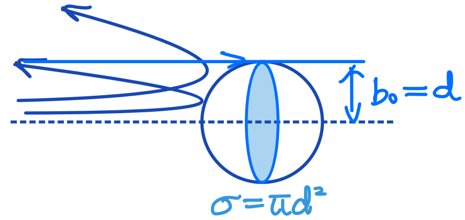
§3. 近平衡态输运

§3.1 气体碰撞

一、平均自由程



(1) 散射截面

① 有效直径：使偏折角为0的瞄准距离 $b_0=d$

② 散射截面：$\sigma=\pi d^2$

(2) 平均自由程

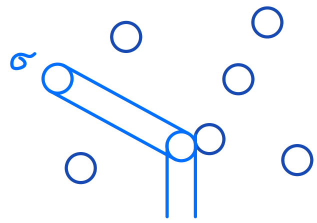
① 定义：分子两次碰撞间平均漂移路程 $\langle\lambda\rangle$

② 建模计算 → 另一种推导：$\langle z\rangle=\Gamma\cdot 4\pi d^2=\frac{1}{4}n\langle u\rangle\cdot 4\pi d^2$

• 平均飞行时间 $\langle\tau\rangle$，碰撞频率 $\langle z\rangle \Rightarrow \langle\lambda\rangle=\langle v\rangle\langle\tau\rangle=\frac{\langle v\rangle}{\langle z\rangle}$

• 设平均相对速度 $\langle u\rangle$，固定其它分子

数密度 $n\Rightarrow$ 碰撞频率 $\langle z\rangle=n\sigma\langle u\rangle$



• 二体，$\begin{cases}\vec{v}_c=\frac{\vec{v}_1+\vec{v}_2}{2}\\ \vec{u}=\vec{v}_2-\vec{v}_1\end{cases}$，$\frac{\partial(\vec{v}_1,\vec{v}_2)}{\partial(\vec{v}_c,\vec{u})}=1$

$$f(\vec{v}_1)d^3\vec{v}_1\,f(\vec{v}_2)d^3\vec{v}_2=\left(\frac{m}{2\pi k_BT}\right)^{3/2}e^{-\frac{\frac{1}{2}mv_1^2}{k_BT}}\left(\frac{m}{2\pi k_BT}\right)^{3/2}e^{-\frac{\frac{1}{2}mv_2^2}{k_BT}}d^3\vec{v}_1\,d^3\vec{v}_2$$

$$=\left(\frac{\mu}{2\pi k_BT}\right)^{3/2}e^{-\frac{\frac{1}{2}\mu u^2}{k_BT}}d^3\vec{u}\cdot\left(\frac{M}{2\pi k_BT}\right)^{3/2}e^{-\frac{\frac{1}{2}Mv_c^2}{k_BT}}d^3\vec{v}_c$$

$$\Rightarrow f(\vec{u})=\left(\frac{\mu}{2\pi k_BT}\right)^{3/2}e^{-\frac{\frac{1}{2}\mu u^2}{k_BT}}\Rightarrow\langle u\rangle=\sqrt{\frac{8k_BT}{\pi\mu}}=\sqrt{2}\langle v\rangle$$

• 平均自由程 $\langle\lambda\rangle=\frac{1}{\sqrt{2}n\sigma}$

二、碰撞统计律

(1) λ 分布律

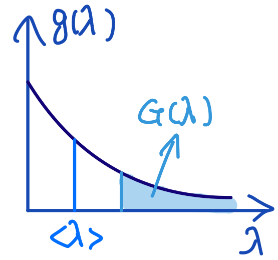
① 自由程大于 λ 粒子数 $N(\lambda)$，走 $d\lambda$，

碰撞次数等于 $\lambda\sim\lambda+d\lambda$ 粒子数 $(-dN(\lambda))$

$\Rightarrow -dN(\lambda) = N(\lambda)\frac{d\lambda}{\langle\lambda\rangle}$

② 累积分布函数 $\int_{\lambda}^{+\infty} g(\lambda)d\lambda = G(\lambda) = e^{-\frac{\lambda}{\langle\lambda\rangle}}$

③ λ分布概率密度 $g(\lambda) = \frac{1}{\langle\lambda\rangle}e^{-\frac{\lambda}{\langle\lambda\rangle}}$ → 指数分布



(2) 飞行时间分布律

$\tau = \frac{\lambda}{\langle v\rangle} \Rightarrow h(\tau) = \frac{1}{\langle\tau\rangle}e^{-\frac{\tau}{\langle\tau\rangle}}$

§3.2 输运过程 (线性响应)

一、黏滞现象

(1) 宏观

Thm — Newton 黏性定律:

$z\sim z+dz$ 薄层间黏滞阻力 $f=-\eta\frac{du}{dz}dS$, η: 黏滞系数

引入动量流密度 $\vec{J}_p=\frac{d\vec{p}}{dSdt}$.

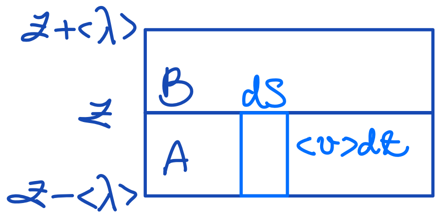
速度梯度驱动动量流 $\vec{J}_p=-\eta\nabla u$

(2) 微观　　六个方向(不严谨但正确)

dS,dt, $A\to B$ 动量 $dP_{A\to B}=\frac{1}{6}n\langle v\rangle dS\,dt\,u(A)$

动量流 $J_p=\frac{dP_{A\to B}-dP_{B\to A}}{dSdt}$

$$=\frac{1}{6}nm\langle v\rangle(u(A)-u(B))$$



碰撞才能交换动量, 取层厚 $\langle\lambda\rangle$

则 $J_p=-\frac{1}{6}nm\langle v\rangle\frac{du}{dz}\cdot 2\langle\lambda\rangle=-\frac{1}{3}nm\langle\lambda\rangle\langle v\rangle\frac{du}{dz}\propto-\frac{du}{dz}$

黏滞系数 $\eta=\frac{1}{3}nm\langle v\rangle\langle\lambda\rangle=\frac{2}{3\sigma}\sqrt{\frac{mk_BT}{\pi}}$

(3) 推广:

Thm — Poiseuille 定律:

维持层流稳定压强差 $\Delta p=\frac{8\eta LQ}{\pi R^4}$

proof: $f=-\eta\frac{dv}{dr}2\pi rL\Rightarrow\frac{df}{dr}=-2\pi\eta L\left(\frac{dv}{dr}+r\frac{d^2v}{dr^2}\right)=-2\pi\eta L\,d\left(r\frac{dv}{dr}\right)$

受力平衡 $2\pi r\,dr\,\Delta p=-2\pi\eta L\,d\left(r\frac{dv}{dr}\right)dr$

$\Rightarrow r\frac{dv}{dr}=-\frac{\Delta p}{\eta L}\frac{r^2}{2}\Rightarrow v(r)=\frac{\Delta p}{4\eta L}(R^2-r^2)$

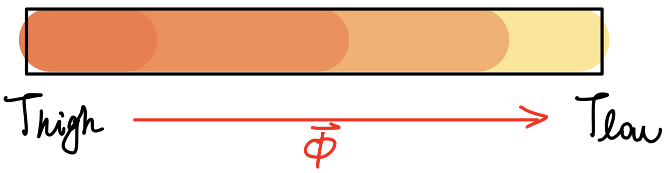
流量 $Q=\int_0^R v(r)\cdot 2\pi r\,dr=\frac{\pi\Delta p}{2\eta L}\cdot\frac{R^4}{4}=\frac{\pi\Delta pR^4}{8\eta L}$

二、热传导

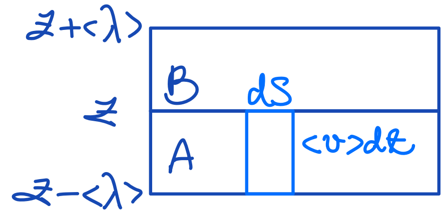
(1) 宏观

Thm - Fourier热传导定律

温度梯度驱动热传导，单位时间单位面积流过热量（热流密度）$\vec{\Phi}=\frac{dQ}{dSdt}\hat{n}$ 满足 $\vec{\Phi}=-\kappa\nabla T$，$\kappa$：热传导系数.



(2) 微观



设分子比热，$c_V=\frac{C_{V,mol}}{\mu}$

dS, dt，$A\to B$ 热量 $dQ_{A\to B}=\frac{1}{6}n\langle v\rangle dSdt\, mc_V T(A)$

热流 $\Phi=\frac{dQ_{A\to B}-dQ_{B\to A}}{dSdt}$

$$=\frac{1}{6}nmc_V\langle v\rangle\left(T(A)-T(B)\right)$$

取层厚 $2\langle\lambda\rangle$，$\Phi\approx-\frac{1}{3}nmc_V\langle v\rangle\langle\lambda\rangle\frac{dT}{dz}\propto-\frac{dT}{dz}$

热传导系数 $\kappa=\frac{1}{3}nmc_V\langle v\rangle\langle\lambda\rangle=\frac{2c_V}{3\sigma}\sqrt{\frac{mk_BT}{\pi}}$

(3) 极稀薄气体

① $\langle\lambda\rangle\sim$ 容器线度 L

主要碰撞是分子与器壁间的碰撞

热传导系数 $\kappa\sim\frac{1}{6}nL(mc_V)\langle v\rangle$

$$=\frac{1}{6}n\sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}L(mc_V)$$

$$=\frac{1}{6}\frac{p}{k_BT}\sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}L\frac{C_{V,mol}}{N_A}\propto p/\sqrt{T}$$

② 应用：Dewar瓶极薄真空保温.

三、扩散现象

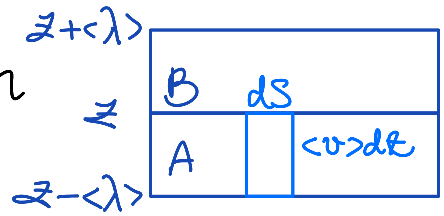
(1) 宏观

Thm — Fick定律:

密度梯度驱动物质扩散，扩散粒子质量流密度 $\vec{j}_m = \frac{dM}{dSdt}\hat{n}$

满足 $\vec{j}_m = -D\vec{\nabla}\rho$. D: 扩散系数. 密度 $\rho = nm$

(2) 微观



dS, dt内, A→B质量 $dM_{A\to B} = \frac{1}{6} n(A)\langle v\rangle dS\,dt\,m$

粒子流 $j_m = \frac{dM_{A\to B} - dM_{B\to A}}{dS\,dt}$

$$= \frac{1}{6} m\langle v\rangle\left(n(A) - n(B)\right)$$

取层厚 $2\langle\lambda\rangle$, $j_m \approx -\frac{1}{3} m\langle v\rangle\langle\lambda\rangle\frac{dn}{dz} = -\frac{1}{3}\langle v\rangle\langle\lambda\rangle\frac{d\rho}{dz} \propto \frac{d\rho}{dz}$

扩散系数 $D = \frac{1}{3}\langle v\rangle\langle\lambda\rangle \approx \frac{k_B T}{3\sqrt{2}p\sigma}\sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$

§3.3 Brown运动

一、运动方程

(1) 微粒受力

① 黏性阻力 $\vec{f}_v = -6\pi a\eta\vec{v}$

② 无规则策动力 $\vec{F}(t)$: $\langle\vec{F}(t)\rangle = 0$

(2) 动力学方程

Thm—Langevin方程:

作Brown运动粒子动力学方程 $m\frac{d^2\vec{r}}{dt^2} = -6\pi a\eta\frac{d\vec{r}}{dt} + \vec{F}(t)$

二、一维解

(1) 退化Langevin方程: $m\frac{d^2x}{dt^2} = -6\pi a\eta\frac{dx}{dt} + F(t)$

(2) 求解

同乘x $\Rightarrow mx\frac{d^2x}{dt^2} = -\gamma x\frac{dx}{dt} + xF(t)$

$$\Rightarrow m\left(\frac{1}{2}\frac{d^2x^2}{dt^2} - \left(\frac{dx}{dt}\right)^2\right) = -\frac{\gamma}{2}\frac{dx^2}{dt} + xF(t)$$

取平均,利用 $\langle xF(t)\rangle = \langle x\rangle\langle F(t)\rangle = 0$

得 $\frac{1}{2}m\frac{d^2\langle x^2\rangle}{dt^2} - m\left\langle\left(\frac{dx}{dt}\right)^2\right\rangle = -\frac{\gamma}{2}\frac{d\langle x^2\rangle}{dt}$

能均分定理 $\Rightarrow m\left\langle\left(\frac{dx}{dt}\right)^2\right\rangle = k_BT$

得 $\frac{d^2}{dt^2}\langle x^2\rangle + \frac{\gamma}{m}\frac{d}{dt}\langle x^2\rangle = \frac{2k_BT}{m}$

解得 $\langle x^2\rangle = \frac{2k_BT}{\gamma}t + \frac{2mk_BT}{\gamma^2}\left(e^{-\frac{\gamma}{m}t} - 1\right)$

(3) 近似: $\frac{\gamma}{m}\sim 10^7$, 在可观测$t$量级内 $e^{-\frac{\gamma}{m}t} - 1 \sim 0$

均方路程 $\langle x^2\rangle \simeq \frac{2k_BT}{\gamma}t$

记 $D \triangleq \frac{k_BT}{\gamma}$ 称为Einstein扩散系数,则 $\langle x^2\rangle = 2Dt$

§3.4 非平衡过程提要

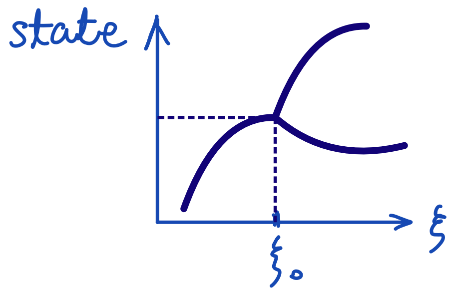
一、分岔、分形

(1) 分岔：近平衡态下，状态量达阈值后出现不同演化方向

本质：对称性破缺

(2) 分形：选取不同时空尺度观察，结构自相似

特征：非整数维数



二、耗散结构与自组织

(1) 耗散结构：开放和远离平衡条件，与外界进行物质和能量交换过程中，通过能量耗散和内部非线性动力学机制，维持宏观有序状态.

(2) 自组织：系统内部单元按规律排布，形成有序结构

(3) 实例

① DNA分子有序结构

② Turing斑图：化学反应与扩散后达到有序静态图案

1. 碰撞 $\langle Z\rangle = \frac{1}{4}n(\sqrt{2}\langle v\rangle)\cdot 4\pi d^2 = \sqrt{2}n\sigma\langle v\rangle$

自由程 $\langle\lambda\rangle = \frac{\langle v\rangle}{\langle Z\rangle} = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma}$

分布 $g(\lambda) = \frac{1}{\langle\lambda\rangle}e^{-\frac{\lambda}{\langle\lambda\rangle}} \longrightarrow$ 累积分布 $G(\lambda) = e^{-\frac{\lambda}{\langle\lambda\rangle}}$

$j_x = \frac{dX}{dSdt}$ $\qquad (\vec{\nabla}Y)_i = -\frac{\partial Y}{\partial x_i}$

2. 输运过程

宏观：$\underbrace{\vec{j}_x}_{\text{流}} = -A\underbrace{\vec{\nabla}Y}_{\text{力}}$

微观： $\frac{dX}{dSdt} = \frac{1}{3}n\langle\lambda\rangle\langle v\rangle \propto \frac{dY}{dz}$

$\Downarrow$

稀薄气体：$\langle\lambda\rangle \sim L$，

碰撞～分子与器壁碰撞.

3. Brown运动

动力：$m\frac{d^2\vec{r}}{dt^2} = -6\pi\eta a\frac{d\vec{r}}{dt} + \vec{F}(t) \Longrightarrow \langle\vec{F}(t)\rangle = 0$

运动：均方路程 $\langle s^2\rangle \cong 2Dt$.

其中 $D = \frac{k_BT}{\gamma} = \frac{k_BT}{6\pi\eta a}$

4. 耗散结构

分岔、分形

自组织