rightarrow B} = \frac{\bar{v}}{6} \left[(nq)_{z_0 - \alpha\bar{\lambda}} - (nq)_{z_0 + \alpha\bar{\lambda}} \right] \Delta S$$

$$= \frac{\bar{v}}{6} \left[\frac{d}{dz} (nq) \right]_{z=z_0} (-2\alpha\bar{\lambda}) \cdot \Delta S = -\frac{\alpha}{3} \frac{d(nq)}{dz} \bigg|_{z=z_0} \bar{v} \bar{\lambda} \Delta S$$

一般估计时取 $\alpha = 1$

三、输运系数的推导

粘滞过程: Q 是切向动量, $q = mu$

$$J_p = -\frac{\alpha}{3} \frac{d(nmu)}{dz} \bigg|_{z=z_0} \bar{v} \bar{\lambda} \Delta S = -\frac{\alpha}{3} \frac{d(\rho u)}{dz} \bigg|_{z=z_0} \bar{v} \bar{\lambda} \Delta S$$
$$= -\frac{\alpha}{3} \rho \bar{v} \bar{\lambda} \frac{du}{dz} \Delta S$$

与宏观规律比较 $\eta = \frac{\alpha}{3} \rho \bar{v} \bar{\lambda} = \frac{\alpha}{3\sqrt{2}} \frac{m\bar{v}}{\sigma}$

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

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

$$\eta = \frac{2\alpha}{3\sigma} \sqrt{\frac{mkT}{\pi}} \propto T^{1/2}$$

与粒子数
密度无关

【例】已知氮分子的有效直径为0.37nm, 27°C时

$$\sigma = \pi d^2 = 4.3 \times 10^{-19} \text{ m}^2$$

$$m_{N_2} = 4.65 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

$$\eta = \frac{2\alpha}{3\sigma} \sqrt{\frac{mkT}{\pi}} = \alpha \cdot 1.2 \times 10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{s}$$

实验结果: $\eta_{\text{ex}} = 1.78 \times 10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{s} \rightarrow \alpha_{\text{ex}} = 1.5$

理论预言: $\alpha_{\text{th}} = \frac{15}{32} \pi = 1.47$

只是巧合, 如采用 $\Delta N = \frac{1}{4} n \bar{v} \Delta S \Delta t$

$$\alpha_{\text{th}} = 2.22$$

热传导过程: Q 是平均热运动能量

$$q = \bar{\varepsilon} = \frac{1}{2} kT(t + r + 2s) = mc_V T$$

$$J_E = -\frac{\alpha}{3} \frac{d(nmc_V T)}{dz} \bigg|_{z=z_0} \bar{v} \bar{\lambda} \Delta S = -\frac{\alpha}{3} \rho \bar{v} \bar{\lambda} c_V \frac{dT}{dz} \Delta S$$

与傅立叶定律比较

$$\kappa = \frac{\alpha}{3} \rho \bar{v} \bar{\lambda} c_V = \frac{\alpha}{3\sqrt{2}} \frac{m \bar{v} c_V}{\sigma}$$

$$= \frac{2\alpha}{3} \frac{c_V}{\sigma} \sqrt{\frac{mkT}{\pi}} \propto T^{1/2}$$

【例】已知氩原子的有效直径为0.36nm, 0°C时

$$\sigma = \pi d^2 = 4.1 \times 10^{-19} \text{ m}^2$$

$$m_{Ar} = 6.63 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

$$c_V = 3k/2m = 3.12 \times 10^2 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\kappa = \frac{2\alpha c_V}{3\sigma} \sqrt{\frac{mkT}{\pi}} = \alpha \cdot 4.6 \times 10^{-3} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

实验结果: $\kappa_{\text{ex}} = 1.65 \times 10^{-2} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
 $\rightarrow \alpha_{\text{ex}} = 3.6$

理论预言: $\alpha_{\text{th}} = 76\pi/64 = 3.68$

扩散过程： Q 是质量

$$q = m$$

$$J_M = - \frac{\alpha}{3} \frac{d(n\mathbf{m})}{dz} \bigg|_{z=z_0} \bar{v} \bar{\lambda} \Delta S = - \frac{\alpha}{3} \bar{v} \bar{\lambda} \frac{d\rho}{dz} \Delta S$$

与Fick定律比较

$$\begin{aligned} D &= \frac{\alpha}{3} \bar{v} \bar{\lambda} = \frac{\alpha}{3} \sqrt{\frac{8kT}{m\pi}} \frac{kT}{\sqrt{2}p\sigma} \\ &= \frac{2\alpha}{3} \frac{(kT)^{\frac{3}{2}}}{(m\pi)^{\frac{1}{2}}} \propto T^{3/2} \end{aligned}$$

【例】已知氮分子的有效直径为0.37nm, 标准状态下

$$\sigma = \pi d^2 = 4.3 \times 10^{-19} \text{ m}^2$$

$$m_{N_2} = 4.65 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

$$p = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$D = \frac{2\alpha}{3} \frac{(kT)^{\frac{3}{2}}}{(m\pi)^{\frac{1}{2}}} = \alpha \cdot 9.3 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

实验结果: $D_{\text{ex}} = 1.85 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \rightarrow \alpha_{\text{ex}} = 2.0$

理论预言: $D_{\text{th}} = \frac{9}{16} \pi = 1.76$

黏度系数、热导率和扩散系数间的关系

$$\eta = \frac{2\alpha_\eta}{3\sigma} \sqrt{\frac{mkT}{\pi}}, \quad \kappa = \frac{2\alpha_\kappa}{3} \frac{c_V}{\sigma} \sqrt{\frac{mkT}{\pi}}, \quad D = \frac{2\alpha_D}{3} \frac{(kT)^{\frac{3}{2}}}{(m\pi)^{\frac{1}{2}}}$$

$$\frac{\kappa}{c_V \eta} = \frac{\alpha_\kappa}{\alpha_\eta} \qquad \frac{\rho D}{\eta} = \frac{\alpha_D}{\alpha_\eta}$$

理论 $\eta \propto T^{1/2}, \quad \kappa \propto T^{1/2}, \quad D \propto T^{3/2}, \quad \frac{\rho D}{\eta} = 1.2, \quad \frac{\kappa}{c_V \eta} = 2.5$

实验 $\eta \propto T^{0.7}, \quad \kappa \propto T^{0.7}, \quad D \propto T^{1.75-2.0}, \quad \frac{\kappa}{c_V \eta} = 1.5 - 2.5$
 $\frac{\rho D}{\eta} = 1.3 - 1.5,$

理论与实验定性符合！ 偏差源于刚球假设。

实际分子有效碰撞截面与分子间作用势形式有关，同时也与碰撞分子的动能有关。所以实际气体有效碰撞截面与气体的温度有关，气温升高，有效截面降低。

实验： $\sigma \propto T^{-(0.2-0.3)}$

四、稀薄气体的输运现象

通常气体: $\bar{z} = \sqrt{2}n\sigma\bar{v} \sim 10^{10}\text{s}^{-1}$

$$\bar{\lambda} = \frac{\bar{v}}{\bar{z}} = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma} \sim 10^{-7}\text{m}$$

稀薄气体特征: 必须考虑粒子和器壁的相互作用。

$$\bar{z}_t = \bar{z}_{pp} + \bar{z}_{pw}$$

$$\frac{1}{\bar{\lambda}_t} = \frac{\bar{z}_{pp}}{\bar{v}} + \frac{\bar{z}_{pw}}{\bar{v}} = \frac{1}{\bar{\lambda}_{pp}} + \frac{1}{\bar{\lambda}_{pw}}$$

器壁的尺度为 L , $\bar{\lambda}_{pp} = \bar{\lambda}$, $\bar{\lambda}_{pw} = L$

真空近似: $p \rightarrow 0, \bar{\lambda} \rightarrow \infty, \bar{\lambda}_t \rightarrow L$

粘滞过程： 两块平行板在近真空媒介中相对运动

$$\eta = \frac{\alpha_\eta}{3} \rho \bar{v} L = \frac{2\alpha_\eta L}{3} p \sqrt{\frac{2m}{\pi kT}}$$

热传导： 两块平行板在近真空媒介导热

$$\kappa = \frac{2\alpha_Q L c_V}{3} p \sqrt{\frac{2m}{\pi kT}}$$

扩散：

$$D = \frac{2\alpha_D L}{3} \sqrt{\frac{2kT}{\pi m}}$$

【例题】 暖水瓶胆内的空气温度为 25°C , 瓶胆内壁间距为 1 cm , 空气的有效直径为 0.26 nm 。把空气看成是理想气体, 问: (1) 如果要分子的平均自由程大于瓶胆内壁间距, 瓶胆内的空气压强至多为何值? (2) 假设瓶胆压力为 0.2 Pa , 一个分子从瓶胆内壁一段运动到另一端不发生分子间碰撞的几率是多少?

【解】 瓶胆内壁间距 $L = 1\text{cm}$, 分子直径 $d = 0.26\text{nm}$

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma n} = \frac{kT}{\sqrt{2}\sigma p} = L \rightarrow p = \frac{kT}{\sqrt{2}\sigma L}$$

$$\sigma = \pi d^2 = 2.1 \times 10^{-19} \text{m}^2, \quad p = 1.4 \text{Pa}$$

瓶胆内压强 $q = 0.2\text{ Pa}$ 时, $\bar{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2}\sigma q} = \frac{kT}{\sqrt{2}\sigma p} \frac{p}{q} = L \frac{p}{q} = 0.069\text{m}$

不发生分子碰撞几率 $P = 1 - \int_0^L \frac{1}{\bar{\lambda}} e^{-\frac{\lambda}{\bar{\lambda}}} d\lambda = 0.84$

**对导热系数推导的修正

$$J_E = -\frac{\alpha}{3} \frac{d(nmc_V T)}{dz} \bigg|_{z=z_0} \bar{v} \bar{\lambda} \Delta S = -\frac{\alpha}{3} \rho \bar{v} \bar{\lambda} c_V \frac{dT}{dz} \Delta S$$

问题：平均速率是温度的函数

$$\Delta Q_{A \rightarrow B} = \left(\frac{1}{6} n \bar{v} \Delta S \Delta t \cdot q \right)_A - \left(\frac{1}{6} n \bar{v} \Delta S \Delta t \cdot q \right)_B$$

$$J_E = -\frac{\alpha}{3} \frac{d(\bar{v} n m c_V T)}{dz} \bigg|_{z=z_0} \bar{\lambda} \Delta S$$

力学平衡要求压强在界面处不变, $p = nkT \rightarrow nT = \text{const.}$

$$\begin{aligned} J_E &= -\frac{\alpha}{3} \frac{d(\bar{v} n m c_V T)}{dz} \bigg|_{z=z_0} \bar{\lambda} \Delta S = -\frac{\alpha}{3} n T m c_V \frac{d(\bar{v})}{dz} \bigg|_{z=z_0} \\ &= -\frac{\alpha}{3} n T m c_V \frac{d}{dz} \left[\sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \right] = -\frac{\alpha}{6} \rho \bar{v} \bar{\lambda} c_V \frac{dT}{dz} \Delta S \end{aligned}$$