



稀薄气体动力学

Rarefied Gas Dynamics

作者: Koishi

时间: September 15, 2023



不要以为抹消过去，重新来过，即可发生什么改变。——比企谷八幡

目录

第 1 章 稀薄气体动力学基本概念	1
1.1 稀薄气体动力学的提出	1
1.2 分子平均自由程	1
1.3 流动的区域划分	2
1.4 相似准则	3
第 2 章 分子结构与能态	5
2.1 双原子分子	5
2.2 分子的能态分布	5
2.2.1 Boltzmann 关系式	5
2.2.2 微观态数的计算	6
2.2.3 Boltzmann 分布	8
2.3 分子的内能、内自由度和内能分布函数	10
第 3 章 分子动理论基础	13
3.1 速度分布函数	13
3.2 宏观量的表达	13
3.3 分子的双体碰撞模型	17
3.4 碰撞截面与分子模型	20
3.4.1 硬球模型	21
3.4.2 逆幂律分子模型	21
3.4.3 Maxwell 分子	22
3.4.4 变径硬球 (VHS) 模型	23
3.4.5 变径软球 (VSS) 模型	23
3.4.6 概括化硬球 (GHS) 模型	24
3.4.7 概括化软球 (GSS) 模型	25
3.5 Boltzmann 方程	25
3.6 碰撞积分与气体中分子的总碰撞数	27
3.7 碰撞积分的计算	28
3.8 Maxwell 输运方程	29
3.9 Maxwell 分布	29
3.10 气体的平衡态	31
3.10.1 气体的几个特殊速度	31
3.10.2 分子碰撞频率与平均自由程	32
3.10.3 碰撞量的平均值	34
3.10.4 VSS 与 VHS 模型分子参考直径	35
3.10.5 VSS 或 VHS 模型混合气体中组分 A 的一个分子与组分 B 分子的碰撞频率	36
3.11 混合气体	36
第 4 章 分子表面相互作用	39
4.1 镜面反射与漫反射, 适应系数	39
4.2 互易性原理	40

4.3	CLL 分子表面相互作用模型	41
第 5 章	自由分子流	45
5.1	气体中的分子数目通量和动量通量	45
5.2	作用于物体的气动力	46
5.2.1	平板的阻力和升力系数	47
5.2.2	圆柱的阻力	47
5.2.3	圆球的阻力	48
5.2.4	高超声速的极限	48
5.3	表面元素的热传导	49
5.4	自由分子流出与热流逸	51
5.5	Couette 流动与平板间的传热问题	51
5.6	无碰撞 Boltzmann 方程的通解, 非定常流动	53
第 6 章	连续介质模型	57
6.1	基本方程	57
6.1.1	质量、动量和能量守恒方程式	57
6.1.2	Chapman-Enskog 展开	57
6.1.3	Euler 方程	57
6.1.4	Navier-Stokes 方程	58
6.1.5	Burnett 方程	58
6.1.6	Grad 十三矩方程	60
6.2	滑流边界条件	60
6.2.1	Knudsen 层内动量与能量通量的守恒	60
6.2.2	滑移速度公式的推导	61
6.2.3	温度跳跃公式的推导	62
6.3	一些经典单方向流动问题的求解	63
6.3.1	Couette 流动	63
6.3.2	Poiseuille 流动	64
6.3.3	Rayleigh 问题	65
6.4	热蠕动与热泳	66
第 7 章	过渡领域	69
7.1	线化的 Boltzmann 方程	69
7.2	矩方法	71
7.3	模型方程	74
7.3.1	BGK 方程	74
7.3.2	Ellipsoidal Statistical BGK model	76
7.3.3	Shakhov model	77
7.3.4	A generalized kinetic model	78
7.4	间断纵坐标方法	79
第 8 章	不可逆过程的热力学理论	83
8.1	热力学第零定律	83
8.1.1	温度的热力学第零定律	83
第 9 章	广义流体动力学基本方程	85

9.1 Boltzmann-Curtiss 方程	85
9.2 Eu 修正矩方法	85
9.2.1 广义速度矩	85
9.2.2 守恒量和非守恒量的演化方程	86

第 1 章 稀薄气体动力学基本概念

1.1 稀薄气体动力学的提出

通常情况下处理气体的流动都采用连续介质模型。用平常的测量仪器观察到的气体的性质是连续和光滑的，因而连续性假设是很自然的。通常条件下的流动特征尺度至少有 1 cm ，而气体的物理或动力学性质在 10^{-3} cm 的范围内变化会很小， 10^{-9} cm^3 的感受体积会给出气体的局地性质的测量。从 Loschmidt 数 n_0 （标准状态下每 cm^3 气体分子数）为 $2.687 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$ 可知，在标准状态下这个很小的 10^{-9} cm^3 的体积里包含了大约 3×10^{10} 个分子，这个数目足够大使得气体分子的平均性质不受其具体数目大小的影响。但是，在气体密度非常低的特殊情况下，气体的间断粒子效应就会变得显著起来，此时不得不放弃连续介质假设而采取细观模型或分子气体动力学的方法，或稀薄气体动力学的方法。

严格地讲，连续介质模型的失效发生在描写介质的质量、动量和能量的守恒方程中的剪切应力和热流不再由低阶的宏观量（速度、温度）表征出来的时候，即 Navier-Stokes 方程中的输运系数表达式不再正确的时候，这发生在宏观量梯度的标尺长度变得与分子的平均自由程可以比的时候。宏观量梯度的标尺长度为

$$L = \frac{\rho}{d\rho/dx} \quad (1.1)$$

引入 **Knudsen 数**，定义为分子平均自由程 λ （一个分子在两次碰撞间走过的距离的平均值）与流动特征长度 L 的比值

$$Kn = \frac{\lambda}{L} \quad (1.2)$$

一般，当 $Kn > 0.1$ 时，间断分子效应即出现，连续介质模型不再正确，要用分子描述方法。如果 L 取为流动的某个总体尺度， Kn 不能表征流场细节的情况；如果 L 按 $(0-1)$ 取为局部的流场梯度的尺度，则 Kn 为局部 Knudsen 数，可以表征当地流场的非连续性的程度。

1.2 分子平均自由程

按照定义，分子平均自由程是分子在两次相继碰撞间走过的平均距离。对于一般分子模型，分子作用力影响范围很大，要靠规定分子偏转角度大于一定值来界定碰撞的发生，所以我们用分子的硬球模型来阐明分子平均自由程的概念。设分子的直径为 d 的硬球，首先计算单位时间内发生的碰撞次数，即所谓的碰撞频率 ν 。考察一个试验分子与其他场分子的碰撞。当场分子的中心位于以试验分子中心为球心以 d 为半径的球内时，即发生碰撞。显然，试验分子周围以 d 为半径的球（碰撞截面 $\sigma_T = \pi d^2$ ）在单位时间内扫过的体积乘以场分子的数密度 n ，即我们寻求的 ν 。为了求得正确的平均值，假设试验分子以平均相对速度 \bar{c}_r 运动。这时，以 d 为半径的球单位时间扫过的体积为 $\bar{c}_r \pi d^2$ ，而碰撞频率 ν 为

$$\nu = \bar{c}_r \sigma_T n = \bar{c}_r \pi d^2 n$$

由于一个分子单位时间走过的距离为分子的平均热运动速度 \bar{c} ，显然平均自由程为

$$\lambda = \frac{\bar{c}}{\nu} = \frac{\bar{c}}{\bar{c}_r} \frac{1}{\pi d^2 n} \quad (1.3)$$

因为 $\bar{c}_r = \sqrt{2}\bar{c}$ ，得到平均自由程的表达式为

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n} \quad \text{or} \quad \lambda = \frac{m}{\sqrt{2}\pi d^2 \rho}$$

由上式可知在气体中 $\lambda\rho = \text{constant}$ ，即分子的平均自由程与气体密度成反比。

1.3 流动的领域划分

钱学森最先根据稀薄程度将稀薄气体流动分为三大领域，即滑流领域、过渡领域和自由分子流领域。根据合适选择的 Kn 数的数值范围，这三大领域为

- 滑流领域: $0.01 < Kn < 0.1$;
- 过渡领域: $0.1 < Kn < 10$;
- 自由分子流: $Kn > 10$ 。

在滑流领域中，气体的流动会显现出与一般流动稍有不同的现象，这主要表现在边界附近，出现速度在边界的滑移和温度跳跃。在这一领域中，一般气体动力学的方程仍然有效，或可以借助 Chapman-Enskog 展开的高阶项得到比 Navier-Stokes 方程更高阶的方程，但对边界条件要做一些改变。在气体很稀薄，即 Kn 数很大的那一端，气体分子与物体表面的碰撞占主导地位，当 λ 比 L 大很多时，由物体反射的分子只有在飞离物体很远以后才与其他分子碰撞，分子来流的速度分布函数不受物体存在影响，是已知的平衡的 Maxwell 分布，来流对于物体的动量与能量作用容易计算出来。这一领域称为自由分子流领域。当然，要得到完全的解则要对分子在表面的反射规律作一定假设。在滑流领域与自由分子流领域之间的过渡领域中，分子与表面的碰撞和来流中分子的互相碰撞有着同等的重要性，此时分析变得困难，需要借助分子气体动力学的方法。

在讨论流动的领域划分时，要注意流场中流动参数是很不均匀的。特征长度 L 取为宏观量梯度的标尺长度 $\rho/(d\rho/dx)$ 时， Kn 数能够表达出流场的局部性质。按照滑流领域的 Kn 数划分，为了使 Navier-Stokes 方程可用，应该令 $Kn < 0.1$ 但是使连续介质假设为正确的局部 Kn 数上限或许可以提高到 0.2。

对于高超声速绕流问题，流动满足自由分子流的要求要比 $Kn > 10$ 严格一些，因为该式的 λ 意味着自由来流中的分子的平均自由程，但是在高超声速绕流问题中，与问题本质相关的是从物体表面散射的分子与来流分子相碰撞的平均自由程 λ_{ei} 这个 λ_{ei} 要比 λ 小得多。现在我们估算一下它的值。由于来流速度是高超声速的来流分子与物体的相对速度要比气体分子的热运动速度大得多，同时假设从物体表面散射的分子速度与来流速度相比也很小，这样散射分子与来流分子的相对速度可以近似地取为来流速度 U 。如果 d 是分子的直径，那么在单位时间内散射分子与来流分子碰撞次数为

$$\pi d^2 U n_i$$

其中 n_i 为来流的分子数密度。频率与采取的坐标系无关，但分子平均自由程的大小却因选取的坐标系的不同而改变。在与物体相联系的坐标系中，散射分子的平均速度是

$$\bar{v}_e = \sqrt{\frac{8RT_e}{\pi}}$$

其中 R 是气体常数， $R = k/m$ ， k 为 Boltzmann 常数， m 为分子质量， T_e 是物体的温度。在此坐标系中，散射分子与来流分子相碰撞的平均自由程是

$$\lambda_{ei} = \frac{\bar{v}_e}{\pi d^2 U n_i}$$

与一般的平均自由程表达式相比较可以得到

$$\lambda_{ei} = \sqrt{2} \frac{\bar{v}_e}{U} \lambda$$

而自由分子流的基本条件要求

$$\frac{\lambda_{ei}}{L} > 10 \quad \Rightarrow \quad \frac{\lambda}{L} > 10 \frac{U}{\sqrt{2}\bar{v}_e}$$

对于冷壁，假设 $U \gg \bar{v}_e$ ，此时上式要比 $Kn > 10$ 要严格得多，即要求气体有更高的稀薄程度才能保证自由分子流条件的出现。当物体的温度十分低时 ($T_e \approx 0$)，尽管气体十分稀薄，上式仍可以不满足，也就不会有自由分子流出现，这就是所谓的自由分子流冷壁谬误。

在高超声速钝体绕流问题中，激波后的平均自由程 λ_s 和激波脱体距离 Δ 是问题的合适的自由程和特征长度，所以连续介质的根本条件是

$$\frac{\lambda_s}{\Delta} \ll 1 \quad (1.4)$$

由于高超声速理论给出 Δ 与头部半径 R_b 之比的估值为 $\Delta/R_b \sim \rho_\infty/\rho_s$ ，所以这一根本条件等价于

$$\frac{\lambda}{R_b} \sim \frac{Ma}{Re} \ll 1 \quad (1.5)$$

对于非定常运动，讨论流动的领域划分要通过比较平均碰撞时间 $\tau = \lambda/\bar{c}$ 和运动时间 t 来进行。以平板瞬动引起的非定常流动（Rayleigh 问题）为例，无穷长平板在一瞬间取得速度 U 沿自己的平面运动，引起其上方的气体的流动。问题是非定常的包含两个自变量，即由开始瞬动算起的时间 t 和纵坐标 y 。两次碰撞间的平均时间 τ 与时间 t 的比是一个重要的参数，此比值可以通过 Mach 数 $Ma = U/a$ 和 Reynolds 数 $Re = \rho U^2 t / \mu$ 来表达

$$\frac{Ma^2}{Re} = \frac{U^2}{a^2} \frac{\mu}{\rho U^2 t} \approx \frac{\frac{1}{2}\bar{c}\lambda}{a^2 t} \sim \frac{\tau}{t}$$

这里利用了 $\mu \approx \frac{1}{2}\rho\bar{c}\lambda$ 的表达式。根据此比值大小，可以将运动分为自由分子流领域、过渡领域和连续介质领域。

1. 自由分子流领域 $\frac{\tau}{t} > 1$ ：在运动刚刚开始以后， t 值还达不到一次平均碰撞的时间，由平板反射出来的分子还来不及与其他分子发生碰撞。不论气体密度多大，在初始阶段均有自由分子流领域出现。
2. 过渡领域 $\frac{\tau}{t} = 1$ ：当气体分子间相互碰撞次数与分子和平板表面相互碰撞次数相近时，要用不同于自由分子流的分子气体动力学方法。
3. 连续介质领域 $\frac{\tau}{t} \ll 1$ ：气体分子碰撞次数足够多，可以采用一般气体动力学方程。

又如声波弥散问题中，表征稀薄程度的特征参数为 $\frac{\rho}{\omega\mu}$ ，其中 ω 是声波频率，该参数实际上是碰撞频率和声波频率的比值，亦即声波波长 $\lambda_a = \frac{a}{\omega}$ 与平均自由程的比值

$$\frac{\rho}{\omega\mu} \sim \frac{\rho}{\omega\rho\bar{c}\lambda} \sim \frac{1/\tau}{\omega} \sim \frac{\lambda_a}{\lambda}$$

1.4 相似准则

前面引入的 Knudsen 数表征流动中稀薄的程度，它可以与熟知的 Mach 数 $Ma = U/a$ 和 Reynolds 数 $Re = \rho UL/\mu$ 联系起来。根据分子运动论的计算，气体的粘性系数 μ 与密度 ρ 、热运动平均速度 \bar{c} 及平均自由程 λ 有如下关系

$$\mu \approx \frac{1}{2}\rho\bar{c}\lambda$$

上式精确些应用 0.491 代替 1/2。根据分子运动论有 $\bar{c} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$ ，而声速为 $a = \sqrt{\frac{\gamma kT}{m}}$ ，这里 T 是气体的绝对温度， γ 是比热比， k 为 Boltzmann 常数， m 是分子质量，因此得到

$$a = \sqrt{\frac{\pi\gamma}{8}}\bar{c}$$

联立上面两个式子得到

$$\lambda = 1.26 \frac{\sqrt{\gamma}\mu}{a\rho}$$

由此容易得到下面的基本关系式

$$Kn = \frac{\lambda}{L} = 1.26 \frac{\sqrt{\gamma}Ma}{Re}$$

其中 $Re = \rho LU/\mu$ 中的特征长度与 Kn 中相同。这样，两种流动稀薄程度相似，要求 Ma/Re 比值不变。对于不太高速的流动，两种流动相似要求 Ma 数和 Re 数相同，根据上式也就有 Kn 数相同。由于上式，流动相似要求 Ma 、 Re 和 Kn 数三个参数中任意两个相同。

针对不同的问题，作为领域划分判据的 Kn 数要有不同的变形。比如对高超声速绕流问题，自由分子流成立的基本要求是 $\lambda_{ei}/L > 10$ ，而不再是 $Kn > 10$ ；Rayleigh 问题中相关的 Kn 数是 τ/t 或 Ma^2/Re 等。对于航天领域的高速流动而言，仅有 Kn 数和 Ma 数的相似是不够的。高速的或者有时称为高焓的反应流动的相似准则是双尺度律 (binary scaling law)，即两种流动的静温相同，且

$$U_\infty, \rho_\infty L$$

相同时为相似。这由 Birkhoff 首先提出，并称之为双体碰撞模拟律 (binary collision modeling law)。这一相似准则

要求来流速度相同，仅允许距离尺度和密度成反比变化。对于仅有二体碰撞为重要的流动，这一结论可以从分子运动论中得出。 U_∞ 的相同对实验是极严格的要求，但却是必须满足的，这实际上是要求总焓相同，以保证相似的流动的化学反应有相同的能量供应。 $\rho_\infty L$ 相同则保证了松弛过程的特征距离与物体(流场)特征尺寸之比相同。双尺度律也可以从连续介质方程推导得到。张涵信从有化学反应的 Navier-Stokes 方程出发得到，当只有二体碰撞重要时的相似参数时

- $Ma_\infty, U_\infty, \rho_\infty L$, 当 $Ma_\infty = 10 \sim 13$ 时;
- $\bar{V}'_\infty, U_\infty, \rho_\infty L$, 当 $Ma_\infty = 13 \sim 15$ 时。

其中 $\bar{V}'_\infty = \frac{\sqrt{C} Ma_\infty}{\sqrt{Re_\infty}}$ 。

注 实际上，区分 $Ma_\infty, \bar{V}'_\infty$ 相似已无必要。因为如果有第一条相似参数，那么 Ma_∞, U_∞ 相似导致静温相同，而在 $\rho_\infty L, U_\infty$ 相似而静温相同时， $Re_\infty = \rho_\infty L U_\infty / \mu$ 也是相同的，因而 \bar{V}'_∞ 的相似也得到满足。即它们归结为静温相同，且 $U_\infty, \rho_\infty L$ 相似，即双体碰撞模拟律，或双尺度律。

第2章 分子结构与能态

2.1 双原子分子

描述原子-分子系统的结构和内部能态的出发点是量子力学或波动力学。对于质量为 m 的质点，波函数 ψ 描述依赖于坐标 x, y, z 。Schrodinger 提出假说， ψ 满足如下方程

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h} (E - V) \psi = 0$$

其中 V 为势能， E 为质点的能量， $h = 6.626 \times 10^{-34}$ Js 为 Planck 常数。上式称为 Schrodinger 方程，其解自然应该满足单值、有限、连续并在无穷处为零的条件。这只有在特定的能量值 E 下才有可能，这样的 E 值称为本征值，即稳定态的能量值。这样的能量值通常是间断的，即能量是量子化的。相应的方程的解 ψ 或 $\Psi = \psi e^{-2\pi i(E/h)t}$ 称为本征函数。根据 Bohr 的假说， $\Psi \Psi^* d\mathbf{r} = |\Psi|^2 d\mathbf{r} = |\psi|^2 d\mathbf{r}$ 给出在体积元 $d\mathbf{r}$ 中找到该粒子的几率。

双原子的核由于质子的存在本身是相互排斥的，是外层电子的相互作用使原子保持在一个分子中。控制双原子分子的 Schrodinger 方程可以写为

$$\frac{1}{m} \sum_i \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z_i^2} \right) + \sum_k \frac{1}{M_k} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z_k^2} \right) + \frac{8\pi^2}{h^2} (E - V) \psi = 0$$

其中 m 是电子质量， M_k 为原子核的质量， x_i, y_i, z_i 为电子坐标， x_k, y_k, z_k 为核的坐标， E 为系统的能量， V 为系统的势能，即电子势能 V_e (是 x_i, y_i, z_i 的函数) 及核的 Coulomb 势能 V_n 之和，即

$$V = V_e + V_n$$

2.2 分子的能态分布

考察体积 V 内由 N 个粒子组成而总能量为 E 的系统，每个粒子只能具有间断的能级 $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \dots, \varepsilon_j, \dots$ ，各能级相应的简并度为 $g_1, g_2, g_3, \dots, g_j, \dots$ 在某一特定时刻占据相应能级的分子数为 $N_1, N_2, N_3, \dots, N_j, \dots$ ，则

$$N = \sum_j N_j$$
$$E = \sum_j N_j \varepsilon_j$$

我们要讨论的问题是：能量在各个能级上分配的最可几状态是怎么样的？也就是说，占有能级 ε_i 的分子数 N_i 在整个粒子数 N 中大约占多大的比分？或者更根本性的问题，满足上面两个式子条件的 N 个粒子分配到一定的许可能级 $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \dots, \varepsilon_j, \dots$ 上的可能的不同方式的数目 Ω 是多少？如果将与系统的宏观态 (N, V 和 E) 相一致的粒子在许可能级上的任何一种可能分布定义为系统的微观态那么这后一个问题就归结为：对于给定的宏观态存在的微观态数 Ω 是多少？

下面我们就从 Boltzmann 关系式开始对统计力学的讨论，然后从 Bose-Einstein 统计和 Fermi-Dirac 统计出发来求得微观态的总数，并给出我们提出问题的答案，即能量是怎样在各个能级上分配的。

2.2.1 Boltzmann 关系式

Boltzmann 关系式是联系统计力学和热力学的重要关系，它将热力学中的熵 S 通过统计力学的量 Ω 表示出来

$$S = k \ln \Omega \quad (2.1)$$

Ω 就是将 N 个粒子分配到能级 $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \dots, \varepsilon_j, \dots$ 熵的分配方式数, 或系统可能的微观态数。下面给出这一关系的解释: 熵 S 的定义为

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

其中 Q 是流入系统的热量, 根据热力学第一定律有

$$dQ = dE + pdV$$

其中 E 为系统内能, p 为压力。将上式代入到熵的定义式可以得到

$$dS = \frac{1}{T}(dE + pdV)$$

经过积分, 对于完全气体得到

$$S = \frac{R}{\gamma - 1} \ln \frac{p}{\rho^\gamma} + \text{const}$$

或者

$$S = \frac{\gamma R}{\gamma - 1} \ln T - R \ln p + \text{const}$$

其中 R 为气体常数, γ 为比热比。

现在举两个封闭系统 (系统中的粒子数 N 保持不变) 中熵增加以及相应的分子的无序性或随机性增加的例子。考虑一个完全气体系统, 温度不变而其体积增加为 V_2 , 是原来体积 V_1 的 2 倍, 压力相应地由 p_1 变为 $p_2 = \frac{1}{2}p_1$ 。此时系统的熵增加, 因为有等温条件, 所以可以得到熵增为

$$S_2 - S_1 = R \ln \frac{p_1}{p_2} = (\ln 2)R$$

此时, 因为可以在更大的体积中找到气体分子, 气体分子的不确定度增加了, 而系统的无序性或随机性也相应增加了。

再考虑一个体积不变的完全气体系统的可逆加热, 此时由于体积不变, 有 $p_2/p_1 = T_2/T_1$, 容易得知随着温度的增加, 熵是增加的。体积为固定, 使得气体分子在位置上的不确定度保持不变, 但是温度增加意味着热运动速度的增加, 即系统中分子的速度的不确定度增加, 系统的无序性也增加了。

这样, 如果用微观态数 Ω 来量度系统的无序性或随机性, 可以写为

$$S = f(\Omega)$$

这里 f 是 Ω 的待定函数。如果将分子数分别为 N_1 和 N_2 , 熵分别为 S_1 和 S_2 , 微观态数分别为 Ω_1 和 Ω_2 的两个系统合并成为一个组合系统, 那么这一新系统的熵为 $S_1 + S_2$, 而微观态数为 $\Omega_1\Omega_2$, 这就规定了 f 应该满足条件

$$f(\Omega_1\Omega_2) = f(\Omega_1) + f(\Omega_2)$$

对该式先对 Ω_1 微分再对 Ω_2 微分, 可以得到

$$\Omega_1\Omega_2 f''(\Omega_1\Omega_2) + f'(\Omega_1\Omega_2) = 0 \Rightarrow \Omega f''(\Omega) + f'(\Omega) = 0$$

从而得到通解为

$$f(\Omega) = A \ln \Omega + B$$

可以证明 A 是一个不依赖于系统的粒子数 N 的绝对常数, 将其记为 k , 即 Boltzmann 常数。同时可以取 $B = 0$, 意味着定义完全有序的系统 ($\Omega = 1$) 的熵值为 0。这样就得到了

$$S = k \ln \Omega$$

即 Boltzmann 关系式。

2.2.2 微观态数的计算

我们将微观态数 Ω 的计算任务分解为三个步骤:

1. 计算将 N_j 个粒子分配到能量为 ε_j 的各个能态 g_j 上的分配方式数量。或者针对更一般的情况，计算将 N_j 个粒子分配到能量值的范围为小量 $(\delta\varepsilon)_j$ ，包括许多能态 g_j 的能量区域上的分配方式数量。其中 ε_j 为该区域能量的平均值。
2. 对一定的 N_j 组合，将这已知的分配方式数目对所有不同的能量区域 ε_j 求和，得到与宏观态相一致的一定 N_j 组合下所有可能的微观态总数。
3. 将第二步的结果对于所有可能的 N_j 组合求和，以得到所求系统的微观态总数。

第一步的完成，视粒子量子力学性质的不同而需要采用不同的统计方法，即 Bose-Einstein 统计法或者 Fermi-Dirac 统计法。Bose-Einstein 统计适用于玻色子 (boson)，即由偶数个基本粒子 (质子、中子和电子) 组成的原子或分子。对于玻色子，能级 ε_j 的任一简并态可以被任意个粒子所占据。Fermi-Dirac 统计适用于费米子 (fermion)，即由奇数个基本粒子构成的原子或分子，费米子要遵循泡利不相容原理，即一个量子能态最多只能被一个粒子所占据。

第一个步骤在数学上等价于计算将 N_j 个不可分辨的粒子分配到 g_j 个有标记的容器中的方式数量。或者用两个相邻的竖线之间的区域表示一个容器 (第一个竖线的左边以及最后一个竖线的右边的空间也各代表一个容器)，任务就归结为：计算将 N_j 个粒子和 $(g_j - 1)$ 条竖线直线排成一列的排列方法数量。

在 Bose-Einstein 统计中，竖线间的分子数是不受限制的。首先人为地假设 N_j 个粒子和 $(g_j - 1)$ 条竖线是可以区分的，将它们排成一列的排列方式种数为

$$(N_j + g_j - 1)!$$

但是 N_j 个粒子互相区分的假设是无意义的，它导致上面的方式种数人为地扩大为 $N_j!$ 倍，同样 $(g_j - 1)$ 条竖线的相互区分也使得排列方式数人为地增加了 $(g_j - 1)!$ 倍。因此，把 N_j 个不可分辨的粒子分配到 ε_j 能量群中的 g_j 个不同能态上且每个能态中粒子数不限制的不同微观态数为

$$\frac{(N_j + g_j - 1)!}{N_j!(g_j - 1)!}$$

在 Fermi-Dirac 统计中，每个容器至多可以放一个粒子，所以有 $N_j \leq g_j$ 。先假设 N_j 个粒子是可以互相分辨开来的，把它们逐一放到 g_j 个特定的容器中的方式数目显然是

$$g_j(g_j - 1) \cdots (g_j - N_j + 1) = \frac{g_j!}{(g_j - N_j)!}$$

但是 N_j 个粒子实际上是不可区分的，上面的排列数被夸大 $N_j!$ 倍。所以，把 N_j 个不可分辨的粒子分配到 g_j 个能态中，且每个能态中最多只有一个粒子的微观态数为

$$\frac{g_j!}{(g_j - N_j)!N_j!}$$

现在进行第二步。对于整个宏观系统，各个能级 ε_j (或者区间为 $(\delta\varepsilon)_j$ 的、以 ε_j 为平均值的能量区域) 的分配方式数是互不相关的。对于满足 $N = \sum_i N_j$ 的一定的 N_j 组合，宏观系统能态的分配方式数是各能级的微观态数的连乘，由步骤一的结果可知，Bose-Einstein 统计和 Fermi-Dirac 统计的一定 N_j 值组合下的总微观态数分别为

$$W_{BE}(N_j) = \prod_j \frac{(N_j + g_j - 1)!}{N_j!(g_j - 1)!}$$

$$W_{FD}(N_j) = \prod_j \frac{g_j!}{(g_j - N_j)!N_j!}$$

步骤三要对所有可能的微观态求和，即对所有可能的 N_j 组合求和，得到系统的微观态的总数为

$$\Omega = \sum_{N_j} W(N_j) \quad (2.2)$$

计算上式看起来很困难，不过当 $N \rightarrow \infty$ 时可以得到封闭的结果，而我们处理的系统的 N 是非常大的，这时在上式中，只有最大项 W_{\max} 对 Ω 的贡献最重要。具体讲，可以给出一种证明，当 Ω 中有 N 项重要可以表示为

NW_{\max} 而其他各项可以忽略不计, 有下式成立

$$\left. \frac{\ln \Omega}{\ln W_{\max}} \right|_{N \rightarrow \infty} \rightarrow 1 \quad (2.3)$$

这样, 在利用 Boltzmann 关系式时可以用 $\ln W_{\max}$ 来代替 $\ln \Omega$ 。

2.2.3 Boltzmann 分布

上节中统计出的微观态数 W 在一特定的 N_j 组合下取为最大值 W_{\max} , 这一状态定义为最可几宏观态。现在考察 $\ln W$ 取最大值的条件。从 W_{BE} 和 W_{FD} 的表达式可以得到

$$\begin{aligned} \ln W_{BE} &= \sum_j \left[\ln(N_j + g_j - 1)! - \ln(g_j - 1)! - \ln N_j! \right] \\ \ln W_{FD} &= \sum_j \left[\ln g_j! - \ln(g_j - N_j)! - \ln N_j! \right] \end{aligned}$$

借助 Stirling 公式, 当 $x \rightarrow \infty$ 时有 $\ln x! \approx x \ln x - x$, 从而将上面两个式子改写为

$$\ln W = \sum_j \left[N_j \ln \left(\frac{g_j}{N_j} \pm 1 \right) \pm g_j \ln \left(1 \pm \frac{N_j}{g_j} \right) \right]$$

$\ln W$ 取最大值的条件是 $d \ln W = \sum \frac{\partial \ln W}{\partial N_j} dN_j = 0$ 。利用上式可以得到取最大值的条件具体为

$$\sum_j \ln \left(\frac{g_j}{N_j} \pm 1 \right) dN_j = 0$$

从 $N = \sum_j N_j$ 和 $E = \sum_j N_j \varepsilon_j$ 还可以得到应该满足的两个物理条件

$$\begin{aligned} \sum dN_j &= 0 \\ \sum \varepsilon_j dN_j &= 0 \end{aligned}$$

用 Lagrange 待定系数法, 将上面两个式子分别乘以 α 和 β 与最大值条件组合成为

$$\sum_j \left[\ln \left(\frac{g_j}{N_j} \pm 1 \right) - \alpha - \beta \varepsilon_j \right] dN_j = 0$$

令上式中 dN_j 的系数为零, 可以得到 N_j 应该满足的关系式为

$$\ln \left(\frac{g_j}{N_j} \pm 1 \right) - \alpha - \beta \varepsilon_j = 0$$

由此得出, 使 $\ln W$ 为最大值 $\ln W_{\max}$ 的特定的 N_j 值, 即最可几宏观态下的 N_j 值为

$$\frac{N_j}{g_j} = \frac{1}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_j} \pm 1}$$

从关于双原子分子的具体能级的讨论中可以看出, 能级的间隔是很小的, 粒子很稀疏地分布在许可的能态上, 即有

$$g_j \gg N_j \quad (2.4)$$

这时最可几宏观态下 N_j 值的分母中的因子 1 可以略去, 从而有对于 Bose-Einstein 统计和 Fermi-Dirac 统计相同的结果

$$\frac{N_j^*}{g_j} = \frac{1}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_j}} \quad (2.5)$$

这一极限结果称为 Boltzmann 极限, 这也可以用 Boltzmann 统计法即经典统计法得到。

注 只要满足如下条件式

$$\frac{(3mkT)^{1/2}}{n^{1/3}h} \gg 1$$

量子效应即不显著, 从而可以用经典方法处理粒子的运动。在我们讨论的问题中, 该条件一般是满足的, 也就说明在我们讨论的问题中, 经典统计法是正确的, 即 Boltzmann 极限成立, 因而有 $g_j \gg N_j$ 成立。

将 Boltzmann 极限代入系统的封闭条件式 $N = \sum_j N_j$ 和能量条件式 $E = \sum_j N_j \varepsilon_j$, 就得到确定 α 与 β 的

方程

$$\sum \frac{g_j}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_j}} = N, \quad \sum \frac{g_j\varepsilon_j}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_j}} = E$$

从上面的第一个式子容易确定 α 满足

$$e^{-\alpha} = \frac{N}{\sum_j g_j e^{-\beta\varepsilon_j}}$$

如果将它代入到 Boltzmann 极限即可得到粒子在各能级上的最可几分布为

$$N_j^* = N \frac{g_j e^{-\beta\varepsilon_j}}{\sum_j g_j e^{-\beta\varepsilon_j}}$$

而如果将它代入到 α 与 β 的第二个方程得到

$$N \frac{\sum \varepsilon_j g_j e^{-\beta\varepsilon_j}}{\sum_j g_j e^{-\beta\varepsilon_j}} = E$$

为了确定 β ，我们需要利用 Boltzmann 关系式，并在计算中利用 $\ln W_{\max}$ 代替 $\ln \Omega$ 。为此，我们写出 $g_j \gg N_j$ 条件下的 $\ln W$ 为

$$\begin{aligned} \ln W &= \sum_j \left[N_j \ln \left(\frac{g_j}{N_j} \pm 1 \right) \pm g_j \ln \left(1 \pm \frac{N_j}{g_j} \right) \right] \\ &\approx \sum_j \left(N_j \ln \frac{g_j}{N_j} + N_j \right) = \sum_j N_j \left(\ln \frac{g_j}{N_j} + 1 \right) \end{aligned}$$

将 N_j^* 值代入上式，得到 $\ln W_{\max}$ 为

$$\ln W_{\max} = \sum_j N_j \left[\ln \frac{(\sum g_j e^{-\beta\varepsilon_j}) \cdot e^{\beta\varepsilon_j}}{N} + 1 \right] = \sum_j N_j \left(\ln \frac{\sum g_j e^{-\beta\varepsilon_j}}{N} + \beta\varepsilon_j + 1 \right) = N \left(\ln \frac{\sum g_j e^{-\beta\varepsilon_j}}{N} + 1 \right) + \beta E$$

用上式代替 $\ln \Omega$ 后 Boltzmann 关系式给出

$$S = k \left[N \left(\ln \frac{\sum g_j e^{-\beta\varepsilon_j}}{N} + 1 \right) + \beta E \right]$$

现在对上式求微分，这时要注意 β 是关于 E 的函数

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} = k \cdot \left\{ \beta + \frac{\partial}{\partial \beta} \left[N \left(\ln \frac{\sum g_j e^{-\beta\varepsilon_j}}{N} + 1 \right) + \beta E \right] \frac{\partial \beta}{\partial E} \right\}$$

借助前面得出的 E 关于 β 的表达式，容易看出上式对 β 的偏导数实际为零，即

$$\frac{\partial}{\partial \beta} \left[N \left(\ln \frac{\sum g_j e^{-\beta\varepsilon_j}}{N} + 1 \right) + \beta E \right] = N \left(\frac{-\sum \varepsilon_j g_j e^{-\beta\varepsilon_j}}{\sum g_j e^{-\beta\varepsilon_j}} \right) + E = -N \frac{E}{N} + E = 0$$

这样就有

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} = k\beta$$

而从 $dS = \frac{1}{T}(dE + pdV)$ 可以得到

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} = \frac{1}{T}$$

通过对比可以得到

$$\beta = \frac{1}{kT}$$

于是最可几宏观态下的能量在各能级上的分布为

$$N_j^* = N \frac{g_j e^{-\varepsilon_j/kT}}{\sum g_j e^{-\varepsilon_j/kT}} \quad (2.6)$$

这就是 Boltzmann 分布。分母中的和式称为配分函数

$$Q = \sum_j g_j e^{-\varepsilon_j/kT}$$

注 这一结果是将 ε_j 理解为一个能量值范围为 $(\delta\varepsilon_i)_j$ ，其中包括许多能态 g_j 的能量区域的平均值而得到的。如

果现在考察这些能量区域中各个能态的能量值 ε_i 均不同的情况，配分函数可以表达为

$$Q = \sum_i e^{-\varepsilon_i/kT}$$

其中 \sum_i 表示对所有能态求和。

注意到系统的能量 E 在确定了 β 后并引入配分函数 Q 可以表达为

$$E = \frac{N}{Q} \sum \varepsilon_j g_j e^{-\varepsilon_j/kT}$$

实际上，微观态数 W 作为 N_j 的函数在 N_j^* 附近是很陡峭的，正是这些离 N_j^* 十分近的 N_j 所对应的 W 值对于 Ω 作出主要的贡献。也就是说，当粒子分布数 N_j 与最可几状态的粒子分布数 N_j^* 哪怕只有很小的偏离时，微观态数 W 也会有十分剧烈的减小。另外，我们要站在统计力学的基本出发点即各态历经 (ergodic) 原理的基础上，即承认所有可能的微观态具有相同的几率。从这两点出发，我们必然得到这样的结论：由 N 各粒子构成的总能量为 E 的系统，在其绝大部分时间必然处于满足 Boltzmann 分布的宏观态或与其相差很小的宏观态上，也就是说，Boltzmann 分布式是最可几的能量分布律。

现在来证明，当系统的微观态的总数 Ω 中有 N 项重要可以表示为 NW_{\max} ，而其他各项可以忽略不计时，有 $\ln \Omega / \ln W_{\max} |_{N \rightarrow \infty} \rightarrow 1$ 。根据条件 $\Omega = NW_{\max}$ 有

$$\frac{\ln \Omega}{\ln W_{\max}} = 1 + \frac{\ln N}{\ln W_{\max}}$$

其中 $\ln W_{\max}$ 的表达式我们已经推出，再结合配分函数的表达式，可以将其改写成

$$\ln W_{\max} = N(\ln Q - \ln N + 1) + \beta E$$

因为 $E = \sum N_j \varepsilon_j$ ，应该大于所有平动能均被激发的情况，即 $E > N \frac{3}{2} kT$ 。同时因为 Q, β 与 N 无关，所以

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\ln \Omega}{\ln W_{\max}} = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{\ln N}{\ln W_{\max}} \right) = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{\ln N}{N(\ln Q - \ln N + 1) + \beta E} \right) = 1$$

2.3 分子的内能、内自由度和内能分布函数

当忽略能量模式间的相互作用时，分子的内能可以表示为电子能量 ε_e 、振动能量 ε_v 和转动能量之和，如果加上分子的动能 ε_{tr} ，分子的能量 ε 可以表示为

$$\varepsilon = \varepsilon_e + \varepsilon_v + \varepsilon_r + \varepsilon_{tr}$$

与此对应，由配分函数 Q 的表达式的形式可以看到，配分函数具有因子分配性质，即可以表达为相应各能量模式的配分函数的连乘

$$Q = Q_e Q_v Q_r Q_{tr}$$

分子的电子能量量级上虽然较大，但是在不太高的温度下由于分子的最低能级与次低能级的间距远大于 kT ，故电子能态一般是不激发的，因而 Q_e 近似为常值。由于能量值 (以及比能和比热) 只与 Q 的微分有关，所以电子能态对能量和比热的贡献一般可以忽略不计。¹

对于分子运动的动能，可以用分子运动论 (动理论) 的方法借助对速度分布函数的分析得到详尽的信息，这将在后面讨论。因此，这里讨论的分子的内能主要指振动能 ε_v 和转动能 ε_r 。现在尝试从单个分子能量 ε_v 的表达式和 ε_r 的表达式

$$\begin{aligned} \varepsilon_{v,n} &= \left(n + \frac{1}{2} \right) h\nu, \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots \\ \varepsilon_{r,J} &= \frac{\hbar^2}{8\pi^2 I} J(J+1), \quad I = \mu r^2, J = 0, 1, 2, \dots \end{aligned}$$

求出系统的总振动能量 E_v 和总转动能量 E_r ，以及相应地，气体的单位质量的振动能 (比振动能) $e_v = \frac{E_v}{Nm}$ 和单位质量的转动能 (比转动能) $e_r = \frac{E_r}{Nm}$ 。最后给出内能分布函数的表达式。这里 m 表示分子质量。

¹在更高的温度下，电子能态会向更高能级跃迁并在从高能级向低能级跃迁时发生辐射，这时电子能态的贡献要加以考虑。

为了求总能量，首先注意配分函数对 T 求微分可以得到

$$\frac{\partial Q}{\partial T} = \frac{1}{kT^2} \sum \varepsilon_j g_j e^{-\varepsilon_j/kT}$$

于是就得到总能量的表达式为

$$E = \frac{N}{Q} \sum \varepsilon_j g_j e^{-\varepsilon_j/kT} = \frac{N}{Q} kT^2 \frac{\partial Q}{\partial T} = NkT^2 \frac{\partial \ln Q}{\partial T}$$

相应的气体单位质量的能量 (比能) e 可以写成²

$$e = \frac{E}{Nm} = \frac{k}{m} T^2 \frac{\partial \ln Q}{\partial T} = RT^2 \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \quad (2.7)$$

其中 $R = k/m$ 为单位质量的气体常数。

对于分子的振动能，零点能为 $\varepsilon_{v,0} = \frac{1}{2}h\nu$ ，但是 $\varepsilon_{v,0}$ 的值可以忽略不计，因为只有系统的状态变化才是本质的。这样，可以将振动能的许可能态写为

$$\varepsilon_{v,n} = n h \nu, \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

结合配分函数的表达式形式，可以得到振动配分函数为

$$Q_v = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n h \nu / kT}$$

如果引入振动特征温度 $\Theta_v = h\nu/k$ 并令 $x = e^{-h\nu/kT} := e^{-\Theta_v/T}$ ，因为有 $x < 1$ ，所以可以将 Q_v 写为

$$Q_v = \sum_{n=0}^{\infty} x^n = 1 + x + x^2 + \dots = \frac{1}{1-x} = \frac{1}{1-e^{-\Theta_v/T}}$$

根据比能的表达式形式可以得到比振动能为

$$e_v = \frac{R\Theta_v}{e^{\Theta_v/T} - 1}$$

对于转动能，可以将转动配分函数写为

$$Q_r = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \exp \left[\frac{-J(J+1)\hbar^2}{8\pi^2 I k T} \right]$$

如果引入转动特征温度 $\Theta_r = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 I k}$ ，并用对 J 的积分近似替代对 J 的求和，可以得到³

$$Q_r = \int_0^{\infty} (2J+1) e^{-J(J+1)\Theta_r/T} dJ = \int_0^{\infty} e^{-(\Theta_r/T)x} dx = T/\Theta_r$$

根据比能的表达式形式，可以得到比转动能为

$$e_r = RT = \frac{k}{m} T$$

在后续关于分子运动论 (气体动理论) 的讨论中，我们将得到单位质量的与平动能关联的内能 (比平动能) 为

$$e_{tr} = \frac{3}{2} RT = \frac{3}{2} \frac{k}{m} T$$

由于分子的平动能有三个自由度，可以看到每个自由度的能量为 $\frac{1}{2} \frac{k}{m} T$ 。与比转动能的表达式进行比较可以看到，转动能量完全激发而有两个自由度，这与经典力学的结果是一致的。对于振动能，情况则有所不同，如果设振动自由度为 ζ_v ，根据能量均分原理可以将比振动能改写为

$$e_v = \frac{\zeta_v}{2} RT = \frac{\zeta_v}{2} \frac{k}{m} T$$

与比振动能的具体表达式进行对比，可以得到 ζ_v 的表达式为

$$\zeta_v = \frac{\Theta_v/T}{e^{\Theta_v/T} - 1}$$

只有在很高的温度的情况下 $\zeta_v \rightarrow 2$ 。根据平动能、振动能和转动能的表达式可以求得相应的比热 $c_v = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_v$

² e 是从系统的总能量 E 计算出来的，所以是平均意义上的能量，比能是单位质量的平均能量。

³ 这一结果仅对于异核分子，即分子是由不同的原子构成的情况才正确。对于氧气分子、氮气分子这样的同核分子，上述结果应该除以 2。但是这并不影响 e_r 和 $c_{v,r}$ 的计算，因为只有 $\ln Q_r$ 的导数在计算中出现。

为

$$\begin{aligned}c_{v,tr} &= \frac{3}{2}R \\c_{v,r} &= R \\c_{v,v} &= R \left(\frac{\Theta_v}{T} \right)^2 \frac{e^{\Theta_v/T}}{(e^{\Theta_v/T} - 1)}\end{aligned}$$

由此可见，分子的运动和转动对气体的比热的贡献为 $\frac{5}{2}R$ ，而振动比热是随温度变化的。

现在我们推导分子内能的分布函数的一般表达式。如果由 N 个分子构成的系统的某个能量模在 ε_i 与 $\varepsilon_i + d\varepsilon_i$ 之间的分子数目 dN 可以写成

$$\frac{dN}{N} = f(\varepsilon_i) d\varepsilon_i$$

则 $f(\varepsilon_i)$ 称为该能量模的分布函数。

对于转动能，有

$$\frac{dN}{N} = \frac{(2J+1)e^{-\varepsilon_{r,J}/kT} dJ}{Q_r} = \frac{e^{-\varepsilon_{r,J}/kT} (2J+1) dJ}{T/\Theta_r} = \frac{e^{-\varepsilon_{r,J}/kT} d\varepsilon_r}{kT}$$

也即

$$f(\varepsilon_r) = \frac{e^{-\varepsilon_{r,J}/kT}}{kT}$$

对于平动能，利用分子运动论的结果，有速度量值的分布函数 $\chi(c')$ 即速度值在 c' 和 $c' + dc'$ 间的分子数目比分为 $\chi(c')dc'$

$$\frac{dn}{n} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} c'^2 \exp \left(-\frac{c'^2}{2kT} \right) dc'$$

注意到分子的平动能 $\varepsilon_{tr} = mc'^2/2$ ，可以将上式改写为

$$\frac{dN}{N} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{(kT)^{3/2}} \varepsilon_{tr}^{1/2} e^{-\varepsilon_{tr}/kT} d\varepsilon_{tr}$$

也即

$$f(\varepsilon_{tr}) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{(kT)^{3/2}} \varepsilon_{tr}^{1/2} e^{-\varepsilon_{tr}/kT}$$

根据自由度为 2 的分子转动能的分布函数 $f(\varepsilon_r)$ 与自由度为 3 的分子平动能的分布函数 $f(\varepsilon_{tr})$ 的形式，可以设想，一般的自由度为 ζ 的能模 ε 的分布函数 f 有如下形式

$$f = C \frac{\varepsilon^{\frac{\zeta}{2}-1}}{(kT)^{\zeta/2}} e^{-\varepsilon/kT}$$

常数 C 的值由归一化条件确定

$$C \int_0^\infty f d\varepsilon = C \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{\frac{\zeta}{2}-1}}{(kT)^{\zeta/2}} e^{-\varepsilon/kT} d\varepsilon = C \int_0^\infty x^{\frac{\zeta}{2}-1} e^{-x} dx = 1$$

也即

$$C = \frac{1}{\Gamma(\zeta/2)}$$

这样，分子的自由度为 ζ 的能量的分布函数为

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{\Gamma(\zeta/2)} \frac{\varepsilon^{\frac{\zeta}{2}-1}}{(kT)^{\zeta/2}} e^{-\varepsilon/kT}$$

这当然也适合于自由度为 ζ_v 的振动能 ε_v 。根据上式给出的振动能分布函数可以计算分子的振动能的平均值为

$$\begin{aligned}e_v = \overline{\varepsilon_v} &= \int_0^\infty \varepsilon_v f(\varepsilon_v) d\varepsilon_v = \frac{kT}{\Gamma(\zeta_v/2)} \int_0^\infty \frac{\varepsilon_v^{\zeta_v/2}}{(kT)^{\zeta_v/2+1}} e^{-\varepsilon_v/kT} d\varepsilon_v \\&= \frac{kT}{\Gamma(\zeta_v/2)} \int_0^\infty x^{(\zeta_v/2+1)-1} e^{-x} dx = \frac{kT}{\Gamma(\zeta_v/2)} \Gamma(\zeta_v/2 + 1) = \frac{\zeta_v}{2} kT\end{aligned}$$

这一结果与从分子振动能量 ε_v 求和得到的 E 计算出的单位质量的平均振动能相同，也就证明了一般的能量分布函数给出了正确的平均值结果。

第3章 分子动理论基础

3.1 速度分布函数

对于一个由 N 个单原子分子组成的系统，在任一瞬间，整个系统由 $6N$ 维相空间 (由速度 \mathbf{c} 和位置 \mathbf{r} 组成的空间) 中的一点所代表。考察大量这样的系统 (或这样系统的系综)，在相空间点 $\mathbf{c}_1, \mathbf{c}_2, \dots, \mathbf{c}_N, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$ 附近的相空间元素 $d\mathbf{c}_1 d\mathbf{c}_2 \dots d\mathbf{c}_N d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N$ 中找到系统的概率为

$$F^{(N)}(\mathbf{c}_1, \mathbf{c}_2, \dots, \mathbf{c}_N, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t) d\mathbf{c}_1 d\mathbf{c}_2 \dots d\mathbf{c}_N d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \quad (3.1)$$

这就是 N 粒子分布函数的定义。下标 $1, 2, \dots, N$ 为分子的标号， N 就是分子数。 N 个分子中 R 个分子的简约了的分布函数 $F^{(R)}$ 定义为

$$F^{(R)}(\mathbf{c}_1, \mathbf{c}_2, \dots, \mathbf{c}_R, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_R, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} F^{(N)} d\mathbf{c}_{R+1} \dots d\mathbf{c}_N d\mathbf{r}_{R+1} \dots d\mathbf{r}_N$$

即不管其他 $(N - R)$ 个分子在相空间的位置如何，在相空间点 $\mathbf{c}_1, \mathbf{c}_2, \dots, \mathbf{c}_N, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$ 附近的相空间元素 $d\mathbf{c}_1 d\mathbf{c}_2 \dots d\mathbf{c}_R d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_R$ 中找到系统的概率为

$$F^{(R)} d\mathbf{c}_1 d\mathbf{c}_2 \dots d\mathbf{c}_R d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_R$$

当 $R = 1$ 时就得到了单粒子分布函数 $F^{(1)}(\mathbf{c}_1, \mathbf{r}_1, t)$ ，即不管所有其他 $(N - 1)$ 个粒子在相空间中的位置如何，标号为 1 的分子在时间 t 位于相空间元素 $d\mathbf{c}_1 d\mathbf{r}_1$ 的概率为 $F^{(1)} d\mathbf{c}_1 d\mathbf{r}_1$ 。由于整个相空间中分子数为 N ，而各个分子是全同的，所以在时间 t 位于相空间元素 $d\mathbf{c}_1 d\mathbf{r}_1$ 的几率分子数为 $N F^{(1)} d\mathbf{c}_1 d\mathbf{r}_1$ 。分子运动论 (气体动理论) 就是应用单粒子分布函数讨论分子运动规律的。

我们应用的分布函数就是 $N F^{(1)}$ ，即¹

$$f(\mathbf{c}, \mathbf{r}, t) := N F^{(1)}(\mathbf{c}, \mathbf{r}, t) \quad (3.2)$$

按照分子速度分布函数 $f(\mathbf{c}, \mathbf{r}, t)$ 的定义，在时间 t ，在物理空间元素 $d\mathbf{r} = dx dy dz$ 内，速度在速度空间 \mathbf{c} 附近元素 $d\mathbf{c} = du dv dw$ 内的分子数目是

$$f(\mathbf{c}, \mathbf{r}, t) d\mathbf{c} d\mathbf{r}$$

实际上相空间 $d\mathbf{c} d\mathbf{r}$ 中的分子数在时间上会有起伏， $f d\mathbf{c} d\mathbf{r}$ 是平均分子数，上式具有几率的意义。将此表达式对所有速度空间积分就得到了 $d\mathbf{r}$ 中的分子数，而分子在物理空间的数密度显然为

$$n = \int f d\mathbf{c} \quad (3.3)$$

3.2 宏观量的表达

当气体的速度分布函数为已知时，气体动力学中感兴趣的各种宏观量就可以通过对 f 求矩的办法得到。²

按照 f 的定义， $f d\mathbf{c} d\mathbf{r} = f du dv dw dx dy dz$ 是 $\mathbf{r}(x, y, z)$ 附近物理空间元素 $d\mathbf{r} = dx dy dz$ 内，速度在 $\mathbf{c}(u, v, w)$ 附近速度空间元素 $d\mathbf{c} = du dv dw$ 内的分子数目。将其对于所有速度空间积分，我们得到 $d\mathbf{r}$ 中的分子数，气体在物理空间的密度显然为

$$\rho = m \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f du dv dw = m \int_{-\infty}^{\infty} f d\mathbf{c} = mn$$

其中 m 是分子的质量。

¹这里引入的分子速度分布函数 $f(\mathbf{c}, \mathbf{r}, t)$ 与 Chapman, Cowling 的定义是一致的。这个定义从 $f d\mathbf{c} d\mathbf{r}$ 是 $d\mathbf{c} d\mathbf{r}$ 中的分子数出发，即 f 定义为相空间中的数密度。有些作者利用 $f_K = f/n$ 定义速度分布函数。要注意两种定义的差异。

²所谓求矩，就是将 f 乘以分子速度的一定的函数再对整个速度空间积分。

对于单组元气体，我们用 \mathbf{c}_0 标记 \mathbf{r}, t 处的平均分子速度 $\bar{\mathbf{c}}$ ，物理空间元素 $d\mathbf{r} = dx dy dz$ 中有 $n d\mathbf{r}$ 个分子，其质量为 $\rho d\mathbf{r} = m n d\mathbf{r}$ ，每个分子携带的动量为 $m\mathbf{c}$ 。 \mathbf{c}_0 的定义为

$$\rho d\mathbf{r} \mathbf{c}_0 = \sum m\mathbf{c} \quad \text{or} \quad n d\mathbf{r} \mathbf{c}_0 = \sum \mathbf{c}$$

其中 $\sum \mathbf{c}$ 是对于 $n d\mathbf{r}$ 个分子求和。在 $d\mathbf{r}$ 中速度范围在 $\mathbf{c}, d\mathbf{c}$ 内的分子数目为 $f d\mathbf{c} d\mathbf{r}$ ，这些分子所携带的速度值为 $\mathbf{c} f d\mathbf{c} d\mathbf{r}$ ，对整个速度空间积分，即得到

$$\sum \mathbf{c} = d\mathbf{r} \int \mathbf{c} f d\mathbf{c}$$

从而有

$$\mathbf{c}_0 = \bar{\mathbf{c}} = \frac{1}{n} \int \mathbf{c} f d\mathbf{c}$$

平均分子速度 $\mathbf{c}_0 = \bar{\mathbf{c}}$ 即气体的宏观流动速度，或平均速度，又称质量速度。

一般地，如果 $Q(\mathbf{c})$ 是分子速度的任意函数，它在气体中的平均值 \bar{Q} 定义为

$$n d\mathbf{r} \bar{Q} = \sum Q$$

其中 $\sum Q$ 表示对 $d\mathbf{r}$ 中所有 $n d\mathbf{r}$ 个分子求和。在 $d\mathbf{r}$ 中速度范围在 $\mathbf{c}, d\mathbf{c}$ 内的分子数目为 $f d\mathbf{c} d\mathbf{r}$ ，它们对 $\sum Q$ 的贡献为 $Q f d\mathbf{c} d\mathbf{r}$ ，对整个速度空间求矩，即得到所有 $d\mathbf{r}$ 中分子的 Q 的总值

$$\sum Q = d\mathbf{r} \int Q f d\mathbf{c}$$

所以对于任意 $Q(\mathbf{c})$ 的平均值有如下表达式

$$\bar{Q} = \frac{1}{n} \int Q f d\mathbf{c} \quad (3.4)$$

其中 Q 可以是标量、矢量或张量。

分子相对于宏观流动速度的速度 $\mathbf{c} - \mathbf{c}_0$ 称为分子的热运动速度，或称分子的特定速度、随机速度，并记为 \mathbf{c}'

$$\mathbf{c}' = \mathbf{c} - \mathbf{c}_0 \quad (3.5)$$

显然平均热运动速度为零

$$\bar{\mathbf{c}'} = \bar{\mathbf{c}} - \mathbf{c}_0 = \bar{\mathbf{c}} - \bar{\mathbf{c}} = \mathbf{0}$$

对于与分子运动引起的流动中的质量、动量和能量的输运相关的宏观量，它们均要求计算某量在一定(微元)时间内通过一定(微元)面积的通量。我们首先得到与分子速度相关联的某一个量 $Q(\mathbf{c})$ 通过气体某一位置上某一小面积元的通量表达式。该面积微元的面积记为 dS ，其单位法向矢量为 \mathbf{l} 。考察在时间 t 时位于以 dS 为基底的速度在 \mathbf{c} 附近的 $d\mathbf{c}$ 中的分子，其在 dt 内通过边长为 $\mathbf{c} dt$ 的柱形，那么 dt 内穿越 dS 的速度在 \mathbf{c} 附近的 $d\mathbf{c}$ 中的分子的数目为

$$f d\mathbf{c} (\mathbf{c} \cdot \mathbf{l} dt dS)$$

此类分子携带的量 Q 在 dt 内穿过 dS 的通量为

$$Q f d\mathbf{c} (\mathbf{c} \cdot \mathbf{l} dt dS)$$

想要求出气体中所有分子所携带的量 Q 的上述通量，就要将上式对整个速度空间积分，得到³

$$dtdS \int Q f \mathbf{c} \cdot \mathbf{l} d\mathbf{c} = dtdS n \overline{Q \mathbf{c} \cdot \mathbf{l}}$$

将上式除以 $dtdS$ ，即得到 Q 的单位时间通过单位面积的通量⁴

$$\int Q f \mathbf{c} \cdot \mathbf{l} d\mathbf{c} = n \overline{Q \mathbf{c} \cdot \mathbf{l}} \quad (3.6)$$

³这里利用了 $\bar{Q} = \frac{1}{n} \int Q f d\mathbf{c}$ 进行化简。

⁴这里给出的是总通量，它即包含沿 \mathbf{l} 的正向也包含沿其负向通过 dS 的分子的贡献。有时候需要知道仅沿一个方向通过 dS 的通量，比如沿 \mathbf{l} 正向通过的分子给出的 Q 的通量值为 $n(\overline{Q \mathbf{c} \cdot \mathbf{l}})_{\mathbf{c} \cdot \mathbf{l} > 0}$

由于 \mathbf{l} 是单位向量，于是可以将上式写为 $n\overline{Q\mathbf{c}} \cdot \mathbf{l}$ ，将 $n\overline{Q\mathbf{c}}$ 定义为量 Q 的通量矢。质量通量矢 ($Q = m$) 为

$$nm\overline{\mathbf{c}} = \rho\mathbf{c}_0$$

对于以下将考察的应力和热流的情况，讨论的是以平均速度 \mathbf{c}_0 运动的气体通过以 \mathbf{c}_0 运动的 dS 的分子的动量和能量的输运。所以我们将以流动速度 \mathbf{c}_0 运动的坐标系中讨论量 Q 的通量矢，即讨论 $n\overline{Q\mathbf{c}'}$ 。

令 $Q = m\mathbf{c}'$ ，就得到热运动引起的动量输运的表达式，该表达式是具有 9 个分量的张量，称为压力张量

$$\mathbf{P} = n\overline{m\mathbf{c}'\mathbf{c}'} = \rho\overline{\mathbf{c}'\mathbf{c}'} = m \int \mathbf{c}'\mathbf{c}' f d\mathbf{c}$$

压力张量的物理含义在对它的个别分量了解清楚后可以变得更加清晰。以 xy 分量为例，考察时间 dt 内通过法向为 y 的表面 dS 的沿 x 轴方向的动量的输运，对于速度在 \mathbf{c} 附近的 $d\mathbf{c}$ 中的分子，此动量值为 mu' ，在时间 dt 内通过 dS 的这类分子，位于体积 $v'dtdS$ 的柱形内，其数目为 $f d\mathbf{c} v' dt dS$ ，携带的 x 向动量为 $m f v' u' d\mathbf{c} dt dS$ 。因此，总的 mu' 的通量为

$$\int m f u' v' d\mathbf{c} = n\overline{mu'v'} = \rho\overline{u'v'} = P_{xy}$$

类似地可以写出压力张量的各分量为

$$\mathbf{P} = \begin{bmatrix} P_{xx} & P_{xy} & P_{xz} \\ P_{yx} & P_{yy} & P_{yz} \\ P_{zx} & P_{zy} & P_{zz} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \rho\overline{u'^2} & \rho\overline{u'v'} & \rho\overline{u'w'} \\ \rho\overline{v'u'} & \rho\overline{v'^2} & \rho\overline{v'w'} \\ \rho\overline{w'u'} & \rho\overline{w'v'} & \rho\overline{w'^2} \end{bmatrix}$$

显然这是一个对称张量，可以约简地表示为

$$P_{ij} = \rho\overline{c'_i c'_j} = m \int (c_i - c_{0i})(c_j - c_{0j}) f d\mathbf{c}, \quad i = 1, 2, 3$$

其中 $c'_1 = u'$, $c'_2 = v'$, $c'_3 = w'$, $c_{01} = u_0$, $c_{02} = v_0$, $c_{03} = w_0$ 。

在气体内部任意一点 P 内，作用在 dS 上并指向此表面的正向的压力 (压力通量) \mathbf{p}_l 是单位时间分子动量 $m\mathbf{c}'$ 沿正向穿过 dS 单位面积的通量。为得到此通量，应该在前面得到的一般通量表达式当中取 $Q = m\mathbf{c}'$ ，同时因为是在与气体流动速度相联系的坐标中考察动量，所以还应该令其中的 $\mathbf{c} = \mathbf{c}'$ ，于是

$$\mathbf{p}_l = n\overline{c'_l m\mathbf{c}'} = \rho\overline{c'_l \mathbf{c}'} = \rho(\mathbf{l} \cdot \mathbf{c}')\mathbf{c}' = \mathbf{l} \cdot \rho\overline{\mathbf{c}'\mathbf{c}'} = \mathbf{l} \cdot \mathbf{P}$$

这一压力在此表面法向的分量为

$$\mathbf{l} \cdot \mathbf{p}_l = \mathbf{l} \cdot \rho\overline{c'_l \mathbf{c}'} = \rho\overline{c_l'^2}$$

即这一压力总为正值。考察其定义，这说明气体内部沿某表面的正法向的动量穿过该表面的正向通量总为正，这时外法线为 \mathbf{l} 的该表面从气体受到的是指向 \mathbf{l} 相反方向的压力。这个结果表明气体施加于任一表面上的法向力总是拉力而不是压力。但是注意，气体施加于表面的压力的方向与动量通量的方向是相反的，而只有表面从气体受到的力是指向表面外法向 \mathbf{l} 的相反方向时，我们称其为正压力。由于同样的原因，即由于气体施加于表面的应力方向与动量通量的方向是相反的，我们定义粘性应力张量 $\mathbf{T} := \tau_{ij}$ 为从法向分量重减去静压力 p 的压力张量之后的负值

$$\mathbf{T} := \tau_{ij} = -(\rho\overline{c'_i c'_j} - \delta_{ij} p)$$

其中 δ_{ij} 为 Kronecker 张量， p 为静压力，定义为压力张量的三个法向分量的平均值

$$p = \frac{1}{3}\rho\overline{u'^2 + v'^2 + w'^2} = \frac{1}{3}\rho\overline{c'^2}$$

为了得到热流量 $\mathbf{q} := q_i$ 的表达式，我们仍从 $n\overline{Q\mathbf{c}'}$ 出发，这时需要令 $Q = \frac{1}{2}m\overline{c'^2} + \varepsilon_{in}$ ，这里 ε_{in} 是与一个分子相联系的内自由度 (振动、转动) 能量，此时

$$\mathbf{q} = \frac{1}{2}\rho\overline{c'^2 \mathbf{c}'} + n\overline{\varepsilon_{in} \mathbf{c}'} = \frac{m}{2} \int \mathbf{c}' c'^2 f d\mathbf{c} + \int \mathbf{c}' \varepsilon_{in} f d\mathbf{c}$$

或者

$$q_i = \frac{m}{2} \int c'_i c'^2 f d\mathbf{c} + \int c'_i \varepsilon_{in} f d\mathbf{c}$$

利用平均值的一般表达式, 令 $Q = \frac{1}{2}mc'^2$, 可以得到单位质量的 (与平动能关联的) 内能的表达式

$$e_{tr} = \frac{1}{2}\overline{c'^2} = \frac{1}{2n} \int c'^2 f d\mathbf{c}$$

从 p 的表达式可以得到

$$p = \frac{2}{3}\rho e_{tr}$$

以上的讨论对气体的状态没有作任何假设, 即它们适用于平衡与非平衡状态。

下面我们讨论本质上是平衡态的气体性质的热力学温度。理想气体的状态方程为

$$p = \rho RT = \rho \frac{k}{m} T = nkT$$

其中

- R 为单位质量的气体常数, $R = \mathcal{R}/\mathcal{M} = k/m$;
- \mathcal{R} 是普适气体常数 (一克分子气体的气体常数), 有 $\mathcal{R} = 8.3145 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$;
- \mathcal{M} 是克分子量;
- k 为 Boltzmann 常数, $k = mR = \mathcal{R}/\mathcal{N}$, 即一个分子的气体常数, $k = 1.38066 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$;
- \mathcal{N} 为 Avogadro 常数, $\mathcal{N} = 6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 。

据此可以引入下式定义平动动力学温度

$$\frac{3}{2} \frac{k}{m} T_{tr} = e_{tr} = \frac{1}{2}\overline{c'^2} = \frac{1}{2}(\overline{u'^2} + \overline{v'^2} + \overline{w'^2}) \quad (3.7)$$

可以将其改写为分子的平均速度和分子速度的表达式⁵

$$\frac{3}{2} k T_{tr} = \frac{1}{2} m \overline{c'^2} = \frac{1}{2} m (\overline{c^2} - c_0^2) = \frac{1}{2} m (\overline{u^2} + \overline{v^2} + \overline{w^2} - c_0^2)$$

可以分别定义三个速度分量的平动分子运动论温度

$$k(T_{tr})_x = m\overline{u'^2}, \quad k(T_{tr})_y = m\overline{v'^2}, \quad k(T_{tr})_z = m\overline{w'^2}$$

而 $(T_{tr})_x, (T_{tr})_y, (T_{tr})_z$ 与 T_{tr} 的不同及它们互相之间的不同表征着气体中平动能模态的非平衡程度。

在单原子分子中 T_{tr} 即可定义为气体的温度。双原子分子和多原子分子具有转动和振动能量和相应的自由度。根据某一能量模的自由度数 ζ 可以与平动温度 T_{tr} 的定义式相类似地 (平动能具有三个自由度) 定义这一内能模的温度

$$\frac{\zeta}{2} \frac{k}{m} T_{int} = e_{int}$$

能量均分原理意味着气体平衡态下平动和内能温度相等。在不平衡气体中, 可以定义总的 (overall) 动力学温度

$$T_{ov} = \frac{3T_{tr} + \zeta T_{int}}{3 + \zeta}$$

以上我们详细地给出了宏观量通过速度分布函数的矩表达的推导, 这是从速度分布函数一级的描述转换到宏观量描述的重要一步。所得结果汇总如下:

$$n = \int f d\mathbf{c}$$

$$\rho = mn = m \int f d\mathbf{c}$$

$$c_0 = \bar{c} = \frac{1}{n} \int \mathbf{c} f d\mathbf{c}$$

$$P_{ij} = m \int (c_i - c_{0i})(c_j - c_{0j}) f d\mathbf{c} = \overline{\rho c'_i c'_j} = p\delta_{ij} - \tau_{ij}$$

$$\tau_{ij} = -(\overline{\rho c'_i c'_j} - \delta_{ij} p)$$

⁵ 这样的 T_{tr} 的定义和理想气体状态方程实际上也适用于气体处于非平衡的状态。

$$p = \frac{1}{3} \rho \overline{c'^2}$$

$$q_i = \int c'_i \left(\frac{1}{2} m c'^2 \right) f d\mathbf{c} + \int c'_i \varepsilon_i f d\mathbf{c}$$

$$\frac{3}{2} \frac{k}{m} T = e_{tr} = \frac{1}{2n} \int c'^2 f d\mathbf{c} = \frac{1}{2} \overline{c'^2} = \frac{3}{2} \frac{p}{\rho}$$

以上的叙述与推导是针对单组元气体进行的。对于混合气体的推广是直接而简单的。

3.3 分子的双体碰撞模型

气体因为分子与气体中固体表面边界的碰撞及分子间的碰撞而发生变化。这里将讨论的双体碰撞时最重要的也是容易进行数学讨论的碰撞。首先分析一下三体碰撞不重要而仅有双体碰撞重要的条件。当一个分子(或原子)与一个由两个分子(原子)临时组成的分子对发生碰撞时,可以看做是发生了三体碰撞。两个分子碰撞组成碰撞对的时间的量级为 $\sigma^{1/2}/\overline{c_r}$, 而分子的碰撞频率 $\nu \approx n\sigma\overline{c_r}$ 。显然, 三体碰撞的概率即为分子对存在时间内与另一个分子发生碰撞的几率, 其值约为

$$(\sigma^{1/2}/\overline{c_r}) \cdot n\sigma\overline{c_r} \approx \sigma^{3/2}n \approx d^3n = d^3/\delta^3$$

即三体碰撞不重要的条件为

$$d^3/\delta^3 \ll 1$$

由此可见, 当稀薄气体条件, 即平均分子间隙 $\delta = n^{-1/3}$ (一个分子平均占有的体积为 n^{-1}) 远大于分子直径 d 的条件满足时, 仅双体碰撞为重要的条件满足。

对于双体碰撞最简单的情况是弹性碰撞, 即没有平动能与内能之间能量交换的情况。这时给定两个分子碰撞前的速度 \mathbf{c}_1 和 \mathbf{c}_2 , 并应用动量和能量守恒, 还不足以决定碰撞后的速度 \mathbf{c}_1^* 和 \mathbf{c}_2^* 。完全决定两个分子碰撞后果还需要知道分子互相运动的距离和方位, 即所谓命中参数 (impact parameters), 包括瞄准距离 b 和碰撞平面与某一参考平面的夹角 ε , 以及分子间的相互作用势。这里我们先得到在不规定命中参数和作用势时的碰撞规律。

对质量分别为 m_1 和 m_2 , 碰撞前速度为 \mathbf{c}_1 和 \mathbf{c}_2 的两个分子, 应用动量和能量守恒

$$m_1\mathbf{c}_1 + m_2\mathbf{c}_2 = m_1\mathbf{c}_1^* + m_2\mathbf{c}_2^* = (m_1 + m_2)\mathbf{c}_m$$

$$m_1c_1^2 + m_2c_2^2 = m_1c_1^{*2} + m_2c_2^{*2}$$

这里引入了分子对质心的速度 \mathbf{c}_m

$$\mathbf{c}_m = \frac{m_1\mathbf{c}_1 + m_2\mathbf{c}_2}{m_1 + m_2} \quad (3.8)$$

动量方程表明碰撞前后质心速度 \mathbf{c}_m 不变。引入分子碰撞前后的相对速度

$$\mathbf{c}_r = \mathbf{c}_1 - \mathbf{c}_2$$

$$\mathbf{c}_r^* = \mathbf{c}_1^* - \mathbf{c}_2^*$$

从以上可以得到

$$\begin{aligned} \mathbf{c}_1 &= \mathbf{c}_m + \frac{m_2}{m_1 + m_2} \mathbf{c}_r \\ \mathbf{c}_2 &= \mathbf{c}_m - \frac{m_1}{m_1 + m_2} \mathbf{c}_r \end{aligned} \quad (3.9)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{c}_1^* &= \mathbf{c}_m + \frac{m_2}{m_1 + m_2} \mathbf{c}_r^* \\ \mathbf{c}_2^* &= \mathbf{c}_m - \frac{m_1}{m_1 + m_2} \mathbf{c}_r^* \end{aligned} \quad (3.10)$$

可以看到, 在质心坐标系中, 碰撞前两分子的速度 $\mathbf{c}_1 - \mathbf{c}_m$ 和 $\mathbf{c}_2 - \mathbf{c}_m$ 是反平行的, 如果分子是力的中心, 则分子间的作用力处于这两个速度所在的平面内。同时, 碰撞后的速度在质心坐标中也是反平行的。

由以上可以得到

$$\begin{aligned} m_1 c_1^2 + m_2 c_2^2 &= (m_1 + m_2) c_m^2 + m_r c_r^2 \\ m_1 c_1^{*2} + m_2 c_2^{*2} &= (m_1 + m_2) c_m^2 + m_r c_r^{*2} \end{aligned} \quad (3.11)$$

其中引入了折合质量

$$m_r = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

从能量守恒式可以得到碰撞前后的相对速度之值保持不变，即 $c_r^* = c_r$ ，且有角动量守恒 $c_r b = c_r^* b^*$ 进一步给出，碰撞前后分子间的瞄准距离 b 保持不变。这样，我们可以将质心坐标系中分子轨迹给为如图所示。可见，只要计算出分子的偏转角 χ ，碰撞后的速度就完全确定了。

标记两分子的位置矢量 $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ ，其间的作用力为 \mathbf{F} ，分子的运动方程为

$$m_1 \ddot{\mathbf{r}}_1 = \mathbf{F}, \quad m_2 \ddot{\mathbf{r}}_2 = -\mathbf{F}$$

引入相对速度矢量 $\mathbf{c}_r = \dot{\mathbf{r}}_1 - \dot{\mathbf{r}}_2 := \dot{\mathbf{r}}$ ，可以得到

$$m_r \ddot{\mathbf{r}} = \mathbf{F}$$

即分子 m_1 相对分子 m_2 的运动归结为质量为 m_r 的分子相对于固定的力心的运动，如图所示。

如果有两个分子碰撞前的速度为 \mathbf{c}_1^* 和 \mathbf{c}_2^* ，而且它们在质心坐标系中的瞄准距离为 b ，则由于动量和能量守恒方程对于碰撞前后速度的对称性，它们在碰撞后的速度将是 \mathbf{c}_1 和 \mathbf{c}_2 。这个碰撞 ($\mathbf{c}_1^*, \mathbf{c}_2^* \rightarrow \mathbf{c}_1, \mathbf{c}_2$) 称为正向碰撞 ($\mathbf{c}_1, \mathbf{c}_2 \rightarrow \mathbf{c}_1^*, \mathbf{c}_2^*$) 的逆碰撞。

现在我们在分子是中心力心的假设下来计算分子的偏转角 χ 。利用折合分子运动图中的极坐标 r, θ 可以写出相对以 O 为力场中心的质量为 m_r 的分子的角动量和能量守恒方程为

$$r^2 \dot{\theta} = b c_r$$

$$\frac{1}{2} m_r (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\theta}^2) + \phi = \frac{1}{2} m_r c_r^2$$

其中 $b c_r$ 与 $\frac{1}{2} m_r c_r^2$ 是角动量与能量在 $r \rightarrow \infty$ 时的常值渐进值； ϕ 为分子间作用势，其与球对称力 F 通过下式联系起来

$$F = -\frac{d\phi}{dr}$$

可以将角动量和能量守恒方程合并，并将时间变量消去而得到轨道方程

$$\left(\frac{dr}{d\theta}\right)^2 = \frac{r^4}{b^2} - r^2 - \frac{\phi r^4}{\frac{1}{2} m_r c_r^2 b^2}$$

如果将变量 r 变换为无量纲量 $W = b/r$ ，轨道方程相应地变换为

$$\left(\frac{dW}{d\theta}\right)^2 = 1 - W^2 - \frac{\phi}{\frac{1}{2} m_r c_r^2}$$

而解可以写为

$$\theta = \int_0^W \left(1 - W^2 - \frac{\phi}{\frac{1}{2} m_r c_r^2}\right)^{-1/2} dW$$

在拱极线 OA 与轨道的夹角 $\theta = \theta_A$ 处，有 $\frac{dW}{d\theta} = 0$ ，所以可以得到

$$\theta_A = \int_0^{W_1} \left(1 - W^2 - \frac{\phi}{\frac{1}{2} m_r c_r^2}\right)^{-1/2} dW$$

其中 W_1 是如下方程的正根

$$1 - W^2 - \frac{\phi}{\frac{1}{2} m_r c_r^2} = 0$$

于是得到相对速度的偏转角为 $\chi = \pi - 2\theta_A$ 。有时候用 χ 的补角 $\delta = \pi - \chi = 2\theta_A$ 较为方便。

现在我们将碰撞后的速度 $\mathbf{c}_1^*, \mathbf{c}_2^*$ 通过碰撞前的速度 $\mathbf{c}_1, \mathbf{c}_2$ 以及 χ (或 δ) 与 ε 来表达。根据质心坐标系下的速度表达式，只要求得 \mathbf{c}_r^* 即可得到 $\mathbf{c}_1^*, \mathbf{c}_2^*$ 的表达式。

设 OX, OY, OZ 为直角坐标系的三个轴, OG 则给出 \mathbf{c}_r 的相反方向, OG^* 给出 \mathbf{c}_r^* 的方向, 将 X, Y, Z, G, G^* 各点取在以 O 为球心、以 c_r 为半径的球面上。将参考平面取为通过 c_r 及 OX 轴的平面 (GOG 平面), ε 为碰撞平面 GOG^* 与参考平面的夹角 (角 G^*GX), 如图所示。现在考察球面三角形 G^*GX , 根据球面三角原理边的余弦公式

$$\cos G^*X = \cos GX \cos GG^* + \sin GX \sin GG^* \cos \varepsilon$$

显然有

$$\begin{aligned}\cos G^*X &= \frac{u_r^*}{c_r} \\ \cos GX &= -\frac{u_r}{c_r}, \quad \sin GX = \frac{\sqrt{v_r^2 + w_r^2}}{c_r} \\ \cos GG^* &= \cos \delta, \quad \sin GG^* = \sin \delta\end{aligned}$$

结合球面三角原理边的余弦公式就得到了

$$u_r^* = -u_r \cos \delta + \sqrt{v_r^2 + w_r^2} \sin \delta \cos \varepsilon$$

类似地, 对于球面三角形 G^*GY 有

$$v_r^* = -v_r \cos \delta + \sqrt{u_r^2 + w_r^2} \sin \delta \cos G^*GY$$

其中 $\cos G^*GY = \cos(\varepsilon - \xi_2)$, 而 ξ_2 标记角 XGY 。为了得到 $\cos \xi_2$ 的值, 考察球面三角形 GXY , 有

$$\cos XY = \cos GX \cos GY + \sin GX \sin GY \cos \xi_2$$

也即

$$0 = u_r v_r + \sqrt{v_r^2 + w_r^2} \cdot \sqrt{u_r^2 + w_r^2} \cos \xi_2$$

从而有

$$\begin{aligned}\cos \xi_2 &= \frac{-u_r v_r}{\sqrt{v_r^2 + w_r^2} \cdot \sqrt{u_r^2 + w_r^2}} \\ \sin \xi_2 &= \frac{w_r c_r}{\sqrt{v_r^2 + w_r^2} \cdot \sqrt{u_r^2 + w_r^2}}\end{aligned}$$

于是得到

$$v_r^* = -v_r \cos \delta + \sin \delta \cdot \frac{w_r c_r \sin \varepsilon - u_r v_r \cos \varepsilon}{\sqrt{v_r^2 + w_r^2}}$$

最后, 对于球面三角形 G^*GZ 有

$$w_r^* = -w_r \cos \delta + \sqrt{u_r^2 + v_r^2} \sin \delta \cos G^*GZ$$

其中 $\cos G^*GZ = \cos(\xi_3 - \varepsilon)$, 而从球面三角形 GZX 可以得到

$$\begin{aligned}\cos \xi_3 &= \frac{-u_r w_r}{\sqrt{v_r^2 + w_r^2} \cdot \sqrt{u_r^2 + v_r^2}} \\ \sin \xi_3 &= \frac{v_r c_r}{\sqrt{v_r^2 + w_r^2} \cdot \sqrt{u_r^2 + v_r^2}}\end{aligned}$$

于是得到

$$w_r^* = -w_r \cos \delta + \sin \delta \cdot \frac{v_r c_r \sin \varepsilon - u_r w_r \cos \varepsilon}{\sqrt{v_r^2 + w_r^2}}$$

现在我们将碰撞后相对速度 c_r^* 的三个分量列在一起, 并将 δ 换成 χ , 就有

$$\begin{aligned}u_r^* &= u_r \cos \chi + \sin \chi \cos \varepsilon \sqrt{v_r^2 + w_r^2} \\ v_r^* &= v_r \cos \chi + \sin \chi \frac{c_r w_r \sin \varepsilon - u_r v_r \cos \varepsilon}{\sqrt{v_r^2 + w_r^2}} \\ w_r^* &= w_r \cos \chi + \sin \chi \frac{c_r v_r \sin \varepsilon - u_r w_r \cos \varepsilon}{\sqrt{v_r^2 + w_r^2}}\end{aligned}$$

进而可以得到

$$\begin{aligned}
u_1^* &= u_1 + (u_2 - u_1) \cos^2 \frac{\chi}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{c_r^2 - (u_2 - u_1)^2} \sin \chi \cos \varepsilon \\
v_1^* &= v_1 + (v_2 - v_1) \cos^2 \frac{\chi}{2} + \frac{\sin \chi}{2} \cdot \frac{c_r(w_2 - w_1) \sin \varepsilon - (u_2 - u_1)(v_2 - v_1) \cos \varepsilon}{\sqrt{c_r^2 - (u_2 - u_1)^2}} \\
w_1^* &= w_1 + (w_2 - w_1) \cos^2 \frac{\chi}{2} + \frac{\sin \chi}{2} \cdot \frac{c_r(v_2 - v_1) \sin \varepsilon - (u_2 - u_1)(w_2 - w_1) \cos \varepsilon}{\sqrt{c_r^2 - (u_2 - u_1)^2}} \\
u_2^* &= u_2 - (u_2 - u_1) \cos^2 \frac{\chi}{2} - \frac{1}{2} \sqrt{c_r^2 - (u_2 - u_1)^2} \sin \chi \cos \varepsilon \\
v_2^* &= v_2 - (v_2 - v_1) \cos^2 \frac{\chi}{2} - \frac{\sin \chi}{2} \cdot \frac{c_r(w_2 - w_1) \sin \varepsilon - (u_2 - u_1)(v_2 - v_1) \cos \varepsilon}{\sqrt{c_r^2 - (u_2 - u_1)^2}} \\
w_2^* &= w_2 - (w_2 - w_1) \cos^2 \frac{\chi}{2} - \frac{\sin \chi}{2} \cdot \frac{c_r(v_2 - v_1) \sin \varepsilon - (u_2 - u_1)(w_2 - w_1) \cos \varepsilon}{\sqrt{c_r^2 - (u_2 - u_1)^2}}
\end{aligned}$$

3.4 碰撞截面与分子模型

为了完全确定双体碰撞，即确定碰撞后的速度，除了需要碰撞分子再碰撞前的速度外，还需要知道分子间的相互作用势并给出两个规定两个分子间几何关系的命中参数。一个是瞄准距离 b ，也就是质心坐标系中，尚未受到两分子相互作用力影响的粒子轨道间的最接近的距离。 b 越小时，两个分子碰撞的效果越明显， b 为零时是它们正面碰撞的情况， b 增加则分子因碰撞而产生的偏转减小，当 b 超过一定范围外时，分子相互之间完全没有作用。在质心坐标系中，分子轨道所在的平面为碰撞平面，除了 b 外再确定碰撞平面的方位就完全规定了碰撞，所以可以规定碰撞平面与某一参考平面的交角 ε 为另一个命中参数。

如图所示，考察相对速度为 \mathbf{c}_r 的两个分子的碰撞，就要考察通过微分面积 $bdbd\varepsilon$ 相对速度发生变化的情况。通过这一面积的分子散射到 \mathbf{c}_r^* 附近的 $d\chi$ 和 $d\varepsilon$ 的范围内，或立体角 $d\Omega = \sin \chi d\chi d\varepsilon$ 之内。**微分碰撞截面** σ 定义为单位立体角 Ω 所对应截面积，即

$$\sigma d\Omega = bdbd\varepsilon$$

从而有

$$\sigma = \frac{b}{\sin \chi} \left| \frac{db}{d\chi} \right|$$

总碰撞截面 σ_T 为⁶

$$\sigma_T = \int_0^{4\pi} \sigma d\Omega = 2\pi \int_0^\pi \sigma \sin \chi d\chi = 2\pi \int b db \quad (3.12)$$

在处理分子运动的实际问题的时候，除了总碰撞截面，和气体的输运性质相关的碰撞截面也同样起着重要的作用。这里指的截面是 **粘性碰撞截面** σ_μ 和 **扩散碰撞截面** σ_D ，它们分别定义为

$$\begin{aligned}
\sigma_\mu &= \int_0^{4\pi} \sin^2 \chi \sigma d\Omega = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \sin^2 \chi \sigma \sin \chi d\varepsilon d\chi = 2\pi \int_0^\pi \sigma \sin^3 \chi d\chi = 2\pi \int_0^\pi \frac{b}{\sin \chi} \frac{db}{d\chi} \sin^3 \chi d\chi = 2\pi \int \sin^2 \chi b db \\
\sigma_D &= \int_0^{4\pi} (1 - \cos \chi) \sigma d\Omega = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} (1 - \cos \chi) \sigma \sin \chi d\varepsilon d\chi = 2\pi \int_0^\pi \sigma (1 - \cos \chi) \sin \chi d\chi = 2\pi \int_0^\pi \frac{b}{\sin \chi} \frac{db}{d\chi} (1 - \cos \chi) \sin \chi d\chi
\end{aligned}$$

粘性碰撞截面出现在 Chapmann-Enskog 输运理论粘性系数 μ 的表达式

$$\mu = \frac{\frac{5}{8} \sqrt{\pi m k T}}{\left(\frac{m}{4kT} \right)^4 \int_0^\infty c_r^7 \sigma_\mu \exp \left(-\frac{m c_r^2}{4kT} \right) dc_r}$$

而扩散碰撞截面出现在 Chapmann-Eskog 输运理论双组分混合气体的扩散系数的表达式中。

⁶求碰撞截面时，当然不能将 b 看做简单的几何坐标加以积分，而只有在一定的分子作用力的模型下，即已知偏转角 χ 与 b 的关系之后， σ 和 σ_T 的定义才有意义。

3.4.1 硬球模型

最简单的分子模型是硬球模型。当两个分子中心距离小于 $d_{12} = \frac{1}{2}(d_1 + d_2)$ 时，分子相互作用有如两个台球，如图所示，可以看到

$$b = d_{12} \sin \theta_A = d_{12} \cos \left(\frac{1}{2} \chi \right)$$

$$\left| \frac{db}{d\chi} \right| = \frac{1}{2} d_{12} \sin \left(\frac{1}{2} \chi \right)$$

于是微分截面为

$$\sigma = \frac{b}{\sin \chi} \frac{db}{d\chi} = \frac{d_{12} \cos(\chi/2)}{\sin \chi} \frac{d_{12} \sin(\chi/2)}{2} = d_{12}^2/4$$

上式表明 σ 不依赖于 χ 角，也就是说分子在质心坐标中均匀散步于各个方位， \mathbf{c}_r^* 的指向在各个方向上有相等的几率。总碰撞截面则为

$$\sigma_T = \int_0^{4\pi} \sigma d\Omega = 2\pi\sigma \int_0^\pi \sin \chi d\chi = \pi d_{12}^2$$

这可以从硬球模型直观地得到。以上结果适用于两个分子相同的情况，此时有 $d_{12} = d$ 。

显然，对于硬球模型，在 σ_μ 的表达式中， $\sigma = d_{12}^2/4$ 可以提到积分号外面，有

$$\sigma_\mu = \int_0^{4\pi} \sin^2 \chi \sigma d\Omega = 2\pi\sigma \int_0^\pi \sin^3 \chi d\chi = \frac{2}{3}\pi d^2 = \frac{2}{3}\sigma_T$$

将上式代入 Chapman-Eskog 输运理论的粘性系数表达式，得到硬球模型中的粘性系数为

$$\mu = \frac{5}{16} \frac{\sqrt{\pi m k T}}{\sigma_T} = \frac{5}{16} \sqrt{\frac{m k T}{\pi}} \frac{1}{d^2} \quad (3.13)$$

如果在参考温度 T_{ref} 附近使用硬球模型考察气体，而己知 T_{ref} 下的粘性为 μ_{ref} ，可以将 d 取为⁷

$$d = \sqrt{\frac{5}{16} \sqrt{\frac{m k T_{ref}}{\pi}} \frac{1}{\mu_{ref}}}$$

3.4.2 逆幂律分子模型

逆幂律分子模型（或称排斥力中心模型）的力和力势由下式给出

$$F = \frac{\kappa}{r^\eta}, \quad \phi = \int -F dr = \frac{\kappa}{(\eta-1)r^{\eta-1}}$$

为了得到碰撞后的偏转角有

$$\chi = \pi - 2\theta_A, \quad \theta_A = \int_0^{W_1} \left(1 - W^2 - \frac{\phi}{\frac{1}{2}m_r c_r^2} \right)^{-1/2} dW$$

上式中的势能和动能渐进值之比可以通过 W 写为

$$\frac{\phi}{\frac{1}{2}m_r c_r^2} = \frac{\kappa}{(\eta-1)r^{\eta-1}} \frac{1}{\frac{1}{2}m_r c_r^2} = \frac{2}{\eta-1} \frac{b^{\eta-1}/r^{\eta-1}}{m_r c_r^2} = \frac{2}{\eta-1} \left(\frac{W}{W_0} \right)^{\eta-1}$$

其中

$$W_0 = b \left(\frac{m_r c_r^2}{\kappa} \right)^{1/(\eta-1)}$$

这样偏转角 χ 就可以写为

$$\chi = \pi - 2 \int_0^{W_1} \left[1 - W^2 - \frac{2}{\eta-1} \left(\frac{W}{W_0} \right)^{\eta-1} \right]^{-1/2} dW$$

⁷通过对硬球模型气体的粘性系数的 Chapman-Enskog 理论表达式与真实气体中测得的粘性系数进行比较可以推导出分子的直径，但硬球分子具有固定不变的截面，而真实的分子碰撞截面是随着相对速度而改变的，即随着 c_r 的增加而减小，这是模拟真实气体流动一定要满足的条件，否则不能保证 μ 与温度的关系与实际气体中一致。

其中 W_1 为如下方程的正根⁸

$$1 - W^2 - \frac{2}{\eta - 1} \left(\frac{W}{W_0} \right)^{\eta-1} = 0 \quad (3.14)$$

这一模型的微分碰撞截面可以写为

$$\sigma d\Omega = b db d\varepsilon = W_0 \left(\frac{\kappa}{m_r c_r^2} \right)^{1/(\eta-1)} \cdot dW_0 \left(\frac{\kappa}{m_r c_r^2} \right)^{1/(\eta-1)} d\varepsilon = W_0 \left(\frac{\kappa}{m_r c_r^2} \right)^{\frac{2}{\eta-1}} dW_0 d\varepsilon$$

对于 η 为有限值的时候, 可以看出总碰撞截面的积分是发散的, 这种情况下通常需要对瞄准距离 b 或偏转角 χ 做有限的截断。可以看到, 逆幂律下 χ 是 W_0 的函数, 确定了 W_0 的最大值 $W_{0,m}$ 也就确定了 χ 的截断值, 而总碰撞截面为⁹

$$\sigma_T = \int_0^{2\pi} \int_0^{W_{0,m}} W_0 \left(\frac{\kappa}{m_r c_r^2} \right)^{\frac{2}{\eta-1}} dW_0 d\varepsilon = \pi W_{0,m}^2 \left(\frac{\kappa}{m_r c_r^2} \right)^{\frac{2}{\eta-1}}$$

逆幂律分子模型下的总碰撞截面的积分式虽然是发散的, 但是其粘性和扩散碰撞截面的积分却是收敛的。对于扩散和粘性碰撞截面有

$$\begin{aligned} \sigma_D &= \int_0^{4\pi} (1 - \cos \chi) \sigma d\Omega = 2\pi \left(\frac{\kappa}{m_r} \right)^{\frac{2}{\eta-1}} c_r^{-\frac{4}{\eta-1}} A_1(\eta) \\ \sigma_\mu &= \int_0^{4\pi} \sin^2 \chi \sigma d\Omega = 2\pi \left(\frac{\kappa}{m_r} \right)^{\frac{2}{\eta-1}} c_r^{-\frac{4}{\eta-1}} A_2(\eta) \end{aligned}$$

其中

$$\begin{aligned} A_1(\eta) &= \int_0^\infty (1 - \cos \chi) W_0 dW_0 \\ A_2(\eta) &= \int_0^\infty \sin^2 \chi W_0 dW_0 \end{aligned}$$

由于前面给出了 χ 和 W_0 的函数关系, 因此 $A_1(\eta)$ 和 $A_2(\eta)$ 的数值可以通过数值积分的方式得到, 其中 η 作为参数出现。进而可以给出逆幂律分子的粘性系数为

$$\mu = \frac{5m \sqrt{\frac{RT}{\pi}} \left(\frac{2mRT}{\kappa} \right)^{\frac{2}{\eta-1}}}{8A_2(\eta) \Gamma\left(4 - \frac{2}{\eta-1}\right)}$$

3.4.3 Maxwell 分子

逆幂律分子模型当 $\eta = 5$ 时的特例称为 Maxwell 分子, 此时 W_1 可以显式地给出

$$W_1 = W_0^2 \sqrt{\sqrt{1 + \frac{2}{W_0^4}} - 1}$$

通过积分可以得到

$$\chi = \pi - \left(\frac{2}{1 + \frac{2}{W_0^4}} \right)^{1/2} K \left[\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \left(1 + \frac{2}{W_0^4} \right)^{-1/2} \right]$$

其中 $K(\alpha)$ 为第一类完全椭圆积分

$$K(\alpha) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} (1 - \alpha \sin^2 y)^{-1/2} dy$$

微分碰撞截面的表达式变为

$$\sigma d\Omega = \frac{W_0}{c_r} \left(\frac{\kappa}{m_r} \right)^{1/2} dW_0 d\varepsilon$$

⁸对于逆幂律分子模型, 碰撞由唯一的命中参数 W_0 所确定。

⁹对瞄准距离 b 或偏转角 χ 做有限的截断, 对于逆幂律模型和其他较真实的分子是实际的需要, 这不可避免地引入了任意性, 而且随之而来的还带来了确定分子直径和平均自由程的任意性。所以这个总碰撞截面不能用来确定实效碰撞频率或分子平均自由程。

即碰撞截面与 c_r 成反比。而在前面的讨论中我们已经表明，碰撞频率正比于碰撞截面与相对速度的乘积，于是 Maxwell 分子模型下气体中碰撞频率与相对速度无关。¹⁰

3.4.4 变径硬球 (VHS) 模型

为了解决经典分子运动论的任何一种分子模型都不同时具有有限的碰撞截面又能再现粘性系数与温度的依赖关系的问题，Bird 建议了一种变径硬球 (variable hard sphere, VHS) 模型。在该模型的假设下，分子具有硬球一样的均匀的散射几率，但它的碰撞截面像逆幂律分子一样是分子间相对速度的函数。¹¹

VHS 模型令碰撞截面正比于相对速度的逆幂次。引入总碰撞截面 σ_T 、分子直径 d 、相对速度 c_r 和相对平动能 $\varepsilon_t = \frac{1}{2}m_r c_r^2$ 的参考值，分别记为 $\sigma_{T,ref}$, d_{ref} , $c_{r,ref}$ 和 $\varepsilon_{t,ref}$ ，其中 $\sigma_{T,ref}$ 和 d_{ref} 是相对速度为 $c_{r,ref}$ 时的值，可以如下定义 VHS 模型

$$\frac{\sigma_T}{\sigma_{T,ref}} = \left(\frac{d}{d_{ref}}\right)^2 = \left(\frac{c_r}{c_{r,ref}}\right)^{-2\xi} = \left(\frac{\varepsilon_t}{\varepsilon_{t,ref}}\right)^{-\xi} \quad (3.15)$$

其中 ξ 是碰撞截面 σ_T 依赖于平动能 ε_t 的规律中的方幂 $\frac{2}{\eta-1}$ 。

偏转角和硬球模型的规律相同

$$b = d \cos \frac{\chi}{2}$$

即 χ 不显式地依赖 c_r 。于是在 VHS 模型中，与硬球模型类似的，粘性碰撞截面的积分当中 σ 可以提到积分号外面，从而¹²

$$\sigma_\mu = \frac{2}{3} \sigma_T$$

此时结合 $\sigma_T = (c_r/c_{r,ref})^{-2\xi} \cdot \sigma_{T,ref}$ ，代入 μ 的表达式可以得到

$$\mu = \frac{\frac{15}{8}(\pi m k)^{1/2}(4k/m)^\xi T^{1/2+\xi}}{\Gamma(4-\xi)\sigma_{T,ref}c_{r,ref}^{2\xi}}$$

可以看到，在 VHS 模型当中 μ 正比于 T 的 $(\frac{1}{2} + \xi)$ 次方。通过调节 VHS 模型定义式中的幂次 ξ ，可以得到所需要的粘性系数正比于温度的幂次 ω ，为此只需要令 $\frac{1}{2} + \xi = \omega$ ，也即

$$\omega = \frac{1}{2} \frac{\eta + 3}{\eta - 1}$$

从而可以得到粘性系数以 $\mu \propto T^\omega$ 规律变化的气体当在温度 T_{ref} 下粘性系数为 μ_{ref} 时的分子直径与碰撞中相对平动能 ε_t 的关系

$$d_{VHS} = \sqrt{\frac{\frac{15}{8}(m/\pi)^{1/2}(kT_{ref})^\omega}{\Gamma(9/2 - \omega)\mu_{ref}\varepsilon_t^{\omega - \frac{1}{2}}}}$$

3.4.5 变径软球 (VSS) 模型

为了克服 VHS 模型在扩散情形下的缺点，Koura 和 Matsumoto 引入了变径软球 (variable soft sphere, VSS) 模型。他们建议，总碰撞截面或分子直径仍如 VHS 模型一样，依赖于碰撞中的能量，即

$$\frac{\sigma_T}{\sigma_{T,ref}} = \left(\frac{d}{d_{ref}}\right)^2 = \left(\frac{c_r}{c_{r,ref}}\right)^{-2\xi} = \left(\frac{\varepsilon_t}{\varepsilon_{t,ref}}\right)^{-\xi}$$

¹⁰这个特点给解析方法带来简化的可能，因而 Maxwell 分子模型得到广泛的应用。但是 Maxwell 分子气体的粘性系数与温度成线性正比关系，令 $\eta = 5$ 有 $\mu = \frac{2kT}{3\pi A_2(5)} \left(\frac{m}{2k}\right)^{1/2}$ ，这是不真实的，所以 Maxwell 分子模型有很大局限性。

¹¹具有硬球一样的散射规律使得在计算碰撞后的速度方向散步时取样十分简单，而分析和数值研究的实际应用表明，分子的散射方式对流场的影响是很小的。将碰撞截面或分子直径取为分子间相对速度的一定逆幂次，可以使所导出的粘性系数随温度的一定的幂次变化，比如可以使 μ 正比于接近温度的 0.75 次方，即真正气体中会表现出的规律。实际的应用证明，碰撞截面的这种依赖关系对流场的性态影响是根本性的。

¹²对于硬球模型和 VHS 模型，均有 $\sigma_\mu = \frac{2}{3}\sigma_T$ 和 $\sigma_D = \sigma_T$ ，即它们都给出 σ_μ 和 σ_D 不变的比值。但在比较现实的逆幂律分子模型下， σ_D 和 σ_μ 的比值为 $A_1(\eta)/A_2(\eta)$ ，它们之间相差还是很大的，这导致在考虑多组元混合气体中扩散起重要作用的情况下 VHS 模型会给出与实际偏离较大的结果。

依然成立，但是 VSS 模型分子的散射规律选择为

$$b = d \cos^\alpha \frac{\chi}{2}$$

其中 d 和 α 均依赖于碰撞中相对的能量， α 是散射中偏转角余弦的幂次。因为 d 可变，以及当 $\alpha > 1$ 时模型的偏转角 χ_{VSS} 小于 VHS 模型的偏转角 χ_{VHS} ，故得名变径软球模型。

对于 VSS 模型，容易得到

$$\begin{aligned}\sigma_T &= 2\pi \int b \, db \\ \sigma_\mu &= 2\pi d^2 \int (1 - \cos^2 \chi) \cos^\alpha \frac{\chi}{2} d(\cos^\alpha \frac{\chi}{2}) = S_\mu \left(\frac{2}{3} \pi d^2\right) = S_\mu \frac{2}{3} \sigma_T \\ \sigma_D &= 2\pi d^2 \int (1 - \cos \chi) \cos^\alpha \frac{\chi}{2} d(\cos^\alpha \frac{\chi}{2}) = S_D \pi d^2 = S_D \sigma_T\end{aligned}$$

其中

$$S_\mu = \frac{6\alpha}{(\alpha+1)(\alpha+2)}, \quad S_D = \frac{2}{\alpha+1}$$

并分别称为粘性和扩散碰撞截面的柔软系数。令 VSS 模型的 $\sigma_\mu/\sigma_D = \frac{2}{3} S_\mu/S_D$ 与逆幂律分子模型的 $\sigma_\mu/\sigma_D = A_2(\eta)/A_1(\eta)$ 相等，可以确定出令 VSS 模型的 σ_μ/σ_D 按照逆幂律分子模型的规律变化的 α 的值

$$\alpha = \left[\frac{A_1(\eta)}{A_2(\eta)} - \frac{1}{2} \right]^{-1}$$

VSS 模型下的粘性系数可以得到为

$$\mu_{VSS} = \mu_{VHS}/S_\mu = \frac{5(\alpha+1)(\alpha+2)(\pi mk)^{1/2}(4k/m)^\xi T^{1/2+\xi}}{16\alpha\Gamma(4-\xi)\sigma_{T,ref}c_{r,ref}^{2\xi}} \quad (3.16)$$

相应地可以得到 VSS 模型下由粘性系数确定的分子直径为

$$d_{VSS} = d_{VHS}/S_\mu^{1/2} = \sqrt{\frac{5(\alpha+1)(\alpha+2)(m/\pi)^{1/2}(kT_{ref})^\omega}{16\alpha\Gamma(9/2-\omega)\mu_{ref}\varepsilon_t^{\omega-1/2}}}$$

3.4.6 概括化硬球 (GHS) 模型

逆幂律时用单纯的排斥力描述分子间的作用。对于再入流场，温度变化很大，粘性对温度的依赖靠一个方幂已经不能完全描述。分子间的相互作用除了近距的排斥力外，在较大分子间距处吸引力也显现出来。因而如果一个能够再现包括吸引和排斥的分子作用势的分子模型是可取的。Hassan 和 Hash 引进的概括化硬球 (generalized hard sphere, GHS) 模型就是对 VHS 模型和 VSS 模型概念的一种推广，包含了同时具有吸引和排斥的分子间作用力。它的散射律与硬球模型 (或软球模型) 相同，但其总碰撞截面 σ_T 与碰撞中相对动能 ε_t 的关系则允许能够反映出吸收排斥作用势。具体来说，GHS 模型假设 σ_T 可以写为

$$\sigma_T/\rho^2 = \sum \alpha_j \left(\frac{\varepsilon_t}{\varepsilon} \right)^{-\xi_j}$$

其中 ε 量纲为能量， ρ 量纲为长度，是依赖于气体组分的参量， $\varepsilon_t = \frac{1}{2}m_r c_r^2$ 。如果在上式中仅取一项，可以看出它与 VHS 模型的定义式其实是相同的，只不过常数定义不同而已。

如果散射律取为如同硬球一样，则 σ_μ 与 σ_T 的关系式为

$$\sigma_\mu = \frac{2}{3}\sigma_T$$

代入到粘性系数的表达式中得到

$$\mu = \frac{\frac{15}{8}(\pi mkT)^{1/2}/\rho^2}{\sum \alpha_j \Gamma(4-\xi_j)(kT/\varepsilon)^{-\xi_j}}$$

针对常用的粘性和作用势表达式，则仅在前面给出的 σ_T 式中取两项

$$\sigma_T/\rho^2 = \alpha_1 \left(\frac{\varepsilon_t}{\varepsilon} \right)^{-\xi_1} + \alpha_2 \left(\frac{\varepsilon_t}{\varepsilon} \right)^{-\xi_2}$$

于是此时

$$\mu = \frac{\mu_0}{1 + ST^{\xi_2 - \xi_1}}$$

其中

$$\mu_0 = \frac{15}{8} \frac{(\pi m k T)^{1/2} (k T)^{\xi_1}}{\alpha_1 \Gamma(4 - \xi_1) \rho^2}, \quad S = \frac{\alpha_2}{\alpha_1} \frac{\Gamma(4 - \xi_2)}{\Gamma(4 - \xi_1)} \left(\frac{k}{\varepsilon}\right)^{\xi_1 - \xi_2}$$

在上式中, 如果令 $\xi_1 = 0, \xi_2 = 1$ 就得到了 Sutherland 粘性律。

值得一提的是, Chapman 和 Cowling 给出了 Lennard-Jones 分子作用势

$$F = \frac{\kappa_{12}}{r^\eta} - \frac{\kappa'_{12}}{r^{\eta'}}, \quad \eta > \eta'$$

条件下的粘性系数的表达式

$$\mu = \frac{\mu_{\text{IPL}}}{1 + ST^{-\frac{\eta - \eta'}{\eta - 1}}}$$

其中 μ_{IPL} 是逆幂律下的粘性系数表达式。与 GHS 模型给出的粘性系数表达式进行比较, 可以得到

$$\xi_1 = \frac{2}{\eta - 1}, \quad \xi_2 = \frac{2 - \eta' + \eta}{\eta - 1}$$

对于 12-6 模型, $\xi_1 = 1/6, \xi_2 = 2/3$ 。

3.4.7 概括化软球 (GSS) 模型

同时采用 GHS 模型的 σ_T 依赖于 ε_t 的关系式

$$\sigma_T / \rho^2 = \sum \alpha_j \left(\frac{\varepsilon_t}{\varepsilon}\right)^{-\xi_j}$$

以及 VSS 模型的分子散射规律式

$$b = d \cos^\alpha \frac{\chi}{2}$$

就可以自然地得到概括化软球 (generalized soft sphere, GSS) 模型。在 GSS 模型中, σ_T 通过显式依赖于 c_r 的表达式计算出来:¹³

$$\sigma_T / \rho^2 = \alpha_1 \left(\frac{\varepsilon_t}{\varepsilon}\right)^{-\xi_1} + \alpha_2 \left(\frac{\varepsilon_t}{\varepsilon}\right)^{-\xi_2}$$

其中 ε 与 ρ 对于 Lennard-Jones 6-12 分子模型在文献中有所给出。GSS 模型中的碰撞偏转则由

$$b = d \cos^\alpha \frac{\chi}{2} \quad \text{or} \quad \cos \chi = 2 \left[\left(\frac{b}{d}\right)^{2/1/\alpha} - 1 \right]$$

确定。结合 $\sigma_\mu = S_\mu \frac{2}{3} \sigma_T$ 可以得到 μ 的表达式。

通过与用 Lennard-Jones 6-12 模型计算出来的结果进行对比, 可以决定出 $\alpha = 1.5, \alpha_1 = 3.962, \alpha_2 = 4.558, \xi_1 = 0.133, \xi_2 = 1.25$ 。

3.5 Boltzmann 方程

Boltzmann 方程给出了速度分布函数对空间位置和时间变化率的关系。注意到我们考察的 f 是给定速度 \mathbf{c} 附近的分子数, 因而不同于一般的守恒的量, 而由于碰撞 f 会发生变化, 这时推导 Boltzmann 方程不同于推导守恒方程的特殊之处。

考察 $f(\mathbf{c}, \mathbf{r}, t)$, 在时刻 t 、物理空间体积元 $d\mathbf{r} = dx dy dz$ 内、速度在 \mathbf{c} 附近的速度空间体积元 $d\mathbf{c} = du dv dw$ 内的分子数为 $f d\mathbf{c} d\mathbf{r}$, 在固定的相空间体积之内, 分子数目的时间变化率为

$$\frac{\partial}{\partial t} f(\mathbf{c}, \mathbf{r}, t) d\mathbf{c} d\mathbf{r}$$

这一变化率是由三种过程引起的:

¹³用 GSS 模型计算出的粘性系数、自扩散系数和扩散系数在整个温度变化范围给出与实验数值相符的结果, 而 VHS、VSS 与 GHS 在低温和过高温下则与实验数据有一定差异, GSS 模型在低温和极性分子的情况下是特别有意义的。

1. 分子通过 $d\mathbf{r}$ 的表面的对流；
 2. 分子通过 $d\mathbf{c}$ 的表面的对流；
 3. 体积元 $d\mathbf{r}$ 内分子间的碰撞使 \mathbf{c} 类分子不再具有 \mathbf{c} 的速度以及使原本不是 \mathbf{c} 类的分子碰撞后获得 \mathbf{c} 速度。
- 首先考虑通过 $d\mathbf{r}$ 各表面的对流。 dt 时间内通过与 x 垂直的表面 $dydz$ 进入 $d\mathbf{r}$ 的分子数为

$$f d\mathbf{c} \cdot \mathbf{u} dt dy dz$$

在距此表面 dx 处沿同一方向在 dt 内通过 $dydz$ 离开 $d\mathbf{r}$ 的分子数为

$$\left[u f + \frac{\partial(u f)}{\partial x} dx \right] d\mathbf{c} dt dy dz$$

这样，通过 $d\mathbf{r}$ 与 x 垂直的两个表面的通量引起 dt 内 \mathbf{c} 类分子数的增加为

$$-\frac{\partial}{\partial x}(u f) d\mathbf{c} d\mathbf{r} dt$$

考虑 $d\mathbf{r}$ 所有表面，则分子数的增加为

$$-\left[\frac{\partial}{\partial x}(u f) + \frac{\partial}{\partial y}(v f) + \frac{\partial}{\partial z}(w f) \right] d\mathbf{c} d\mathbf{r} dt$$

由于 u, v, w 与 x, y, z 是平等的 f 的自变量，上式可以改写为

$$-\left(u \frac{\partial}{\partial x} + v \frac{\partial}{\partial y} + w \frac{\partial}{\partial z} \right) f d\mathbf{c} d\mathbf{r} dt = -\mathbf{c} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} d\mathbf{c} d\mathbf{r} dt$$

其次来考察通过 $d\mathbf{c}$ 各表面的对流。在气体中作用有外力，其量值为每单位质量上作用外力 \mathbf{F} 。 \mathbf{F} 使分子产生加速度，其在 \mathbf{c} 相空间中对 \mathbf{c} 的改变的作用，类似于速度 \mathbf{c} 在物理空间中对 \mathbf{r} 的变化所起的作用。利用这种类比关系，可以写出时间 dt 内通过 $d\mathbf{c}$ 的所有表面的 \mathbf{c} 类分子的数目变化

$$-\left(F_x \frac{\partial}{\partial u} + F_y \frac{\partial}{\partial v} + F_z \frac{\partial}{\partial w} \right) f \cdot d\mathbf{c} d\mathbf{r} dt = -\mathbf{F} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{c}} d\mathbf{c} d\mathbf{r} dt$$

现在来考察 $d\mathbf{r}$ 中分子的碰撞引起的 \mathbf{c} 类分子数的变化 $\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right) d\mathbf{c} d\mathbf{r} dt$ 。我们考察 \mathbf{c} 类分子和 \mathbf{c}_1 类分子的碰撞，在碰撞后它们的速度分别变为 \mathbf{c}^* 和 \mathbf{c}_1^* 。我们将 \mathbf{c} 类分子视为以相对速度 c_r 在 \mathbf{c}_1 类分子群中运动。在时间 dt 内，一个 \mathbf{c} 类分子扫过的体积为 $c_r \sigma d\Omega dt$ ，而 \mathbf{c}_1 类分子的数密度为 $f_1 d\mathbf{c}_1$ 。显然，一个 \mathbf{c} 类分子与 \mathbf{c}_1 类分子在 dt 内的碰撞数为

$$c_r f_1 \sigma d\Omega d\mathbf{c}_1 dt$$

但是在相空间元素 $d\mathbf{c} d\mathbf{r}$ 中共有 $f d\mathbf{c} d\mathbf{r}$ 个 \mathbf{c} 类分子，所以在时间 dt 内在相空间元中 \mathbf{c} 类与 \mathbf{c}_1 类分子的碰撞次数为

$$c_r f f_1 \sigma d\Omega d\mathbf{c} d\mathbf{c}_1 d\mathbf{r} dt$$

这是 $(\mathbf{c}, \mathbf{c}_1 \rightarrow \mathbf{c}^*, \mathbf{c}_1^*)$ 这类碰撞在 dt 内在 $d\mathbf{c} d\mathbf{r}$ 相空间内的碰撞次数。而对于 $(\mathbf{c}, \mathbf{c}_1 \rightarrow \mathbf{c}^*, \mathbf{c}_1^*)$ 这类正碰撞存在着 $(\mathbf{c}^*, \mathbf{c}_1^* \rightarrow \mathbf{c}, \mathbf{c}_1)$ 一类逆碰撞。将 \mathbf{c}^* 类和 \mathbf{c}_1^* 类分子的速度分布函数标记为 f^* 和 f_1^* ，与上式进行类比，可以写出 dt 时间内在相空间元 $d\mathbf{c}^* d\mathbf{r}$ 中逆碰撞 $(\mathbf{c}^*, \mathbf{c}_1^* \rightarrow \mathbf{c}, \mathbf{c}_1)$ 的碰撞次数为

$$c_r^* f^* f_1^* (\sigma d\Omega)^* d\mathbf{c}^* d\mathbf{c}_1^* d\mathbf{r} dt$$

而 $c_r^* = c_r$ ，这种正碰撞和逆碰撞之间的对称性保证了微分碰撞截面和相空间元乘积 $\sigma d\Omega d\mathbf{c} d\mathbf{r}$ 在正碰撞和逆碰撞间作变换时的变换行列式为 1，即

$$|(\sigma d\Omega) d\mathbf{c} d\mathbf{c}_1| = |(\sigma d\Omega)^* d\mathbf{c}^* d\mathbf{c}_1^*| \quad (3.17)$$

从而逆碰撞的碰撞次数可以改写为

$$c_r f^* f_1^* \sigma d\Omega d\mathbf{c} d\mathbf{c}_1 d\mathbf{r} dt$$

注意到 $(\mathbf{c}, \mathbf{c}_1 \rightarrow \mathbf{c}^*, \mathbf{c}_1^*)$ 碰撞导致 \mathbf{c} 类分子的减少， $(\mathbf{c}^*, \mathbf{c}_1^* \rightarrow \mathbf{c}, \mathbf{c}_1)$ 碰撞导致 \mathbf{c} 类分子的增加，从而得到相空间中由于与 \mathbf{c}_1 类分子碰撞在 t 空间内 \mathbf{c} 类分子的增加数为

$$(f^* f_1^* - f f_1) c_r \sigma d\Omega d\mathbf{c} d\mathbf{c}_1 d\mathbf{r} dt$$

上面我们在统计一个 \mathbf{c} 类分子在 dt 内所扫过的体积时用了微分截面 $\sigma d\Omega = b db d\varepsilon$ ，为了得到 $d\mathbf{c} d\mathbf{r}$ 中在 dt

内 \mathbf{c} 类分子的总的增加数，应该对整个碰撞截面积分，同时因为需要考虑到 \mathbf{c} 类分子与所有分子的碰撞，所以也应对 \mathbf{c}_1 积分。这样，在相空间元 $d\mathbf{c}d\mathbf{r}$ 内 \mathbf{c} 类分子因为碰撞产生的增加数为

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_c d\mathbf{c}d\mathbf{r}dt = \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{4\pi} (f^* f_1^* - f f_1) c_r \sigma d\Omega d\mathbf{c}_1\right) d\mathbf{c}d\mathbf{r}dt$$

将三个因素的式子之和除以 dt ，即得到相应的由对流和碰撞引起 \mathbf{c} 类分子数目在 $d\mathbf{c}d\mathbf{r}$ 相空间内随时间的变化率(单位时间内分子数目的变化)。将分子数目的时间变化率与以上各式平衡，并将由对流引起的项移向方程的左端即得到单组分气体的 Boltzmann 方程

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{c} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{F} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{c}} = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_c := \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{4\pi} (f^* f_1^* - f f_1) c_r \sigma d\Omega d\mathbf{c}_1 \quad (3.18)$$

这是分子气体动力学的基本方程，在整个稀薄气体动力学中占据着中心的地位。

3.6 碰撞积分与气体中分子的总碰撞数

将 Boltzmann 方程的右端项乘以另一个分子相关联的速度的函数 $Q(\mathbf{c})$ 并对整个速度空间 \mathbf{c} 求积分，可以得到称为碰撞积分的表达式

$$\Delta[Q] = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{4\pi} Q(f^* f_1^* - f f_1) c_r \sigma d\Omega d\mathbf{c}_1 d\mathbf{c} \quad (3.19)$$

为了以后应用的方便，现在来讨论一下这个积分的几个变形。

在上式中令 \mathbf{c} 与 \mathbf{c}_1 交换位置，并将 $Q := Q(\mathbf{c})$ 用 $Q_1 := Q(\mathbf{c}_1)$ 替换，积分的值不变，因为这只是改变了碰撞中两个分子的标记，所以有

$$\Delta[Q] = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{4\pi} Q(f_1^* f^* - f_1 f) c_r \sigma d\Omega d\mathbf{c} d\mathbf{c}_1$$

在上面这个积分中将 $\mathbf{c}, \mathbf{c}_1, f, f_1$ 用 $\mathbf{c}^*, \mathbf{c}_1^*, f^*, f_1^*$ 替换，而 $Q_1 := Q(\mathbf{c}_1)$ 用 $Q_1^* := Q(\mathbf{c}_1^*)$ 替换，积分的值也不会变。这是因为有逆碰撞存在，每一个碰撞都是另外的某一个碰撞的逆碰撞，在对整个 \mathbf{c} 空间和 \mathbf{c}_1 空间求和与对整个 \mathbf{c}^* 空间和 \mathbf{c}_1^* 空间求和的效果是一样的。在这里应用了正逆碰撞间作变换时变换行列式为 1 的事实得到

$$\Delta[Q] = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{4\pi} Q_1^*(f_1 f - f_1^* f^*) c_r \sigma d\Omega d\mathbf{c} d\mathbf{c}_1$$

在此积分中再次改变 \mathbf{c} 与 \mathbf{c}_1 的标记，有

$$\Delta[Q] = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{4\pi} Q^*(f f_1 - f^* f_1^*) c_r \sigma d\Omega d\mathbf{c} d\mathbf{c}_1$$

从上面四个式子容易求出

$$\Delta[Q] = \frac{1}{4} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{4\pi} (Q + Q_1 - Q^* - Q_1^*)(f^* f_1^* - f f_1) c_r \sigma d\Omega d\mathbf{c} d\mathbf{c}_1 \quad (3.20)$$

还可以将第一个式子写成为更容易显示其物理意义的形式，为此首先将其写成

$$\Delta[Q] = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{4\pi} Q f^* f_1^* c_r \sigma d\Omega d\mathbf{c}_1 d\mathbf{c} - \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{4\pi} Q f f_1 c_r \sigma d\Omega d\mathbf{c}_1 d\mathbf{c}$$

对右端第一项，再次应用正逆碰撞间作变换时变换行列式为 1 的事实，可以将其中的 $Q f^* f_1^*$ 用 $Q^* f f_1$ 替换，从

而有

$$\Delta[Q] = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{4\pi} (Q^* - Q) f_1 f c_r \sigma d\Omega d\mathbf{c}_1 d\mathbf{c}$$

在上式中简单地改变 \mathbf{c} 与 \mathbf{c}_1 的标记得到

$$\Delta[Q] = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{4\pi} (Q_1^* - Q_1) f_1 f c_r \sigma d\Omega d\mathbf{c} d\mathbf{c}_1$$

将以上两式相加后除以 2 可以得到

$$\Delta[Q] = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{4\pi} (Q^* + Q_1^* - Q - Q_1) f_1 f c_r \sigma d\Omega d\mathbf{c} d\mathbf{c}_1 \quad (3.21)$$

上式表明 $\Delta[Q]$ 是 Q 量在碰撞中的变化对所有碰撞的求和。其之所以有 $\frac{1}{2}$ 出现，是因为在积分中对碰撞作了两次计算。 Q 在一次 $(\mathbf{c}, \mathbf{c}_1 \rightarrow \mathbf{c}^*, \mathbf{c}_1^*)$ 碰撞中的变化为 $(Q^* + Q_1^* - Q - Q_1)$ 。而容易看出，积分

$$\frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{4\pi} f_1 f c_r \sigma d\Omega d\mathbf{c} d\mathbf{c}_1 = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \sigma_T c_r f_1 f d\mathbf{c}_r d\mathbf{c}$$

是气体单位体积内单位时间内的碰撞数。因为在推导 Boltzmann 方程的过程中已经看到， $f_1 f c_r \sigma d\Omega d\mathbf{c} d\mathbf{c}_1 d\mathbf{r} dt$ 是 dt 时间内在 $d\mathbf{c} d\mathbf{r}$ 相空间内 $(\mathbf{c}, \mathbf{c}_1 \rightarrow \mathbf{c}^*, \mathbf{c}_1^*)$ 这类碰撞的碰撞数，将其对 \mathbf{c} 和 \mathbf{c}_1 积分并对整个碰撞截面积分，就得到 dt 时间内在空间 $d\mathbf{r}$ 内的被统计了两次的全类分子间的总碰撞数。将其除以 $d\mathbf{r} dt$ 并除以 2 就得到了上述表达式，它代表着单位体积单位时间内分子的总碰撞数 N_c

$$N_c = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \sigma_T c_r f_1 f d\mathbf{c}_1 d\mathbf{c} \quad (3.22)$$

类似于气体中平均值 \bar{Q} 的定义式，与两个速度分布函数相关的平均值定义为

$$\overline{Q(c_r)} = \frac{1}{n^2} \iint Q(c_r) f_1 f d\mathbf{c}_1 d\mathbf{c} \quad (3.23)$$

这样总碰撞数可以改写为

$$N_c = \frac{1}{2} n^2 \overline{\sigma_T c_r}$$

3.7 碰撞积分的计算

当 Q 是碰撞中的不变量，即质量 m 、动量 $m\mathbf{c}$ 或者动能 $\frac{1}{2}mc^2$ 时，碰撞中的质量、动量和能量守恒给出

$$Q + Q_1 - Q^* - Q_1^* = 0$$

此时显然有

$$\Delta[Q] = 0, \quad \text{when } Q = (1, u, v, w, c^2)$$

满足上面两个式子的 Q 称为求和不变量。可以证明，碰撞不变量 $(1, u, v, w, c^2)$ 或它们的线性组合是仅有的求和不变量，也即

$$\Delta[Q] = 0, \quad \text{当且仅当 } Q = Ac^2 + \mathbf{B} \cdot \mathbf{c} + C$$

3.8 Maxwell 输运方程

将 Boltzmann 方程乘以 Q 得到

$$Q \frac{\partial f}{\partial t} + Q \mathbf{c} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + Q \mathbf{F} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{c}} = Q \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{4\pi} (f^* f_1^* - f f_1) c_r \sigma d\Omega d\mathbf{c}_1 \quad (3.24)$$

为了得到矩方程应该将此方程各项对整个 \mathbf{c} 速度空间积分。因为 Q 仅是 \mathbf{c} 的函数，第一项积分的结果可以写为

$$\int_{-\infty}^{+\infty} Q \frac{\partial f}{\partial t} d\mathbf{c} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial}{\partial t} (Qf) d\mathbf{c} = \frac{\partial}{\partial t} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} (Qf) d\mathbf{c} \right] = \frac{\partial}{\partial t} (n\bar{Q})$$

或者根据式3.4改写为

$$\frac{\partial}{\partial t} (n\bar{Q})$$

在式3.24第二项的积分中，可以将 $\mathbf{c}Q$ 包括到微分符号中去，因为 $\mathbf{c}Q(\mathbf{c})$ 是 \mathbf{c} 的函数，而 \mathbf{c} 是与 \mathbf{r} 平等的自变量。不过，在与 $f(\mathbf{r}, \mathbf{c}, t)$ 相乘后再对 \mathbf{c} 积分， $\bar{\mathbf{c}Q}$ 就已经依赖于空间坐标了，这样可以将式3.24第二项的积分写为

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \nabla \cdot (\mathbf{c}Qf) d\mathbf{c} = \nabla \cdot n\bar{\mathbf{c}Q}$$

式3.24第三项的积分可以写为

$$\int_{-\infty}^{+\infty} Q \mathbf{F} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{c}} d\mathbf{c} = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{F} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{c}} (Qf) d\mathbf{c} - \int_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{F} \cdot \frac{\partial Q}{\partial \mathbf{c}} f d\mathbf{c}$$

这里的第一个积分为零，因为 \mathbf{F} 不依赖于 \mathbf{c} ，而在 $\mathbf{c} \rightarrow \infty$ 时 $f \rightarrow 0$ ；第二个积分可以写为

$$-n\mathbf{F} \cdot \frac{\partial \bar{Q}}{\partial \mathbf{c}}$$

式3.24右端项的积分就是3.6节中讨论的碰撞积分式3.19。综合上述的结果，就可以将对式3.24求积分的结果写为

$$\frac{\partial}{\partial t} (n\bar{Q}) + \nabla \cdot n\bar{\mathbf{c}Q} - n\mathbf{F} \cdot \frac{\partial \bar{Q}}{\partial \mathbf{c}} = \Delta[Q] \quad (3.25)$$

这就是 Q 的矩方程。¹⁴

方程3.25在 $Q = m, mc$ 或 $\frac{1}{2}mc^2$ 时的左端项可以表达为气体的宏观量，且有 $\Delta Q = 0$ ，这被称为气体动力学的守恒方程。

3.9 Maxwell 分布

单组分单原子分子的空间均匀气体在不受外力作用的情况下会给出 Boltzmann 方程的一个解，即平衡态的分布。Maxwell 分布即气体处于平衡态时的速度分布函数为

$$\begin{aligned} f_0 &= n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{m}{2kT} \mathbf{c}'^2 \right) \\ &= n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{m}{2kT} (u'^2 + v'^2 + w'^2) \right) \end{aligned} \quad (3.26)$$

现在给出基于 Boltzmann H 定理的 Maxwell 分布的严格数学推导。对于无外力作用的静止的均匀气体， $\frac{\partial}{\partial t}$ 为零， \mathbf{F} 为零，Boltzmann 方程3.18此时为

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \int_{-\infty}^{+\infty} (f^* f_1^* - f f_1) c_r \sigma d\Omega d\mathbf{c}_1 \quad (3.27)$$

¹⁴如果将碰撞积分 $\Delta[Q]$ 写为式3.21的形式，这样这一项就代表了 Q 在碰撞中的变化，方程3.25就可以不从 Boltzmann 方程推导出来，Maxwell 首先独立地推导出来的正是由这一途径完成的，这时方程称为 Maxwell 输运方程。

Boltzmann 定义的 H 函数为

$$H = n \overline{\ln f} = \int f \ln f d\mathbf{c} \quad (3.28)$$

取 $Q = \ln f$ ，利用矩方程 3.25，并将碰撞积分 $\Delta[Q]$ 写成如式 3.20 的形式，可以写出

$$\begin{aligned} \frac{\partial H}{\partial t} &= \frac{1}{4} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{4\pi} (\ln f + \ln f_1 - \ln f^* - \ln f_1^*) \cdot (f^* f_1^* - f f_1) c_r \sigma d\Omega d\mathbf{c}_1 d\mathbf{c} \\ &= \frac{1}{4} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{4\pi} \ln \left(\frac{f f_1}{f^* f_1^*} \right) \cdot (f^* f_1^* - f f_1) c_r \sigma d\Omega d\mathbf{c}_1 d\mathbf{c} \end{aligned} \quad (3.29)$$

显然，如果 $\ln \left(\frac{f f_1}{f^* f_1^*} \right)$ 为正，则 $(f^* f_1^* - f f_1)$ 必然为负；如果 $\ln \left(\frac{f f_1}{f^* f_1^*} \right)$ 为负，则 $(f^* f_1^* - f f_1)$ 必然为正。因此上式中的积分必定为负或零，也即

$$\frac{\partial H}{\partial t} \leq 0 \quad (3.30)$$

这就是 Boltzmann 的 H 定理。¹⁵

从 H 的表达式 3.28 来看，当 $c \rightarrow +\infty$ 时有 $f \rightarrow 0$ 以及 $\ln f \rightarrow -\infty$ ，因而 H 有可能发散。为了判断其敛散性，我们将 H 的表达式与代表气体能量的积分 $\int_{-\infty}^{+\infty} f c^2 d\mathbf{c}$ 进行比较，该代表气体能量的积分是收敛的。如果 H 发散，那么当 $c \rightarrow +\infty$ 时一定有

$$\ln f < -c^2 \Rightarrow f < \exp(-c^2)$$

也就是说 f 趋近于 0 的速度比 $\exp(-c^2)$ 还要快。对于 $f = \exp(-c^2)$ ， H 是收敛的；对于比 $\exp(-c^2)$ 趋于 0 还要快的 f ， H 更应该是收敛的。因此 H 为发散的假设不成立。

对于分子的任何初始分布， H 随时间单调下降趋于一有限的下界，此时

$$\frac{\partial H}{\partial t} = 0$$

从式 3.29 可以看到，这只有在如下等式成立情况下才有可能

$$f^* f_1^* - f f_1 = 0 \Rightarrow \ln f + \ln f_1 = \ln f^* + \ln f_1^*$$

此时从式 3.27 可以看到， $\frac{\partial H}{\partial t} = 0$ 导致 $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$ ，即在平衡态下在任何速度空间元素中的分子几率数目不随时间变化。

上述条件式表明，在平衡态下，量 $Q = \ln f$ 满足 $Q + Q_1 - Q^* - Q_1^* = 0$ 的条件，而称为碰撞不变量的分子质量 m 、动量 $m\mathbf{c}$ 与动能 $\frac{1}{2}mc^2$ 满足这一条件。而任何满足 $Q + Q_1 - Q^* - Q_1^* = 0$ 的量称为求和不变量。已经证明了，碰撞不变量或它们的线性组合是仅有的求和不变量，于是由于 $Q = \ln f$ 是求和不变量，因而有

$$\ln f = Ac^2 + \mathbf{B} \cdot \mathbf{c} + C$$

如果利用 3.5 引入热运动速度 \mathbf{c}' ，则上式可以写为

$$\ln f = Ac'^2 + (2A\mathbf{c}_0 + \mathbf{B}) \cdot \mathbf{c}' + Ac_0^2 + \mathbf{B} \cdot \mathbf{c}_0 + C$$

由于平衡气体中不能区分出任何特定的方向，所以分布函数应该是各向同性的，它不应该显式地依赖于 \mathbf{c}' ，所以应该有

$$\mathbf{B} = -2A\mathbf{c}_0$$

于是有

$$\ln f = Ac'^2 - Ac_0^2 + C \Rightarrow f = \exp(Ac'^2 - Ac_0^2 + C)$$

¹⁵从后续的推导可以看到，Boltzmann 的 H 定理证明了 Maxwell 分布是平衡态 $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$ 的充分必要条件。

可以引入新的常数, 令 $A = -\beta^2$, ¹⁶同时为了简单起见令 $\exp(C + \beta^2 c_0^2) = \alpha$, 有

$$f = \alpha \exp(-\beta^2 c'^2)$$

其中的常数 α, β 通过数密度 n 和温度 T 的表达式确定出来。首先利用式3.3可知

$$\begin{aligned} n &= \int f d\mathbf{c} = \alpha \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\beta^2 c'^2) d\mathbf{c}' \\ &= \alpha \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta^2 (u'^2 + v'^2 + w'^2)} du' dv' dw' \\ &= \alpha \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\beta^2 x^2) dx \right)^3 \\ &= \alpha \left(\frac{\sqrt{\pi}}{\beta} \right)^3 \end{aligned}$$

于是得到 $\alpha = n(\beta/\sqrt{\pi})^3$ 。

利用式3.7可知

$$\frac{3}{2} \frac{k}{m} T = \frac{\alpha}{2n} \int_{-\infty}^{+\infty} c'^2 \exp(-\beta^2 c'^2) d\mathbf{c}' = \frac{\alpha}{2n} \cdot \frac{3}{2} \frac{\pi^{3/2}}{\beta^5}$$

将 α 的表达式代入上式可以解得 $\beta^2 = \left(2 \frac{k}{m} T \right)^{-1} = (2RT)^{-1}$ 。¹⁷这样, 两个系数都确定了下来, 也就得到了 Maxwell 分布的最终表达式3.26。¹⁸

3.10 气体的平衡态

3.10.1 气体的几个特殊速度

从 Maxwell 分布出发可以得到气体平衡态下许多有用的特性, 这里首先介绍气体的最可几分子热运动速度 c'_m 、平均热运动速度 \bar{c}' 和均方根热运动速度 c'_s 的概念。为此在速度空间引入球坐标 (c', θ, φ) , 速度空间元素的体积为

$$d\mathbf{c}' = c'^2 \sin \theta d\theta d\varphi dc'$$

根据速度分布函数 f 的定义3.2以及 Maxwell 分布3.26, 分子的速度量值在 c' 和 $c' + dc'$ 之间、极角在 θ 和 $\theta + d\theta$ 之间、方位角在 φ 和 $\varphi + d\varphi$ 之间的数目比例为

$$\frac{dn}{n} = \frac{\beta^3}{\pi^{3/2}} c'^2 e^{-\beta^2 c'^2} \sin \theta d\theta d\varphi dc'$$

分子的速度在速度空间中半径为 c' 的球面和半径为 $c' + dc'$ 的球之间的数目比例显然可以在上式中对 φ 从 0 到 2π 积分, 对 θ 从 0 到 π 积分得到为

$$\frac{dn}{n} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \beta^3 c'^2 e^{-\beta^2 c'^2} dc'$$

可以定义一个速度量值的分布函数 $\chi(c')$, 速度值在 c' 和 $c' + dc'$ 之间的分子数目比例为 $\chi(c')dc'$, 显然

$$\chi(c') = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \beta^3 c'^2 e^{-\beta^2 c'^2} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} c'^2 \exp \left(-\frac{mc'^2}{2kT} \right)$$

¹⁶这里引入负号是为了满足 f 应该有界因而 c'^2 的系数应该为负的条件。

¹⁷通过与下一节得到的最可几热运动速度 c_m 进行比较, 可以发现 β 就是 c_m 的倒数。

¹⁸Maxwell 分布对于双原子与多原子分子气体的平动速度也是正确的。之前使用统计力学推导得到的 Boltzmann 分布式2.6是比 Maxwell 分布更为一般的平衡态分布。Maxwell 分布可以视为能量为 $\frac{1}{2}mc'^2$ 的 Boltzmann 分布的一个特例。

定义 3.1 (最可几热运动速度)

最可几热运动速度 c'_m 是 $\chi(c')$ 曲线最大值处的 c' 值, 通过 $\frac{\partial \chi}{\partial c'} = 0$ 容易得到

$$c'_m = \frac{1}{\beta} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

定义 3.2 (平均热运动速度)

平均热运动速度 \bar{c}' 定义为

$$\bar{c}' = \int_0^{+\infty} c' \chi(c') dc' = \frac{2}{\pi^{1/2} \beta} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad (3.31)$$

定义 3.3 (均方根热运动速度)

均方根热运动速度定义为

$$c'_s = (\overline{c'^2})^{1/2} = \int_0^{+\infty} c'^2 \chi(c') dc' = \left(\frac{3}{2}\right)^{1/2} \beta = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

从 Maxwell 分布函数可以得到热运动速度分量的分布函数。一个速度分量在某一区域的数目比可以通过将式 3.26 对其余两个分量积分而得到, 例如 x 方向的速度分量处于 u' 与 $u' + du'$ 之间的分子的数目比例为

$$\left(\frac{\beta}{\pi^{1/2}}\right)^3 e^{-\beta^2 u'^2} \left(\iint_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta(v'^2 + w'^2)} dv' dw'\right) du' = \frac{\beta}{\pi^{1/2}} e^{-\beta u'^2} du'$$

热运动速度分量的分布函数为¹⁹

$$F(u') = \frac{\beta}{\pi^{1/2}} e^{-\beta u'^2} du' = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{mu'^2}{2kT}\right) \quad (3.32)$$

热速度分量的最可几值为零, 而热运动速度分量在正 x 方向的平均值为

$$\frac{\int_0^{+\infty} u' F(u') du'}{\int_0^{+\infty} F(u') du'} = \frac{2\beta}{\pi^{1/2} \int_0^{+\infty} u' \exp(-\beta^2 u'^2) du'} = \frac{1}{\pi^{1/2} \beta} = \frac{1}{2} \bar{c}'$$

其中等号左端的分母是归一化因子, 其值为 $1/2$, 因为在正 x 方向运动的分子显然占全部分子的一半。

3.10.2 分子碰撞频率与平均自由程

以下利用 Maxwell 分布求出气体平衡态下的分子碰撞频率 ν 和平均自由程 λ 。式 3.22 已经给出了气体中单位体积单位时间内分子的总碰撞数 N_c 的表达式, 而它与分子的数密度 n 和每个分子的碰撞频率 ν 的关系为²⁰

$$N_c = \frac{1}{2} n \nu \quad (3.33)$$

于是可以得到 ν 的表达式为

$$\nu = \frac{1}{n} \int_{-\infty}^{+\infty} \sigma_T c_r f_1 f d\mathbf{c}_1 d\mathbf{c}$$

或者利用平均值的定义式 3.23 将其改写为

$$\nu = n \overline{\sigma_T c_r} \quad (3.34)$$

根据之前关于碰撞截面的讨论, 总碰撞截面 σ_T 一般依赖相对速度 c_r 而变化, 因而为了计算 ν , 需要计算

¹⁹这一结果也可以通过将 Maxwell 分布函数写为数密度 n 与三个分量的平等分布函数的乘积而得到, 即 $f_0 du' dv' dw' = n F(u') F(v') F(w') du' dv' dw'$, 这里假设了三个方向上的几率是互相独立的, 这也正是 Maxwell 推导平衡分布时引入的假设。

²⁰这里引入对称因子 $1/2$ 是因为每个碰撞包含着两个分子。

相对速度 c_r 的某一幂次 j 的平均值，即进行如下的积分计算

$$\overline{c_r^j} = \frac{1}{n^2} \iiint_{-\infty}^{+\infty} c_r^j f_1 f_2 d\mathbf{c}_1 d\mathbf{c}_2$$

其中 $c_r = c_1 - c_2$ ，而 f_1, f_2 由式3.26给出，则

$$\overline{c_r^j} = \frac{(m_1 m_2)^{3/2}}{(2\pi kT)^3} \iiint_{-\infty}^{+\infty} c_r^j \exp\left(-\frac{m_1 c_1^2 + m_2 c_2^2}{2kT}\right) d\mathbf{c}_1 d\mathbf{c}_2$$

为了计算此积分，最方便的方法是将积分变量由 $\mathbf{c}_1, \mathbf{c}_2$ 变换为 $\mathbf{c}_r, \mathbf{c}_m$ ，变换行列式

$$\frac{\partial(u_1, v_1, w_1, u_2, v_2, w_2)}{\partial(u_r, v_r, w_r, u_m, v_m, w_m)}$$

应该根据式3.9进行构造。从式3.9的形式来看，只需要计算约简一维变换行列式

$$\frac{\partial(u_1, u_2)}{\partial(u_r, u_m)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial u_1}{\partial u_r} & \frac{\partial u_1}{\partial u_m} \\ \frac{\partial u_2}{\partial u_r} & \frac{\partial u_2}{\partial u_m} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \frac{m_2}{m_1+m_2} & 1 \\ -\frac{m_1}{m_1+m_2} & 1 \end{vmatrix} = 1$$

从而可知整个变换行列式为1。积分式中的 $(m_1 c_1^2 + m_2 c_2^2)$ 可以根据式3.11代换，再在 $\mathbf{c}_r, \mathbf{c}_m$ 速度空间引入球坐标，并因为球对称的存在而先对极角和方位角积分，有

$$d\mathbf{c}_r = 4\pi c_r^2 dc_r, \quad d\mathbf{c}_m = 4\pi c_m^2 dc_m$$

因此有

$$\begin{aligned} \overline{c_r^j} &= \frac{2(m_1 m_2)^{3/2}}{\pi(kT)^3} \int_0^{+\infty} c_r^{j+2} c_m^2 \exp\left(-\frac{(m_1+m_2)c_m^2}{2kT} - \frac{m_r c_r^2}{2kT}\right) dc_m dc_r \\ &= \frac{2(m_1 m_2)^{3/2}}{\pi(kT)^3} \int_0^{+\infty} c_m^2 \exp\left(-\frac{(m_1+m_2)c_m^2}{2kT}\right) dc_m \cdot \int_0^{+\infty} c_r^{j+2} \exp\left(-\frac{m_r c_r^2}{2kT}\right) dc_r \\ &= \int_0^{+\infty} \phi(c_m) dc_m \int_0^{+\infty} c_r^j \psi(c_r) dc_r \end{aligned} \quad (3.35)$$

其中 c_m 与 c_r 的分布函数 $\phi(c_m)$ 和 $\psi(c_r)$ 分别为

$$\phi(c_m) = \frac{4(m_1+m_2)^{3/2}}{\pi^{1/2}(2kT)^{3/2}} c_m^2 \exp\left(-\frac{(m_1+m_2)c_m^2}{2kT}\right)$$

$$\psi(c_r) = \frac{4m_r^{3/2}}{\pi^{1/2}(2kT)^{3/2}} c_r^2 \exp\left(-\frac{m_r c_r^2}{2kT}\right)$$

显然这两个分布函数都是归一化的，即

$$\int_0^{+\infty} \phi(c_m) dc_m = 1, \quad \int_0^{+\infty} \psi(c_r) dc_r = 1$$

进一步利用 Gamma 函数来将 $\overline{c_r^j}$ 的表达式化简为

$$\overline{c_r^j} = \frac{2}{\pi^{1/2}} \Gamma\left[\frac{j+3}{2}\right] \left(\frac{2kT}{m_r}\right)^{j/2} \quad (3.36)$$

对于上式，最直接的应用就是令 $j=1$ 而得到相对速度的平均值 $\overline{c_r}$

$$\overline{c_r} = \frac{2}{\pi^{1/2}} \left(\frac{2kT}{m_r}\right)^{1/2}$$

对于一单组分气体 $m_r = m/2$ ，于是结合式3.31可以得到 $\overline{c_r}$ 通过平均热运动速度进行表达的式子

$$\overline{c_r} = \frac{2^{3/2}}{\pi^{1/2}\beta} = 2^{1/2}\overline{c}$$

现在利用式3.34来计算 VHS 模型分子的碰撞频率。 σ_T 由式3.15代入，再根据 VHS 模型中 $\frac{1}{2} + \xi = \omega$ 的关系，有

$$\sigma_T = \sigma_{T,ref} c_{r,ref}^{2\xi} c_r^{-2\xi} = \sigma_{T,ref} c_r^{2\omega-1} c_r^{1-2\omega}$$

将其代入式3.34后，可以利用式3.36，其中 $j = 2 - 2\omega$ ，所以得到²¹

$$\nu_0 = n\sigma_{T,ref}c_{r,ref}^{2\omega-1} \frac{2}{\pi^{1/2}} \Gamma\left(\frac{5}{2} - \omega\right) \left(\frac{2kT}{m_r}\right)^{1-\omega} \quad (3.37)$$

还可以进一步利用 VSS 模型的粘性系数的表达式3.16来改写上述碰撞频率的表达式。注意到式3.16中的 $\Gamma(4 - \xi)$ 因为有 $\frac{1}{2} + \xi = \omega$ 的关系而可以写为

$$\Gamma(4 - \xi) = \Gamma\left(\frac{9}{2} - \omega\right) = \left(\frac{7}{2} - \omega\right) \left(\frac{5}{2} - \omega\right) \Gamma\left(\frac{5}{2} - \omega\right)$$

于是碰撞频率可以改写为

$$\nu_0 = \frac{5(\alpha + 1)(\alpha + 2)}{\alpha(7 - 2\omega)(5 - 2\omega)} \frac{np}{\mu}$$

利用分子平均自由程的定义式1.3以及 \bar{c} 的表达式3.31，可以得到平衡态的平均自由程 λ_0 为

$$\lambda_0 = \frac{4\alpha(7 - 2\omega)(5 - 2\omega)}{5(\alpha + 1)(\alpha + 2)} \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \frac{\mu}{\rho}$$

在上式中令 $\alpha = 1$ 就得到了 VHS 模型的结果。

对于碰撞截面与相对速度 c_r 成反比的 VHS 模型，则有

$$\lambda_0 = 2 \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \frac{\mu}{\rho}$$

对于简单硬球模型，可以在式3.37中令 $\omega = 1/2$ ， $\sigma_{T,ref} = \sigma_T$ ， $m_r = \frac{m}{2}$ ，从而得到

$$\nu_0 = \frac{4}{\pi^{1/2}} n\sigma_T \left(\frac{kT}{m}\right)^{1/2} = 2^{1/2} n\sigma_T \bar{c} \quad (3.38)$$

单位体积单位时间气体中的碰撞数从式3.33得到为

$$N_{c,0} = 2^{-1/2} n^2 \sigma_T \bar{c}$$

平衡态下的分子的平均自由程 λ_0 从式1.3和式3.38得到为

$$\lambda_0 = \frac{1}{2^{1/2} n\sigma_T} = \frac{1}{2^{1/2} n\pi d^2}$$

如果利用硬球模型中粘性系数的表达式3.13，还可以将其改写为

$$\lambda_0 = \frac{16}{5} \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \frac{\mu}{\rho} \quad \text{or} \quad \lambda_0 = \frac{32}{5\pi} \frac{\mu}{\bar{c}\rho} \approx 2.037 \frac{\mu}{\bar{c}\rho} \quad (3.39)$$

3.10.3 碰撞量的平均值

任何一个只是 c_r 的函数的量 Q 在所有的碰撞中的平均值是一个以后需要的量，根据定义这一平均值应该是在分子碰撞频率 ν 的积分式3.34中乘以 Q ，再将所得积分用 ν 归一化。或者等价地，应该在 \bar{c}_r^j 的表达式3.35的积分式中乘以 Q ，将所得积分用 \bar{c}_r^j 的值3.36归一化，此时 j 值根据所用分子模型的 $\sigma_T c_r$ 依赖于 c_r 的方幂决定，也即

$$\bar{Q} = 2 \left(\frac{m_r}{2kT}\right)^{(j+3)/2} \frac{1}{\Gamma[\frac{j+3}{2}]} \int_0^{+\infty} Q c_r^{j+2} \exp\left(-\frac{m_r c_r^2}{2kT}\right) dc_r$$

对于 VHS 模型分子， $j = 1 - 2\xi = 2 - 2\omega$ ，所以对于 VHS 模型分子有

$$\bar{Q} = \frac{2}{\Gamma(\frac{5}{2} - \omega)} \left(\frac{m_r}{2kT}\right)^{5/2-\omega} \int_0^{+\infty} Q c_r^{2(2-\omega)} \exp\left(-\frac{m_r c_r^2}{2kT}\right) dc_r \quad (3.40)$$

以平动动能为例，在质心坐标系中平动动能 $\varepsilon_t = \frac{1}{2} m_r c_r^2$ ，将 $Q = \frac{1}{2} m_r c_r^2$ 代入上式，可以得到碰撞中的平均平动动能为

$$\bar{\varepsilon}_t = \left(\frac{5}{2} - \omega\right) kT$$

对于刚球模型 $\omega = 1/2$ 则有

$$\bar{\varepsilon}_t = 2kT$$

²¹ 这一结果对于 VSS 模型也是正确的，因为 VSS 模型的碰撞截面与相对速度的关系与 VHS 模型是一样的，仅比例系数不同。

碰撞中平动动能 $\varepsilon_t = \frac{1}{2}m_r c_r^2$ 超过某一定值 ε_0 的碰撞在所有碰撞中所占的比率是一个重要的特征量，在讨论化学反应时要用到。为了求得这一比值，可以在式3.40中令 $Q = 1$ ，并将积分下限定为 $c_r = (2\varepsilon_0/m_r)^{1/2}$ ，得到

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{2}{\Gamma(\frac{5}{2} - \omega)} \left(\frac{m_r}{2kT} \right)^{5/2 - \omega} \int_{(2\varepsilon_0/m_r)^{1/2}}^{+\infty} c_r^{2(2-\omega)} \exp\left(-\frac{m_r c_r^2}{2kT}\right) dc_r \quad (3.41)$$

其中的积分是不完全 Γ 函数，有

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{\Gamma(\frac{5}{2} - \omega, \frac{\varepsilon_0}{kT})}{\Gamma(\frac{5}{2} - \omega)}$$

对于硬球模型有 $\omega = 1/2$ ，于是

$$\frac{\Delta N}{N} = e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} \left(\frac{\varepsilon_0}{kT} + 1 \right)$$

有时我们不是对如上定义的碰撞的总动能感兴趣，而是对相对速度沿着碰撞分子的中心连线的分量所对应的动能感兴趣。也就是说，我们要算出所有碰撞中满足条件

$$\frac{1}{2}m_r c_r^2 \cos^2 \theta_A > \varepsilon_0 \quad (3.42)$$

的碰撞的比值。硬球和 VHS 分子的微分截面为

$$\sigma d\Omega = \left(\frac{d_{12}^2}{4} \right) \sin \chi d\chi d\varepsilon = \frac{\sigma_T}{4\pi} \sin \chi d\chi d\varepsilon$$

结合相对速度偏转角满足 $\chi = \pi - 2\theta_A$ ，则有

$$\sin \chi d\chi = -4 \sin \theta_A \cos \theta_A d\theta_A$$

条件式3.42规定了 θ_A 的取值范围

$$0 < \theta_A < \cos^{-1} \left[\left(\frac{2\varepsilon_0}{m_r} \right)^{1/2} / c_r \right]$$

这满足条件式3.42的有效总碰撞截面 σ_ε 应该为

$$\sigma_\varepsilon = -2\sigma_T \int_0^{\cos^{-1} \left[\left(\frac{2\varepsilon_0}{m_r} \right)^{1/2} / c_r \right]} \sin \theta_A \cos \theta_A d\theta_A = \sigma_T \left(1 - \frac{2\varepsilon_0}{m_r c_r^2} \right)$$

因此，为了求得满足条件式3.42的碰撞的比例，应该在式3.41中的积分式内乘以 $[1 - 2\varepsilon_0/(m_r c_r^2)]$ 这个因子，即

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{2}{\Gamma(\frac{5}{2} - \omega)} \left(\frac{m_r}{2kT} \right)^{5/2 - \omega} \int_{(2\varepsilon_0/m_r)^{1/2}}^{+\infty} c_r^{2(2-\omega)} \left(1 - \frac{2\varepsilon_0}{m_r c_r^2} \right) \exp\left(-\frac{m_r c_r^2}{2kT}\right) dc_r$$

仍然引入不完全 Γ 函数，可以将其改写为

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{1}{\Gamma(\frac{5}{2} - \omega)} \left[\Gamma\left(\frac{5}{2} - \omega, \frac{\varepsilon_0}{kT}\right) - \frac{\varepsilon_0}{kT} \Gamma\left(\frac{3}{2} - \omega, \frac{\varepsilon_0}{kT}\right) \right]$$

对于硬球模型分子气体 $\omega = 1/2$ ，满足条件式3.42的碰撞所占的比例为

$$\frac{\Delta N}{N} = \exp\left(-\frac{\varepsilon_0}{kT}\right)$$

3.10.4 VSS 与 VHS 模型分子参考直径

根据式3.15以及 $\frac{1}{2} + \xi = \omega$ 可以将总碰撞截面 $\sigma_T = \pi d^2$ 写为

$$\pi d^2 = \sigma_{T,ref} c_{r,ref}^{2\omega-1} / c_r^{2\omega-1}$$

而 Bird 将参考直径 d_{ref} 定义为

$$d_{ref} = \sigma_{T,ref} c_{r,ref}^{2\omega-1} / \overline{c_r^{2\omega-1}} \quad (3.43)$$

其中 $\overline{c_r^{2\omega-1}}$ 是在气体处于平衡态假设下所得的平均值。在式3.40中令 $Q = c_r^{2\omega-1}$ 得到

$$\overline{c_r^{2\omega-1}} = \left(\frac{2kT}{m_r} \right)^{\omega-\frac{1}{2}} / \Gamma\left(\frac{5}{2} - \omega\right) \quad (3.44)$$

将其代入到式3.43中，再将 $\sigma_{T,ref} c_{r,ref}^{2\omega-1}$ 通过式3.16用 VSS 模型下的 μ_{ref} 表达，可以得到 d_{ref} 的表达式

$$d_{ref} = \left[\frac{5(\alpha+1)(\alpha+2)(mkT_{ref}/\pi)^{1/2}}{4\alpha(5-2\omega)(7-2\omega)\mu_{ref}} \right]^{1/2}$$

在有了参考直径之后，就可以将 d_{VSS} 写为²²

$$d_{VSS} = d_{ref} \frac{[(kT_{ref}/\varepsilon_t)^{\omega-\frac{1}{2}}]^{\frac{1}{2}}}{\Gamma(\frac{5}{2}-\omega)}$$

3.10.5 VSS 或 VHS 模型混合气体中组分 A 的一个分子与组分 B 分子的碰撞频率

平衡态下组分 A 的一个分子与组分 B 的分子（场分子）的碰撞频率，根据式3.34为

$$\nu_{AB} = n_B \overline{\sigma_{TAB} c_r} \quad (3.45)$$

对于 VSS 或 VHS 模型有式3.15，并根据 $\frac{1}{2} + \xi = \omega$ 可以得到

$$\frac{\sigma_{TAB}}{(\sigma_{T,ref})_{AB}} = \left(\frac{c_r}{c_{r,ref}} \right)^{1-\omega_{AB}}$$

代入式3.45，并利用式3.36计算 ν_{AB} ，其中 $j = 2 - 2\omega_{AB}$ ，从而得到

$$\nu_{AB} = n_B (\sigma_{T,ref})_{AB} c_{r,ref}^{2\omega_{AB}-1} \frac{2}{\pi^{1/2}} \Gamma\left(\frac{2}{5} - \omega_{AB}\right) \left(\frac{2kT}{m_r}\right)^{1-\omega_{AB}}$$

将其中的 $(\sigma_{T,ref})_{AB} c_{r,ref}^{2\omega_{AB}-1}$ 借助式3.43表达，并利用式3.44，就可以得到所求的一个 A 分子与组分 B 分子的碰撞频率

$$\nu_{AB} = 2\pi^{1/2} (d_{ref})_{AB}^2 n_B \left(\frac{T}{(T_{ref})_{AB}} \right)^{1-\omega_{AB}} \left(\frac{2k(T_{ref})_{AB}}{m_r} \right)^{1/2}$$

3.11 混合气体

本章以前的叙述与推导都是针对单组分气体进行的。现在考察由 s 个组分组成的混合气体，每个组分的量用下标 p 或 q 标记， p, q 可以取 1 到 s 的值。容易将单组分宏观量通过速度分布函数的表达推广到混合气体的情况。

组分数密度

$$n_p = \int f_p d\mathbf{c}_p$$

总数密度

$$n = \sum_{p=1}^s n_p$$

密度，组分密度

$$\rho = \sum_{p=1}^s m_p n_p := \sum_{p=1}^s \rho_p$$

平均质量

$$\rho = \bar{m} n, \quad \bar{m} = \sum_{p=1}^s m_p \frac{n_p}{n}$$

质量平均速度

$$\mathbf{c}_0 = \frac{1}{\rho} \sum_{p=1}^s m_p n_p \bar{\mathbf{c}}_p = \frac{1}{\rho} \sum_{p=1}^s m_p \int \mathbf{c}_p f_p d\mathbf{c}_p$$

²²当 $\alpha = 1$ 时该式子就相应地变为了 d_{VHS} 。

热运动速度

$$\mathbf{c}' = \mathbf{c} - \mathbf{c}_0$$

组分平均热运动速度

$$\overline{\mathbf{c}'_p} = \overline{\mathbf{c}_p} - \mathbf{c}_0$$

组分扩散速度

$$\mathbf{c}_p := \overline{\mathbf{c}'_p}$$

压力张量

$$P_{ij} = \sum_{p=1}^s \rho_p \overline{c'_{ip} c'_{jp}} = \sum_{p=1}^s n_p m_p \overline{c'_{ip} c'_{jp}}$$

应力张量

$$\tau_{ij} = - \left(\sum_{p=1}^s \rho_p \overline{c'_{ip} c'_{jp}} - \delta_{ij} p \right)$$

静压强

$$p = \frac{1}{3} \sum_{p=1}^s \rho_p \overline{c'^2_p}$$

热流

$$q_i = \sum \left[\int c'_{ip} \left(\frac{1}{2} m_p c'^2_p \right) f_p d\mathbf{c}_p + \int c'_{ip} \varepsilon_{ip} f_p d\mathbf{c}_p \right]$$

平动温度

$$\frac{3}{2} kT = \frac{1}{n} \sum_{p=1}^s \int f_p \frac{1}{2} m_p c'^2_p d\mathbf{c}_p$$

在 s 个组分的混合气体中考察 p 组分分子与 q 组分分子的碰撞，单位时间单位体积内这种碰撞的总数为

$$N_{cpq} = \iint \sigma_{Tpq} c_{rpq} f_p f_q d\mathbf{c}_p d\mathbf{c}_q$$

利用平均值的定义式3.4有

$$\overline{\sigma_{Tpq} c_{rpq}} = \frac{1}{n_p n_q} \iint \sigma_{Tpq} c_{rpq} f_p f_q d\mathbf{c}_p d\mathbf{c}_q$$

因而

$$N_{cpq} = n_p n_q \overline{\sigma_{Tpq} c_{rpq}} = n_p \nu_{pq}$$

这里 ν_{pq} 是 p 分子与 q 分子的平均碰撞频率

$$\nu_{pq} = n_q \overline{\sigma_{Tpq} c_{rpq}}$$

p 分子与所有组分的平均碰撞频率为

$$\nu_p = \sum_{p=1}^s (n_q \overline{\sigma_{Tpq} c_{rpq}})$$

所有组分分子间的单位时间单位体积内的总碰撞数为

$$N_c = \frac{1}{2} \sum_{p=1}^s n_p \nu_p$$

如果将混合气体的分子平均碰撞频率 ν 定义为各组分碰撞频率的加权平均值

$$\nu = \sum_{p=1}^s \nu_p \frac{n_p}{n}$$

则 N_c 可以写为式3.33的形式。

p 组分的平均自由程可以写为

$$\lambda_p = \frac{c'_p}{\nu_p}$$

而混合气体的平均自由程为

$$\lambda = \sum_{p=1}^s \lambda_p \frac{n_p}{n}$$

第4章 分子表面相互作用

在考察气体对物体的绕流时，为了得到 Boltzmann 方程的解，还需要提出边界条件，所以了解以一定速度入射物体表面的分子是如何反射的就十分必要。气体分子与表面的相互作用同时也决定了物体所受的阻力、升力、力矩和传热，所以提出和运用与实际相符的分子表面作用模型是正确预言物体在稀薄气体中受力受热的基础。

4.1 镜面反射与漫反射，适应系数

在气体分子-表面相互作用中有两个由 Maxwell 引入的简单模型，即镜面反射模型和完全漫反射模型。

- 镜面反射模型假定，来流分子在物体表面的反射与光滑弹性球在光滑的完全弹性表面上的反射相同，即来流分子在物体表面的相对速度的法向分量改变方向，其余方向的速度分量不变。因此，反射流产生的正压力与来流产生的相同；而反射流产生的剪切应力与来流产生的具有相反的符号，总剪切应力为零；气体与表面的能量交换为零。
- 完全漫反射模型假定离开表面的分子以平衡的即 Maxwell 分布散射，平衡条件是表面温度、Maxwell 分布的温度与来流的静温相同。由于已知反射分子的分布函数，所以反射分子带走的动量流和能量流也就很简单地计算出来了。

通常，为了表征分子在表面的散射，引入所谓的分子在表面的**散射核**，或分子在表面的**散射几率** $R(\mathbf{c}_i, \mathbf{c}_r, \mathbf{r}, t)$ ，其中 \mathbf{c}_i 表示入射分子的速度， \mathbf{c}_r 代表反射分子的速度，于是

$$R(\mathbf{c}_i, \mathbf{c}_r, \mathbf{r}, t) \quad (4.1)$$

代表入射速度在 \mathbf{c}_i 与 $\mathbf{c}_i + d\mathbf{c}_i$ 间的分子，以 \mathbf{c}_r 到 $\mathbf{c}_r + d\mathbf{c}_r$ 之间的速度反射的几率。为了简单起见，以下的讨论局限于反射几率不依赖于表面位置和时间 t 的情况，这样在 R 中将仅保留 \mathbf{c}_i 与 \mathbf{c}_r 为自变量。如果做表面不吸附入射分子的假设，而这通常是成立的，就有分子在表面散射的归一化条件

$$\int_{\mathbf{c}_r \cdot \mathbf{n} > 0} R(\mathbf{c}_i, \mathbf{c}_r) d\mathbf{c}_r = 1$$

其中 \mathbf{n} 为表面的外法线。

我们用 $f^-(\mathbf{c}_i)$ 和 $f^+(\mathbf{c}_r)$ 分别表示入射分子 ($\mathbf{c}_i \cdot \mathbf{n} < 0$) 和反射分子 ($\mathbf{c}_r \cdot \mathbf{n} > 0$) 的速度分布函数。 $f^-(\mathbf{c}_i) \mathbf{c}_i \cdot \mathbf{n} d\mathbf{c}_i$ 是单位时间打到单位面积上的入射分子数。将其与式 4.1 相乘，并对整个 $\mathbf{c}_i \cdot \mathbf{n} < 0$ 半空间积分，就得到反射分子的数目通量

$$f^+(\mathbf{c}_r) \mathbf{c}_r \cdot \mathbf{n} d\mathbf{c}_r = - \int_{\mathbf{c}_i \cdot \mathbf{n} < 0} R(\mathbf{c}_i, \mathbf{c}_r) \mathbf{c}_i \cdot \mathbf{n} f^-(\mathbf{c}_i) d\mathbf{c}_i \cdot d\mathbf{c}_r \quad (\mathbf{c}_r \cdot \mathbf{n} > 0) \quad (4.2)$$

根据镜面反射模型的定义，显然镜面反射下反射分子的分布函数 f^+ 可以如下从入射分子的分布函数 f^- 得到

$$f^+(\mathbf{c}_i) = f^-(\mathbf{c}_r - 2\mathbf{n}(\mathbf{c}_i \cdot \mathbf{n})) \quad (\mathbf{c}_r \cdot \mathbf{n} > 0)$$

由此可知镜面反射的散射核为

$$R_s(\mathbf{c}_i, \mathbf{c}_r) = \delta(\mathbf{c}_i - \mathbf{c}_r + 2\mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{c}_r))$$

其中 $\delta(r)$ 为狄拉克 δ 函数。

类似地，根据完全漫反射模型的定义，反射分子的分布函数 f^+ 是温度为 T_r 的 Maxwell 分布

$$f^+(\mathbf{c}_r) = n_r \left(\frac{m}{2\pi k T_r} \right)^{3/2} \exp \left(- \frac{m}{2k T_r} c_r^2 \right)$$

由此可知漫反射的散射核为¹

$$R_d(\mathbf{c}_i, \mathbf{c}_r) = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{m}{k T_r} \right)^2 \exp \left(- \frac{m}{2k T_r} c_r^2 \right) \quad (4.3)$$

¹容易检验，镜面反射和完全漫反射的散射核均满足归一化条件。

将该式代入到式4.2时，由于该式不依赖于 \mathbf{c}_i 而可以提出到积分外，而余下对 \mathbf{c}_i 的积分式

$$\int_{\mathbf{c}_i \cdot \mathbf{n} < 0} \mathbf{c}_i \cdot \mathbf{n} f^-(\mathbf{c}_i) d\mathbf{c}_i = N_i$$

恰恰是来流分子的总数目流量。由于分子在表面处没有积聚和流失，所以来流与反射流的数目流相等，即

$$N_i = N_r = n_r \sqrt{\frac{kT_r}{2\pi m}}$$

其中 N_r 是以 Maxwell 分布散射分子的分子数目流量。

对分子在表面反射的实验研究表明，纯镜面反射模型或完全漫反射不能很好地描述分子在表面散射的真实情况。Maxwell 建议了一个由这两种反射组合而成的模型，他假设来流分子的 σ 部分为完全漫反射，而其余 $(1-\sigma)$ 部分为完全镜面反射。这一反射模型称为 **Maxwell 类型边界条件**。

在一般的稀薄气体问题中，通常要考察气体相对于物体的流动，这时即使分子遵循完全漫反射模型从表面散射，物体表面附近的分布函数也不会是平衡的。这是因为气流的驻点温度与静温不同，反射分子的 Maxwell 分布所对应的温度，至少与它们之中的一个不同。所以来流分子的分布函数与反射分子不同，因而表面附近不会是平衡的分布函数。Knudsen 引入了热适应系数 α 的概念，以表征反射分子的温度在多大程度上已经“适应”了表面的温度状况

$$\alpha = \frac{q_i - q_r}{q_i - q_w} \quad (4.4)$$

其中 q_i, q_r 分别是来流和反射流的能流量； q_w 是反射流温度为 T_w 时完全漫反射下的能流量。 $\alpha = 1$ 对应于完全热适应的情况，分子以相应于 $T_i = T_w$ 的温度下的 Maxwell 分布反射； $\alpha = 0$ 对应于入射分子完全没有适应于表面条件的情况，有 $q_r = q_i$ 。

与热适应系数的引入相类似，可以引入动量的法向分量和切向分量的适应系数 σ' 与 σ

$$\sigma' = \frac{p_i - p_r}{p_i - p_w} \quad (4.5)$$

$$\sigma = \frac{\tau_i - \tau_r}{\tau_i - \tau_w} = \frac{\tau_i - \tau_r}{\tau_i} \quad (4.6)$$

其中 p, τ 分别代表法向和切向的动量流分量；下标 i, r 表示该量是属于来流或是反射流的； p_w, τ_w 分别为 $T_r = T_w$ 时完全漫反射情况下的法向和切向动量流，显然有 $\tau_w = 0$ 。在完全镜面反射情况下 $\sigma = \sigma' = 0$ ，在完全适应的漫反射情况下 $\sigma = \sigma' = 1$ 。²

适应系数 α, σ 与 σ' 并不能提供有关反射分子的分布函数的定量信息，对于过渡领域也不能构成完整的求解问题的边界条件。此外，在我们引入适应系数的定义式时，已经隐含地假设它们与来流速度大小、来流速度与表面法向的夹角以及表面的温度无关，它们自身也是互相独立的，然而实验表明实际上发生的恰恰相反，这些都限制了对于适应系数尤其是动量和切向动量系数的应用。

4.2 互易性原理

分子和表面间平衡的要求，给它们间的相互作用提出一种限定条件，即互易性原理 (reciprocity principle) 或细致平衡原则。这表现为分子在表面的散射核 $R(\mathbf{c}_i, \mathbf{c}_r)$ 的限定关系式。对于从 $(\mathbf{c}_i, \mathbf{c}_i + d\mathbf{c}_i)$ 区间散射到 $(\mathbf{c}_r, \mathbf{c}_r + d\mathbf{c}_r)$ 区间的正相互作用，均对应于从入射速度为 $(-\mathbf{c}_r, -\mathbf{c}_r - d\mathbf{c}_r)$ 散射到 $(-\mathbf{c}_i, -\mathbf{c}_i - d\mathbf{c}_i)$ 区间的逆相互作用，互易性原理是存在于散射核 $R(\mathbf{c}_i, \mathbf{c}_r)$ 与散射核 $R(-\mathbf{c}_r, -\mathbf{c}_i)$ 间的关系式。

假设表面是由大量的相互独立的、全同的构成单元所组成，其中每个单元与气体分子仅相互作用一次。在与分子碰撞前表面构成单元具有动量 \mathbf{p}_i 和能量 ε_{p_i} ，与分子相互作用后其动量和能量变为 \mathbf{p}_f 和 ε_{p_f} 。相应地，分子的动量和能量由 $m\mathbf{c}_i$ 和 ε_{c_i} 变为 $m\mathbf{c}_r$ 和 ε_{c_r} 。可以用

$$P[\mathbf{c}_i, \mathbf{p}_i \rightarrow \mathbf{c}_r, \mathbf{p}_f] d\mathbf{c}_r d\mathbf{p}_f \quad (4.7)$$

²这三个适应系数通过可以测定的宏观物理量定义，是宏观描述反射机理的参数。通过对于气体在表面的热流和力的测量可以将它们分别决定。在它们的值为已知的条件下，在自由分子流领域就可以计算物体所受的气动力和热。

标记分子的速度由 $(\mathbf{c}_i, \mathbf{c}_i + d\mathbf{c}_i)$ 转换成为 $(\mathbf{c}_r, \mathbf{c}_r + d\mathbf{c}_r)$ ，表面单元由动量 $(\mathbf{p}_i, \mathbf{p}_i + d\mathbf{p}_i)$ 转换成为动量 $(\mathbf{p}_f, \mathbf{p}_f + d\mathbf{p}_f)$ 的单位时间的转换几率。在分子与表面的相互作用中，由能量守恒知

$$\varepsilon_{c_i} + \varepsilon_{p_i} = \varepsilon_{c_r} + \varepsilon_{p_f} \quad (4.8)$$

将转换几率式4.7在条件式4.8下对表面的初始态和终了态求和，显然给出气体分子从速度 $(\mathbf{c}_i, \mathbf{c}_i + d\mathbf{c}_i)$ 转换成为 $(\mathbf{c}_r, \mathbf{c}_r + d\mathbf{c}_r)$ 的单位时间的转换几率为

$$-\mathbf{c}_i \cdot \mathbf{n} R(\mathbf{c}_i, \mathbf{c}_r) d\mathbf{c}_r = \int \int_{\mathbf{p}_i \mathbf{p}_f} P[\mathbf{c}_i, \mathbf{p}_i \rightarrow \mathbf{c}_r, \mathbf{p}_f] \cdot n(\mathbf{p}_i) \delta(\varepsilon_{c_i} + \varepsilon_{p_i} - \varepsilon_{c_r} - \varepsilon_{p_f}) d\mathbf{p}_i d\mathbf{p}_f d\mathbf{c}_r \quad (4.9)$$

其中 $n(\mathbf{p}_i)$ 表示表面构成单元的密度； δ 函数保证了能量守恒的满足。由于控制转换几率 P 的变化的力学定律遵循时间不变性原理，所以当初态与终态交换位置并改变动量的符号时 P 的值不变，即

$$P[\mathbf{c}_i, \mathbf{p}_i \rightarrow \mathbf{c}_r, \mathbf{p}_f] = P[-\mathbf{c}_r, -\mathbf{p}_f \rightarrow -\mathbf{c}_i, -\mathbf{p}_i] \quad (4.10)$$

假设表面构成单元在方向上的分布是随机的，而能量遵循由表面温度表征的正则分布

$$n(\mathbf{p}_i) = C \exp\left(-\frac{\varepsilon_{p_i}}{kT_w}\right)$$

将上式代入式4.9中可以得到

$$-\mathbf{c}_i \cdot \mathbf{n} R(\mathbf{c}_i, \mathbf{c}_r) d\mathbf{c}_r = \int \int_{\mathbf{p}_i \mathbf{p}_f} P[\mathbf{c}_i, \mathbf{p}_i \rightarrow \mathbf{c}_r, \mathbf{p}_f] C \exp\left(-\frac{\varepsilon_{p_i}}{kT_w}\right) \cdot \delta(\varepsilon_{c_i} + \varepsilon_{p_i} - \varepsilon_{c_r} - \varepsilon_{p_f}) d\mathbf{p}_i d\mathbf{p}_f d\mathbf{c}_r$$

将初态与终态动量交换位置同时改变符号，可以将上式改写为

$$\mathbf{c}_r \cdot \mathbf{n} R(-\mathbf{c}_r, -\mathbf{c}_i) d\mathbf{c}_i = \int \int_{\mathbf{p}_i \mathbf{p}_f} P[-\mathbf{c}_r, -\mathbf{p}_f \rightarrow -\mathbf{c}_i, -\mathbf{p}_i] C \exp\left(-\frac{\varepsilon_{p_f}}{kT_w}\right) \delta(\varepsilon_{c_r} + \varepsilon_{p_f} - \varepsilon_{c_i} - \varepsilon_{p_i}) d\mathbf{p}_f d\mathbf{p}_i d\mathbf{c}_i$$

在上式中代入时间逆转不变性原理的表达式4.10以及能量守恒式4.8得到

$$\mathbf{c}_r \cdot \mathbf{n} R(-\mathbf{c}_r, -\mathbf{c}_i) d\mathbf{c}_i = \int \int_{\mathbf{p}_i \mathbf{p}_f} P[\mathbf{c}_i, \mathbf{p}_i \rightarrow \mathbf{c}_r, \mathbf{p}_f] C \exp\left(-\frac{\varepsilon_{p_i}}{kT_w}\right) \cdot \delta(\varepsilon_{c_r} + \varepsilon_{p_f} - \varepsilon_{c_i} - \varepsilon_{p_i}) d\mathbf{p}_f d\mathbf{p}_i \exp\left(\frac{\varepsilon_{c_i} - \varepsilon_{c_r}}{kT_w}\right) d\mathbf{c}_i$$

对比上面几个式子，就可以得到互易性原理：

$$\mathbf{c}_r \cdot \mathbf{n} R(-\mathbf{c}_r, -\mathbf{c}_i) \exp\left(-\frac{\varepsilon_{c_r}}{kT_w}\right) = -\mathbf{c}_i \cdot \mathbf{n} R(-\mathbf{c}_i, -\mathbf{c}_r) \exp\left(-\frac{\varepsilon_{c_i}}{kT_w}\right) \quad (4.11)$$

容易验证，镜面反射模型与漫反射模型均满足互易性原理。

4.3 CLL 分子表面相互作用模型

Cercignani 和 Lampis 构造出了满足归一性条件和互易性原理4.11并为正值的散射核，其中包含两个可调参数，即切向速度分量和法向速度分量的能量适应系数。这一称为 CLL 的模型中，分子的法向速度分量 u 和切向速度分量 v, w 的散射核是相互独立的，用 $\sqrt{2RT_w}$ 归一化了的切向分量 v 的散射核为³

$$R(v_i, v_r) = \frac{1}{\sqrt{\pi\sigma_t(2-\sigma_t)}} \exp\left(-\frac{(v_r - (1-\sigma_t)v_i)^2}{\sigma_t(2-\sigma_t)}\right)$$

其中 σ_t 是 CLL 模型中的切向反射系数。

切向分量 v 的散射核规定了反射切向速度分量的平均值为

$$\overline{v_r} = \int v_r R(v_i, v_r) dv_r = \int_{-\infty}^{+\infty} v_r \frac{1}{\sqrt{\pi\sigma_t(2-\sigma_t)}} \exp\left(-\frac{(v_r - (1-\sigma_t)v_i)^2}{\sigma_t(2-\sigma_t)}\right) dv_r = (1-\sigma_t)v_i$$

这样，引入的 σ_t 的意义变得很明显，它与根据式4.6引入的切向速度分量适应系数是相同的，即

$$\sigma = \frac{v_i - \overline{v_r}}{v_i} = \sigma_t$$

³显然，该式使得归一性 $\int_{-\infty}^{+\infty} R(v_i, v_r) dv_r = 1$ 得到满足。对于 v ，互易性原理式4.11的形式为 $R(-v_r, -v_i) \exp(-v_r^2) = R(v_i, v_r) \exp(-v_i^2)$ ，显然这一互易性原理也得到了满足。

而切向速度分量的动能的适应系数为

$$\alpha_t = \frac{v_i^2 - \bar{v}_r^2}{v_i^2} = \sigma_t(2 - \sigma_t)$$

显然有

$$1 - \sigma_t = (1 - \alpha_t)^{1/2}$$

这样, v 的散射核还可以写成

$$R(v_i, v_r) = \frac{1}{\sqrt{\pi\alpha_t}} \exp\left(-\frac{(v_r - (1 - \alpha_t)^{1/2}v_i)^2}{\alpha_t}\right)$$

对于法向速度分量 u 的散射核, 在同样使用 $\sqrt{2RT_w}$ 对 u 进行归一化的基础上, 互易性原理式 4.11 可以写成

$$u_r R(-u_r, -u_i) \exp(-u_r^2) = -u_i R(u_i, u_r) \exp(-u_i^2)$$

而因为 u_r 总是正的, 归一化条件因此具有稍有不同的形式

$$\int_0^{+\infty} R(u_i, u_r) du_r = 1$$

法向速度分量 u 的散射核不同于切向速度分量 v, w 的散射核, 在 CLL 模型中, 利用已知的两个切向速度分量 v, w 的合速度 V 来构成 u 的散射核。在 v, w 平面引入极坐标 (V, θ)

$$v = V \cos \theta, \quad w = V \sin \theta, \quad dv dw = V dV d\theta$$

不失一般性, 可以根据入射速度方向选择坐标系, 使得 $v_i = V_i, w_i = 0$ 。 V_i 散射为 $V_r(V_i \rightarrow V_r)$ 的几率显然是 $(v_i \equiv V_i \rightarrow v_r)$ 的几率与 $(w_i \equiv 0 \rightarrow w_r)$ 的几率的乘积对所有的方向求和的结果, 即

$$\begin{aligned} R(V_i, V_r) &= \int R(V_i, v_r) R(0, w_r) V_r d\theta \\ &= \int_0^{2\pi} \frac{1}{\sqrt{\pi\alpha}} \exp\left(-\frac{(V_r \cos \theta - (1 - \alpha)^{1/2}V_i)^2}{\alpha}\right) \cdot \frac{1}{\sqrt{\pi\alpha}} \exp\left(-\frac{V_r^2 \sin^2 \theta}{\alpha}\right) V_r d\theta \\ &= \frac{V_r}{\pi\alpha} \exp\left(-\frac{V_r^2 + (1 - \alpha)V_i^2}{\alpha}\right) \int_0^{2\pi} \exp\left(\frac{2(1 - \alpha)^{1/2}V_i V_r \cos \theta}{\alpha}\right) d\theta \\ &= \frac{2V_r}{\alpha} \exp\left(-\frac{V_r^2 + (1 - \alpha)V_i^2}{\alpha}\right) I_0\left(\frac{2(1 - \alpha)^{1/2}V_i V_r}{\alpha}\right) \end{aligned}$$

其中的 I_0 为第一类零阶变型 Bessel 函数

$$I_0(z) = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi \exp(z \cos \theta) d\theta$$

借用上式作为法向速度分量的散射核, 有

$$R(u_i, u_r) = \frac{2u_r}{\alpha_n} \exp\left(-\frac{u_r^2 + (1 - \alpha_n)u_i^2}{\alpha_n}\right) I_0\left(\frac{2(1 - \alpha_n)^{1/2}u_i u_r}{\alpha_n}\right)$$

其中 α_n 是法向速度分量 u 的能量适应系数。可以看出该散射核满足互易性原理。为了证明其满足归一性, 可以将 $R(V_i, V_r)$ 对 V_r 从 0 到 $+\infty$ 积分, 从变量 V_r, θ 变换为变量 v_r, w_r , 积分域为从 $-\infty$ 到 $+\infty$ 。因为有 $R(V_i, v_r)$ 和 $R(w_i, w_r)$ 的归一性, 从而 $R(V_i, V_r)$ 的归一性得到证明。

如果令 $E = u^2$, 从上式可以写出散射分子的法向速度动能的分布函数

$$f(E_r) dE_r = \frac{1}{\alpha} \exp\left(-\frac{E_r + (1 - \alpha)E_i}{\alpha}\right) I_0\left(\frac{2[(1 - \alpha)E_r E_i]^{1/2}}{\alpha}\right) dE_r \quad (4.12)$$

这一分布同时也是切向合成速度值 V 的动能 $E = V^2$ 以及角速度动能 $E = \omega^2$ 的分布函数。不同情况下, 相应的 α 值应该取为 α_n, α_t 与 α_r 。根据已经证明了的 $R(u_i, u_r)$ 的归一性, 显然有

$$\frac{1}{\alpha} \int_0^{+\infty} \exp\left(-\frac{E_r + (1 - \alpha)E_i}{\alpha}\right) I_0\left(\frac{2[(1 - \alpha)E_r E_i]^{1/2}}{\alpha}\right) dE_r = 1$$

CLL 模型也可以推广到分子内能的间断能级的情况。以上处理内自由度的经典方法适用于一般和较高温度下的转动自由度的情况, 因为转动特征温度低, 转动能级间距是很小的。振动能级的间距则要大得多, 适合用

间断能级的处理方法。双原子分子的谐振子模型给出间断的振动能级

$$\varepsilon_{v,n} = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \nu, \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

构造分子从初始振动态 m_i , $E_i = \left(m_i + \frac{1}{2}\right) E_0$ 转变为终态 n_r , $E_r = \left(n_r + \frac{1}{2}\right) E_0$ 的转换几率

$$R(m_i, n_r)$$

其中 $E_0 = \hbar$, 而 m_i, n_r 为分子入射时与散射后的振动量子数。 $R(m_i, n_r)$ 在间断振动能级下应该满足的互易性原理和归一性条件可以表达为

$$R(n_r, m_i) \exp\left(-\left(n_r + \frac{1}{2}\right) E_0\right) = R(m_i, n_r) \exp\left(-\left(m_i + \frac{1}{2}\right) E_0\right)$$

$$\sum_{n_r=0}^{+\infty} R(m_i, n_r) = 1$$

由于已知具有两个自由度的能量分布为式4.12, 而入射分子的振动能已经规定为间断, 可以试将式4.12中的 E_r 按照凡是介于 $n_r E_0$ 与 $(n_r + 1) E_0$ 之间的能量均归结为第 n_r 个量子态的规则进行量子化, 从而得到一个预备的散射核

$$R_p(m_i, n_r) = \frac{1}{\alpha} \int_{n_r E_0}^{(n_r+1)E_0} \exp\left(-\frac{E_r + (1-\alpha)E_i}{\alpha}\right) I_0\left(\frac{2[(1-\alpha)E_r E_i]^{1/2}}{\alpha}\right) dE_r$$

其中 $E_i = \left(m_i + \frac{1}{2}\right) E_0$ 。容易发现 R_p 满足归一化条件, 但是尚不满足互易性条件式。想要改变 $R_p(m_i, n_r)$ 使改造后的散射核对于 m_r, n_r 对称, 亦或者对于 E_i, E_r 对称, 容易看出, 积分式中应该乘以 $\exp(-E_i)$ 因子, 另外 m_i 能级形式上也应该按照凡是介于 $m_i E_0$ 与 $(m_i + 1) E_0$ 间的能量都归结为 m_i 量子态的规则而得到。这样讲所求的散射核写为如下形式

$$R(m_i, n_r) = \frac{\exp(m_i E_0)}{1 - \exp(-E_0)} \int_{m_i E_0}^{(m_i+1)E_0} \exp(-E_i) R_p(m_i, n_r) dE_i$$

$$= \frac{\exp(m_i E_0)}{1 - \exp(-E_0)} \frac{1}{\alpha} \int_{m_i E_0}^{(m_i+1)E_0} \exp(-E_i) \exp\left(-\frac{E_r + (1-\alpha)E_i}{\alpha}\right) I_0\left(\frac{2[(1-\alpha)E_r E_i]^{1/2}}{\alpha}\right) dE_r dE_i$$

该散射核已经满足了互易性原理, 因为

$$(1 - e^{-E_0}) \cdot \exp\left(-\left(m_i + \frac{1}{2}\right) E_0\right) R(m_i, n_r)$$

$$= \frac{1}{\alpha} \int_{m_i E_0}^{(m_i+1)E_0} \int_{n_r E_0}^{(n_r+1)E_0} \exp\left(-\frac{E_r + E_i + \frac{1}{2}\alpha E_0}{\alpha}\right) I_0\left(\frac{2[(1-\alpha)E_r E_i]^{1/2}}{\alpha}\right) dE_r dE_i$$

$$= (1 - e^{-E_0}) \cdot \exp\left(-\left(n_r + \frac{1}{2}\right) E_0\right) R(n_r, m_i)$$

该散射核仍然满足归一性条件, 因为对 n_r 求和后, 对 E_r 的积分乘以因子 $1/\alpha$ 后将给出为 1, 而对 E_i 的积分给出

$$\int_{m_i E_0}^{(m_i+1)E_0} e^{-E_i} dE_i = (1 - e^{-E_0}) e^{-m_i E_0}$$

Lord 还发展了 CLL 散射模型, 使其包括了不完全能量适应的漫反射情况。为了构造一个包括漫弹性反射的模型, 也即反射分子速度值保持为来流的值但是反射方向遵循漫反射余弦规律, 首先得到切向、法向能量适应系数相同 $\alpha_t = \alpha_n = \alpha$ 的按 CLL 模型分子合成速度值由 c_i 反射为 c_r 的分布几率。在一般情况下, 这要求出来流速度 u_i 与 v_i 不为零而 $w_i = 0$ 的情况下, 反射为 $\mathbf{c}_r(u_r, v_r, w_r)$ 的几率。这要进行四维球极坐标中的积分。这一几率与分子速度从 $u_i = c_i$, $v_i = w_i = 0$ 反射为 $\mathbf{c}_r(u_r, v_r, w_r)$ 的几率相同。这里给出后一个几率的推导。在

球极坐标 (c, θ, ϕ) 中讨论这一问题

$$\begin{cases} u = c \cos \theta \\ v = c \sin \theta \cos \phi \\ w = c \sin \theta \sin \phi \end{cases}$$

所求的几率 $P(c_i \rightarrow c_r)dc_r$ 为 $R(u_i \equiv c_i \rightarrow u_r)$, $R(0 \rightarrow v_r)$ 与 $(0 \rightarrow w_r)$ 的积对于所有的 θ, ϕ 方向的求和为

$$\begin{aligned} P(c_i, c_r)dc_r &= \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} R(u_i \equiv c_i, u_r)R(0, v_r)R(0, w_r)c_r^2 \sin \theta d\theta d\phi dc_r \\ &= \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} \frac{2c_r \cos \theta}{\alpha} I_0\left(\frac{2(1-\alpha)^{1/2}}{\alpha} c_r c_i \cos \theta\right) \exp\left(-\frac{c_r^2 \cos^2 \theta + (1-\alpha)c_i^2}{\alpha}\right) \\ &\quad \cdot \frac{1}{(\pi\alpha)^{1/2}} \exp\left(-\frac{c_r^2 \sin^2 \theta \cos^2 \phi}{\alpha}\right) \frac{1}{(\pi\alpha)^{1/2}} \exp\left(-\frac{c_r^2 \sin^2 \theta \sin^2 \phi}{\alpha}\right) c_r^2 \sin \theta d\theta d\phi dc_r \\ &= \frac{4c_r^3}{\alpha^2} \exp\left(-\frac{c_r^2 + (1-\alpha)c_i^2}{\alpha}\right) \int_0^{\pi/2} I_0\left(\frac{2(1-\alpha)^{1/2}}{\alpha} c_r c_i \cos \theta\right) \cos \theta \sin \theta d\theta dc_r \\ &= \frac{4c_r^3}{\alpha^2} \exp\left(-\frac{c_r^2 + (1-\alpha)c_i^2}{\alpha}\right) \int_0^1 I_0\left(\frac{2(1-\alpha)^{1/2}}{\alpha} c_r c_i t\right) t dt dc_r \end{aligned}$$

因为对于 Bessel 变型函数有

$$\frac{dI_n(x)}{dx} = I_{n-1}(x) - \frac{n}{x} I_n(x)$$

所以有

$$\frac{dx I_1(Ax)}{dx} = Ax I_0(Ax)$$

从而

$$\begin{aligned} P(c_i, c_r)dc_r &= \frac{4c_r^3}{\alpha^2} \exp\left(-\frac{c_r^2 + (1-\alpha)c_i^2}{\alpha}\right) \frac{\alpha}{2(1-\alpha)^{1/2} c_r c_i} \cdot t I_1\left(\frac{2(1-\alpha)^{1/2} c_r c_i}{\alpha} t\right) \Big|_0^1 dc_r \\ &= \frac{2c_r^2}{c_i \alpha (1-\alpha)^{1/2}} I_1\left(-\frac{2(1-\alpha)^{1/2} c_r c_i}{\alpha}\right) \exp\left(-\frac{c_r^2 + (1-\alpha)c_i^2}{\alpha}\right) dc_r \end{aligned}$$

相应的动能分布为

$$P(E_r)dE_r = \frac{E_r^{1/2}}{\alpha[(1-\alpha)E_i]^{1/2}} I_1\left(\frac{2[(1-\alpha)E_r E_i]^{1/2}}{\alpha}\right) \exp\left(-\frac{E_r + (1-\alpha)E_i}{\alpha}\right) dE_r$$

所求的速度值与能量分布如上面两个式子规定的散射核，还应该满足完全漫反射的空间分布，即方位角 ϕ 在 0 到 2π 间均匀分布，而天顶角 θ 按照余弦定值在 0 到 $\pi/2$ 间分布。这一反射核为

$$R(\mathbf{c}_i, \mathbf{c}_r) = \frac{2 \cos \theta}{\pi c_i \alpha (1-\alpha)^{1/2}} I_1\left(\frac{2(1-\alpha)^{1/2} c_r c_i}{\alpha}\right) \exp\left(-\frac{c_r^2 + (1-\alpha)c_i^2}{\alpha}\right)$$

容易看出上式满足归一化条件，有

$$\int_0^{+\infty} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} R(\mathbf{c}_i, \mathbf{c}_r) c_r^2 \sin \theta d\theta d\phi dc_r = \int_0^{+\infty} P(c_i, c_r) dc_r$$

而后一个积分因为 $R(u_i, u_r)$, $R(0, v_r)$, $R(0, w_r)$ 的归一性而为 1。这一散射模型的互易性条件可以写为

$$c_r \cos \theta_r R(-\mathbf{c}_r, -\mathbf{c}_i) \exp(-c_r^2) = -c_i \cos \theta_i R(\mathbf{c}_i, \mathbf{c}_r) \exp(-c_i^2)$$

第5章 自由分子流

自由分子流领域是稀薄程度最高的领域。随着稀薄程度的不断增加,气体中分子的平均自由程会超过物体特征长度的许多倍,从物体表面散射出来的分子要运动到距离物体很远处才与来流分子发生碰撞。当 $Kn = \lambda/L \rightarrow \infty$ 时,可以完全忽略由于碰撞引起的气体的速度分布函数的变化。这是自由分子流理论的基本出发点,所以有时也称这种流动为无碰撞流动。自由分子流的基本方程是无碰撞项的 Boltzmann 方程,对于物体定常绕流的问题,来流的速度分布函数是平衡态的分布,即 Maxwell 分布式

$$f_0 = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{m}{2kT} (u'^2 + v'^2 + w'^2) \right) = n \left(\frac{\beta}{\pi^{1/2}} \right)^3 \exp(-\beta^2 c'^2)$$

其中 n 是来流的分子数密度, T 是来流的温度, m 是分子的质量。来流分子对物体表面的动量传递和能量传递就可以用通过对 Maxwell 分布求矩的方法计算出来。如果分子与表面的相互作用是已知的,那么反射分子从表面带走的动量流和能量流也可以计算出来。

5.1 气体中的分子数目通量和动量通量

之前已经得到了气体分子所携带的量 Q 单位时间通过单位面积的通量的表达式3.6。现在考察相对于表面 dA 以宏观速度 \mathbf{U} 运动的气体,表面外法向为 \mathbf{l} ,坐标系如下选取:使 x 轴指向与 \mathbf{l} 相反的方向,而 \mathbf{U} 位于 xy 平面之内且与 x 轴及 y 轴均成锐角,表面元素位于 yz 平面内。式3.6给出量 Q 在 x 方向(向表面内部)相对表面的通量为

$$n \overline{Q \mathbf{c} \cdot \mathbf{l}} = n \overline{Q u} = \int_{n>0} Q u f d\mathbf{c} = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{+\infty} Q u f du dv dw \quad (5.1)$$

其中 \mathbf{c} 是相对于表面坐标的气体分子的速度,在自由分子流的条件下 f 为未被扰动的 Maxwell 分布式3.26。式5.1同时也就是物体表面以 $-\mathbf{U}$ 运动通过静止气体时,气体分子所携带的量 Q 的通量, \mathbf{c} 在 x, y, z 轴上的分量 (u, v, w) 与热运动速度 (u', v', w') 有如下关系

$$\begin{cases} u = u' + U \cos \theta \\ v = v' + U \sin \theta \\ w = w' \end{cases}$$

首先来计算气体通过表面 A 的分子数目流量 N_i ,下标 i 表示来流。在式5.1中令 $Q = 1$ 并结合式3.26即可以得到 N_i

$$\begin{aligned} N_i &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{+\infty} u f du dv dw = \frac{n \beta^3}{\pi^{3/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{+\infty} u \exp[-\beta^2(u'^2 + v'^2 + w'^2)] du dv dw \\ &= \frac{n \beta^3}{\pi^{3/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\mathbf{U} \cos \theta}^{+\infty} (u' + U \cos \theta) \exp[-\beta^2(u'^2 + v'^2 + w'^2)] du' dv' dw' \\ &= n \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \left(e^{-(S \cos \theta)^2} + \sqrt{\pi} (S \cos \theta) [1 + \operatorname{erf}(S \cos \theta)] \right) \end{aligned} \quad (5.2)$$

其中 $\operatorname{erf}(a)$ 为误差函数

$$\operatorname{erf}(a) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^a e^{-y^2} dy$$

而

$$S = U \beta = \frac{U}{\sqrt{2RT}} = \sqrt{\frac{\gamma}{2M_a}} \quad (5.3)$$

称为分子速度比,常代替 Mach 数出现在自由分子流的计算中。

在 $U = 0, S = 0$ 即**静止气体**的情况下，式5.2给出单位时间通过单位面积的分子数目流量为¹

$$\Gamma_n = N_i|_{S=0} = n\sqrt{\frac{RT}{2\pi}} = \frac{p}{\sqrt{2\pi mkT}} = \frac{n\bar{c}}{4} \quad (5.4)$$

气体通过表面 A 的法向动量通量，也即来流分子对物体表面产生的正压力，通过在式5.1中令 $Q = mu = m(u' + U \cos \theta)$ 而得到

$$p_i = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{+\infty} mu^2 f du dv dw = \frac{nmU^2}{2\sqrt{\pi}S^2} \left((S \cos \theta) e^{-(S \cos \theta)^2} + \sqrt{\pi} \left[\frac{1}{2} + (S \cos \theta)^2 \right] [1 + \operatorname{erf}(S \cos \theta)] \right) \quad (5.5)$$

在静止气体的情况下上式给出

$$p_i|_{S=0} = \frac{nm}{4\beta^2} = \frac{\rho}{2} RT = \frac{p}{2} \quad (5.6)$$

即静止气体中来流分子对物体表面的正压力是气体压力的一半。

气体分子经过表面 A 的切向 (y 方向) 动量通量，或来流分子对物体产生的剪切应力 τ_i ，是在式5.1中令 $Q = mv = m(v' + U \sin \theta)$ 而得到的

$$\tau_i = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{+\infty} muv f du dv dw = -\frac{nmU^2}{2\sqrt{\pi}S} \sin \theta \left(e^{-(S \cos \theta)^2} + \sqrt{\pi} (S \cos \theta) [1 + \operatorname{erf}(S \cos \theta)] \right) \quad (5.7)$$

5.2 作用于物体的气动力

将上一节的结果应用于入射分子，求得反射分子对力的贡献并将两者作用叠加起来即得到作用于物体表面上的气动力。由于对分子在表面反射的理论和实验研究均未臻完善，这里在计算自由分子流中的气动力时仅限于针对 Maxwell 类型的边界条件，即 σ 部分的分子为完全漫反射，而 $(1 - \sigma)$ 部分为完全镜面反射。这相当于以一个统一的 σ 代替式4.5与式4.6中的法向分量适应系数 σ' 和切向分量适应系数 σ 。²

物体表面所受的总压力和剪切应力由入射部分 p_i, τ_i 和反射部分 p_r, τ_r 组成

$$p = p_i + p_r$$

$$\tau = \tau_i + \tau_r$$

再利用式4.5与式4.6，其中令 $\sigma' = \sigma$ ，则

$$p = (2 - \sigma)p_i + \sigma p_w \quad (5.8)$$

$$\tau = \sigma \tau_i \quad (5.9)$$

其中 p_w 是尚未确定的量，根据定义 p_w 是分子以相应于物面温度 T_w 的 Maxwell 分布散射时的法向动量流，即可在式5.6中取密度为 $\rho_w = mn_w$ ，温度为 T_w ，从而得到

$$p_w = \frac{mn_w}{2} RT_w$$

其中 n_w 是从表面内部以 Maxwell 分布向外散射的假想气体的数密度。为了计算，要利用分子在表面处无聚集，即来流与反射流的分子数目通量相等的条件。来流的分子数目流量 N_i 已经由式5.2给出，反射流的分子数目通量 N_w ，也即分子以相应于 T_w 的 Maxwell 分布散射的分子数目通量可以令式5.4中的 $n = n_w$ ， $T = T_w$ 而得到

$$N_w = n_w \sqrt{\frac{RT_w}{2\pi}} \quad (5.10)$$

令上式与式5.2相等，得到

$$n_w = N_i \sqrt{\frac{2\pi}{RT_w}}$$

¹这个结果可以通过其他方式推理得到。之前我们得到热运动速度分量在正方向的平均值为 $\frac{1}{2}\bar{c}$ ，而在正方向运动的分子占整个体积中分子数的一半，因而单位时间通过单位面积的分子数目流量为 $\frac{1}{2}n \cdot \frac{1}{2}\bar{c} = \frac{n\bar{c}}{4}$ 。

²这里 σ 代表漫反射部分。注意有的作者应用 ϵ 表示镜面反射部分，此时有 $\epsilon = 1 - \sigma$ 。

进而得到

$$p_w = mN_i \sqrt{\frac{\pi RT_w}{2}} \quad (5.11)$$

现在很容易写出作用于表面元素上的正压力和剪切应力的表达式, 将式5.5、式5.11和式5.7代入式5.8和式5.9得到

$$p = \frac{\rho_\infty U^2}{2S^2} \left\{ \left(\frac{2-\sigma}{\sqrt{\pi}} S \cos \theta + \frac{\sigma}{2} \sqrt{\frac{T_w}{T}} \right) e^{-(S \cos \theta)^2} + \left[(2-\sigma) \left((S \cos \theta)^2 + \frac{1}{2} \right) + \frac{\sigma}{2} \sqrt{\frac{\pi T_w}{T}} (S \cos \theta) \right] (1 + \operatorname{erf}(S \cos \theta)) \right\} \quad (5.12)$$

$$\tau = -\frac{\sigma \rho_\infty U^2 \sin \theta}{2\sqrt{\pi} S} \left(e^{-(S \cos \theta)^2} + \sqrt{\pi} (S \cos \theta) [1 + \operatorname{erf}(S \cos \theta)] \right) \quad (5.13)$$

上面给出的总压力表达式是在进行漫反射部分的分子以相应于物面温度 T_w 的 Maxwell 分布散布的假设下得到的。如果漫反射部分的分子没有与壁面完全适应, 而是以相应于温度 T_r 的 Maxwell 分布散射, 就可以在上面的式子中令 $T_w = T_r$, 得到这种情况下的正压力的结果

$$p = \frac{\rho_\infty U^2}{2S^2} \left\{ \left(\frac{2-\sigma}{\sqrt{\pi}} S \cos \theta + \frac{\sigma}{2} \sqrt{\frac{T_r}{T}} \right) e^{-(S \cos \theta)^2} + \left[(2-\sigma) \left((S \cos \theta)^2 + \frac{1}{2} \right) + \frac{\sigma}{2} \sqrt{\frac{\pi T_r}{T}} (S \cos \theta) \right] (1 + \operatorname{erf}(S \cos \theta)) \right\} \quad (5.14)$$

为了求作用于物体上某一方向的力, 可以将该方向的分力沿物体表面积分而得到。从上面几个式子可以看到, 一半情况下合力从属于 T_r 和 σ 。下面列出平板、圆锥、圆球的阻力和升力系数的结果。

5.2.1 平板的阻力和升力系数

式5.14和式5.13可以用来直接计算迎角为 α 的平板的阻力和升力系数, 如果将平板一面的面积取为特征面积, 显然升力系数可以写为

$$\begin{aligned} C_L &= \frac{1}{\frac{1}{2}\rho U^2} \left[(p|_{\theta=\frac{\pi}{2}-\alpha} - p|_{\theta=\frac{3\pi}{2}-\alpha}) \cos \alpha + (\tau|_{\theta=\frac{\pi}{2}-\alpha} - \tau|_{\theta=\frac{3\pi}{2}-\alpha}) \sin \alpha \right] \\ &= \frac{\cos \alpha}{S^2} \left[\frac{2}{\sqrt{\pi}} (2-2\sigma) S \sin \alpha e^{-(S \sin \alpha)^2} + [2(2-\sigma)(S \sin \alpha)^2 + (2-\sigma)] \operatorname{erf}(S \sin \alpha) + \sigma \sqrt{\pi} \frac{S^2}{S_r} \cdot \sin \alpha \right] \end{aligned}$$

其中 $S_r = U/\sqrt{2RT_r}$ 。类似地, 阻力系数可以写为

$$\begin{aligned} C_D &= \frac{1}{\frac{1}{2}\rho U^2} \left[(p|_{\theta=\frac{\pi}{2}-\alpha} - p|_{\theta=\frac{3\pi}{2}-\alpha}) \sin \alpha + (\tau|_{\theta=\frac{\pi}{2}-\alpha} - \tau|_{\theta=\frac{3\pi}{2}-\alpha}) \cos \alpha \right] \\ &= \frac{1}{S^2} \left[\frac{S}{\sqrt{\pi}} (4 \sin^2 \alpha + 2\sigma \cos(2\alpha)) e^{-(S \sin \alpha)^2} + \sin \alpha [1 + 2S^2 + (1-\sigma)(1-2S^2 \cos(2\alpha))] \operatorname{erf}(S \sin \alpha) + \sigma \sqrt{\pi} \frac{S^2}{S_r} \sin^2 \alpha \right] \end{aligned}$$

5.2.2 圆柱的阻力

对于轴与来流方向垂直的正圆柱, 取其在来流方向的投影面积为特征面积 $2aL$, 这里 L 为圆柱长, a 为半径, 通过对式5.14和式5.13积分可以得到以下的阻力系数公式

$$\begin{aligned} C_D &= \frac{1}{\frac{1}{2}\rho U^2 2aL} 2 \int_0^\pi (p \cos \theta + \tau \sin \theta) a L d\theta \\ &= \frac{4-\sigma}{3} \frac{\sqrt{\pi} e^{-S^2/2}}{S} \left[\left(S^2 + \frac{3}{2} \right) I_0 \left(\frac{S^2}{2} \right) + \left(S^2 + \frac{1}{2} \right) I_1 \left(\frac{S^2}{2} \right) \right] + \frac{\sigma \pi^{3/2}}{4S_r} \end{aligned}$$

其中 I_0, I_1 分别为零阶与一阶变型 Bessel 函数

$$\begin{aligned} I_0(z) &= \frac{1}{\pi} \int_0^\pi e^{z \cos \theta} d\theta \\ I_1(z) &= \frac{1}{\pi} \int_0^\pi e^{z \cos \theta} \cos \theta d\theta \end{aligned}$$

5.2.3 圆球的阻力

对于半径为 a 的圆球，取 πa^2 为特征面积，可以得到圆球的阻力系数为

$$C_D = \frac{1}{\frac{1}{2}\rho U^2 \pi a^2} \int_0^\pi (p \cos \theta + \tau \sin \theta) 2\pi a^2 \sin \theta d\theta$$

$$= \frac{e^{-S^2}}{\sqrt{\pi} S^3} (1 + 2S^2) + \frac{4S^4 + 4S^2 - 1}{2S^4} \operatorname{erf}(S) + \frac{2\sigma\sqrt{\pi}}{3S_r}$$

从中可以看出漫反射与镜面反射下自由分子流中的阻力系数的差别仅仅在于漫反射情况下有最后一项 $\frac{2\sigma\sqrt{\pi}}{3S_r}$ ，而镜面反射情况下此项为零。这一项是漫反射分子的贡献，依赖于其相应的温度 T_r 。在高速来流、冷壁和较完全热适应的情况下 $S_r \gg 1$ ，漫反射和镜面反射下的球阻相同，在极限下给出阻力系数为 2 的结果。这一结果可以如下解释：

- 对于漫反射情况，由于冷壁，反射分子对动量的贡献与高速来流相比可以忽略不计，而来流对整个圆球在阻力方向的动量总通量为 $\rho U^2 \cdot \pi a^2$ ，以 $\frac{1}{2}\rho U^2 \pi a^2$ 无量纲化，即得阻力系数为 2。
- 对于镜面反射的情况，在圆球正迎风面反射正压力 p_r 的贡献与 p_i 几乎相同，但当 $\theta > 45^\circ$ 时，反射分子对阻力贡献为负，且在整个球面剪切力贡献为零。这种几何因素的耦合使得镜面反射与漫反射下的球阻相同。

5.2.4 高超声速的极限

在式 5.2、式 5.12 和式 5.13 中，如果进一步设 $S \cos \theta \rightarrow \infty$ ，从而 $e^{-(S \cos \theta)^2} \rightarrow 0$ ， $\operatorname{erf}(S \cos \theta) \rightarrow 1$ ，则有

$$\begin{cases} N_i = nU \cos \theta \\ p = (2 - \sigma)\rho U^2 \cos \theta \\ \tau = \sigma\rho U^2 \cos \theta \sin \theta \end{cases}$$

在完全漫反射的情况下

$$\begin{cases} p = \rho U^2 \cos^2 \theta \\ \tau = \rho U^2 \cos \theta \sin \theta \end{cases}$$

这相当于分子在来流中的热运动速度和漫反射分子的速度相对于极高的来流速度完全被忽略。这种流动称为**超热力学流动 (Superthermal flow)**。从来流分子以平行的 U 入射表面而不计反射分子的贡献，可以直接得到上式。容易看到作用在表面沿 X 轴方向的力(阻力)为

$$dD = (p \cos \theta + \tau \sin \theta) dA = \rho U^2 \cos \theta dA = \rho U^2 dA_p$$

其中 $dA_p = \cos \theta dA$ 是 dA 在来流方向的投影面积。对整个表面积分得到物体总的阻力为

$$D = \rho U^2 \int_{\cos \theta \geq 0} dA_p = \rho U^2 A_p \quad (5.15)$$

其中 A_p 是整个物体在来流方向的投影面积。与准确公式 5.2、式 5.12 和式 5.13 的比较表明，只需要 $S \cos \theta > 2$ ，上述近似式就是相当准确的。

在超热力学条件下，圆柱和圆球的阻力系数均为 2。这可以从式 5.15 得到，因为这里将特征面积均取为了投影面积。对于平板，当 $S \sin \alpha \rightarrow \infty$ 时，根据平板的阻力系数表达式有

$$C_D = 2 \sin \alpha - 2(1 - \sigma) \sin \alpha \cos(2\alpha)$$

其中的首项是漫反射 $\alpha = 1$ 条件下的结果，也即来流分子的贡献，后一项是镜面反射分子的附加贡献。在完全漫反射条件下

$$C_D = 2 \sin \alpha$$

这也可以从式 5.15 直接得到，因为对于迎角为 α 的平板 $A_p = (\sin \alpha) A$ 。

不同的反射模型会给出完全不同的球阻结果，作为例子这里考察高超声速下(忽略来流中的热运动速度)漫

弹性反射模型下的圆球阻力。³分子被散射到立体角 $d\omega = \sin\theta_1 d\theta_1 d\varphi_1$ 的几率为⁴

$$dP = c \cos\theta_1 d\omega$$

用分子必定会反射到 $\theta_1 = 0, \pi/2$ 和 $\varphi_1 = 0, 2\pi$ 范围内的条件归一化, 可以得到 $c = 1/\pi$ 。假设散射分子的数密度为 n_w , 散射分子在当地的法向动量通量为

$$p_w = \int_{\Omega} U \cos\theta_1 (mU \cos\theta_1) dP = \frac{1}{2} m n_w U^2$$

其中 Ω 表示 $\theta_1 = 0, \pi/2$, $\varphi_1 = 0, 2\pi$ 的积分域。由于散射几率不依赖 φ_1 , 散射分子对于切向动量无贡献。 n_w 的值依赖散射分子所在的圆球位置相对于来流的方向, 也即依赖于圆球阻力系数表达式中的 θ 角的值。根据来流与反射流分子数目通量平衡的条件, 有

$$nU \cos\theta = \int_{\Omega} n_w U \cos\theta_1 dP = \frac{2}{3} n_w U \Rightarrow n_w = \frac{3}{2} n \cos\theta$$

将这一结果代入散射分子在当地的法向动量通量的表达式中, 并将动量通量在来流方向进行投影并乘以球面圆环面积 $2\pi a^2 \sin\theta d\theta$, 对 θ 积分, 得到散射分子对球阻的贡献

$$D_s = \int_0^{\pi/2} p_w \cos\theta 2\pi a^2 \sin^2\theta d\theta = \frac{1}{2} \pi a^2 \rho U^2$$

可以看到, 在漫弹性反射模型假设下, 散射分子对圆球阻力系数的贡献为 1。而前面已经指出, 高超声速下来流分子对圆球阻力系数的贡献为 2, 所以漫弹性反射模型下, 高超声速极限下球的阻力系数为 3。

5.3 表面元素的热传导

与以上计算表面元素受力一样, 在计算自由分子流中对物体表面的热传导时, 也对来流和反射流分别进行。同时, 对于来流分子, 我们把热流 q_i 分为两部分, 即分子平移运动的能量流 $q_{i,tr}$ 和分子转动和振动内能的能量流 $q_{i,int}$ 。分子平移运动能量流 $q_{i,tr}$ 通过在式 5.1 中取 $Q = \frac{1}{2} m c^2 = \frac{1}{2} m (u^2 + v^2 + w^2)$ 而得到

$$\begin{aligned} q_{i,tr} &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{+\infty} \frac{1}{2} m (u^2 + v^2 + w^2) u f du dv dw \\ &= \rho RT \sqrt{\frac{RT}{2\pi}} \left\{ (S^2 + 2) e^{-(S \cos\theta)^2} + \sqrt{\pi} \left(S^2 + \frac{5}{2} \right) (S \cos\theta) [1 + \operatorname{erf}(S \cos\theta)] \right\} \end{aligned} \quad (5.16)$$

在静止气体的情况下, 上式给出

$$q_{i,tr}|_{S=0} = \rho RT \sqrt{\frac{2RT}{\pi}} = 2kT \frac{n\bar{c}}{4} = 2kT \cdot \Gamma_n \quad (5.17)$$

其中引入了静止气体中的分子数目通量 5.4。⁵

为了得到入射分子带来的内能流量, 用来流分子的数目通量 N_i 乘以每个分子所携带的平均内能, 这后一个能量是

$$\frac{\zeta}{2} kT = \frac{\zeta}{2} mRT$$

其中 ζ 是参与表面能量交换的内自由度数。气体的比热比 γ 是分子总自由度数 (ζ 加上平均自由度数) 加 2 与总自由度数之比

$$\gamma = \frac{\zeta + 5}{\zeta + 3} \Rightarrow \zeta = \frac{5 - 3\gamma}{\gamma - 1}$$

³所谓漫弹性散射, 是假设分子在表面完全弹性反射, 即没有能量交换, 速度保持来流的速度值 U , 但是其方向则是完全随机的, 遵循漫反射的余弦定律。

⁴这里 θ_1, φ_1 分别表示物体表面局地的天顶角和方位角。

⁵注意, 分子的平均平动能为 $\frac{3}{2} kT$, 该式表明, 在静止气体中经过表面的分子所携带的平动能不是平均平动能, 而是以 4/3 的比率大于分子的平均平动能。之所以发生这样的情况, 是因为速度较高的分子通过一个表面的几率更高。

所以来流分子带来的内能流量为

$$q_{i,int} = \frac{5-3\gamma}{\gamma-1} \frac{mRT}{2} N_i = \frac{\rho RT}{2} \sqrt{\frac{RT}{2\pi}} \left(\frac{5-3\gamma}{\gamma-1} \right) \left\{ e^{-(S \cos \theta)^2} + \sqrt{\pi} (S \cos \theta) \cdot [1 + \operatorname{erf}(S \cos \theta)] \right\} \quad (5.18)$$

为了求得与壁面完全适应了的漫反射的平动能流量 $q_{w,tr}$ ，即以相应于壁温 T_w 的 Maxwell 分布散射的平动能流量，应该在式5.17中令 $T = T_w$ ， $n = n_w$ ，并根据式5.2，因而有

$$q_{w,tr} = 2mRT_w n_w \sqrt{\frac{RT_w}{2\pi}} = 2mRT_w N_w = 2mRT_w N_i \quad (5.19)$$

相应地，这样进行反射的内能流量为

$$q_{w,int} = \frac{\zeta}{2} mRT_w N_w = \frac{\zeta}{2} mRT_w N_i$$

这样，反射分子的总能量流量为

$$q_w = q_{w,tr} + q_{w,int} = (4 + \zeta) \frac{mRT_w}{2} N_i = \frac{\gamma+1}{2(\gamma-1)} mRT_w N_i \quad (5.20)$$

现在利用式5.16与式5.18计算出 q_i ，利用4.4和式5.20即可计算出热适应系数为 α 时的自由分子流中来流与反射流对物体表面的总传热率

$$\begin{aligned} q &= q_i - q_r = \alpha(q_i - q_w) \\ &= \alpha \rho RT \sqrt{\frac{RT}{2\pi}} \left\{ \left(S^2 + \frac{\gamma}{\gamma-1} - \frac{\gamma+1}{2(\gamma-1)} \frac{T_w}{T} \right) \cdot \left[e^{-(S \cos \theta)^2} + \sqrt{\pi} (S \cos \theta) [1 + \operatorname{erf}(S \cos \theta)] \right] - \frac{1}{2} e^{-(S \cos \theta)^2} \right\} \end{aligned} \quad (5.21)$$

如果假设分子在物面以 Maxwell 类型边界条件反射，即 σ 部分为漫反射， $(1 - \sigma)$ 部分为镜面反射，而漫反射以相应于 T_r 的 Maxwell 分子散射，此时气体对物体表面的总传热率为

$$q = \sigma(q_i - q_w|_{T_w=T_r})$$

即应该将5.21中将 α 换为 σ ， T_w 换为 T_r

$$q = \sigma \rho RT \sqrt{\frac{RT}{2\pi}} \left\{ \left(S^2 + \frac{\gamma}{\gamma-1} - \frac{\gamma+1}{2(\gamma-1)} \frac{T_r}{T} \right) \cdot \left[e^{-(S \cos \theta)^2} + \sqrt{\pi} (S \cos \theta) [1 + \operatorname{erf}(S \cos \theta)] \right] - \frac{1}{2} e^{-(S \cos \theta)^2} \right\}$$

如果绝热物体表面的壁温取这样的值 T_a ，使得表面热流率为零，则称此温度为**绝热温度** T_a 。由式5.21可以看到

$$\frac{T_a}{T} = \frac{2(\gamma-1)}{\gamma+1} \left(\frac{\gamma}{\gamma-1} + S^2 - \frac{\frac{1}{2} e^{-(S \cos \theta)^2}}{e^{-(S \cos \theta)^2} + \sqrt{\pi} S \cos \theta [1 + \operatorname{erf}(S \cos \theta)]} \right)$$

连续介质领域中(等熵)滞止温度 T_0 的表达式为

$$\frac{T_0}{T} = 1 + \frac{\gamma-1}{2} M_a^2$$

或者根据式5.3有

$$\frac{T_0}{T} = 1 + \frac{\gamma-1}{\gamma} S^2$$

从上面三个式子可以看到，在大的 S 和正面入射的条件下，自由分子流中的绝热温度 $T_{a,FM}$ 与连续流中的滞止温度 T_0 之比为

$$\lim_{S \rightarrow \infty} \frac{T_{a,FM}}{T_0} = \frac{2\gamma}{\gamma+1}$$

即 $T_{a,FM}$ 总是高于 T_0 ，这与连续介质粘性流中的情况相反。⁶

当 $S \rightarrow \infty$ 时 $T_{a,FM}$ 高于 T_0 物理解释如下：在大的 S 极限情况下，连续流与自由分子流来流携带的单位质量的能量均为 $\frac{1}{2} U^2$ 。对于连续流，在滞止时此能量除了用于增加分子热运动动能 $\frac{3}{2} RT_0$ 外，⁷还有 RT_0 部分用于提高气体的压力。这样，连续流滞止时 $\frac{1}{2} U^2$ 转变为 $\frac{5}{2} RT_0$ 的总焓。而在自由分子流中，平衡时来流能量靠从表面散射的单位质量的能量 $2RT_a$ 放射出去。从而，对于单原子分子，有 $T_{a,FM}/T_0 = 5/4$ ，取 $\gamma = 1.67$ 即可得

⁶在连续介质粘性流中，边界层内绝热温度总小于 T_0 。

⁷这里仅限于单原子分子的情况，不考虑内能。

到这一结果。而对于双原子分子 $\gamma = 1.4$, $T_{a,FM}/T_0 = 7/6$ 。

5.4 自由分子流出与热流逸

当平衡气体中的分子经过薄壁中的一个小孔(或者通过多孔介质构成的薄壁)流向周围的真空时,这种现象称为**分子流出或流逸**。如果小孔的尺寸比起气体分子的平均自由程来说是小量时,则一个分子从小孔的流出就几乎不会受其它流进或流出小孔的分子的影响,就可以利用前面得到的自由分子流的结果。分子的数目通量由式5.4给出为

$$\Gamma_n = \frac{n\bar{c}}{4} = n\sqrt{\frac{RT}{2\pi}}$$

显然自由分子流出的质量通量为

$$\Gamma_{m,FM} = m\Gamma_n = \rho\sqrt{\frac{RT}{2\pi}} \quad (5.22)$$

现在我们将这一质量通量结果与连续流体力学中气体从驻点中以等熵流出的质量通量进行比较。此时上式中的 ρ 与 T 应该与等熵流的驻点密度与压力相对应。从等熵流理论可知,当流速在出口处为声速时质量流速最大,如果将等熵流的驻点密度和温度用 ρ 和 T 表示,那么**连续流的最大质量通量**为

$$\Gamma_{m,c} = \left(\frac{2}{\gamma+1}\right)^{\frac{\gamma+1}{2(\gamma-1)}} \rho(\gamma RT)^{1/2}$$

自由分子流出与连续流质量流出的比值为

$$\frac{\Gamma_{m,FM}}{\Gamma_{m,c}} = \frac{1}{(2\pi\gamma)^{1/2}} \left(\frac{\gamma+1}{2}\right)^{\frac{\gamma+1}{2(\gamma-1)}} = \begin{cases} 0.5494, & \gamma = 1.667 \\ 0.5826, & \gamma = 1.4 \end{cases}$$

自由分子流出是静止平衡态下靠分子热运动的流逸,连续流则是在出口处宏观速度达到声速的流出,后者壁前者大了约 1.7 ~ 1.8 倍。

如果将上面的结果应用于带小孔的薄壁两侧各有一容器,其中保持不同平衡温度 T_A 和 T_B 的同种气体。如果小孔尺度足够小,自由分子流理论就成立。两侧的气体将依据式5.22向异侧流出,开始时流量不会相同,但流量会最终调整两侧容器中的密度,使通过小孔向两方向的质量流量相等

$$\rho_A(RT_A)^{1/2} = \rho_B(RT_B)^{1/2}$$

由于两侧气体是同种的, R 是一个常数,利用状态方程 $p = \rho RT$ 即可以得到两侧的压力比

$$\frac{p_A}{p_B} = \sqrt{\frac{T_A}{T_B}}$$

即温度高一侧的容器保持较高的压力。这就是所谓的**热流逸现象**。

再将以上结果应用于两种不同种类 (m_A, m_B) 气体的混合气体经由多孔介质薄膜向真空作自由分子流出,就可以解释所谓的**差异流出**。流出前的气体数密度设为 n_A, n_B , 经过一段时间的流出后,真空中收集的两种气体的数密度 n'_A, n'_B 会不同于 n_A, n_B 。此时,根据式5.4应该有

$$\frac{n'_A}{n'_B} = \frac{n_A}{n_B} \left(\frac{m_B}{m_A}\right)^{1/2}$$

可以看出,用这一差异流出的公式可以确定分子量,但很难做到准确。

5.5 Couette 流动与平板间的传热问题

首先讨论**自由分子流情况下的 Couette 流问题**。当两平行平板,下板静止,上板以速度 U 在自己平面内拉动时,剪切力引起的气体流动即 Couette 流动。其间的气体分子的平均自由程与板间距离相比要大很多时,即为自由分子流情况。当 $\sigma = 1$ 即为完全漫反射时,下平板所受的切应力可以从式5.9和式5.7得到,而式5.7中应该令

$$\theta = \pi/2$$

$$\tau_L = \frac{\rho U^2}{2\sqrt{\pi}S} = \rho U \left(\frac{RT}{2\pi} \right)^{1/2}$$

当在平板表面分子有 σ 部分漫反射, 而 $(1-\sigma)$ 部分作镜面反射时, 讨论要复杂些。这是离开下平板的分子沿平板的宏观速度分量将不为零, 设其为 cU 。由于对称性, 离开上平板的分子沿平板的宏观速度分量应该为 $(1-c)U$ 。它们之中有 σ 部分是漫反射出来宏观速度为 U , 其余 $(1-\sigma)$ 部分是作镜面反射出来的, 宏观速度与下板同为 cU , 从而有

$$\sigma U + (1-\sigma)cU = (1-c)U$$

从中得到 $c = \frac{1-\sigma}{2-\sigma}$ 。也就是说, 离开上平板的分子的宏观速度 $(1-c)U$ 为

$$U_U = \frac{1}{2-\sigma}U$$

这时从式5.13, 令 $\theta = \pi/2$, 宏观速度为 $\frac{1}{2-\sigma}U$, 得到

$$\tau = \frac{\sigma}{2-\sigma} \rho U \left(\frac{RT}{2\pi} \right)^{1/2} \quad (5.23)$$

现在考虑两无限平行平板间距离与其中气体平均自由程相比为很小时, 平板间的热传导问题, 即**一维自由分子热传导问题**。假设上下板的温度分别为 T_1 和 T_2 , 适应系数分别为 α_1 和 α_2 。如果令 q_1 和 q_2 分别表示上下平板的分子实际所携带的能量流, 则将适应系数的定义式4.4应用于下平板可以得到

$$q_1 - q_2 = \alpha_2(q_1 - q_{w,2})$$

其中 $q_{w,2}$ 是温度为下板温度 T_2 的 Maxwell 分布下的反射分子的能流。类似地, 将式4.4应用于上平板, 有

$$q_2 - q_1 = \alpha_1(q_2 - q_{w,1})$$

其中 $q_{w,1}$ 是温度为下板温度 T_1 的 Maxwell 分布下的反射分子的能流。从以上两个式子可以得到

$$q_1 - q_2 = \frac{\alpha_1 \alpha_2}{\alpha_1 + \alpha_2 - \alpha_1 \alpha_2} (q_{w,1} - q_{w,2}) \quad (5.24)$$

而 $q_{w,1}$ 与 $q_{w,2}$ 由式5.19给出为

$$q_{w,i} = 2mRT_i N_{w,i}, \quad i = 1, 2 \quad (5.25)$$

其中 $N_{w,i}$ 是分子的单位时间离开上下平板单位面积的实际的数目流量。假设离开上下平板的分子近似处于 Maxwell 分布但分别相应于温度 $T_{r,1}$ 和 $T_{r,2}$, 而分子流的数密度分别为 n_1 和 n_2 。离开上下平板的实际气体分子数目流量根据式5.10的推导应该为

$$N_{w,i} = 2n_i \sqrt{\frac{RT_{r,i}}{2\pi}} \quad (5.26)$$

该式与式5.10相比多了一个 2 的因子, 这是因为 n_i 代表的是离开平板的分子流的数密度, 是平衡气体数密度的一半, 平板间的气体的数密度 n 应该是 n_1 与 n_2 之和

$$n = n_1 + n_2$$

而根据在壁面没有分子聚集和消失的条件 $N_{w,1} = N_{w,2}$, 从上面两个式子应该有

$$n_1 \sqrt{T_{r,1}} = n_2 \sqrt{T_{r,2}}$$

$$n_1 = \frac{n \sqrt{T_{r,2}}}{\sqrt{T_{r,1}} + \sqrt{T_{r,2}}}, \quad n_2 = \frac{n \sqrt{T_{r,1}}}{\sqrt{T_{r,1}} + \sqrt{T_{r,2}}} \quad (5.27)$$

现在假设平板间的气体的温度为 T , 此气体对上下平板的数目通量 N_w 与 $N_{w,1}, N_{w,2}$ 相等

$$N_w = N_{w,1} = N_{w,2} \quad (5.28)$$

并且

$$N_w = n \sqrt{\frac{RT}{2\pi}} = n_1 \sqrt{\frac{RT_{r,1}}{2\pi}} + n_2 \sqrt{\frac{RT_{r,2}}{2\pi}} \quad (5.29)$$

从而根据式5.24、式5.25和式5.28可以将自由分子流中两平板间(从上板到下板)的热流写为

$$q_{FM} = q_1 - q_2 = \frac{\alpha_1 \alpha_2}{\alpha_1 + \alpha_2 - \alpha_1 \alpha_2} n m \sqrt{\frac{RT}{2\pi}} \cdot 2R(T_1 - T_2)$$

为了应用上式，还应该将 T 通过已知的壁温表达出来。为此，将5.27代入式5.29中，有

$$\sqrt{T} = \frac{2\sqrt{T_{r,1}T_{r,2}}}{\sqrt{T_{r,1}} + \sqrt{T_{r,2}}}$$

同时注意到热流 $q_1, q_2, q_{w,1}, q_{w,2}$ 均可以用类似式5.25的式子分别通过温度 $T_{r,1}, T_{r,2}, T_1, T_2$ 来表达，而 $N_{w,i}$ 这个因子在四种情况下都是离开上下平板的分子的实际数目通量，是相等的，也就可以得到

$$T_{r,1} = \frac{\alpha_1 T_1 + \alpha_2 (1 - \alpha_1) T_2}{\alpha_1 + \alpha_2 - \alpha_1 \alpha_2}, \quad T_{r,2} = \frac{\alpha_2 T_2 + \alpha_1 (1 - \alpha_2) T_1}{\alpha_1 + \alpha_2 - \alpha_1 \alpha_2}$$

至此我们就成功地将 T 通过已知的壁温表达出来了。

当上下平板的适应系数均为1时，显然有 $T_{r,1} = T_1, T_{r,2} = T_2$ ，同时 $q_1 = q_{w,1}, q_2 = q_{w,2}$ ，此时从式5.25和式5.26得到离开上下平板的能量流为

$$q_1 = \frac{mn_1}{\sqrt{\pi}} (2RT_1)^{3/2}, \quad q_2 = \frac{mn_2}{\sqrt{\pi}} (2RT_2)^{3/2}$$

利用式5.27可以得到 $\alpha_1 = \alpha_2 = 1$ 时自由分子流平板间(自上平板向下平板)总的能量流为

$$q_{FM} = \frac{\rho}{\sqrt{\pi}} (2R)^{3/2} \sqrt{T_1 T_2} (\sqrt{T_1} - \sqrt{T_2})$$

连续流中平板间的热流率为

$$q_c = -K \frac{dT}{dy}$$

如果通常地设 $K = CT^\omega$ ，显然

$$q_c = -\frac{C}{\omega + 1} \frac{dT^{\omega+1}}{dy}$$

静止气体中 q_c 应该为常值，即有

$$T^{\omega+1} = -\frac{(\omega + 1)q_c}{C} y + D$$

常数 D 由 $y = 0$ 处 $T = T_2$ 的条件得到为 $T_2^{\omega+1}$ ，再由 $y = h$ 处 $T = T_1$ 的条件得到 q_c 为

$$q_c = -\frac{C(T_1^{\omega+1} - T_2^{\omega+1})}{(\omega + 1)h}$$

可以看到，对于平板间的传热问题，自由分子流的传热率正比于平板间密度而与平板间的缝隙宽度无关；但是在连续流中传热率与缝隙宽度成反比而与密度无关。自由分子流与连续流两者的传热规律完全不同。两流动领域传热率之比为

$$\frac{q_c}{q_{FM}} \propto \frac{1}{\rho h} \propto \frac{\lambda}{h} \sim K_n$$

当 $K_n \gg 1$ 时，自由分子流理论成立，连续流的传热率以大约 K_n 的倍数夸大了正确的自由分子流传热率。当 $K_n \ll 1$ 时，连续流理论成立，此时自由分子流的传热率以大约 K_n^{-1} 的倍数夸大了正确的连续流传热率。

5.6 无碰撞 Boltzmann 方程的通解，非定常流动

求解非定常的自由分子流问题，自然的途径是求解无碰撞项的 Boltzmann 方程。在方程3.18中去除右端项，并考虑无外力场的情况，有如下的无碰撞 Boltzmann 方程

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{c} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} = 0$$

对上述方程提出以下的初值问题

$$f(\mathbf{c}, \mathbf{r}, t = 0) = f_0(\mathbf{c}, \mathbf{r})$$

其中 $f_0(\mathbf{c}, \mathbf{r})$ 是一定区域内 \mathbf{c} 和 \mathbf{r} 的任意给定函数。该方程的特征线方程为

$$\frac{dt}{ds} = 1, \quad \frac{d\mathbf{r}}{ds} = \mathbf{c}, \quad \frac{df}{ds} = 0$$

其解为

$$t = s, \quad \mathbf{r} = \mathbf{c}s + \mathbf{0}, \quad f = f_0$$

或者可以写为

$$f(\mathbf{c}, \mathbf{r}, t) = f_0(\mathbf{c}, \mathbf{r} - \mathbf{c}t)$$

这就是无碰撞 Boltzmann 方程的通解，它表明分布函数在特征线上，也即沿分子的运动轨迹为常值。可以对上式求矩

$$n\bar{Q}(\mathbf{r}, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} Q f_0(\mathbf{c}, \mathbf{r} - \mathbf{c}t) d\mathbf{c}$$

以得到我们感兴趣的流场的各宏观量，再利用如下变换

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} - \mathbf{c}t$$

使得右端的积分容易地计算出来。变换 $(\mathbf{r}' \rightarrow \mathbf{c})$ 的转换行列式为

$$\frac{\partial(x', y', z')}{\partial(u, v, w)} = -t^3$$

所以

$$n\bar{Q}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{t^3} \int_{-\infty}^{+\infty} Q f_0\left(\frac{\mathbf{r} - \mathbf{r}'}{t}, \mathbf{r}'\right) d\mathbf{r}' \quad (5.30)$$

积分域是气体在 $t = 0$ 时刻所占的区域。

为了说明上式的应用，首先考虑**一维自由膨胀问题**。静止均匀单原子气体（温度为 T_1 ，数密度为 n_1 ），初始时占据 $x = 0$ 平面左侧的空间被用薄壁与平面右侧的真空隔离开来。在 $t = 0$ 时刻将隔板打开，气体自由向真空中膨胀。当 x 比流动中的分子平均自由程小得多，而 t 比碰撞时间小得多，即满足自由分子流的条件时，要求确定出气体的数密度 $n(x, t)$ 和速度 $u_0(x, t)$ 作为 x 和 t 的函数。

对于现在讨论的一维问题，式5.30有如下形式

$$n\bar{Q}(x, t) = \frac{1}{t} \int Q f_{u_0}\left(\frac{x - x'}{t}, x'\right) dx' \quad (5.31)$$

其中 f_{u_0} 是平衡气体 x 方向热运动速度分量的分布函数，由式3.32得到

$$f_{u_0} = \frac{n_1 \beta_1}{\pi^{1/2} \exp(-\beta_1^2 u'^2)}$$

其中 $\beta_1 = (2RT_1)^{-1/2}$ ，而 $x' = x - ut$ 。将其上式代入方程5.31并令 $Q = 1$ ，得到数密度为

$$\begin{aligned} n(x, t) &= \frac{1}{t} \int_{-\infty}^0 n_1 \frac{\beta_1}{\pi^{1/2}} \exp(-\beta_1^2 u'^2) dx' \\ &= \frac{n_1}{\pi^{1/2}} \int_{\beta_1 x/t}^{\infty} \exp\left(-\frac{\beta_1^2 (x - x')^2}{t^2}\right) d\left(\frac{\beta_1 (x - x')}{t}\right) \\ &= \frac{1}{2} n_1 \operatorname{erfc}\left(\frac{\beta_1 x}{t}\right) \end{aligned}$$

在式5.31中令 $Q = u$ ，得到流速的表达式

$$nu_0 = \frac{1}{2} \frac{n_1}{\pi^{1/2}} \frac{1}{\beta_1} \exp\left(-\left(\frac{\beta_1 x}{t}\right)^2\right)$$

或者

$$u_0 = \frac{1}{\pi^{1/2} \beta_1} \exp\left(-\left(\frac{\beta_1 x}{t}\right)^2\right) \cdot \frac{1}{\operatorname{erfc}\left(\frac{\beta_1 x}{t}\right)}$$

在 $x = 0$ 处上面数密度和流速的表达式分别给出 $n = \frac{1}{2} n_1$ 和 $u_0 = \frac{1}{\pi^{1/2} \beta_1}$ 。 n 与 u_0 在 $x = 0$ 处均不依赖于 t ，而一般它们是 $(\beta_1 x/t)$ 的函数。在 $x = 0$ 处分子的数目通量 $nu_0 = \frac{n_1}{2\pi^{1/2} \beta_1} = n_1 \sqrt{\frac{RT}{2\pi}}$ 。这一结果与定常自由

流出问题中分子的数目通量是一样的。

再来讨论**点云的碰撞问题**。考察初始时处于平衡态的气体云向周围的自由膨胀。在距离云足够远的地方, 可以将气体云看做一个点。这样, 就可以设有 N 个分子在 $t = 0$ 时刻集中在原点 $\mathbf{r} = 0$ 处, 且具有 Maxwell 分布

$$f_0(\mathbf{c}, \mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r}) N \left(\frac{\beta}{\pi^{1/2}} \right)^3 \exp(-\beta^2 c'^2)$$

其中 $\delta(\mathbf{r})$ 为狄拉克 δ 函数。根据式 5.30, 令 $Q = 1$, 得到数密度的表达式

$$n(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{t^3} \int \delta(\mathbf{r}') N \left(\frac{\beta}{\pi^{1/2}} \right)^3 \exp \left(-\beta^2 \left(\frac{\mathbf{r} - \mathbf{r}'}{t} \right)^2 \right) d\mathbf{r}' = \frac{N}{t^3} \left(\frac{\beta}{\pi^{1/2}} \right)^3 \exp(-\beta^2 x^2 t^2)$$

在式 5.30 中令 $Q = \mathbf{c}$, 显然得到

$$\mathbf{u}_0 = \mathbf{r}/t$$

这一结果可以如下解释: 气体云中只有速度 $\mathbf{c} = \mathbf{r}/t$ 的分子可以在 t 时刻到达 \mathbf{r} , 那么分子的宏观速度 \mathbf{u}_0 也即为 $\mathbf{c} = \mathbf{r}/t$ 。分子的热运动速度 $\mathbf{c}' = \mathbf{c} - \mathbf{u}_0 = 0$, 温度也为零。密度在任意一点从 $t = 0$ 时的零上升到 $t = x \left(\frac{2}{3} \right)^{1/2} \beta$ 时的最大值

$$\frac{27N}{8x^3 e^{3/2}} \approx 0.0736 \frac{N}{x^3}$$

在大时间时按 t^{-3} 规律下降。

最后讨论**自由分子流条件下的 Rayleigh 问题**。在平面 $y = 0$ 上方, 初始时充满温度为 T_1 数密度为 n_1 的静止均匀气体。设 $y = 0$ 处的平板在 $t = 0$ 时刻获取温度为 T_w , 并开始在自身平面内以速度 U_w 运动。考察 $t \ll t_c$, $y \ll \lambda$ 时的气体的流动 (t_c 为碰撞时间, λ 为平均自由程), 这时分子的碰撞可以忽略, 可以应用无碰撞 Boltzmann 方程导出的分子各量的矩表达式。主义, 当壁温不同于气体初始温度 T_1 时, 流场中的宏观速度除了有沿平板方向的分量外, 还有沿与平板垂直方向的分量, 所以这时 Rayleigh 问题不是一维流动问题。将式 5.30 写为如下形式

$$n\bar{Q}(y, t) = \frac{1}{t^3} \iiint Q f_0 \left(\frac{x-x'}{t}, \frac{y-y'}{t}, \frac{z-z'}{t}, y' \right) dx' dy' dz' \quad (5.32)$$

积分域是 $t = 0$ 时气体所占的区域。表面上看这一区域只是平面 $y = 0$ 以上的半无限空间, 气体的初始分布函数为

$$n_1 \left(\frac{\beta_1}{\sqrt{\pi}} \right)^3 \exp(-\beta_1^2 (u^2 + v^2 + w^2)) = n_1 \left(\frac{\beta_1}{\sqrt{\pi}} \right)^3 \exp \left[-\beta_1^2 \left(\left(\frac{x-x'}{t} \right)^2 + \left(\frac{y-y'}{t} \right)^2 + \left(\frac{z-z'}{t} \right)^2 \right) \right]$$

但是流动中的气体还有一部分是从表面反射 (假设表面为完全漫反射) 而来的, 可以想象这一部分气体在 $t = 0$ 时位于表面 $y = 0$ 的下方, 且具有如下的初始分布函数

$$n_w \left(\frac{\beta_w}{\sqrt{\pi}} \right)^3 \exp(-\beta_w^2 [(u - U_w)^2 + v^2 + w^2]) = n_w \left(\frac{\beta_w}{\sqrt{\pi}} \right)^3 \exp \left[-\beta_w^2 \left(\left(\frac{x-x'}{t} - U_w \right)^2 + \left(\frac{y-y'}{t} \right)^2 + \left(\frac{z-z'}{t} \right)^2 \right) \right]$$

这里考虑了平板以速度 U_w 的运动。虚拟气体的数密度 n_w 从沿 y 正负反向的分子数目通量相等的条件得到。从式 5.4 有

$$n_w = \frac{\beta_w}{\beta_1} n_1$$

这样, 式 5.32 可以写为

$$\begin{aligned} n\bar{Q} = & n_1 \left(\frac{\beta_1}{\sqrt{\pi t}} \right)^3 \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} Q \exp \left\{ -\beta_1^2 \left[\left(\frac{x-x'}{t} \right)^2 + \left(\frac{y-y'}{t} \right)^2 + \left(\frac{z-z'}{t} \right)^2 \right] \right\} dx' dy' dz' \\ & + n_1 \frac{\beta_w}{\beta_1} \left(\frac{\beta_w}{\sqrt{\pi t}} \right)^3 \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} Q \exp \left\{ -\beta_w^2 \left[\left(\frac{x-x'}{t} - U_w \right)^2 + \left(\frac{y-y'}{t} \right)^2 + \left(\frac{z-z'}{t} \right)^2 \right] \right\} dx' dy' dz' \end{aligned}$$

在上式中分别令 $Q = 1, u, v$ 以及 $\frac{1}{3} c'^2 / R$, 即可得到流动中的数密度、 x 方向速度分量、 y 方向速度分量和平动温度的表达式:

$$n = \frac{n_1}{2} \left\{ \left[1 + \operatorname{erf} \left(\frac{\beta_1 y}{t} \right) \right] + \left(\frac{T_1}{T_w} \right)^{1/2} \cdot \operatorname{erfc} \left(\frac{\beta_w y}{t} \right) \right\}$$

$$\begin{aligned}
u_0 &= \frac{1}{2} U_w \left(\frac{T_1}{T_w} \right)^{1/2} \cdot \operatorname{erfc} \left(\frac{\beta_w y}{t} \right) / \left(\frac{n}{n_1} \right) \\
v_0 &= \frac{1}{2\sqrt{\pi}\beta_1} \left[\exp \left(-\frac{\beta_w^2 y^2}{t^2} \right) - \exp \left(-\frac{\beta_1^2 y^2}{t^2} \right) \right] / \left(\frac{n}{n_1} \right) \\
T &= T_1 \left[1 + \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{\beta_w y}{t} \right) \left(\frac{T_1}{T_w} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{T_w}{T_1} - 1 \right) / \left(\frac{n}{n_1} \right) \right] + \frac{y}{t} \frac{v_0}{3R} + \frac{U_w u_0}{3R} - \frac{1}{3R} (u_0^2 + v_0^2)
\end{aligned}$$

从以上的式子可以看到，当平板壁温 T_w 就是气体温度 T_1 时，平板的瞬动不影响气体的密度，即 $n = n_1$ ，也不引起与平板垂直方向的运动，即 $v_0 = 0$ ，而平动温度有与平板方向速度分量相关的扰动

$$T = T_1 + u_0(U_w - u_0)/3R \quad (5.33)$$

后者有十分简单的表达式

$$u_0 = \frac{1}{2} U_w \operatorname{erfc}(\beta_w y/t)$$

从表面反射的分子没有与来流分子碰撞，因而与表面相互作用的分子没有受到扰动。表面所受的压力、剪切力、热流等就可以按照平板以 U_w 作定常流动在气体中所受的自由分子流条件下的力 p, τ 和 q 的公式得到（应取 $\theta = \pi/2$, $\sigma = 1$, $\alpha = 1$ ）

$$\begin{aligned}
p &= \frac{mn_1}{4\beta_1} \left[1 + \left(\frac{T_w}{T_1} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \\
\tau &= \frac{mn_1 U_w}{2\sqrt{\pi}\beta_1} \\
q &= \frac{mn_1}{4\sqrt{\pi}\beta_1^3} \left[U_w^2 \beta_1^2 + \frac{\gamma+1}{2(\gamma+1)} \left(1 - \frac{T_w}{T_1} \right) \right]
\end{aligned}$$

从以上式子可以看到，当 $T_w = T_1$ 时有⁸

$$\begin{aligned}
p &= \rho_1 RT \\
\tau &= \frac{n\bar{c}}{4} m U_w = \Gamma_n \cdot (m U_w) \\
q &= \frac{n\bar{c}}{4} \left(\frac{m}{2} U_w^2 \right) = \Gamma_n \cdot \left(\frac{m}{2} U_w^2 \right)
\end{aligned} \quad (5.34)$$

其中 $\Gamma_n = \frac{n\bar{c}}{4}$ 是静止气体中分子的数目通量。即平板的瞬动在 $T_w = T_1$ 时不对压力构成扰动，而剪切力和热流是由每个分子离开平板时所携带的动量 $m U_w$ 和动能 $\frac{1}{2} m U_w^2$ 造成的。

⁸关于这里压力 $p = \rho_1 R T_1$ 的结论，看起来似乎与式5.33给出的 T 的表达式中存在除 T_1 外的扰动项矛盾，但这只是表面上的。事实上在压力表达式5.34中，由来流分子贡献的那一部分并没有受反射分子的影响，而是由温度为 T_1 的平衡分布的气体提供的。而式5.33中的 T 的扰动项，是将入射和反射两股分子流作为一个系统来计算温度所得到的结果。

第6章 连续介质模型

6.1 基本方程

6.1.1 质量、动量和能量守恒方程式

在之前得到的 Maxwell 输运方程3.25中, 当 Q 取为分子的质量 m , 动量 $m\mathbf{c}$ 和动能 $\frac{1}{2}mc^2$ 时, 方程右端为零, 而这时 Q 的矩以及 $\mathbf{c}Q$ 的矩是气体动力学的各种宏观量。这样, 得到如下的质量、动量和能量守恒方程式

$$\begin{cases} \frac{d\rho}{dt} + \rho \frac{\partial u_i}{\partial x_i} = 0 \\ \rho \frac{du_i}{dt} + \frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial x_j} = 0 \\ \rho \frac{de}{dt} + p \frac{\partial u_i}{\partial x_i} + \tau_{ij} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial q_i}{\partial x_i} = 0 \end{cases} \quad (6.1)$$

上述方程是控制气体流动的基本方程式, 它们也可以从连续介质模型假设出发, 从质量、动量、能量的守恒定律推导出来。这是一个不封闭的方程式, 其中独立的未知函数共十三个, 而方程的数目则为五个。连续介质的处理方法是假设应力与应变率、热流与温度梯度有一定的关系而使方程封闭。如果令应力与应变率之间的关系为线性, 而热流正比于温度梯度, 则式6.1即为 Navier-Stokes 方程, 如果作无粘假设令 $\tau_{ij} = 0, q_i = 0$, 则式6.1即为 Euler 方程。气体动理论则从求解 Boltzmann 方程式3.18出发, 得到 τ_{ij} 和 q_i 通过 u_i 和 T 的表达式, 同时还计算出粘性系数和热传导系数的值。这就是 Chapman 和 Enskog 发展的方法。

6.1.2 Chapman-Enskog 展开

Chapman 和 Enskog 为了求解 Boltzmann 方程, 将分布函数 f 展开为正比于 Kn 数的幂次的级数 (在考虑的领域内 Kn 数小于 1)

$$f = \sum_{r=0}^{\infty} f^{(r)}$$

其中 f^0 为 f 的零级近似, 取为平衡态的 Maxwell 分布式3.26, $f^{(r)}$ 为 $f^{(0)}$ 的 r 级修正项。而相应的应力张量 P_{ij} 和热流向量 q_i 可以写作

$$P_{ij} = \sum_{r=0}^{\infty} P_{ij}^{(r)}$$

$$q_i = \sum_{r=0}^{\infty} q_i^{(r)}$$

其中

$$P_{ij}^{(r)} = m \int c'_i c'_j f^{(r)} d\mathbf{c}$$

$$q_i^{(r)} = \frac{m}{2} \int c'_i c'^2 f^{(r)} d\mathbf{c}$$

6.1.3 Euler 方程

如果将 f 取为零阶近似 $f = f_0$, 此时

$$\tau_{ij}^{(0)} = 0, \quad q_i^{(0)} = 0$$

代入式6.1中就得到了 Euler 方程组

6.1.4 Navier-Stokes 方程

f 的一级近似 $f^{(1)}$ 解得为

$$f^{(1)} = -f^{(0)} \left(\frac{4K\beta^2}{5nk} (\beta^2 c'^2 - \frac{5}{2}) c'_i \frac{\partial}{\partial x_i} \ln T + \frac{4\mu\beta^4}{\rho} (c'_i c'_j - c'^2 \delta_{ij}/3) \frac{\partial c_{0i}}{\partial x_j} \right) \quad (6.2)$$

此时

$$\tau_{ij}^{(1)} = -2\mu \overline{\frac{\partial u_i}{\partial x_j}}$$

$$q_i^{(1)} = -K \frac{\partial T}{\partial x_i}$$

其中 μ 是粘性系数, K 是传热系数, Chapman-Enskog 理论给出

$$\mu = \frac{\frac{5}{8}(\pi m k T)^{1/2}}{\left(\frac{m}{4kT}\right)^4 \int_0^\infty c_r^7 \sigma_\mu \exp\left(-\frac{mc_r^2}{4kT}\right) dc_r} \quad (6.3)$$

$$K = \frac{15}{4} \frac{k}{m} \mu \quad (6.4)$$

这里 $\overline{\frac{\partial u_i}{\partial x_j}}$ 是由张量 $\frac{\partial u_j}{\partial x_j}$ 构成的无散度对称张量

$$\overline{A_{ij}} = \frac{1}{2}(A_{ij} + A_{ji}) - \frac{1}{3}\delta_{ij}A_{kk} \quad (6.5)$$

将上述各式代入到式6.1中的动量守恒和能量守恒方程, 并引入焓 $h = e + p/\rho$, 即得到

$$\rho \frac{du_i}{dx_i} - \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\mu \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) - \frac{2}{3} \mu \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \right] = 0$$

$$\frac{dh}{dt} = \frac{1}{\rho} \frac{dp}{dt} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial x_i} \left(K \frac{\partial T}{\partial x_i} \right) + \frac{\phi}{\rho}$$

其中 ϕ 为散热函数

$$\phi = -\tau_{ij}^{(1)} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} = 2\mu \overline{\frac{\partial u_i}{\partial x_j} \frac{\partial u_i}{\partial x_j}} = \frac{1}{2} \mu \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right)^2 - \frac{2}{3} \mu \left(\frac{\partial u_k}{\partial x_k} \right)^2$$

上述两个方程就是一般流体力学中的 Navier-Stokes 动量方程和相应的能量方程。

6.1.5 Burnett 方程

Burnett 最早研究了 f 的二阶近似, 给出了相应的应力张量和热流

$$\begin{aligned} \tau_{ij}^{(2)} = & K_1 \frac{\mu^2}{p} \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + K_2 \frac{\mu^2}{p} \left[-\frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{1}{p} \frac{\partial p}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial u_k}{\partial x_i} \frac{\partial u_j}{\partial x_k} - 2 \frac{\partial u_i}{\partial x_k} \frac{\partial u_k}{\partial x_j} \right] + K_3 \frac{\mu^2}{\rho T} \frac{\partial^2 T}{\partial x_i \partial x_j} \\ & + K_4 \frac{\mu^2}{\rho RT} \frac{\partial p}{\partial x_i} \frac{\partial T}{\partial x_j} + K_5 \frac{\mu^2}{\rho T} \frac{\partial T}{\partial x_i} \frac{\partial T}{\partial x_j} + K_6 \frac{\mu^2}{p} \frac{\partial u_i}{\partial x_k} \frac{\partial u_k}{\partial x_j} \end{aligned}$$

$$q_i^{(2)} = \theta_1 \frac{\mu^2}{\rho T} \frac{\partial u_j}{\partial x_j} \frac{\partial T}{\partial x_i} + \theta_2 \frac{\mu^2}{\rho T} \left[\frac{2}{3} \frac{\partial}{\partial x_i} \left(T \frac{\partial u_j}{\partial x_j} \right) + 2 \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \frac{\partial T}{\partial x_j} \right] + \left[\theta_3 \frac{\mu^2}{\rho p} \frac{\partial p}{\partial x_j} + \theta_4 \frac{\mu^2}{\rho} \frac{\partial}{\partial x_j} + \theta_5 \frac{\mu^2}{\rho T} \right] \frac{\partial u_j}{\partial x_i}$$

这里使用了标记式6.5, 而 K_i, θ_i 均为常数, 对于 Maxwell 分子其值为

$$\begin{cases} K_1 = 3.333, & K_2 = 2, & K_3 = 3, & K_4 = 0, & K_5 = 3, & K_6 = 8 \\ \theta_1 = 9.375, & \theta_2 = -45/8, & \theta_3 = -3, & \theta_4 = 3, & \theta_5 = 3\left(\frac{35}{4} + \frac{T}{\mu} \frac{\mu}{dT}\right) = 29.25 \end{cases}$$

对于硬球模型, 其值为

$$\begin{cases} K_1 = 4.056, & K_2 = 2.028, & K_3 = 2.418, & K_4 = 0.681, & K_5 = 0.219, & K_6 = 7.424 \\ \theta_1 = 11.644, & \theta_2 = -5.822, & \theta_3 = -3.090, & \theta_4 = 2.418, & \theta_5 = 25.157 \end{cases}$$

将

$$\begin{aligned}\tau_{ij} &= \tau_{ij}^{(B)} = \tau_{ij}^{(1)} + \tau_{ij}^{(2)} \\ q_i &= q_i^{(B)} = q_i^{(1)} + q_i^{(2)}\end{aligned}$$

代入式6.1即得到 Burnett 方程。

通过分析 Burnett 方程二阶项与一阶项的比值，可以发现对于高 Mach 数下的滑流领域应该采用 Burnett 方程。同时，由于附加的热流与应力项包含高于一阶的导数，使得偏微分方程组阶数升高，需要有比通常气体动力学更多的边界条件。Burnett 方程对于小波长的扰动是不稳定的，这是数值求解 Burnett 方程遇到困难的原因。可以在比 Burnett 方程更高阶的三阶项中选取一些项加到 Burnett 应力和热流项上去

$$\begin{cases} \tau_{ij} = \tau_{ij}^{(B)} + \tau_{ij}^{(a)} \\ q_i = q_i^{(B)} + q_i^{(a)} \end{cases}$$

其中增广项分别为

$$\begin{aligned}\tau_{ij}^{(a)} &= \frac{\mu^3}{p^2} \left[\frac{3}{2} K_7 R T \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\partial^2 u_i}{\partial x_k \partial x_k} \right) \right] \\ q_i^{(a)} &= \frac{\mu^3}{p \rho} \left[\theta_7 R \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x_k \partial x_k} \right) + \theta_6 \frac{R T}{\rho} \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\partial^2 \rho}{\partial x_k \partial x_k} \right) \right]\end{aligned}$$

其中 $K_7 = 2/9$, $\theta_6 = -5/8$, $\theta_7 = 11/16$ 。将它们代入式6.1就得到了增广 Burnett 方程，它避免了通常 Burnett 方程所碰到的当网格间距小于平均自由程时数值计算的不稳定问题。

如果取含速度梯度的项作为 Burnett 项的代表，Burnett 应力项与普通应力项的量级比可以写为 (a 为声速， $\mu \sim a \rho \lambda$)

$$\frac{\tau_{ij}^{(B)}}{\tau_{ij}^{(1)}} \approx \frac{\mu}{p} \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \approx \frac{a \rho \lambda U}{\rho a^2 L} \approx \frac{U \lambda}{a L} = M_a K_n$$

同样的分析过程也可以得到 Burnett 热流项与普通热流项之比的量级也是 $M_a K_n$ ，因此高 Mach 数下应该采用 Burnett 方程。

对于一类低速的、非等温的流动，可以得到普通应力与 Burnett 应力间的如下的量级比较。假设在这一类流动中 $Re \ll O(1)$ ，而 $M_a \approx Re K_n \ll 1$ ，而温度变化较大 $\Delta T = \theta T_0$ ， T_0 为特征温度， $\theta \leq O(1)$ 。此时，速度的量级为

$$u = \frac{Re \mu}{\rho L} \approx \frac{Re a \rho \lambda}{\rho L} \approx a K_n$$

而普通粘性应力的量级为

$$\tau_{ij}^{(1)} \approx \mu \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \approx \frac{a \rho \lambda u}{L} \approx a^2 \rho K_n^2$$

如果在应力的二级近似式中包含温度一阶导数和二阶导数的项单独分离出来，并称之为 Burnett 温度应力

$$\tau_{ij}^{(T)} = K_3 \frac{\mu^2}{\rho T} \frac{\partial^2 T}{\partial x_i \partial x_j} + K_5 \frac{\mu^2}{\rho T} \frac{\partial T}{\partial x_i} \frac{\partial T}{\partial x_j}$$

容易看出 $\tau_{ij}^{(T)}$ 在上面定义的低速非等温流动中的量级为

$$\tau_{ij}^{(T)} \approx \frac{\mu^2 \theta}{\rho L^2} \approx \frac{a^2 \rho \lambda^2}{L^2} \approx \theta a^2 \rho K_n^2$$

比较发现，如果 $\theta = O(1)$ ，则 $\tau_{ij}^{(T)}$ 与 $\tau_{ij}^{(1)}$ 有相同的量级，即在**低速非等温流动**中 Burnett 温度应力与普通 Navier-Stokes 应力有相同的量级。考虑温度应力的一个后果是一种新型稀薄流动的产生。在常压和通常尺度下气体中的定常温度场不会产生定常流动。但在小 K_n 数下的气体中，当温度场是由于外部传热而不是由动能转变为热能而生成时，就产生了“温度应力对流”。这一现象在 Navier-Stokes 极限和自由分子流中均不存在，是连续流 Burnett 近似下所特有的称之为**温度应力对流**或**非线性热应力流动**。

6.1.6 Grad 十三矩方程

Grad 给出了一个解 Boltzmann 方程的不同方法，他把 $\rho, p, u_i, \tau_{ij}, q_i$ 看作为 13 个平等的未知函数，而得到 13 个 Boltzmann 方程的矩方程。为此他建议将速度分布函数 f 展开为 Hermite 多项式，如果取这种展开的前四项，并将其中第四项用 Hermite 多项式的收缩式代表，则可以将 f 写为¹

$$f = f^{(0)} \left[1 + \frac{\tau_{ij}}{2pRT} c'_i c'_j - \frac{q_i}{pRT} c'_i \left(1 - \frac{c'^2}{5RT} \right) \right]$$

将该表达式代入 Boltzmann 方程 3.18，并依次将方程乘以 $m, c'_i, \frac{1}{2} m c'^2, c'_i c'_j, \frac{1}{2} c'_i c'^2$ 并对所有可能得速度积分，即得到式 6.1 和下列方程

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k} (u_k \tau_{ij}) + \frac{2}{5} \frac{\partial q_i}{\partial x_j} + \tau_{ik} \frac{\partial u_j}{\partial x_k} + p \frac{\partial u_i}{\partial x_j} &= -\frac{q}{\mu} \tau_{ij} \\ \frac{\partial q_i}{\partial t} + \frac{\partial u_k q_i}{\partial x_k} + \frac{7}{5} q_k \frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{2}{5} q_k \frac{\partial u_k}{\partial x_i} + \frac{2}{5} q_i \frac{\partial u_k}{\partial x_k} + RT \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial x_k} + \frac{7}{2} \tau_{ik} R \frac{\partial T}{\partial x_k} - \frac{\tau_{ij}}{\rho} \frac{\partial P_{jk}}{\partial x_k} + \frac{5}{2} p R \frac{\partial T}{\partial x_i} &= -\frac{2}{3} \frac{p}{\mu} q_i \end{aligned}$$

其中的温度 T 通过状态方程可以表达为 $p/\rho R$ ，因此它们构成了完全的方程组，即 **Grad 十三矩方程**。

6.2 滑流边界条件

一般气体动力学提出的在物体表面气体切向速度应该与表面速度的切向分量相等的条件（即无滑移条件）是不精确的。从气体动理论出发可以推论出存在一个滑移速度，其大小与平均自由程 λ 成正比，因而在普通条件和一般尺寸下是可以忽略的。下面我们给出单组分气体的滑移速度和温度跳跃边界条件的推导。这一推导基于 Knudsen 层内动量与能量通量的守恒。

6.2.1 Knudsen 层内动量与能量通量的守恒

所谓 **Knudsen 层** 是靠近物体表面的厚度为平均自由程量级的气体区域，其中气体的行为应该由气体动理论所控制。在 Knudsen 层的边缘考察被传递的动量和能量通量的平衡，引入被传递量 $\phi(\mathbf{c}')$ 在物体表面法线方向 (y, v 方向) 的总通量

$$F = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} v' \phi(\mathbf{c}') f_s(\mathbf{c}') d\mathbf{c}'$$

其中 f_s 是 Knudsen 层边缘处的速度分布函数，我们取 Chapman-Enskog 一阶近似

$$f_s = f^{(0)} + f^{(1)}$$

这里 $f^{(0)}$ 和 $f^{(1)}$ 分别由式 3.26 和式 6.2 给出。类似地引入 Knudsen 层边缘处的被传递量的入射通量 F_i 、镜面反射通量 F_{sp} 和漫反射通量 F_w

$$\begin{aligned} F_i &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^0 \int_{-\infty}^{+\infty} v' \phi(\mathbf{c}') f_s(\mathbf{c}') d\mathbf{c}' \\ F_{sp} &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} v' \phi(\mathbf{c}') f_s(u', -v', w') d\mathbf{c}' \\ F_w &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} v' \phi(\mathbf{c}') f_w(\mathbf{c}') d\mathbf{c}' \end{aligned}$$

¹该展开式假设分布函数在速度空间是连续的，而实际上在固体边界附近，分布函数在边界法向方向对速度总是间断的。而且在某些问题中可以证明多项式展开是发散的，比如在激波中当来流 Mach 数大于 1.85 时，Hermite 多项式发散。所以 Grad 方程长期以来没有给出受到实验和直接统计模拟支持的结果。

其中 f_w 是壁面条件下的 Maxwell 速度分布函数。显然，在 Knudsen 层外缘被传递量的总通量是由入射通量、 σ 部分漫反射通量和 $(1 - \sigma)$ 部分镜面反射通量构成的，即

$$F = F_i + (1 - \sigma)F_{sp} + \sigma F_w \quad (6.6)$$

将被传递量 ϕ 用分子的动量和能量代入即可得到动量和能量通量的守恒方程。

6.2.2 滑移速度公式的推导

将式 6.6 应用于沿壁面 (x 方向) 滑移速度的推导，此时感兴趣的传递量是 x 方向的动量 $\phi = m(u_s + u')$ ，其中 u_s 是 Knudsen 层外缘气体相对于物体表面的速度。设宏观速度沿壁面法向 y 变化， $u_0 = u_0(y)$ ，温度 T 沿壁面方向变化 $T = T(x)$ 。这样，分布函数 f_s 可以写为

$$f_s = f^{(0)} \left[1 - \frac{4K\beta^2}{5nk} \left(\beta^2 c'^2 - \frac{5}{2} \right) u' \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x} - \frac{4\mu\beta^4}{\rho} u' v' \frac{\partial u_0}{\partial y} \right]$$

如果用 P 代替 F 表示这一动量的通量，显然有

$$P_{sp} = -P_i, \quad P_w = 0$$

这样从式 6.6 有

$$P = \sigma P_i \quad (6.7)$$

而 P_i 为

$$\begin{aligned} P_i &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^0 \int_{-\infty}^{+\infty} v'(u_s + u') mn \left(\frac{\beta^3}{\pi^{3/2}} \right) \exp(-\beta^2 c'^2) \left[1 - \frac{4K\beta^2}{5nk} \left(\beta^2 c'^2 - \frac{5}{2} \right) \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x} u' - \frac{4\mu\beta^4}{\rho} \frac{\partial u_0}{\partial y} u' v' \right] d\mathbf{c}' \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^0 \int_{-\infty}^{+\infty} \rho \left(\frac{\beta^3}{\pi^{3/2}} \right) e^{-\beta^2 c'^2} \left[u_s v' + u' v' - \frac{4K\beta^2}{5nk} \left(\beta^2 c'^2 - \frac{5}{2} \right) \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x} (u_s u' v' + u'^2 v') \right. \\ &\quad \left. - \frac{4\mu\beta^4}{\rho} \frac{\partial u_0}{\partial y} (u_s u' v'^2 + u'^2 v'^2) \right] du' dv' dw' \\ &= \frac{n\bar{c}}{4} m u_s - \frac{Km}{10kT} \frac{1}{\beta\pi^{1/2}} \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{1}{2} \mu \frac{\partial u_0}{\partial y} \end{aligned}$$

P 为

$$\begin{aligned} P &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} v'(u_s + u') mn \left(\frac{\beta^3}{\pi^{3/2}} \right) \exp(-\beta^2 c'^2) \left[1 - \frac{4K\beta^2}{5nk} \left(\beta^2 c'^2 - \frac{5}{2} \right) \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x} u' - \frac{4\mu\beta^4}{\rho} \frac{\partial u_0}{\partial y} u' v' \right] d\mathbf{c}' \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \rho \left(\frac{\beta^3}{\pi^{3/2}} \right) e^{-\beta^2 c'^2} \left[u_s v' + u' v' - \frac{4K\beta^2}{5nk} \left(\beta^2 c'^2 - \frac{5}{2} \right) \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x} (u_s u' v' + u'^2 v') \right. \\ &\quad \left. - \frac{4\mu\beta^4}{\rho} \frac{\partial u_0}{\partial y} (u_s u' v'^2 + u'^2 v'^2) \right] du' dv' dw' \\ &= \mu \frac{\partial u_0}{\partial y} \end{aligned}$$

于是得到

$$\mu \frac{\partial u_0}{\partial y} = \sigma \left(\frac{n\bar{c}}{4} m u_s - \frac{Km}{10kT} \frac{1}{\beta\pi^{1/2}} \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{1}{2} \mu \frac{\partial u_0}{\partial y} \right)$$

由该式解出 u_s ，注意到计算时选取了与物面相联的坐标系，得到

$$u_{y=0} - u_w = \frac{2 - \sigma}{\sigma} \frac{\mu\beta\pi^{1/2}}{\rho} \frac{\partial u_0}{\partial y} + \frac{Km}{5kT\rho} \frac{\partial T}{\partial x}$$

或者利用式 6.4 以及硬球模型下的式 3.39 将其改写为

$$u_{y=0} - u_w = 0.998 \left(\frac{2 - \sigma}{\sigma} \right) \lambda \left(\frac{\partial u_0}{\partial y} \right)_{y=0} + \frac{3}{4} \frac{\mu}{\rho T} \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_{y=0} \quad (6.8)$$

这就是 **Maxwell 滑流速度表达式**。

可以将其写为更一般的形式

$$u_{y=0} - u_w = C_m \lambda \frac{\partial u_0}{\partial y} + C_s \frac{\mu}{\rho T} \frac{\partial T}{\partial x}$$

其中 C_m 为速度滑移系数, C_s 为热蠕动系数。

在等温条件下, 由于 $\frac{\partial T}{\partial x} = 0$, 则会有

$$\mu \frac{\partial u_0}{\partial y} = \sigma \left(\frac{n\bar{c}}{4} m u_s + \frac{1}{2} \mu \frac{\partial u_0}{\partial y} \right)$$

这一等式可以给予这样的物理解释: 物体表面处 Knudsen 层外缘所受的粘性切应力 $\mu \frac{\partial u_0}{\partial y}$ 一部分由运动向表面的分子 (占分子总数的一半) 的粘性力 $\frac{1}{2} \mu \frac{\partial u_0}{\partial y}$ 构成, 一部分由滑移速度 u_s 产生的切向动量通量 $\frac{n\bar{c}}{4} m u_s$ 构成, $\frac{1}{4} n\bar{c}$ 是分子单位时间经过单位面积的数目通量, 而当表面动量反射系数为 σ 时, 物面所受的切向动量作用只占入射流带来的 σ 部分。

6.2.3 温度跳跃公式的推导

现在再将式6.6应用于温度跳跃的推导。这时感兴趣的传递量是分子的能量。设温度沿壁面法向 y 变化 $T = T(y)$, 不考虑速度场的影响, 从而分布函数 f_s 可以写为

$$f_s = f^{(0)} \left[1 - \frac{4K\beta^2}{5nk} \left(\beta^2 c'^2 - \frac{5}{2} \right) v' \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial y} \right]$$

在式6.6中用 E 代替 F 表示能量的通量, 显然

$$E_{sp} = -E_i$$

从式6.6有

$$E = \alpha E_i + \alpha E_w$$

我们来计算 E_i , 对于只有平动能的单原子分子 $\phi = \frac{1}{2} m c'^2$,

$$\begin{aligned} E_{i,tr} &= \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^0 \int_{-\infty}^{+\infty} v' m c'^2 n f^{(0)} \left[1 - \frac{4K\beta^2}{5nk} \left(\beta^2 c'^2 - \frac{5}{2} \right) v' \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial y} \right] d\mathbf{c}' \\ &= \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^0 \int_{-\infty}^{+\infty} \rho \left(\frac{\beta^3}{\pi^{3/2}} \right) \exp(-\beta^2 c'^2) \left[v' - \frac{4K\beta^2}{5nk} \left(\beta^2 c'^2 - \frac{5}{2} \right) v'^2 \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial y} \right] du' dv' dw' \\ &= 2kT \frac{n\bar{c}}{4} + \frac{1}{2} K \frac{\partial T}{\partial y} \end{aligned}$$

由式5.19可知从壁面漫反射的热流通量为

$$E_{w,tr} = -2kT_w \frac{n\bar{c}}{4}$$

如果考虑分子携带的内能, 则上面两个式子改为

$$\begin{aligned} E_i &= \frac{n\bar{c}}{4} \left[2kT + \frac{5-3\gamma}{2(\gamma-1)} kT \right] + \frac{1}{2} K \frac{\partial T}{\partial y} \\ E_w &= -\frac{n\bar{c}}{4} \left[2kT_w + \frac{5-3\gamma}{2(\gamma-1)} kT_w \right] \end{aligned}$$

而 E 则为

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} v' m c'^2 n f^{(0)} \left[1 - \frac{4K\beta^2}{5nk} \left(\beta^2 c'^2 - \frac{5}{2} \right) v' \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial y} \right] d\mathbf{c}' \\ &= \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \rho \left(\frac{\beta^3}{\pi^{3/2}} \right) \exp(-\beta^2 c'^2) \left[v' - \frac{4K\beta^2}{5nk} \left(\beta^2 c'^2 - \frac{5}{2} \right) v'^2 \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial y} \right] du' dv' dw' \\ &= K \frac{\partial T}{\partial y} \end{aligned}$$

将 E, E_i, E_w 代入它们的关系式得到

$$K \frac{\partial T}{\partial y} = \alpha \left[\frac{1}{2} K \frac{\partial T}{\partial y} + \frac{n\bar{c}}{4} k \frac{\gamma+1}{2(\gamma-1)} (T - T_w) \right]$$

从中解得

$$T_s - T_w = 2 \frac{2-\alpha}{\alpha} \frac{2(\gamma-1)}{k(\gamma+1)} \frac{K}{n\bar{c}} \frac{\partial T}{\partial y}$$

利用 $\mu = 0.491\rho\bar{c}$, $\frac{k}{m} = c_p \frac{\gamma-1}{\gamma}$, 并引入 $Pr = \frac{\mu c_p}{K}$, 可以将上式写为

$$T|_{y=0} - T_w = 0.982 \frac{2\gamma}{\gamma+1} \frac{\lambda}{Pr} \frac{2-\alpha}{\alpha} \left(\frac{\partial T}{\partial y} \right)_{y=0} \quad (6.9)$$

这就是 **Maxwell-Smoluchowski 温度跳跃表达式**。

可以将上式写为

$$T_{y=0} - T_w = C_t \lambda \frac{\partial T}{\partial y}$$

C_t 为温度跳跃系数。有时将式6.8与式6.9并称为 Maxwell-Smoluchowski 滑移条件。

6.3 一些经典单方向流动问题的求解

这里采用滑流边界条件作为对一般流体力学的修正, 在低速条件下 (因而不可压缩假设成立) 求解几个经典的单方向流动问题, 即 Couette 流动、Poiseuille 流动和 Rayleigh 问题。这些简单的例子可以演示处理滑流问题 idea 方法和滑流边界条件的效应。

6.3.1 Couette 流动

这里考察平面 Couette 流动, 即两平板间的剪切流动。两个相距 d 的平行无穷长平板, 向相反方向沿平面各以 $U/2$ 的速度运动。取两平板距离中央为坐标原点, 取 x 轴为运动方向, y 轴与之垂直。很明显, 流动不从属于 x 轴, 速度仅有与平行于 x 轴的分量 u , 而 u 与剪切应力 τ_{xy} 仅从属于 y 坐标。作用于气体元素上的力的平衡方程为

$$\frac{d\tau_{xy}}{dy} = 0$$

即 $\tau_{xy} = \text{const} = \tau_w$, 这里 τ_w 为平板表面上的剪切力。在 Navier-Stokes 近似范围内, $\tau_{xy} = \mu \frac{du}{dy}$, 得到

$$u = \tau_w \int_0^y \frac{dy}{\mu}$$

对于流动缓慢的情况, 温度变化很小, μ 为常数。这样在不可压缩假设下得到线性速度分布

$$u = \tau_w \frac{y}{\mu} \quad (6.10)$$

对于无滑流边界条件的流动, 当 $y = d/2$ 时, $u = U/2$ 得到剪切力为

$$\tau_w = \mu \frac{U}{d}$$

当气体平均自由程 λ 与 d 相比不是可以忽略时, 要估计滑流边界条件的影响。这时当 $y = d/2$ 时, 有

$$u|_{y=d/2} = U/2 - u_s \quad (6.11)$$

其中 u_s 是滑流速度。根据式 6.8, 取

$$u_s = \frac{2-\sigma}{\sigma} \lambda \frac{du}{dy} := \zeta \frac{du}{dy}, \quad \zeta = \frac{2-\sigma}{\sigma} \lambda$$

其中 ζ 称为滑移系数。式 6.10 仍是问题的解, 根据边界条件式 6.11 可以得到问题的解为

$$\tau_w = \frac{\mu U/d}{1 + 2\zeta/d}, \quad u = \frac{yU/d}{1 + 2\zeta/d}$$

在硬球模型下可以利用式 3.39 将 μ 与平均自由程 λ 联系起来, 有 $\lambda = \frac{16}{5\sqrt{\pi}} \frac{\mu}{\rho} (2RT)^{-1/2}$ 。引入 Knudsen 数 $K_n = \frac{\lambda}{d}$, 并用自由分子流情况下的 τ_{FM} 式 5.23 将 T_w 无量纲化, 容易得到

$$\frac{\tau_{NS,slip}}{\tau_{FM}} = \frac{5\pi K_n}{8\left(\frac{\sigma}{2-\sigma} + 2K_n\right)}$$

而以平板速度 $U/2$ 无量纲化的速度可以写为

$$\frac{u_{NS,slip}}{U/2} = \frac{2}{1 + 2(2-\sigma)K_n/\sigma} \frac{y}{d}$$

式中的解应该仅适用于滑流领域, 但是它包含了无滑流情况, 再自由分子流领域也近似正确, 有 $\lim_{K_n \rightarrow \infty} \tau_{NS,slip} = \tau_{FM}$ 。

6.3.2 Poiseuille 流动

这里考察平面 **Poiseuille 流动**, 即两平行静止相距 d 的无限长平板间的气体在压力梯度下的运动。在低速情况下忽略温度变化, μ 为常数, 从 Navier-Stokes 方程可以得到

$$\frac{d^2 u}{dy^2} = \frac{1}{\mu} \frac{dp}{dx}$$

其中 u 为沿平板或流动方向 (x 方向) 的速度分量, y 为与 x 垂直的坐标 (原点仍取为平板距离中央), 压力梯度 $\frac{dp}{dx}$ 为常值, 对上式积分得到 (由对称性可知第一次积分的积分常数为零)

$$\frac{du}{dy} = \frac{y}{\mu} \frac{dp}{dx} \Rightarrow u = \frac{y^2}{2\mu} \frac{dp}{dx} + C$$

当 K_n 数为小量但不是可以忽略时, 要考虑滑流边界条件

$$u|_{y=d/2} = -\zeta \frac{du}{dy}, \quad \zeta = \frac{2-\sigma}{\sigma} \lambda$$

从上式可以定出 C 为

$$C = -\left(\frac{\zeta d}{2\mu} + \frac{d^2}{8\mu}\right) \frac{dp}{dx}$$

从而得到解

$$u = -\frac{1}{8\mu} (d^2 - 4y^2 + 4\zeta d) \frac{dp}{dx}$$

定义平均速度 $U_A = \frac{1}{d/2} \int_0^{d/2} u dy$ 可以得到

$$U_A = -\frac{1}{12\mu} \left(1 + 6\frac{2-\sigma}{\sigma} K_n\right) \frac{dp}{dx}$$

现在来求单位时间流过两平板间的气体 (单位 z 方向长度) 的质量流量 Q_m , 显然²

$$\frac{1}{2} Q_m = \rho \int_0^{d/2} u dy = -\frac{p}{RT} \frac{dp}{dx} \frac{1}{8\mu} \left(\frac{1}{3} d^3 + 2\zeta d^2\right)$$

为了表示出 ζ 对 p 的依赖, 由于 $\zeta = \frac{2-\sigma}{\sigma} \lambda$, 而 $\rho\lambda = \text{const}$, 于是可以记 $\zeta = \frac{\zeta_1}{p}$ 。将上式乘以 dx 沿 x 轴从 $-l/2$ 到 $+l/2$ 积分, l 为所考察的平板的长度, 由于 Q_m 在定常情况下沿 x 为常值, 并作等温的假设, 可以得到 Q_m

²这里将气体的密度 ρ 写为 p/RT 是为了显式地表示出式子对位置是依赖的。

的值为

$$Q_m = \frac{d^3}{12l\mu} \frac{1}{RT} \left[\frac{1}{2}(p_1^2 + p_2^2) + 6\frac{\zeta_1}{d}(p_1 - p_2) \right]$$

其中 p_1, p_2 分别为 $x = -l/2$ 与 $x = l/2$ 时的压力值。如果将沿 x 方向的压力分布写为线性的形式

$$p = p_0 \left(1 - \frac{\alpha x}{d} \right)$$

显然 $p_0 = \frac{1}{2}(p_1 + p_2)$, $\frac{p_1 - p_2}{l} = -\frac{dp}{dx} = \frac{\alpha p_0}{d}$, 并将 ζ_1 近似写为 $\zeta_1 = \zeta p_0$, 可以将质量流量表达为

$$Q_m = \frac{\alpha \rho_0 d^2}{12\mu} \left(1 + 6\frac{2-\sigma}{\sigma} K_n \right) \rho_0 RT$$

利用 λ 与 μ 的关系式 3.39, 并引入 $c_m = \sqrt{2RT}$ 为无量纲化的速度, 可以将 Q_m 写为

$$\frac{Q_m}{\alpha \rho_0 c_m d} = \frac{2}{15\sqrt{\pi} K_n} \left(1 + 6\frac{2-\sigma}{\sigma} K_n \right)$$

类似地, 可以将速度 u 表达为

$$\frac{u}{\alpha c_m} = \frac{1}{5\sqrt{\pi} K_n} \left(1 - \frac{4y^2}{d^2} + 4\frac{2-\sigma}{\sigma} K_n \right)$$

6.3.3 Rayleigh 问题

现在来考察 Rayleigh 问题, 无穷大的平板在一瞬间取得速度 U , 引起其上的气体运动。这是一个非定常问题, 包含两个自变量, 即由运动开始算起的时间 t 和纵坐标 y 。我们考察 t 与平均碰撞时间 τ 之比 $t/\tau \gg 1$ 时, 即连续介质领域的情况, 从 Navier-Stokes 方程出发, 得到无滑移和估计滑流条件的解。在低速假设下, $\rho = \text{const}$, $\mu = \text{const}$, 从 Navier-Stokes 动量方程可以得到

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \nu \frac{\partial^2 u}{\partial y^2}$$

其中 $\nu = \mu/\rho = \text{const}$, 是运动粘性系数。

对于**无滑移边界条件**的情况, 问题的初始条件和边界条件可以写为

$$u(y, 0) = 0, \quad u(0, t) = U$$

用 Laplace 变换

$$\bar{u} = \int_0^{+\infty} u(y, t) e^{-pt} dt$$

可以将控制方程与边界条件式变换为

$$p\bar{u} = \nu \frac{d^2 \bar{u}}{dy^2}, \quad \bar{u}|_{y=0} = \frac{U}{p}$$

求解上述常微分方程得到 $y = 0$ 处为有限的解为

$$\bar{u} = C e^{-\sqrt{\frac{p}{\nu}} y}$$

代入定解条件得到

$$\bar{u} = \frac{U}{p} e^{-\sqrt{\frac{p}{\nu}} y}$$

映射为原函数得到

$$u = U \left[1 - \text{erf} \left(\frac{y}{2\sqrt{\nu t}} \right) \right]$$

这是无滑移边界条件下的解。

现在讨论考虑**滑移边界条件**的情况, 这时边界条件写为

$$u(0, t) = U + \zeta \frac{\partial u}{\partial y} \Big|_{y=0}$$

经过 Laplace 变换后方程的解仍为 $\bar{u} = Ce^{-\sqrt{\frac{p}{2}}y}$ ，边界条件变换为

$$\bar{u}|_{y=0} = \frac{U}{p} + \zeta \frac{d\bar{u}}{dy}|_{y=0}$$

容易确定出 C 值为

$$C = \frac{1}{1 + \frac{\zeta}{\sqrt{p}}\sqrt{p}} \frac{U}{p}$$

于是变换方程的解为

$$\bar{u} = \frac{U}{p} \frac{1}{1 + \frac{\zeta}{\sqrt{p}}\sqrt{p}} e^{-\sqrt{\frac{p}{2}}y}$$

或者改写为

$$\bar{u} = U \frac{\alpha}{p(\alpha + \sqrt{p})} e^{-\sqrt{p}k}, \quad \alpha = \frac{\sqrt{p}}{\zeta}, \quad k = \frac{y}{\sqrt{p}}$$

这一映射的原函数为

$$u = \operatorname{erfc}\left(\frac{k}{2\sqrt{t}}\right) - e^{\alpha k} e^{\alpha^2 t} \operatorname{erfc}\left(\alpha\sqrt{t} + \frac{k}{2\sqrt{t}}\right)$$

将 α, k 的值代入即可得到 Rayleigh 问题在滑流领域的解

$$u = \operatorname{erfc}\left(\frac{y}{2\sqrt{\nu t}}\right) - \exp\left(\frac{y}{\zeta} + \frac{\nu t}{\zeta^2}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{\sqrt{\nu t}}{\zeta} + \frac{y}{2\sqrt{\nu t}}\right)$$

6.4 热蠕动与热泳

在滑流速度式和温度跳跃式表达式的三个速度与温度梯度项所引起的现象和对流动产生的后果是不同的，尽管它们均正比于平均自由程。沿物面法向的速度梯度 $\frac{\partial u}{\partial y}$ 和温度梯度 $\frac{\partial T}{\partial y}$ 引起壁面附近气体的速度滑移和温度跳跃。它们只是引起对于主流的一些修正，是粘性流体流动框架内的一类二阶效应。在这个意义上讲，它们的效应总是很弱的。沿物面方向的温度梯度 $\frac{\partial T}{\partial x}$ 也引起气体的速度滑移，并称为**热蠕动**。在一定情况下，它是流动的主导因素，这时会发生一些从经典流体力学出发本不会发生的现象。

从经典流体力学出发，在静止的有温度梯度的气体中放置物体不会受力的作用。但当物体足够小以至于以物体尺寸为特征长度的 K_n 数不可忽略时，沿物体表面的温度梯度将气体从温度较低的区域推向温度较高的区域。如果物体固定不动，气体对物体产生辐射测量力 (radiometric force)，而如果物体不受约束，则它会因受这力的作用由高温区向低温区运动。在有温度梯度的气体中粒子的这种输运称为**热泳**或**热致迁移** (thermophoresis)。

这里我们给出球形粒子在有温度梯度的气体中所受的热泳力。考察置于静止而有温度梯度的气体中半径为 a 的球形粒子。设气体温度为 $T_g = T_0(1 - \tau_g)$ ，粒子温度为 $T_p = T_0(1 + \tau_p)$ ，其中 τ_g 和 τ_p 满足 Laplace 方程、壁面热流连续条件和温度跳跃条件^{6.9}，同时 τ_g 还满足无穷远处温度梯度 ∇T 为常值的条件：

$$\nabla^2 \tau_g = 0, \quad \nabla^2 \tau_p = 0$$

$$K_g \left(\frac{\partial \tau_g}{\partial r} \right)_{r=a} = K_p \left(\frac{\partial \tau_p}{\partial r} \right)_{r=a}$$

$$\tau_g - \tau_p = C_t \lambda \frac{\partial \tau_g}{\partial r} \quad \text{当 } r = a \text{ 时}$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \tau_g = \frac{G}{a} r \cos \theta$$

其中 $G = \frac{|\nabla T|a}{T_0}$ 为无量纲温度梯度； C_t 为温度跳跃系数； K_g 和 K_p 为气体和粒子的热传导系数。

考虑球坐标下

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \tau_g}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \tau_g}{\partial \theta} \right) = 0$$

用分离变量法，令 $\tau_g = R(r) \cos \theta$ 得到 $R(r)$ 的常微分方程

$$r^2 R'' + 2rR' - 2R = 0$$

将此 Euler 方程的解代入 $\tau_g = R \cos \theta$ ，得到

$$\tau_g = (a_1 r + a_2 r^{-2}) \cos \theta$$

τ_p 的解有同样形式，因为其应该在 $r = 0$ 处为有限，所以有

$$\tau_p = b_1 r \cos \theta$$

三个待定常数 a_1, a_2, b_1 容易从边界条件式定出，从而得到气体温度 τ_g 和粒子温度 τ_p

$$\tau_g = \left(1 + \frac{k + C_t \lambda / a - 1}{1 + 2k + 2C_t \lambda / a} \frac{a^3}{\lambda^3}\right) \frac{r}{a} G \cos \theta$$

$$\tau_p = \frac{3k(r/a)G \cos \theta}{1 + 2k + 2C_t \lambda / a}$$

其中 $k = K_g / K_p$ 。

速度场满足根据所讨论的定常和低速条件而简化了的 Navier-Stokes 方程，即 Stokes 方程和连续方程

$$\nabla^2 \mathbf{u} = \frac{1}{\mu} \nabla p, \quad \nabla \cdot \mathbf{u} = 0$$

壁面上法向速度为零和无穷远处速度为零的条件为

$$u_r|_{r=a} = 0, \quad \lim_{r \rightarrow \infty} u_r = 0, \quad \lim_{r \rightarrow \infty} u_\theta = 0$$

以及壁面上的速度滑移和热蠕动条件

$$u_\theta = C_m \lambda \left[r \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{u_\theta}{r} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial u_r}{\partial \theta} \right] + \frac{C_s \nu}{a T_\infty} \left(\frac{\partial T}{\partial \theta} \right)_{r=a}$$

其中第一项速度滑移之所以写成这样的形式，是因为要在球坐标下计算动量恒定式 6.7，此时可以发现

$$\frac{\partial u_\theta}{\partial y} = r \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{u_\theta}{r} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial u_r}{\partial \theta}$$

将 Stokes 方程和连续性方程写为球坐标中的形式

$$\frac{\partial^2 u_r}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 u_\theta}{\partial \theta^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial u_r}{\partial r} + \frac{\text{ctg} \theta}{r^2} \frac{\partial u_r}{\partial \theta} - \frac{2}{r^2} \frac{\partial u_\theta}{\partial \theta} - \frac{2u_r}{r^2} - \frac{2 \text{ctg} \theta}{r^2} u_\theta = \frac{1}{\mu} \frac{\partial p}{\partial r}$$

$$\frac{\partial^2 u_\theta}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 u_\theta}{\partial \theta^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial u_\theta}{\partial r} + \frac{\text{ctg} \theta}{r^2} \frac{\partial^2 u_\theta}{\partial \theta} + \frac{2}{r^2} \frac{\partial u_r}{\partial \theta} - \frac{u_\theta}{r^2 \sin^2 \theta} = \frac{1}{\mu} \frac{\partial p}{\partial \theta}$$

$$\frac{\partial u_r}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial u_\theta}{\partial \theta} + \frac{2u_r}{r} + \frac{u_\theta \text{ctg} \theta}{r} = 0$$

将动量方程的解写为如下形式

$$\begin{cases} u_r(r, \theta) = f(r) \cos \theta \\ u_\theta(r, \theta) = -g(r) \sin \theta \\ p(r, \theta) = \mu h(r) \cos \theta \end{cases}$$

将其代入到方程中容易解得

$$g = \frac{1}{2} f' r + f$$

$$h = \frac{1}{2} f''' r^2 + 3r f'' + 2f'$$

$$r^3 f'''' + 8r^2 f''' + 8r f'' - 8f' = 0$$

上述 Euler 方程的通解为

$$f = \frac{A}{r^3} + \frac{B}{r} + C + Dr^2$$

边界条件式给出 $C = D = 0$ 以及 $B = -A/a^2$ ，从而

$$f = A' \left(\frac{a^3}{r^3} - \frac{a}{r} \right)$$

其中 $A' = A/a^3$ 。这样得到速度分量的如下表达式

$$\begin{aligned} u_r &= A' \left(\frac{a^3}{r^3} - \frac{a}{r} \right) \cos \theta \\ u_\theta &= \frac{A'}{2} \left(\frac{a^3}{r^3} + \frac{a}{r} \right) \sin \theta \end{aligned}$$

以及能得到压力 p 的解

$$p = -A' \mu \frac{a}{r^2} \cos \theta$$

常数 A' 的值有速度滑移和热蠕动条件式定出，其中求温度梯度时利用气体中的温度场解 τ_g

$$A' = -\frac{3C_s \mu G}{\rho a} \frac{k + C_t \lambda / a}{(1 + 3C_m \lambda / a)(1 + 2k + 2C_t \lambda / a)}$$

为了求得粒子的总力，将上述表达式代入球面上法向和切向应力表达式

$$\begin{aligned} P_{rr} &= -p + 2\mu \frac{\partial u_r}{\partial r} \\ P_{r\theta} &= \mu \left(\frac{1}{r} \frac{\partial u_r}{\partial \theta} + \frac{\partial u_\theta}{\partial r} - \frac{u_\theta}{r} \right) \end{aligned}$$

在球面上 $r = a$ ，有

$$\begin{aligned} P_{rr}|_{r=a} &= -3 \frac{\mu A'}{a} \cos \theta \\ P_{r\theta}|_{r=a} &= -3 \frac{\mu A'}{a} \sin \theta \end{aligned}$$

将作用在球面法线与来流轴线夹角为 θ ，宽为 $a d\theta$ 的表面圆环（面积为 $2\pi a^2 \sin \theta d\theta$ ）上的应力沿轴向投影并对整个表面积分，得到

$$\begin{aligned} W &= \int_0^\pi (P_{rr} \cos \theta - P_{r\theta} \sin \theta) 2\pi a^2 \sin \theta d\theta \\ &= 2\pi a^2 \int_0^\pi \left(-3 \frac{\mu A'}{a} \cos^2 \theta + \frac{3\mu A'}{a} \sin^2 \theta \right) \sin \theta d\theta \\ &= 4\pi a \mu A' \\ &\quad - 12\pi \mu \nu G C_s \frac{k + C_t \lambda / a}{(1 + 3C_m \lambda / a)(1 + 2k + 2C_t \lambda / a)} \end{aligned}$$

这一球形粒子热泳力的表达式从其推导来看仅适用于滑流领域。但 Talbot 等人发现，当选用合适的速度滑移系数 C_m ，热蠕动系数 C_s 和温度跳跃系数 C_t 时，它与实验数据在整个从滑流到自由分子流的过渡领域相符较好，可以用为连接连续介质和自由分子流的半经验公式。已知粒子在温度场中的热泳力和热泳速度，就可以求解气流中携带的粒子在绕流冷物体时向表面沉降的问题。

第7章 过渡领域

过渡领域定义为其 K_n 数的值约在 0.1 和 10 之间，也就是说分子的平均自由程 λ 与典型的流场尺度 L 之比不太大也不太小，此时分子间的碰撞和分子与表面的碰撞要同时加以考虑，比较简单的自由分子流理论和业已成熟的连续介质方法均不适用，而不得不求解完全的 Boltzmann 方程，或者作与其完全等价的物理数学处理。

7.1 线化的 Boltzmann 方程

由于 Boltzmann 方程碰撞积分的复杂非线性，使得对它的直接求解变得十分困难。Boltzmann 方程在气体平衡态下的解 Maxwell 分布的存在使我们设想可以寻求这个解附近的线化问题的解，这当然就使问题限于低速的流动，即对静止气体为小扰动的解。对于低速流动的、稍稍偏离于静止的气体，其速度分布函数 $f(\mathbf{r}, \mathbf{c}, t)$ 与 Maxwell 分布的差别为小量，可以将其写为如下形式

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{c}, t) = f_0[1 + \varphi(\mathbf{r}, \mathbf{c}, t)] \quad (7.1)$$

其中

$$f_0 = n_0 \left(\frac{\beta}{\sqrt{\pi}} \right)^3 \exp(-C^2), \quad \mathbf{C} = \mathbf{c}\beta = \frac{\mathbf{c}}{\sqrt{2\frac{k}{m}T_0}}$$

将式 7.1 代入 Boltzmann 方程 3.18 并在方程中仅保留 φ 的一阶量，得到¹

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} + c_i \frac{\partial \varphi}{\partial x_i} = J(\varphi) \quad (7.2)$$

其中 $J(\varphi)$ 是对于 φ 为线性的碰撞算子，它可以写为

$$J(\varphi) = \int f_{01}(\varphi^* + \varphi_1^* - \varphi - \varphi_1) c_r b db d\epsilon d\mathbf{c}_1$$

线化 Boltzmann 方程 7.2 仍然是一个复杂的积分微分方程，但是因为它线性的，比起完全的 Boltzmann 方程要简单多了。下面我们将式 7.2 在空间变化仅发生在 y 方向，而气体分子为弹性球的情况下写出，并讨论平面边界情况下线化 Boltzmann 方程的边界条件提法。当仅从属于一个空间坐标时，利用无量纲分子速度 \mathbf{C} ，式 7.2 可以写为

$$\beta \frac{\partial \varphi}{\partial t} + C_y \frac{\partial \varphi}{\partial y} = J(\varphi) \quad (7.3)$$

对于弹性分子，容易得到

$$J(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi^{5/2}\lambda}} \int_0^{2\pi} d\epsilon \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_{-\infty}^{+\infty} G e^{-C_1^2} (\varphi^* + \varphi_1^* - \varphi - \varphi_1) d\mathbf{C}_1$$

这里 $G = \beta c_r = c_r / \sqrt{2\frac{k}{m}T}$ ， $\varphi^* = \varphi(\mathbf{C}^*)$ ， $\varphi_1^* = \varphi(\mathbf{C}_1^*)$ ； \mathbf{C}^* 、 \mathbf{C}_1^* 是碰撞前速度为 \mathbf{C} 、 \mathbf{C}_1 的分子在碰撞后的速度，它们之间的关系见 3.3 节，比如在 x 方向有

$$C_x^* = C_x + (C_{1x} - C_x) \cos^2 \frac{\chi}{2} + \frac{1}{2} [G^2 - (C_{1x} - C_x)^2]^{1/2} \sin \chi \cos \epsilon$$

$$C_{1x}^* = C_{1x} - (C_{1x} - C_x) \cos^2 \frac{\chi}{2} - \frac{1}{2} [G^2 - (C_{1x} - C_x)^2]^{1/2} \sin \chi \cos \epsilon$$

我们讨论 Maxwell 边界条件的情况，即分子入射到表面后，有 σ 部分完全漫反射，而 $(1 - \sigma)$ 部分完全镜面反射。显然，当 $\sigma \neq 0$ 时，入射分子与反射分子具有不同的分布函数。对于表面为与 y 轴垂直的平面的情况，分布函数对于表面法向速度 C_y 是不连续的。这时要引入两个各自为连续的分布函数，它们仅在半速度空间有定义

$$f = \begin{cases} f^+(y, \mathbf{C}, t), & C_y > 0 \\ f^-(y, \mathbf{C}, t), & C_y < 0 \end{cases}$$

¹在得到该式时当然考虑了 $f_0^* f_{01} = f_0 f_{01}$ ，以及 $f_0(\mathbf{c})$ 可以提到 $d\mathbf{c}_1$ 积分之外。

相应地, 要引入不同的扰动分布函数 φ^+, φ^-

$$f^+ = f_0[1 + \varphi^+(y, \mathbf{C}, t)], \quad C_y > 0$$

$$f^- = f_0[1 + \varphi^-(y, \mathbf{C}, t)], \quad C_y < 0$$

对于平面边界速度为 u_0 的情况, 在平面 $y = y_0$ 处, 边界条件为

$$f^\pm(y_0, \mathbf{C}, t) = (1 - \sigma)f^\mp(y_0, C_x, -C_y, C_z, t) + \sigma n_0 \left(\frac{\beta}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \exp\left[-((C_x - S_0)^2 + C_y^2 + C_z^2)\right]$$

其中 $S_0 = \beta u_0 = \frac{u_0}{\sqrt{2kT/m}}$ 。忽略 S_0 的二阶量, 可以将其写为

$$f^\pm(y_0, \mathbf{C}, t) = (1 - \sigma)f^\mp(y_0, C_x, -C_y, C_z, t) + \sigma n_0 \left(\frac{\beta}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \exp[(-C^2)(1 + 2C_x S_0)]$$

将 f^\pm 的表达式分别代入上式, 得到

$$\varphi^\pm(y_0, C_x, C_y, C_z, t) = (1 - \sigma)\varphi^\mp(y_0, C_x, -C_y, C_z, t) + 2\sigma C_x S_0$$

求得 φ 后, 容易得到我们感兴趣的物理宏观量, 比如宏观速度 c 和应力 P_{ij}

$$c_{0i} = \frac{1}{n_0} \int c_i f_0(1 + \varphi) d\mathbf{C} = \frac{1}{\beta\pi^{3/2}} \int C_i \varphi e^{-C^2} d\mathbf{C}$$

$$P_{ij} = m \int (c_i - c_{0i})(c_j - c_{0j}) f_0(1 + \varphi) d\mathbf{C} = \frac{2n_0 kT}{\pi^{3/2}} \int C_i C_j \varphi e^{-C^2} d\mathbf{C}$$

借助线化 Boltzmann 方程, Gross 和 Ziering 求解了平板间剪切流动即 Couette 流动问题, Gross 和 Jackson 则求解了平板瞬动引起的非定常流动即 Rayleigh 问题。此时, 由于分布函数和扰动的分布函数对于 C_y 是不连续的, 要引入不同的分布函数 f^+, f^- 与 φ^+, φ^- , 他们建议将 φ^\pm 表达为

$$\varphi^\pm = a_0^\pm(y, t)C_x + a_1^\pm(y, t)C_x C_y \quad (7.4)$$

这种形式在对速度的从属关系上来源于 Chapman-Enskog, 但由于引入了对 C_y 为间断的 φ , 而有 $a_0^+ \neq a_0^-$, $a_1^+ \neq a_1^-$ 。将在全速度空间定义的函数

$$\varphi = \varphi^+ \left(\frac{1 + \text{sign } C_y}{2} \right) + \varphi^- \left(\frac{1 - \text{sign } C_y}{2} \right)$$

其中

$$\text{sign } C_y = \begin{cases} 1, & C_y > 0 \\ -1, & C_y < 0 \end{cases}$$

代入到式7.3, 在方程两端分别乘以 C_x 以及 $C_x C_y$ 并对于上半速度空间和下半速度空间分别求矩, 可以得到相对于 a_0^+, a_0^-, a_1^+ 和 a_1^- 的联立方程组, 右端为包括碰撞项 $J(\varphi)$ 的积分项。对于硬球分子, 积分项可以计算出来。边界条件经过式7.4代入也可以变为对于 a_0^+, a_0^-, a_1^+ 和 a_1^- 的边界条件。从而整个问题得以求解。这其实是在求解线化的 Boltzmann 方程时用了矩方法。这这是求解过渡领域简单问题的最早的尝试。

Grad 和 Cercignani 研究了线化的碰撞算子 $J(\varphi)$ 的进一步变换的问题, 对于 φ 的积分可以通过第一类零阶变型 Bessel 函数 I_0 表达, 对于硬球分子模型, 对 θ 也可以完成积分, 从而将一维定常情况下的线化 Boltzmann 方程写为

$$C_y \frac{\partial \varphi}{\partial y} = \frac{1}{(\sqrt{\pi}/2)\lambda} [L_1(\varphi) - L_2(\varphi) - \nu(C)\varphi] \quad (7.5)$$

其中

$$L_1(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int \frac{1}{|\mathbf{C} - \boldsymbol{\xi}|} \exp(-\xi^2) + \frac{|\mathbf{C} \times \boldsymbol{\xi}|^2}{|\mathbf{C} - \boldsymbol{\xi}|^2} \varphi(y, \boldsymbol{\xi}) d\boldsymbol{\xi}$$

$$L_2(\varphi) = \frac{1}{2\sqrt{2\pi}} \int |\mathbf{C} - \boldsymbol{\xi}| \exp(-\xi^2) \varphi(y, \boldsymbol{\xi}) d\boldsymbol{\xi}$$

$$\nu(C) = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left[\exp(-C^2) + \left(2C + \frac{1}{C}\right) \int_0^C \exp(-t^2) dt \right]$$

其中 $\boldsymbol{\xi}$ 是对应于 \mathbf{C} 的积分变量, $d\boldsymbol{\xi} = d\xi_1 d\xi_2 d\xi_3$, $\mathbf{C} \times \boldsymbol{\xi}$ 是 \mathbf{C} 与 $\boldsymbol{\xi}$ 的矢量积, L_1 和 L_2 的积分域是分子速度 \mathbf{C}

或 ξ 的整个空间。

Sone, Ohwada 和 Aoki 等人发展了有效的数值方法求解以上的线化 Boltzmann 方程组，求解了一些半空间边值问题——温度跳跃和 Knudsen 层问题、蒸发和凝结问题、剪切和热蠕动问题，以及一些两表面间的流动问题——Poiseuille 流和热流逸问题以及 Couette 流动问题。这些定常问题的解都是作为在方程 7.5 的左端增加了 $\frac{\partial \varphi}{\partial t}$ 项的非定常问题的初边值问题的长时间的定常化的解而得到的。非定常问题用标准的隐式有限差分格式求解，关键的问题是碰撞积分的计算。此时，分布函数（或简约的分布函数）通过类似有限元方法中的基函数展开，从而可以将碰撞积分写为碰撞积分核与分布函数在节点上的值的张量积。而所谓碰撞积分核，即是基函数在节点上的碰撞积分，因而是可以一劳永逸地计算出来的。由于碰撞积分的计算是最为费时的，这种利用准备好的碰撞积分核来得到当前所求问题的碰撞积分的方法，就显出其高效的优越性。

7.2 矩方法

矩方法是不解 Boltzmann 方程本身，而是求解其矩方程，后者是将 Boltzmann 方程乘以某个分子的量再将其对整个速度空间积分而得到的。对于任意形式的 Q ，一般形式的矩方程

$$\frac{\partial}{\partial t}(n\overline{Q}) + \nabla \cdot (n\overline{\mathbf{c}Q}) - n\mathbf{F} \cdot \frac{\partial \overline{Q}}{\partial \mathbf{c}} = \Delta[Q]$$

我们感兴趣的气体的宏观性质，就是分子的某些细观量的平均值，也即分布函数的矩。比如密度是零阶矩，速度是一阶矩， P_{ij} 是二阶矩， p 是二阶矩的收缩式， q_i 是三阶矩的收缩式等等。将不同的 Q 值代入上式得到宏观量的方程组。其中，当 Q 是碰撞不变量 $m, m\mathbf{c}$ 和 $\frac{1}{2}m\mathbf{c}^2$ 时有 $\Delta[Q] = 0$ ，就得到了宏观量的守恒方程。当 Q 是 \mathbf{c} 的一定方幂时，由于矩方程左端有 $\overline{\mathbf{c}Q}$ 这一项存在，就使得方程中出现阶数更高一阶的矩。利用矩方程以其得到更高一阶矩的方程时，这更高一阶的矩就导致无穷多的矩和方程。

矩方法是假设分布函数可以表示为一定矩的（以及分子速度 \mathbf{c} 、空间坐标 \mathbf{x} 和时间 t 的）函数，其对矩和 \mathbf{c} 的表达式为特定的，而在物理空间的变化则为待定。由此得到的矩方程，对 \mathbf{c} 有更高阶的矩，但在一些流动情况下并经过特殊处理后，可以将其通过较低阶的矩表达，而得到表征物理空间变化的函数的封闭方程组。

我们在讨论连续介质的基本方程时，考察了 Chapman-Enskog 对 Boltzmann 方程的解，这是将分布函数展开为正比于 K_n 数的幂的级数

$$f = \sum_{r=0}^{+\infty} f^{(r)}$$

其中 $f^{(0)}$ 为 Maxwell 分布，相应的零阶矩方程为 Euler 方程，未知函数为 ρ, \mathbf{u}_0, T 。这一展开的一阶分布函数就是 Chapman-Enskog 分布函数式 6.2，给出普通流体力学中应力和热流的表达式，将其代入相应的守恒方程即矩方程，即得到连续介质的 Navier-Stokes 方程式。这一展开的二阶分布函数，给出与通常连续介质力学不同的应力 τ_{ij} 和热流 q_i 的表达式，从而得到 Burnett 方程组。我们虽然将其列为连续介质的基本方程，但注意它可以应用于 Navier-Stokes 方程已经失效的更大的 K_n 值范围。从按 K_n 数正幂次展开的本质将，它不会在 K_n 数接近于 1 或大于 1 时给出好的结果。它会使连续方程的方法深入过渡领域多远和在什么程度上给出更准确的解，要看发展的解法与实验或其他检验标准的解比较，而发展 Burnett 方程的有效解法还是有待继续克服的难题。Grad 的十三矩方程式以 $\rho, \mathbf{u}_0, T, \tau_{ij}, q_i$ 为基本的因变量，也是具有普遍的基本方程性质的矩方法，可惜用它对于特定问题的求解没有得到可信的结果。

除了上述这些得到了具有普遍意义的基本方程的方法，还有对于不同问题和边界几何发展了个别的矩方法。针对不同问题的物理特点，假设了 f 的表达式，并得到了有益的结果。这类矩方法中较早的也是最著名的当属 Mott-Smith 用来处理激波结构问题的双峰 (bimodal) 分布函数法。假设激波过渡带内的分布函数 f 可以表达为上游和下游的均匀分布函数的组合

$$f = a_1(x)f_1 + a_2(x)f_2 = N_1(x)F_1(\mathbf{c}) + N_2(x)F_2(\mathbf{c}) \quad (7.6)$$

其中

$$F_1(\mathbf{c}) = \frac{f_1}{n_1} = \left(\frac{\beta}{\sqrt{\pi}} \right)^3 \exp \left\{ -\beta_1^2 [(u - u_{01})^2 + v^2 + w^2] \right\}$$

$$F_2(\mathbf{c}) = \frac{f_2}{n_2} = \left(\frac{\beta}{\sqrt{\pi}} \right)^3 \exp \left\{ -\beta_2^2 [(u - u_{02})^2 + v^2 + w^2] \right\}$$

其中 f_1, f_2 分别为激波上游和下游的平衡分布函数的值; n_1, n_2 分别为上、下游的均匀数密度的值; u_{01}, u_{02} 为上下游均匀速度的值; $a_1(x) = N_1(x)/n_1$ 和 $a_2(x) = N_2(x)/n_2$ 代表两个已知上下游的分布函数在不同 x 位置所占的比重, 显然有

$$\text{当 } x \rightarrow -\infty \text{ 时, } N_1 = n_1, N_2 = 0$$

$$\text{当 } x \rightarrow +\infty \text{ 时, } N_1 = 0, N_2 = n_2$$

经过激波的质量、动量和能量守恒, 有

$$m \int u f_1 d\mathbf{c} = m \int u f_2 d\mathbf{c} \Rightarrow \rho_1 u_{01} = \rho_2 u_{02} = j$$

$$m \int u^2 f_1 d\mathbf{c} = m \int u^2 f_2 d\mathbf{c} \Rightarrow j u_{01} + k n_1 T_1 = j u_{02} + k n_2 T_2$$

$$\frac{m}{2} \int u c^2 f_1 d\mathbf{c} = \frac{m}{2} \int u c^2 f_2 d\mathbf{c} \Rightarrow j \left(\frac{u_{01}^2}{2} + \frac{5}{2} \frac{k}{m} T_1 \right) = j \left(\frac{u_{02}^2}{2} + \frac{5}{2} \frac{k}{m} T_2 \right)$$

即 Rankine-Hugonio 关系式。为了求解分布函数, 我们对上游某点和激波中间某点应用质量守恒原理, 得到

$$m \int u f_1 d\mathbf{c} = m \int u f d\mathbf{c} \Rightarrow n_1 u_{01} = n u_0$$

从式7.6以及密度定义, 有

$$\int f d\mathbf{c} = n(x) = N_1(x) + N_2(x)$$

而根据式7.6以及宏观速度定义, 有

$$n u_0 = \int u f d\mathbf{c} = N_1(x) u_{01} + N_2(x) u_{02}$$

于是

$$u_{01} N_1(x) + u_{02} N_2(x) = n_1 u_{01}$$

为了确定三个未知函数 $n(x), N_1(x), N_2(x)$, 除了上面几个式子外, 还要利用一个矩方程 $Q = u^2$ 。对于我们讨论的一维定常问题, 这个方程为

$$\frac{d}{dx}(n \bar{u^3}) = \Delta[u^2]$$

方程的右端项对于 Maxwell 分子和 $\xi = \frac{1}{2}$ 的 VHS 分子可以计算出来

$$\Delta[u^2] = \frac{p}{m} \frac{\tau_{xx}}{\mu}$$

对于这两类分子, 均有 $\mu = CT$, 再利用它们的平均自由程的表达式可以将 μ 写为

$$\mu = \frac{\rho_1 \lambda_1}{2} \left(\frac{2\pi k}{m T_1} \right)^{1/2} T$$

这样有

$$\Delta[u^2] = \frac{(2kT_1/\pi m)^{1/2}}{n_1 \lambda_1} \frac{n}{m} \tau_{xx}$$

根据 τ_{xx} 的定义有²

$$\tau_{xx} = mn \left(\frac{\overline{c'^2}}{3} - \overline{u'^2} \right) = mn \left(\frac{\overline{u'^2} + \overline{v'^2} + \overline{w'^2}}{3} - \overline{u'^2} \right) = \frac{2}{3} mn (\overline{v'^2} - \overline{u'^2})$$

²这里的最后一个等号利用了 $\overline{v'^2} = \overline{w'^2}$, 因为问题对 x 轴对称。

显然 $\overline{u'^2}$ 可以写为

$$\overline{u'^2} = \overline{(u - u_0)^2} = \overline{u^2} - 2\overline{uu_0} + \overline{u_0^2} = \overline{u^2} - u_0^2$$

根据定义

$$n\overline{u^2} = \int u^2 f d\mathbf{c} = N_1 \int u^2 F_1 d\mathbf{c} + N_2 \int u^2 F_2 d\mathbf{c}$$

其中第一项为

$$\begin{aligned} N_1 \int u^2 F_1 d\mathbf{c} &= N_1 \frac{\beta_1^3}{\pi^{3/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} [u_{01} + (u - u_{01})]^2 \exp \left\{ -\beta_1^2 [(u - u_{01})^2 + v^2 + w^2] \right\} du dv dw \\ &= N_1 \frac{\beta_1^3}{\pi^{3/2}} \left[u_{01}^2 \left(\frac{\pi^{1/2}}{\beta_1} \right)^3 + 2u_{01} \cdot O + \frac{1}{2\beta_1^2} \left(\frac{\pi^{1/2}}{\beta_1} \right)^3 \right] \\ &= N \left(u_{01}^2 + \frac{1}{2\beta_1^2} \right) = N_1 (u_{01}^2 + RT_1) \end{aligned}$$

同样，第二项为

$$N_2 \int u^2 F_2 d\mathbf{c} = N_2 (u_{02}^2 + RT_2)$$

而 $n\overline{v'^2}$ 可以写为

$$n\overline{v'^2} = N_1 \int v'^2 F_1 d\mathbf{c} + N_2 \int v'^2 F_2 d\mathbf{c} = N_1 RT_1 + N_2 RT_2$$

将 $\overline{u'^2}$ 和 $\overline{v'^2}$ 的表达式代入 τ_{xx} 的表达式中，得到

$$\tau_{xx} = \frac{2}{3} m (nu_0^2 - N_1 u_{01}^2 - N_2 u_{02}^2)$$

结合之前得到的关于 $N_1(x)$ 和 $N_2(x)$ 的关系式，可以将上式写为

$$\begin{aligned} \frac{n}{m} \tau_{xx} &= \frac{2}{3} [(N_1 u_{01} + N_2 u_{02})^2 - N_1 (N_1 + N_2) u_{01}^2 - N_2 (N_1 + N_2) u_{02}^2] \\ &= -\frac{2}{3} N_1 N_2 (u_{01} - u_{02})^2 \\ &= -\frac{2}{3} N_1 (n_1 - N_1) \frac{u_{01}}{u_{02}} (u_{01} - u_{02})^2 \end{aligned}$$

上面已经通过未知函数 n, N_1, N_2 表达出了方程的右端项，现在讨论方程的左端项。与上述 $n\overline{u^2}$ 的计算类似，根据定义

$$\begin{aligned} n\overline{u^3} &= N_1 \int_{-\infty}^{+\infty} u^3 F_1 d\mathbf{c} + N_2 \int_{-\infty}^{+\infty} u^3 F_2 d\mathbf{c} \\ &= N_1 u_{01} (u_{01}^2 + 3RT_1) + N_2 u_{02} (u_{02}^2 + 3RT_2) \\ &= N_1 u_{01} (u_{01}^2 + 3RT_1 - u_{02}^2 - 3RT_2) + n_1 u_{01} (u_{02}^2 + 3RT_2) \\ &= \frac{2}{5} u_{01} (u_{01}^2 - u_{02}^2) N_1 + n_1 u_{01} (u_{02}^2 + 3RT_2) \end{aligned}$$

从而有

$$\frac{d(n\overline{u^3})}{dx} = \frac{2}{5} u_{01} (u_{01}^2 - u_{02}^2) \frac{dN_1}{dx}$$

至此，新引入的矩方程可以改写为 $N_1(x)/n_1$ 的方程

$$\frac{d(N_1/n_1)}{d(x/\lambda_1)} = -\alpha \frac{N_1}{n_1} \left(1 - \frac{N_1}{n_1} \right)$$

其中

$$\alpha = \frac{5}{3\pi^{1/2}} \frac{(2kT_1/m)^{1/2}}{u_{02}} \frac{u_{01} - u_{02}}{u_{01} + u_{02}}$$

该方程的解为

$$\frac{N_1}{n_1} = \frac{1}{1 + \exp [\alpha(x/\lambda_1)]}$$

将这一 $N_1(x)$ 表达式和 $N_2(x)$ 的表达式代入 f 的表示即得到整个激波过渡区的分布函数。而经激波过渡区的密度为

$$n(x) = N_1(x) + N_2(x) = N_1 + (n_1 - N_1) \frac{u_{01}}{u_{02}} = N_1 \left(1 - \frac{n_2}{n_1}\right) + n_2$$

即

$$\frac{n}{n_1} = \frac{n_2}{n_1} \left(1 - \frac{N_1}{n_1}\right) + \frac{N_1}{n_1}$$

于是得到

$$\frac{n}{n_1} = \frac{1 + \frac{n_2}{n_1} \exp(\alpha x / \lambda_1)}{1 + \exp(\alpha x / \lambda_1)}$$

激波前后的密度比 n_2/n_1 ，可以通过激波前的 M_a 数表达，比如对于单原子分子比热比 $\gamma = 5/3$ ，有

$$\frac{n}{n_1} = \frac{1 + \frac{4M_a^2}{3 + M_a^2} \exp(\alpha x / \lambda_1)}{1 + \exp(\alpha x / \lambda_1)}$$

Mott-Smith 解由 Muckenfus 推广到其他逆幂律分子模型。当选择幂次拟合粘性律时，在较强的 Mach 数下 Mott-Smith 方法可以较好地预言实验测出的激波结构。方法的结果当然与矩方程中选择 u^2 作为平均的对象有关。Despande 和 Narasimha 指出应用 u^3 应该得到比用 u^2 更好的记过。不过，Mott-Smith 方法的主要问题是不能给出准确的分子速度分布函数的描述。

矩方法多应用于定常一维问题，比如两平板间的热传导问题以及从平面凝结相的蒸发问题等。Gross 等从线性 Boltzmann 方程求解 Couette 流和 Rayleigh 问题等，应用的也是针对一维问题的矩方法。对于二维或轴对称流动则很难构造出与流场适应的分布函数。因为后者在速度空间总是三维的，不见得有一个统一的形式来概括分布函数在流场的整个物理空间的变化。

7.3 模型方程

7.3.1 BGK 方程

Boltzmann 方程因为其右端碰撞项的复杂性而给数学求解带来极大的困难，以致使有的研究者建议用简化的碰撞项或碰撞模型来代替它。最著名的模型方程是由 Bhatnagar, Gross 和 Krook 提出来的，因而称为 BGK 方程，该方程有如下形式³

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{c} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{F} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{c}} = \nu(f_e - f) \quad (7.7)$$

其中 $f_e = f_e(\mathbf{c}_0, T)$ 是局部平衡分布即 Maxwell 分布，它是密度 ρ 、流动速度 \mathbf{c}_0 和温度 T 的函数，而它们是要通过对 f 的积分得到的

$$f_e = \frac{n}{\left(2\pi \frac{k}{m} T\right)^{3/2}} \exp\left(-\frac{(c_i - c_{0i})^2}{2 \frac{k}{m} T}\right)$$

$$n = \int f d\mathbf{c}$$

$$c_{0i} = \frac{1}{n} \int c_i f d\mathbf{c}$$

$$T = \frac{1}{3 \frac{k}{m} n} \int (c_i - c_{0i})^2 f d\mathbf{c}$$

因此式 7.7 仍然是一个非线性的积分微分方程， ν 是碰撞频率，它正比于密度，与温度有关，但不依赖于分子速度。

³Welander 几乎同时独立地建议了相同的模型方程，因此这一方程有时称为 Boltzmann-Krook-Welander 方程，简称 BKW 方程。

可以看出, BGK 方程给出平衡时的正确解 $f = f_0$ 。它当然还给出正确的无碰撞和自由分子流解, 因为这时碰撞项是无关的。对 BGK 方程运用 Chapman-Enskog 方法, 也使守恒方程具有 Navier-Stokes 方程的形式, 可惜这时给出的输运系数、粘性系数 μ 和热传导系数 K 不具有正确值。

Boltzmann 方程的碰撞积分是两项之和: 一项包含 $-f(\mathbf{c})f(\mathbf{c}_1)$, 是碰撞导致的 \mathbf{c} 类分子数目的减少, 另一项包含 $f(\mathbf{c}^*)f(\mathbf{c}_1^*)$, 是因逆碰撞而产生的该类分子数目的增加。在模型方程式 7.7 中用 $-\nu f$ 代替 Boltzmann 方程中使 \mathbf{c} 类分子减少的碰撞项, 对于 Maxwell 分子可以得到某种解释: Boltzmann 方程 3.18 右端第二项中的 $f(\mathbf{c})$ 不依赖于 \mathbf{c}_1 , 因而可以提到积分符号之外, 剩余的表达式

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{4\pi} f_1 c_r \sigma d\Omega d\mathbf{c}_1$$

一般是依赖于 \mathbf{c} 的, 因为 $\mathbf{c}_r = \mathbf{c} - \mathbf{c}_1$, 但在 Maxwell 分子的特殊情况下, 它是不依赖于 \mathbf{c} 的, 且为碰撞频率 ν , 因而 BGK 方程的这一项对于 Maxwell 分子得到某种证明。但是, 用 νf_e 来代替 Boltzmann 方程右端的第一项则没有这种证明, 我们只能理解这是一种假设, 即从碰撞散射出来的 \mathbf{c} 类分子数与在所假设的不依赖于速度的碰撞频率下被具有局部平衡分布的分子散射出来的 \mathbf{c} 类分子数相等。

在忽略外力项的情况下 BGK 方程具有形式通解。考虑 BGK 方程

$$\frac{\partial f}{\partial t} + u_i \frac{\partial f}{\partial x_i} = \frac{g - f}{\tau}$$

其中 f 是单粒子分布函数, g 是平衡态分布函数。 f 在初始时刻 $t = 0$ 处值为 $f_0(x_1 - u_1 t, x_2 - u_2 t, \dots)$ 。下面推导其通解形式, 即求解具有初始条件的偏微分方程。由特征线方法

$$dt = \frac{dx_i}{u_i} = \frac{df}{\frac{1}{\tau}(g - f)}$$

可知方程特征线 $x_i = u_i t + \varepsilon$, 沿特征线 $x_i = x_i(t, \varepsilon)$, $f = f(t, x_i(t, \varepsilon))$ 满足如下常微分方程

$$\frac{df}{dt} = \frac{1}{\tau} (g(t, x_i(t, \varepsilon)) - f)$$

求解该一阶常微分方程并代入初始条件可以解得

$$f(t, u_i t + \varepsilon, u_i) = \frac{1}{\tau} \int_0^t g(t', u_i t' + \varepsilon, u_i) e^{\frac{t'-t}{\tau}} dt' + e^{-\frac{t}{\tau}} f_0(x_i - u_i t)$$

再将 $\varepsilon = x_i - u_i t$ 代入即得到形式通解

$$f(t, x_i, u_i) = \frac{1}{\tau} \int_0^t g(t', x_i - u_i(t - t'), u_i) e^{-\frac{t-t'}{\tau}} dt' + e^{-\frac{t}{\tau}} f_0(x_i - u_i t)$$

将 Chapman-Enskog 方法用于 BGK 方程, 可以得到形式与 Navier-Stokes 方程一致的守恒方程组, 只是其中的输运系数求得为

$$\mu_{\text{BGK}} = \frac{nkT}{\nu}, \quad K_{\text{BGK}} = \frac{5}{2} \frac{k}{m} \frac{nkT}{\nu}$$

而我们知道对于 Boltzmann 方程, Chapman-Enskog 方法给出的 μ 和 K 的值为

$$\mu = 0.499 \rho \bar{c} \lambda, \quad K = \frac{15}{4} \frac{k}{m} (0.499 \rho \bar{c} \lambda)$$

为了保证 μ 有合理的表达式, 可以在 BGK 模型方程中采用一种权宜的办法, 即不用 $\nu = \bar{c}/\lambda$ 为碰撞频率, 而取碰撞频率为

$$\nu = \frac{\pi}{3.992} \frac{\bar{c}}{\lambda}$$

这样由 BGK 方程所得的粘性系数有正确的表达式, 这对于解动量交换起主导作用的流动是有益的。但是对于能量交换重要的问题, 要保证热传导系数的正确数值, 这时要取碰撞频率为

$$\nu = \frac{\pi}{5.988} \frac{\bar{c}}{\lambda}$$

这样由 BGK 方程所得的 K_{BGK} 有正确的表达式。可惜的是不可能同时使 μ 和 K 有正确的表达式。可以看到, 对于 BGK 模型 Prandtl 数 $P_r = c_p \frac{\mu_{\text{BGK}}}{K_{\text{BGK}}} = 1$, 而不是正确值 $\frac{2}{3}$ 。这已经是一种迹象表明这种权宜之计的局限性, 它在解决动量和能量交换同样重要的问题上是无能为力的。

BGK 模型方程因为其简单而在过渡领域被广泛应用。对于偏离平衡态不远的小扰动问题，BGK 方程的近似缺陷变得不那么显著。对于 Maxwell 分子还证明了，BGK 方程的线性形式是以任意精度近似 Boltzmann 方程的碰撞项的模型级数的首项。已经提出了许多构造碰撞项的统计模型的方法，能够给出正确的 Prandtl 数。对于多组分气体的 Boltzmann 方程组，右端项包括一种分子的自碰撞算子和多种分子的交叉碰撞算子。对自碰撞算子可以应用 BGK 模型；对于交叉碰撞算子，Boley 和 Yip 借助本征函数理论提出了获得模型方程的理论，并得到了多组分气体的模型方程组。

7.3.2 Ellipsoidal Statistical BGK model

A model was proposed by Holway which gives non negative distribution and a Prandtl number less than one, and various studies and numerical simulations have been conducted with results in good agreement with experimental data. The actual form of the model, called Ellipsoidal Statistical (ES) model, involves non-convex quantities for $\frac{2}{3} \leq Pr \leq 1$. But it has been proved that the model satisfies indeed the entropy inequality for the range $\frac{2}{3} \leq Pr \leq 1$.

Generally, a kinetic model takes the following formulation

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{x}} = \frac{g^+ - f}{\tau}$$

where g^+ is the post collision term and τ denotes the relaxation time. The ES-model change the stress tensor of the post collision terms to achieve a correct Prandtl number. For the ES-model, g^+ is written as

$$g^+ = \frac{\rho}{\sqrt{\det(2\pi\mathbf{T})}} \exp\left(-\frac{1}{2}\mathbf{c} \cdot \mathbf{T}^{-1} \cdot \mathbf{c}\right)$$

Here, \mathbf{T} is a tensor related to the stress tensor \mathbf{P} ,

$$\mathbf{T} = (1 - C_{es})RT\mathbf{I} + C_{es}\mathbf{P}/\rho$$

where R is gas constant, T is gas temperature and $\mathbf{c} = \mathbf{u} - \mathbf{U}$ is peculiar velocity, and C_{es} is a parameter to be set afterwards.⁴

The model is valid when \mathbf{T} is invertible, so we have to check for which range of C_{es} this holds true. When $0 \leq C_{es} \leq 1$ it is easy to see that the matrix \mathbf{T} is strictly positive (and therefore invertible) when one considers \mathbf{P} in a diagonal base. In this base \mathbf{T} is also diagonal and its eigenvalues are a convex combination of RT and the eigenvalues of \mathbf{P} . Since \mathbf{P} is a strictly positive matrix, the result follows.

In fact this idea can be extended to some (apparently) non convex combinations of $RT\mathbf{I}$ and \mathbf{P} . Let us denote by $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ the eigenvalues of \mathbf{P} and remember that $3RT = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3$ (this is because the temperature is the trace of the stress tensor), the eigenvalues of \mathbf{T} can be computed

$$\beta_i = \frac{1 - C_{es}}{3} \sum_j \lambda_j + C_{es} \lambda_i = \frac{1 + 2C_{es}}{3} \lambda_i + \frac{1 - C_{es}}{3} \sum_{i \neq j} \lambda_j$$

These are strictly positive when $1 + 2C_{es}$ and $1 - C_{es}$ are (simply) positive, so that the range of validity extends to $-\frac{1}{2} \leq C_{es} \leq 1$.

Introducing the matrices

$$\Lambda_1 = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix}, \quad \Lambda_2 = \begin{pmatrix} \lambda_2 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_3 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_1 \end{pmatrix}, \quad \Lambda_3 = \begin{pmatrix} \lambda_3 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_1 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_2 \end{pmatrix}$$

it follows from the computations above that, in a diagonal base for \mathbf{P}

$$\mathbf{P} = \frac{1 + 2C_{es}}{3} \Lambda_1 + \frac{1 - C_{es}}{3} \Lambda_2 + \frac{1 - C_{es}}{3} \Lambda_3$$

This means that \mathbf{P} is a convex combination of three strictly positive matrices for the range of C_{es} we consider.

⁴Remark first that the choice $C_{es} = 0$ gives the classical BGK model and $C_{es} = 1$ gives the relaxation towards a Gaussian with the same stress tensor as f , the so called 10 moments model.

Checking now that the validity of this model from a physical point of view, it is essential to verify the conservation laws for the collision operator. In fact these are straightforward when one computes the three first moments of the Gaussian which are respectively ρ , \mathbf{u} and $\text{trace}(\mathbf{T}) = 3RT$.

Another essential physical property is that the only equilibriums are maxwellian distributions. In this model this is true for $C_{es} < 1$, since at equilibrium $f = g^+$. Computing the stress tensor of these two terms one obtain by definition \mathbf{P} on the left side and easily \mathbf{T} on the right side,

$$\mathbf{P} = \mathbf{T} = (1 - C_{es})RT\mathbf{I} + C_{es}\mathbf{P}$$

When $C_{es} = 0$ one obtains $\mathbf{P} = \mathbf{T} = RT\mathbf{I}$, which means that the gaussian is a maxwellian.

Although this model verifies some basic mathematical and physical properties, we must keep in mind that it was introduces to obtain of Prandtl number different from one. Here we briefly show how this result was obtained. Writing the collision operator in the following way

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{x}} = \frac{1}{\varepsilon}(\tilde{g} - f)$$

we want to write f as a power expansion of ε . From

$$f = \tilde{g} - \varepsilon \left(\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{x}} \right)$$

it is clear that the first order term is the equilibrium distribution which is a Maxwellian distribution (from now on we consider $C_{es} < 1$); including this in the first order development, one obtains

$$f^\varepsilon = \tilde{g}[f^\varepsilon] - \varepsilon \left(\frac{\partial g[f^\varepsilon]}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \frac{\partial g[f^\varepsilon]}{\partial \mathbf{x}} \right) + O(\varepsilon^2)$$

It is completely evident that the BGK development is exactly the same, taking a Maxwellian instead of the Gaussian as the first term on the right.

To obtain a system based on macroscopic quantities, one has to compute the moments of f^ε which will also be considered as power expansions of ε . The difference between the ES-BGK and BGK expansions will appear only from the difference of the moments of g and g^+ .

The third moment of both g and g^+ is nul by simple parity considerations. It is then clear that the BGK and ES-BGK equation will lead to the same development for the heat flux equation.

For the second order moment it is easy to obtain that the Gaussian gives \mathbf{T} , recalling the definition of \mathbf{T} we obtain from

$$\mathbf{P} = (1 - C_{es})RT\mathbf{I} + C_{es}\mathbf{P} + O(\varepsilon) = RT\mathbf{I} + \frac{1}{1 - C_{es}}O(\varepsilon)$$

Because the BGK equation (directly, or taking $C_{es} = 0$ above) gives $\mathbf{P} = RT\mathbf{I} + O(\varepsilon)$, we conclude that the correction given by the ES-BGK model is that the first order term of the development of the stress tensor is divided by $1 - C_{es}$.

It is a classical result that the BGK equation leads in the first order to the Navier-Stokes system with a Prandtl number of one. Combining this with the results above, the ES-BGK model will lead to the same system except that the viscosity coefficient is divided by $1 - C_{es}$, the heat conductivity being unchanged. Taking the ratio of these two coefficient, we obtain

$$Pr_{\text{ES-BGK}} = \frac{1}{1 - C_{es}} Pr_{\text{BGK}} = \frac{1}{1 - C_{es}}$$

Remark that the physically relevant Prandtl number of $\frac{2}{3}$ (which is exactly derived from the Boltzmann equation for maxwellian particles) is obtained from the lower range of $C_{es} = -\frac{1}{2}$.

7.3.3 Shakhov model

Unlike the ES-model, the Shakhov model adjusts the heat flux in the relaxation term. With the implementation of Hermite polynomial, the low order moments of relaxation term in S-model are identical to the original BGK one, namely,

the conservative variables are maintained and the stress tensor keeps isotropic one as that from the BGK model. Only the third order moments of relaxation term change. In other words, the S-model modifies the BGK model by adjusting heat flux to present the correct Prandtl number. But, it allows negative value of distribution function and its H-theorem was only proved in near equilibrium condition.

In the Shakhov model, g^+ takes the form

$$\begin{aligned} g^+ &= g[f] + S[f] \\ S[f] &= g[f] \left[(1 - C_{shak}) \frac{\mathbf{c} \cdot \mathbf{q}}{5pRT} \left(\frac{\mathbf{c}^2}{RT} - 5 \right) \right] \\ g[f] &= \frac{\rho}{\sqrt{\det(2\pi RT\mathbf{I})}} \exp \left(-\frac{1}{2RT} \mathbf{c}^2 \right) \end{aligned}$$

where $g[f]$ denotes the Maxwell distribution function, $\mathbf{q} = \int \frac{1}{2}(\mathbf{u} - \mathbf{U})|\mathbf{u} - \mathbf{U}|^2 f d\mathbf{u}$ denotes the heat flux, and C_{shak} is a parameter which is related to the Prandtl number in this model (actually it is equal to Pr in this model).

7.3.4 A generalized kinetic model

In fact, the physical performance of these models has not yet been evaluated extensively in the transition regime. The properties, such as the H-theorem, nonnegative distribution and conservation etc., cannot cover a complete physical picture of dynamics of the particle collision term and the evolution of the distribution function. The original motivation for the development of the kinetic models is to fix the Prandtl number which is well defined in the continuum flow regime. In transition regime, it is expected that significant differences in their performance would appear in different physical problems. Furthermore, the practical applications care more about the macroscopic quantities, such as the moments of a distribution function. The H-theorem and the nonnegative distribution function only present a portion of physical conditions, but is not sufficient to guarantee a correct dynamic evolution of macroscopic quantities. So, it is necessary to inspect the practical performance of different kinetic models through the numerical simulations in the transition regime. In order to cover a whole range of dynamic performance of kinetic models, we are going to introduce a generalized kinetic model which combines the ES-model and S-model. With the combination of these two models, besides obtaining the correct Prandtl number, we have one more free parameter to be adjusted. With the variation of this parameter, a continuum dynamic performance from the ES-model to the S-model and beyond, can be identified.

Replacing the Maxwell distribution by the Gaussian distribution in the S-model, the post collision term of the generalized kinetic model is

$$g^+ = g_{es}^+ + S[f]$$

The two coefficients, C_{es} and C_{shak} , are two independent parameters at this moment. In order to obtain the right transport coefficients, we follow the proof of Andries. In continuum regime, the distribution function is expanded as

$$f = g_{es}^+[f] + S[f] - \tau \left(\frac{\partial g}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \frac{\partial g}{\partial \mathbf{x}} \right) + O(\tau)$$

For stress tensor, the above distribution function gives

$$\mathbf{P} = (1 - C_{es})\rho RT\mathbf{I} + C_{es}\mathbf{P} + \mathbf{P}_{bgk}$$

then

$$\mathbf{P} = \frac{1}{1 - C_{es}} \mathbf{P}_{bgk}$$

And heat flux is

$$\mathbf{q} = (1 - C_{shak})\mathbf{q} + \mathbf{q}_{bgk}$$

then

$$\mathbf{q} = \frac{1}{C_{shak}} \mathbf{q}_{bgk}$$

As a result, the Prandtl number for generalized kinetic model is

$$\text{Pr} = \frac{C_{shak}}{1 - C_{es}} \text{Pr}_{bgk} = \frac{C_{shak}}{1 - C_{es}}$$

And the viscosity from the distribution function is

$$\mu = \frac{\tau p}{1 - C_{es}}$$

Considering a spatially homogenous monatomic gas, the following three moment equations can be obtained from the generalized model,

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{1}{\tau}(f - g^+), \quad \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} = \frac{\partial \mathbf{p}}{\partial t} = \frac{-(1 - C_{es})}{\tau} \mathbf{p}, \quad \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial t} = \frac{-C_{shak}}{\tau} \mathbf{q}$$

present three different relaxation processes, namely, the relaxation of distribution function itself, the relaxation of second order moments and the relaxation of third order moments. The ratios between different relaxation rates are determined by the two coefficients, C_{es} and C_{shak} .

If Prandtl number is fixed, there is only one free parameter in the generalized model. Here, the C_{es} is taken as a free parameter. When $C_{es} = 0$ and $C_{shak} = \text{Pr}$, the generalized model is identical to the Shakhov model. When $C_{es} = 1 - 1/\text{Pr}$ and $C_{shak} = 1$, it gives the ES-model. When $C_{es} = 0$ and $C_{shak} = 1$, it presents the BGK model. And for the other values, the generalized kinetic model shows how the ES-model changes to the Shakhov model continuously. And the new free parameter might provide an opportunity to preserve additional physical properties in the full Boltzmann collision term.

7.4 间断纵坐标方法

Broadwell 引入了 8 速度气体模型, 认为分子的速度只能取为从立方体中心指向 8 个顶点的 8 个速度 $\mathbf{c}_1, \mathbf{c}_2, \dots, \mathbf{c}_8$ 中的一个, 并且各速度大小均为 \bar{c} 。速度为 \mathbf{c}_i 的分子称为 i 类分子。显然, 各速度在 x, y, z 的分量相等, 均为 $q = \bar{c}/\sqrt{3}$ 。

动量守恒要求碰撞后分子类别的改变规律是使分子对速度分量符号的组合保持不变。容易将 1-2 分子间的相对速度 c_{r12} 写出为 $2q = 2\bar{c}/\sqrt{3}$, 其他相对速度也可以类似写出。

令 n_i 代表 i 类分子的数密度, 平衡时各 n_i 的值相等, 且 $n_i = \frac{n}{8}$, 其中 n 为气体的分子数密度。显然, 分子的碰撞频率 ν 为

$$\nu = \sum_{i=1}^8 c_{r1i} \sigma_T n_1 n_i = \frac{10.36}{8} \bar{c} \sigma_T n = 1.295 \bar{c} \sigma_T n$$

其中 σ_T 为分子的碰撞截面。平均自由程为

$$\lambda = 0.772/(\sigma_T n)$$

现在考察 8 速度气体中, 1 类分子由于与 4 类分子碰撞引起的数目减少。单位时间单位体积的 (1-4) 类分子的碰撞引起 1 类分子减少的碰撞数为 $c_{r14} \sigma_T p_{14} n_1 n_4$, 其中 p_{14} 是 (1-4) 类碰撞的结果引起 1 类分子数目减少的概率。由于 (1-4) 碰撞有两个等概率的结果, 分别为 (1-4) \rightarrow (4-1) 以及 (1-4) \rightarrow (2-3), 因而有

$$p_{14} = \frac{1}{2}$$

1 类分子还因为与 6 类分子、7 类分子和 8 类分子的碰撞而减少, 所以单位时间单位体积内因为碰撞而减少的 1 类分子数为

$$L_1 = c_{r14} \sigma_T p_{14} (n_1 n_4 + n_1 n_6 + n_1 n_7) + c_{r18} \sigma_T p_{18} n_1 n_8$$

其中

$$p_{18} = \frac{3}{4}$$

对于平面二维流动，各量不依赖于 z ，有对称条件

$$n_1 = n_5, \quad n_2 = n_6, \quad n_3 = n_7, \quad n_4 = n_8$$

此时就有

$$L_1 = \bar{c}\sigma_T \left[(2/3)^{1/2} (n_1 n_4 + n_1 n_2 + n_1 n_3) + \frac{3}{2} n_1 n_4 \right]$$

通过类似的过程可以给出单位时间单位体积内因为碰撞而新产生的 1 类分子数为

$$G_1 = c_{r23}\sigma_T p_{23}(n_2 n_3 + n_2 n_5 + n_3 n_5) + c_{r27}\sigma_T p_{27}(n_2 n_7 + n_3 n_6 + n_4 n_5)$$

其中

$$p_{23} = \frac{1}{2}, \quad p_{27} = \frac{1}{4}$$

对于平面流动，利用前面指出的对称条件，可以得到

$$G_1 = \bar{c}\sigma_T \left[(2/3)^{1/2} (n_2 n_3 + n_2 n_1 + n_3 n_1) + \frac{1}{2} (n_2 n_3 + n_2 n_3 + n_4 n_1) \right]$$

1 类分子密度的时间变化率 $\frac{dn_1}{dt} = \frac{\partial n_1}{\partial t} + u_i \frac{\partial n_1}{\partial x_i}$ 是由于碰撞而引起的 1 类分子的增减造成的，基于此可知将其写为

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} + u_1 \frac{\partial n_1}{\partial x} + v_1 \frac{\partial n_1}{\partial y} + w_1 \frac{\partial n_1}{\partial z} = \left(\frac{\partial n_1}{\partial t} \right)_c = G_1 - L_1 \quad (7.8)$$

这就是 8 速度气体的间断速度 Boltzmann 方程。可以将其与无外力场的 Boltzmann 方程

$$\frac{\partial f}{\partial t} + u \frac{\partial f}{\partial x} + v \frac{\partial f}{\partial y} + w \frac{\partial f}{\partial z} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_c$$

进行比较，那么式 7.8 可以进一步化简为

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} - q \frac{\partial n_1}{\partial x} + q \frac{\partial n_1}{\partial y} = [1 + (2/3)^2] \bar{c}\sigma_T (n_2 n_3 - n_1 n_4)$$

或者

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} - q \frac{\partial n_1}{\partial x} + q \frac{\partial n_1}{\partial y} = 2\theta \frac{n_2 n_3 - n_1 n_4}{n} \quad (7.9)$$

其中

$$\theta = \frac{1}{2} [1 + (2/3)^2] \bar{c}\sigma_T n = 0.70\nu$$

类似地，可以写出 2,3,4 类分子的方程

$$\frac{\partial n_2}{\partial t} + q \frac{\partial n_2}{\partial x} + q \frac{\partial n_2}{\partial y} = 2\theta (n_1 n_4 - n_2 n_3)/n \quad (7.10)$$

$$\frac{\partial n_3}{\partial t} - q \frac{\partial n_3}{\partial x} - q \frac{\partial n_3}{\partial y} = 2\theta (n_1 n_4 - n_2 n_3)/n \quad (7.11)$$

$$\frac{\partial n_4}{\partial t} + q \frac{\partial n_4}{\partial x} - q \frac{\partial n_4}{\partial y} = 2\theta (n_2 n_3 - n_1 n_4)/n \quad (7.12)$$

其中 q 为速度在直角坐标系上的分量值； θ 为正比于碰撞频率的量，其值为 0.7ν ； n 为气体的数密度，对于将讨论的低速情况， $n = \text{const}$ 。在推导以上方程的过程中，假设了二维流动情况，各量不依赖于 z ，因而有对称条件

$$n_1 = n_5, \quad n_2 = n_6, \quad n_3 = n_7, \quad n_4 = n_8$$

利用 8 速度气体考察平板间剪切流或 Couette 流动问题，即两平板相距 d 在 xz 平面中向相反方向运动， y 方向的流体速度为 0； $V = \sum_{i=1}^8 v_i n_i / n = 0$ ，所以有

$$\frac{n_1}{n} + \frac{n_5}{n} + \frac{n_2}{n} + \frac{n_6}{n} = \frac{n_3}{n} + \frac{n_7}{n} + \frac{n_4}{n} + \frac{n_8}{n} = \frac{1}{2}$$

由对称条件式可知有

$$\frac{n_1}{n} + \frac{n_2}{n} = \frac{n_3}{n} + \frac{n_4}{n} = \frac{1}{4}$$

这一条件使得方程组中的式7.10和式7.12是多余的，而式7.9和式7.11可以写为

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} + q \frac{\partial n_1}{\partial y} = \frac{\theta}{2}(-n_1 + n_3)$$

$$\frac{\partial n_3}{\partial t} - q \frac{\partial n_3}{\partial y} = -\frac{\theta}{2}(-n_1 + n_3)$$

对于定常流动，引入无量纲量 $\eta = y/d$ ， $\alpha = \theta d/2q$ ，则上面两个式子可以改写为

$$\frac{dn_1}{d\eta} = \alpha(-n_1 + n_3)$$

$$\frac{dn_3}{d\eta} = \alpha(-n_1 + n_3)$$

Couette 问题的边界条件为

$$U|_{\eta=\frac{1}{2}} = -\frac{1}{2}U_W, \quad U|_{\eta=-\frac{1}{2}} = \frac{1}{2}U_W$$

分子在 $\eta = \frac{1}{2}$ 处，离开上表面的平均 x 向速度，以及在 $\eta = -\frac{1}{2}$ 处，离开下表面平均 x 向速度可以求出如下

$$\frac{q^2[-n_3(\frac{1}{2}) + n_4(\frac{1}{2})]}{q[n_3(\frac{1}{2}) + n_4(\frac{1}{2})]} = -\frac{1}{2}U_W$$

$$\frac{q^2[-n_1(-\frac{1}{2}) + n_2(-\frac{1}{2})]}{q[n_1(-\frac{1}{2}) + n_2(-\frac{1}{2})]} = \frac{1}{2}U_W$$

根据前面得到的数密度关系式，可以求得

$$\frac{n_1(-\frac{1}{2})}{n} = \frac{1}{8}(1 - \frac{U_W}{2q})$$

$$\frac{n_3(-\frac{1}{2})}{n} = \frac{1}{8}(1 + \frac{U_W}{2q})$$

于是满足该边界条件的方程的解为

$$\frac{n_1}{n} = \frac{1}{8} \left[\frac{\alpha}{\alpha+1} \frac{U_W}{q} \eta + 1 - \frac{1}{2(\alpha+1)} \frac{U_W}{q} \right]$$

$$\frac{n_3}{n} = \frac{1}{8} \left[\frac{\alpha}{\alpha+1} \frac{U_W}{q} \eta + 1 + \frac{1}{2(\alpha+1)} \frac{U_W}{q} \right]$$

x 方向的流体速度可以从以上的密度解求得为

$$U = \sum_i u_i(n_i/n) = 2q \left(-\frac{n_1}{n} + \frac{n_2}{n} + \frac{n_3}{n} - \frac{n_4}{n} \right) = -\frac{\alpha}{\alpha+1} U_W \eta$$

剪切应力 τ_{yx} 为

$$\tau_{yx} = \rho \sum_i u_i v_i(n_i/n) = 2\rho q^2 \frac{-n_1 + n_2 + n_3 - n_4}{n} = 4\rho q^2 \frac{-n_1 + n_3}{n} = \frac{1}{2(\alpha+1)} \rho q U_w$$

将 τ_{yx} 表达为 $\mu \frac{\partial U}{\partial y}$ ，于是可以得到 μ 的表达式为

$$\mu = \frac{\rho q d}{2\alpha} = \rho q^2 \theta$$

再将 $\theta = 0.70\bar{c}/\lambda$ 以及 $q = \bar{c}/\sqrt{3}$ 代入可以得到

$$\mu = 0.48\rho\bar{c}\lambda$$

虽然这个值与 Chapman-Enskog 近似对于硬球模型的粘性系数表达式比较接近，但是如果考察 τ_{yx} 在整个过渡领域的值，那么 8 速度气体近似下间断纵坐标法给出的结果不是很好。这无疑是因为采用了过于简单的间断速度模型代替了连续的速度空间的结果。

Gatignol 和 Cabannes 以一般的形式引入间断速度模型，用 $\mathbf{c}_1, \mathbf{c}_2, \dots, \mathbf{c}_p$ 集合代替整个速度空间， n_i 代表时

间 t ，位置 \mathbf{r} 上具有 \mathbf{c}_i 的分子的数密度，将间断的 Boltzmann 方程写为

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} + \mathbf{c}_i \cdot \frac{\partial n_i}{\partial \mathbf{r}} = \sum_{j=1}^p \sum_{(k,l)} A_{ij}^{kl} (n_k n_l - n_i n_j), \quad i = 1, 2, \dots, p \quad (7.13)$$

其中 A_{ij}^{kl} 为转换几率

$$A_{ij}^{kl} = \sigma_T c_{rij} p_{ij}^{kl}, \quad \sum_{k,l} p_{ij}^{kl} = 1$$

p_{ij}^{kl} 是 $\mathbf{c}_i, \mathbf{c}_j$ 碰撞后转变为 $\mathbf{c}_k, \mathbf{c}_l$ 的几率。一个经常用的模型是速度矢量末端为相空间均匀分布的网格点，比如二维情况下这样的模型的特例，速度分量值是半整数点⁵

$$\left\{ \begin{array}{l} u = (n + \frac{1}{2})\Delta v, \quad -5 \leq n \leq 4 \\ v = (n + \frac{1}{2})\Delta v, \quad -5 \leq n \leq 4 \\ \frac{\Delta v}{\sqrt{2kT/m}} = 0.667 \end{array} \right.$$

⁵之所以选择半整数点，是因为沿着表面的方向运动的分子（相当于 x 轴上的整数点）不与表面碰撞而是与边界隔绝的，这样的寄生分子的存在反而引起壁面的误差。

第8章 不可逆过程的热力学理论

在这里，我们感兴趣的是在由许多离散粒子组成的物质当中的，时间和空间依赖的非平衡（不可逆）过程的分子理论（即统计力学）。统计力学是关于总体系统的宏观可观测量的数学模型理论，我们希望通过它从理论上描述由庞大数量的离散粒子组成的物质的集体状态。就其本身而言，这样的数学模型理论没有物理真实性，除非它得到与热力学定律完全一致的过程的实验建立的现象学理论的支持，并且通过实验证明到了一个满意的精度。在这种理论的特殊情况下，它必须通过实验验证或不可逆过程的热力学现象学理论来实现。

为了在不丢失理论重要特性的前提下尽可能地简单，我们将首先讨论简单流体。一旦完成了这项工作，就能够相对容易地将理论拓展到包含非简单粒子的复杂流体。在这里，我们假设物质不存在固有角动量，同时假设系统由 r 个不发生反应的成分混合组成。因此，在最开始的时候化学反应的情况就被排除了，不过可以很容易地在合适的地方修改理论来引入化学反应。在阐述完假设条件下的现象学理论之后，我们将指出引入化学反应所需的必要修正。在这里，我们将简要地给出与上述假设有关的不可逆过程的热力学理论的重要特性，这些特性对于发展非平衡态系统中不可逆过程的统计学机制的理论是必要的。¹

8.1 热力学第零定律

8.1.1 温度的热力学第零定律

如果两个具有不同温度的物体相互接触，那么这两个物体最终将会在一个相同的温度达到热力学平衡。这种现象被用来度量系统的温度。热力学第零定律提供了一个量化一个系统温度的手段：如果两个系统 A 和 B 分别与系统 C 处于热力学平衡，那么 A 与 B 也同样处于热力学平衡。这个文字描述可以用数学表达式更精确地描述：如果在 A 和 C 中存在热力学平衡，就有一种称为温度 T 的性质，满足如果 $T_A = T_C$ ，并且类似地对于系统 B 和 C 有 $T_B = T_C$ ，那么就有 $T_A = T_B$ 。实际上，这些关系提供了设计温度计的手段，从而能够准确地量化温度。在我们的讨论中，我们将会使用计温学职工的绝对温度尺度。

尽管上述关系在数学上是严格成立的，但是在操作层面来说它们并没有什么用处，尤其是对于不可逆热力学，因为它们缺少了度量物体之间热力学平衡的时间长度的概念。一种更好地描述这一定律的方式是引入一个时间长度 $\Delta\tau$ ，在这个时间长度内热力学平衡的建立能够在足够精确地观测到。因此，我们有

$$\frac{\Delta_{ac}T}{\Delta\tau} = 0, \quad \frac{\Delta_{bc}T}{\Delta\tau} = 0, \quad \frac{\Delta_{ab}T}{\Delta\tau} = 0 \quad (8.1)$$

其中 $\Delta_{ac}T = T_a - T_c$ ，其余表达类似。这些表达式让热力学第零定律有可能推导出在存在非平衡过程的系统中的更有用的测量温度的手段。例如，如果从物体 A 到物体 C 的单位时间传热量记为 Q_{ac} ，并用 C_{ac} 表示热容，那么可以写出

$$\frac{\Delta_{ac}T}{\Delta\tau} = \frac{\lambda_{ac}}{C_{ac}} Q_{ac}$$

其中 λ_{ac} 是传热系数，它与热容一起表征了材料的性质。 C_{ac} 和 λ_{ac} 是不等于零的与物质有关的特征量，因此根据热力学第零定律的关系 (8.1) 可知，在 A 与 C 的平衡态中有 $Q_{ac} = 0$ 。

确定参数 T 要求一个物体 A 与另一个物体 B （即温度计）之间处于热力学平衡。但是，“热力学平衡”这个词并不意味着物体 A 自身内部是出于热力学平衡态。事实上，它有可能是一个处于温度 T 的、正在发生许多不可逆过程的系统，但是这个物体与另一个接触的物体之间存在热力学平衡。重要的点在于，在时间长度 $\Delta\tau$ 的测量尺度内， T 的值保持为常数。这个条件可以很容易地满足，只需要物体 A 和 B 内的不可逆过程在 $\Delta\tau$ 内、在温度 T 时达到了一个稳定状态。一个合适的例子就是运动物体，像是人体，其中有许多不可逆过程正在发生，这些过程经常处于远离平衡态的条件，然而物体的温度在满足条件 (8.1) 时依然是可以很好地进行测量的。另一个例子是控制两端温度不同的金属棒，显然在其两端点之前存在一个温度分布。这个例子想说明的是，如果沿

¹在这里，“热力学”这个词在没有其他修饰的情况下特指平衡态系统中的平衡态过程热力学，只有添加了类似不可逆过程的修饰词时才指代非平衡系统。

着垂直于热流方向切取无穷细小的金属片，每一个金属切片都拿出来与温度计处到热力学平衡状态，那么温度计所记录的沿着热流方向的金属片的温度将随着位置变化。即使由于设置随时间变化的边界条件而使得这个温度分布开始发生变化，这个分布仍然可以通过温度计而被量化为一个关于时间的常数，只需要瞬时温度的弛豫过程能够在温度测量的时间尺度 $\Delta\tau$ 内完成。因此，在热力学第零定律里面所用的热力学平衡这个词，必须被理解为两个物体之间的平衡态，并且在时间尺度 $\Delta\tau$ 内的温度测量忽略了两个物体中可能的不可逆过程。

上述讨论表明，热力学第零定律并不局限于处于平衡态的物体，它也能够描述内部存在不可逆过程的物体，只要进行温度测量的仪器的分辨率能够通过关系 (8.1) 对温度进行量化。这种对温度的量化通常用于在时间 t 时的物体中的一个当地体积单元，即使这个物体处在一个非平衡态条件，于是温度在这种情况下成为了一个场量。如果所关注的不可逆过程在实验条件下的时间尺度 $\Delta\tau$ 内无法满足条件 (8.1)，那么它就不再可能通过该时间尺度的热力学形式进行描述。换句话说，在该时间尺度下热力学对该过程没有任何意义。

还有其他场变量需要用类似于热力学第零定律的方式来完成它们的热力学量化。上述大量场变量的同类定律的集合可以简单地称为广义热力学第零定律。它们将会在下面进行讨论。为此需要适当地引入并定义场变量的概念以及热力学簇 (thermodynamic manifold) 的概念。热力学簇是由原则上可以在实验室对一组不可逆过程进行实验时进行测量的宏观可量测量张成的 (spanned)。它们包括遵守守恒定律的守恒变量以及不遵守守恒定律的、由材料的特征本构方程描述的非守恒变量。

定义热力学簇由以下宏观变量张成：

$$\mathbb{B} := (\varepsilon, v, c_a, \hat{\Phi}_a^{(s)} : a = 1, 2, \dots, r; s = 1, 2, 3, \dots)$$

在簇 \mathbb{B} 中的元素是内能密度 ε 、体积 v 、守恒变量的浓度 (质量密度分数) c_a 以及额外的非守恒变量 (通量) 密度 $\hat{\Phi}_a^{(s)}$ (如果流体是单原子的)。如果流体具有转动自由度，那么角动量和相关的变量也需要被引入。下标 a 表示一种具有 r 个组分的混合物，并用 s 表示通量的索引。根据所关注的流体内部的过程， s 的上界可以尽可能地大。

第9章 广义流体动力学基本方程

9.1 Boltzmann-Curtiss 方程

Curtiss 针对稀疏刚性双原子气体，在 Boltzmann 方程的基础上作热力学一致性拓展，提出了 Boltzmann-Curtiss 运动方程。该方程跟单原子气体的 Boltzmann 方程形式类似，但是包含有关分子转动的项。分布函数 $f(\vec{u}, \vec{r}, \vec{j}, \psi, t)$ 不仅仅是分子速度 \vec{u} 、位置 \vec{r} 和时间 t 的函数，同时还包括有关内部转动自由度的信息，比如角动量 \vec{j} 和跟分子方位有关的方位角度 ψ 。忽略了外力影响的 Boltzmann-Curtiss 运动方程表示如下：

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{u} \cdot \nabla + L_r \right) f(\vec{u}, \vec{r}, \vec{j}, \psi, t) = Q(f, f_1)$$

其中 L_r 表示 Liouville 算子：

$$L_r = \frac{j}{I} \frac{\partial}{\partial \psi} + (\vec{\omega}_B \times \vec{j}) \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{j}}$$

其中 I 是惯性矩， $\vec{\omega}_B$ 表示由外力作用引起角动量旋进的角频率矢量（角速度）。碰撞积分项 $Q(f, f_1)$ 具体如下所示：

$$Q(f, f_1) = \int d\vec{u}_r^* d\vec{u}_1 d\Omega_1 d\Omega^* d\Omega_1^* u_r^* \times \sigma(u_r^*, \vec{j}^*, \vec{j}_1^* | u_r, \vec{j}, \vec{j}_1) (f^* f_1^* - f f_1)$$

上式中星号表示逆碰撞， c_r 表示相对速度， $d\Omega = j dj \sin \theta d\theta d\gamma d\phi$ 是散射立体角， $\sigma(u_r^*, \vec{j}^*, \vec{j}_1^* | u_r, \vec{j}, \vec{j}_1)$ 代表由 $(u_r, \vec{j}, \vec{j}_1)$ 到 $(u_r^*, \vec{j}^*, \vec{j}_1^*)$ 过程的微分碰撞截面。分布函数从非平衡态到平衡态的演化过程不可逆，即 $f^* f_1^*$ 和 $f f_1$ 在演化过程中是不对等的，只有达到平衡态的时候二者相等。正逆碰撞不对等是驱使非平衡态向平衡态过渡的主要原因。控制单双原子气体演化的守恒方程和非守恒量演化方程可以在这些气体动理学方程的基础上推得到。

9.2 Eu 修正矩方法

Eu 修正矩方法和 Grad 矩方法类似，均对速度分布函数形式进行假设建模，建立由 Boltzmann 方程到宏观过程的映射关系，从而对宏观矩方程封闭求解。两者的区别在于分布函数建模的机制不同，Grad 的 Hermite 多项式展开更多是从纯数学层面出发，而 Eu 分布函数则从更深刻的热力学非平衡熵的物理层面进行。

9.2.1 广义速度矩

如果将关心的宏观物理量分为守恒量，即碰撞不变量 $(\rho, \rho \vec{U}, \rho e)$ 和非守恒量 (Π, Δ, \vec{q}) 两组，可以通过统一的微观式来表达：

$$\Phi^{(k)} = \langle h^{(k)} f \rangle$$

其中角括号代表对分子速度和角速度的积分， $h^{(k)}$ 是两组物理量的分子微观表达式。将守恒量定义为

$$\Phi^{(1)} = \rho, \quad \Phi^{(2)} = \rho \vec{U}, \quad \Phi^{(3)} = \rho e$$

它们分别为质量密度、动量密度和内能密度，也称为单位体积内的质量、动量和内能，其中 e 称为比内能，也称为单位质量内能。它们对应的分子微观表达式为¹

$$h^{(1)} = m, \quad h^{(2)} = m \vec{u}, \quad h^{(3)} = \frac{1}{2} m |\vec{c}|^2 + H_{rot}$$

¹ 这里的 \vec{u} 表示粒子平动速度，而 $\vec{c} = \vec{u} - \vec{U}$ 表示粒子的热运动随机速度。

非守恒量则定义如下：²

$$\Phi^{(4)} = \mathbf{\Pi} = [\mathbf{P}]^{(2)}, \quad \Phi^{(5)} = \Delta = \frac{1}{3} \text{tr}(\mathbf{P}) - p, \quad \Phi^{(6)} = \vec{q}$$

以及它们所对应的分子微观表达式

$$h^{(4)} = [m\vec{c}\vec{c}]^{(2)}, \quad h^{(5)} = \frac{1}{3}m|\vec{c}|^2 - \frac{p}{n}, \quad h^{(6)} = \left(\frac{1}{2}m|\vec{c}|^2 + H_{rot} - \hat{h}m\right)\vec{c}$$

上面的 $\mathbf{\Pi}$, Δ , \vec{q} 分别表示剪切应力、附加正应力和热流。附加正应力与双原子气体的体积粘性有关，体积粘性的微观机理与体积变化时的能量耗散机制有关，因此附加正应力考虑了双原子气体由于体积碰撞带来的额外正应力，主要体现在一些远离平衡态的特殊温度流域里。这里暂时没有考虑转动能演化过程，与分子内部转动运动相关的转动内能密度、转动热流等宏观矩均没有引入。 n 和 \hat{h} 分别表示分子数密度和单位质量的焓密度。

应力张量可以通过以下关系式表达：

$$\mathbf{P} = (p + \Delta)\mathbf{I} + \mathbf{\Pi}$$

其中 \mathbf{I} 表示单位张量， p 则表示热力学压力。上啊民提到的应力和热流等非守恒量是有物理含义的速度矩。为了下面推导广义非守恒量演化方程的方便，提前在这里定义一个 l 阶广义速度矩 $\Phi^{(abc\dots l)}$ ，实际上这个速度矩是一个 l 阶张量，包括了前面的守恒量和非守恒量

$$\Phi^{(abc\dots l)} = \langle m\vec{c}_a\vec{c}_b\vec{c}_c\dots\vec{c}_lf \rangle$$

9.2.2 守恒量和非守恒量的演化方程

由于守恒量是碰撞不变量，不存在碰撞耗散项，因此将守恒量代入到 Boltzmann 方程可以得到不考虑体积力的三大守恒方程。现在将质量、动量和能量三大守恒方程的非数值守恒形式表示如下：

$$\begin{aligned} \frac{D\rho}{Dt} + \rho\nabla \cdot \vec{U} &= 0 \\ \rho \frac{D\vec{U}}{Dt} + \nabla \cdot \mathbf{P} &= 0 \\ \rho \frac{De}{Dt} + \nabla \cdot \vec{q} + \mathbf{P} : \nabla \vec{U} &= 0 \end{aligned}$$

为了推导广义非守恒量的演化方程，首先对定义的 l 阶广义速度矩进行时间求导，根据链式法则得到

$$\frac{\partial}{\partial t} \Phi^{(abc\dots kl)} = -\frac{\partial \vec{u}_a}{\partial t} \Phi^{(bc\dots l)} - \frac{\partial \vec{u}_b}{\partial t} \Phi^{(ac\dots l)} - \frac{\partial \vec{u}_c}{\partial t} \Phi^{(ab\dots l)} - \dots - \frac{\partial \vec{u}_l}{\partial t} \Phi^{(abc\dots k)} + \langle m\vec{c}_a\vec{c}_b\vec{c}_c\dots\vec{c}_l \frac{\partial f}{\partial t} \rangle$$

²这里使用的数学符号 $[\mathbf{A}]^{(2)}$ 定义为二阶无迹对称张量，即 $[\mathbf{A}]^{(2)} = \frac{1}{2}(\mathbf{A} + \mathbf{A}^T) - \frac{1}{3}\mathbf{I}\text{tr}(\mathbf{A})$ 。