



热学 — 第 3 章: 输运现象与分子动理学 理论的非平衡态理论

刘世东

曲阜师范大学 物理工程学院

2023 年 4 月 11 日



目录

- 1 黏性现象的宏观规律
- 2 扩散现象的宏观规律
- 3 热传导现象的宏观规律
- 4 对流传热不学 — 改成输运宏观规律总结
- 5 气体分子平均自由程
- 6 气体分子碰撞的概率分布
- 7 气体输运系数的导出
- 8 稀薄气体中的输运过程



输运现象的基本认识

输运现象：顾名思义就是运输某些东西的现象/过程，是一个非平衡向平衡转变的过程。

本章涉及到三类输运现象：**黏性现象**，**扩散现象**，**热传导现象**，分别运输**动量**，**质量**，**热量**（它们都是粒子携带着，试问：什么情况下才有动量，质量和热量的净输运！）。

三个现象遵循同样的规律

物理量 Q 的时间演化率 = - 输运系数 $\alpha \times$ 物理量 X 的梯度 \times 横截面积 A

上式表明：**物理量 X 的梯度会造成物理量 Q 的变化**： X 的梯度是原因， Q 的变化是结果。

学习的都是线性输运，即**输运系数**是常数的输运过程，此类输运往往发生在近平衡附近。

本章主要（只）针对气体输运。

黏性现象的宏观规律



层流 * 湍流与混沌

流体 (气体和液体, 与固体相对, 不能承受剪切力) 的流动受多方面因素影响: 流速, 管道或沟槽的形状及表面情况, 流体本身性质以及温度和压强等.

层流 (Laminar Flow)

流体流动过程中, 相邻质心的轨迹线不相互混杂, 则这样的流动称之为层流^a.

^a一般只发生在流体流速较小的情况下 (雷诺数 $Re = \rho v r / \eta$ 较小.)

与层流相对的为湍流或紊流.

湍流 (Turbulent Flow)

流体发生不规则 (无规律) 流动, 称为湍流^a

^a发生在大雷诺系数 (>2000 左右) 的情况下

混沌现象 (蝴蝶效应)

在决定性系统中出现的貌似随机性的宏观现象^a, 微分方程对初值敏感的非线性现象.

^a与分子混沌性假设的混沌不是一回事, 一种是宏观的假随机一种是微观的真随机

层流, 湍流, 混沌生活实例

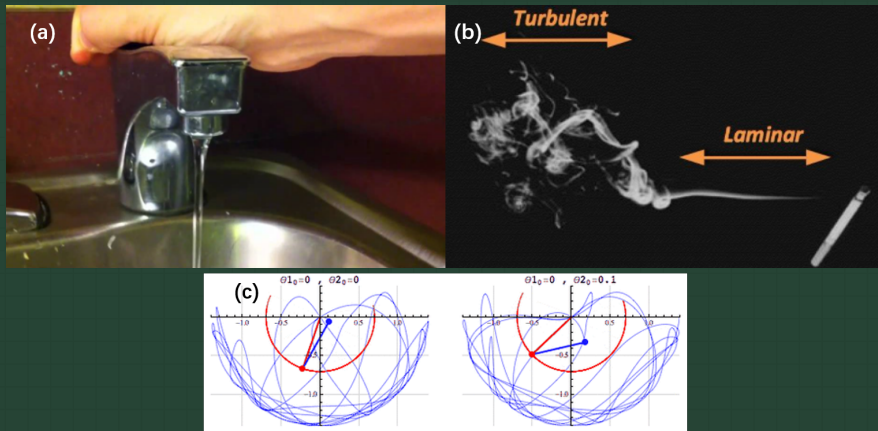


图 1: (a) 水龙头流水慢速时发生层流; (b) 吸烟时'烟尘'发生层流与湍流; (c) 复摆因初始条件差异导致的摆动不同, 产生假性随机运动, 即混沌。



定常流动中的黏性现象

定常流动

做层流运动的流体, 若流体各层流速不随时间改变, 称为定常流动.

黏性现象, 黏性力 (内摩擦力)

流体各层定向流动不均时, 在相邻流层接触面上会存在一种使流动较快的流体变慢, 使流动较慢的流体变快的力, 我们称之为黏性力, 也叫内摩擦力^a. 这种现象称为黏性现象.

^a是一种假想的力, 根据分子动理学理论可见其本质

黏性现象: 血液流动, 云雾形成, 雨滴下落, 轮船航行, 管道运水...

水滴和油滴在重力作用下形状的差异是由于两种液体的黏性 (系数) 不同.

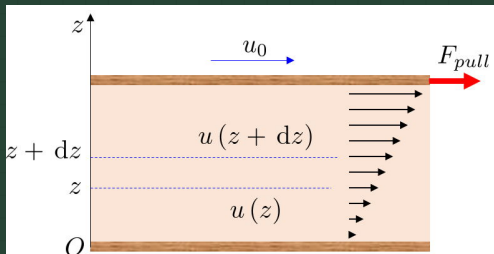


图 2: 黏性力与层流运动示意图

实验发现, 定常流动 (从而速度梯度是常数) 中, 每一层流体受到的黏性力正比于速度梯度 (du/dz) 和流层接触面的面积 A , 即

$$F = -\eta \cdot \frac{du}{dz} \cdot A \quad (1)$$

η 为流体黏度/黏性系数, 单位 $\text{Pa} \cdot \text{s}$. 上式为牛顿黏性定律. 负号是因为黏性力总是使流速大的流层趋于减慢.

遵守牛顿黏性定律的流体称为牛顿流体; 反之, 非牛顿流体 (如血液, 泥浆, 沥青等).



影响黏度的因素

黏度与流体性质密切相关, 一般流动性好的流体黏度相对小, 如水的黏度小于油的黏度;

黏度与温度有关. 不同流体的黏度随温度变化不同: 液体黏度随温度升高而减小, 气体黏度随温度升高而增大.

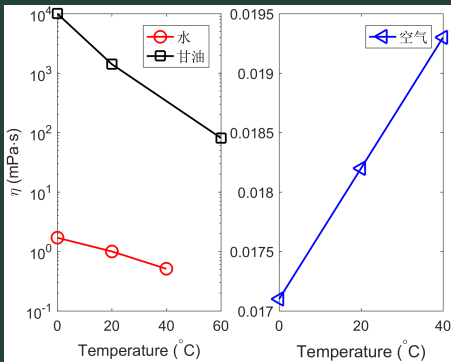


图 3: 液体 (水, 甘油) 和空气的黏度系数的比较以及随温度的变化关系. 数据来源 p122 表 3.1, plotted By MATLAB

气体黏性的微观机理

黏性现象：让流速快的流层变慢，而流速慢的层流变快。

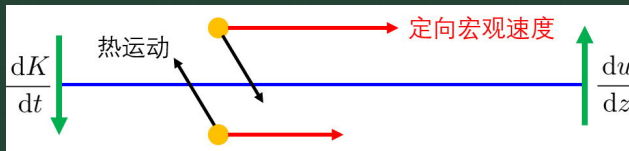


图 4: 黏性微观机理示意图

因分子的**热运动**以及**频繁碰撞**，定向动量大的分子会**概率性**地从流速大的流层进入流速小的流层，反之亦然。整体上宏观来看，动量从流速大的流层流向流速小的流层，形成**动量流**¹。这样的结果：流速大的流层变慢，流速小的流层变快。

微观机理：黏性现象是由**不同流层之间的宏观定向动量迁移**造成的。

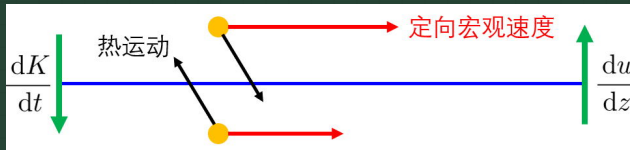
黏性过程运输的是动量。本质上并没有力的存在，因此黏性力是一种假想的力。

¹_x 流：单位时间流过某截面的 _x，如电流

牛顿黏性定律的另一种体现微观本质的表述 (动量流密度)



$$F = -\eta \cdot \frac{du}{dz} \cdot A$$



单位时间通过面积 A 的宏观动量正比于速度梯度, 动量流动方向与速度梯度方向相反, 且易知接触面 A 越大, 定向动量交换越大.

$$\frac{dK}{dt} = -\eta \frac{du}{dz} A \quad \rightarrow \quad J_p = -\eta \frac{du}{dz} \quad (2)$$

其中 $J_p = \frac{dK}{dt} \frac{1}{A}$ 称为**动量流密度**. 这样表述, 既能体现黏性现象的本质, 而且‘负号’会很自然的存在于公式中.

扩散现象的宏观规律



扩散 * 自扩散与互扩散

扩散现象的定义

当物质中粒子数密度不均匀时 (温度和压强相同), 由于分子的热运动, 宏观上看, 粒子会从数密度高的地方迁移到密度低的地方, 这种现象称为扩散.

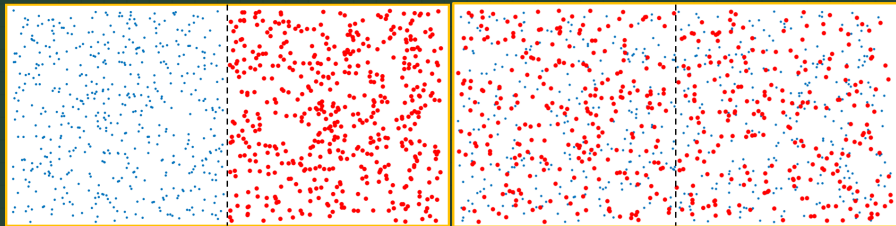


图 5: 扩散示意图. 扩散前后温度和压强保持不变.

扩散分类: 互扩散 和 自扩散.

互扩散(以气体为例): A, B 两种不同的气体, 由于空间分布均匀, 各组分子从高密度的地方迁移至低密度的地方的现象. 自扩散是互扩散的极限特例, 当 A, B 两种不同的气体分子差异很小时 (通常是同位素分子), 此时的扩散是自扩散. 相较于互扩散过程, 自扩散过程简单.



菲克定律

菲克认为单位时间通过单位面积的粒子数, 即**粒子流密度** J_N 正比于**粒子数密度梯度** $\frac{dn}{dz}$, 即**菲克定律**, 其数学形式为

$$J_N = -D \frac{dn}{dz} \quad (3)$$

D 称为**扩散系数**: 表征扩散过程的快慢, 单位 $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. 粒子流密度的数学定义为 $J_N = \frac{dN}{dt} \frac{1}{dA}$, N, dA 分别表示穿过横截面的粒子数和横截面积.

菲克定律的质量表述形式 (输运粒子, 粒子具有质量, 相当于输运质量), 设每个分子的质量为 m_0 , 则(3)式两端同时乘以 m_0 可得

$$\frac{dm}{dt} \frac{1}{dA} = -D \frac{d\rho}{dz} \quad \rightarrow \quad J_m = -D \frac{d\rho}{dz} \quad (4)$$

m 表示 dt 时间内穿过横截面 dA 的气体质量, J_m 表示质量流密度

影响扩散系数的因素



扩散系数与物质种类/性质有关.

扩散系数与温度/压强有关, 一般而言温度越高扩散越快.

$$\frac{dN}{dt} \frac{1}{dA} = -D \frac{dn}{dz}$$

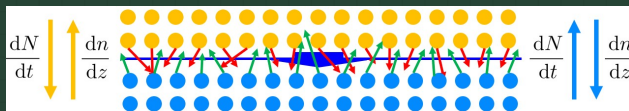


图 6: 扩散微观机理示意图

针对气体而言: 因热运动和碰撞, 密度分布不均的两部分会交换粒子对, 宏观上看, 相当于有上层黄色分子跑到下面, 等价于有黄色质量迁移至下面, 形成**质量流**; 蓝色分子同理.

(自) 扩散的本质: 气体分子由于热运动在空间的分布区域变大 (是一个不可逆过程 — 热力学第二定律).

NOTE: 液体和固体因为与气体的微观结构不同, 扩散机理有所不同.

扩散在化学, 生物等领域有重要应用.

热传导现象的宏观规律

当系统与外界或系统内部各部分之间存在温度差时, 会有热量从高温处传输至低温处, 这种现象称为**热传递**.

热传递的具体方式分为: **热传导**, **对流** 和 **辐射**. 本课程主要讨论热传导.

Conduction:

The transfer of heat from one substance to another by direct contact.

Convection:

The transfer of heat through a fluid (liquid or gas) caused by molecular motion.

Radiation:

Energy that is radiated or transmitted in the form of rays or waves or particles; occurs even in a vacuum(empty space).

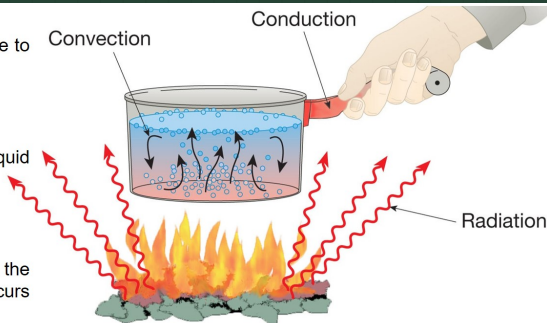


图 7: 三种热传递方式



傅里叶定律

傅里叶提出单位时间通过单位截面的热量, 即热流密度 J_T , 正比于温度梯度 $\frac{dT}{dz}$, 即傅里叶定律, 其数学表达式为

$$J_T = -\kappa \frac{dT}{dz} \quad (5)$$

κ 称为热导率或热传导系数, 表热传导过程的快慢, 单位 $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. 热流密度的定义为 $\frac{dQ}{dt} \frac{1}{dA}$, Q, dA 分别表示热量和横截面面积.

热导率与物质性质有关, 一般液体和固体的热导率比较低, 金属除外;

热导率与温度也有关.

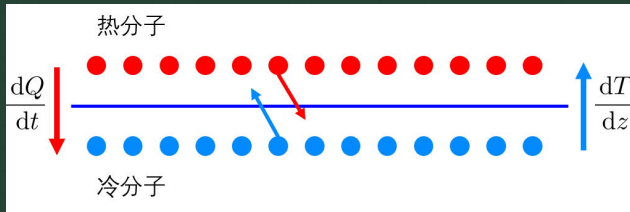


图 8: 热传导的微观机理示意图

‘温度’高的分子与‘温度’低的分子进行成对交换, 于是宏观上看, 有能量流动.
热传导现象运输的是能量.

对流传热不学 — 改成输运宏观规律总结



三种输运现象：黏性，扩散，热传导

黏性：流体各层定向流动不均时，在相邻流层接触面上会存在一种使流动较快的流体变慢，使流动较慢的流体变快的力的现象。

输运的是动量，由**牛顿黏性定律**描述，即

$$J_p = -\eta \frac{du}{dz} \quad \text{或} \quad F = \eta \frac{du}{dz} \cdot dA$$

扩散：当物质中粒子数密度不均匀时（温度和压强相同），宏观上看，粒子会从数密度高的地方迁移到密度低的地方的现象。

输运的是质量，由**菲克定律**描述，即

$$J_m = -D \frac{d\rho}{dz} \quad \text{或} \quad \frac{dN}{dt} = -D \frac{dn}{dz} \cdot dA$$

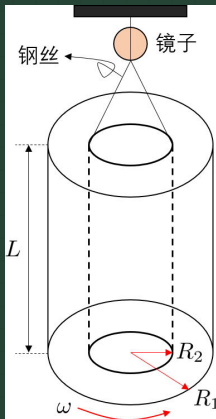
热传导：物质之间存在温度差时，热量从高温传到低温的现象。

输运的是能量，由**傅里叶定律**描述，即

$$J_T = -\kappa \frac{dT}{dz} \quad \text{或} \quad \frac{dQ}{dt} = -\kappa \frac{dT}{dz} \cdot dA$$

与黏性有关的: 1) 黏度的测量 — 旋转黏度计 例题 3.1

$$F = -\eta \cdot \frac{du}{dz} \cdot A$$



测量黏度的**关键**是测量出流层接触面面积, 流层流速梯度以及黏性力.

令内外两筒的内径满足 $\delta = R_1 - R_2 \ll R_1, R_2$.

0 时刻, 两筒静止. 后以角速度 ω 保持外筒转动. 因气体黏性内筒开始慢慢转动, 一段时间后, 内筒因受到钢丝扭力而停止转动. 通过镜子偏转角度测定钢丝扭力矩为 G .

根据牛顿黏性定律, 可知气体的黏度为

$$\eta = \frac{G\delta}{2\pi R_2^3 L\omega}$$

普物实验: 小球在黏性液体中下落测量, 需要用到后面斯托克斯定律.



与黏性有关的: *2) 泊肃叶定律 — 管道流体运动

流体在管道内流动时, 因黏性原因, 流动流体会受到管道内壁²与流体之间的黏性阻力.

泊肃叶提出, 要保证流体在管道以一定的流速流动, 管子两端必须保证一定的压强差, 流体单位时间内的体积流量 $\frac{dV}{dt}$ 与压强差 Δp 之间的关系即**泊肃叶定律**

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\pi r^4}{8\eta L} \Delta p \quad (6)$$

其中 r, L 分别表示管道的半径和长度, η 为流体的黏度.

本定律适用于不可压缩的层流.适用于人体血液流动 (单纯根据泊肃叶定律: 两个需要血流量一样的人, 血管细的人容易得高血压/心脏病 (例题 3.2).).

²管道内壁会附着一层流体, 这层流体流速视为 0, 因而会有流速梯度



与黏性有关的: *3) 斯托克斯定律 — 云雾雨形成

物体在流体中运动时会受到阻力, 其中阻力中的一部分来自黏性力 (思考为什么会有黏性力?).

斯托克斯指出, 球形物体在流体中受到的粘性阻力可以表示为

$$F = 6\pi\eta v R \quad (7)$$

R 为球形物体的半径, v 是物体 (相对于流体的) 运动速率, η 为流体黏度. 此即斯托克斯定律.

上式适用于物体速度较小的情况, 准确的说应该是雷诺系数 $Re = \rho v r / \eta$ 小的情况. 当雷诺系数很大时, 粘性阻力与 v^2 成正比 ($F = 0.2\pi\rho R^2 v^2$), 依次类推³.

“云雾雨形成的‘根源’ (前提是小水滴已经形成) 主要在于所受粘性阻力不同, 而黏性阻力的不同主要来源于水滴的尺寸不同. 当水滴的尺寸小 ($1\ \mu\text{m}$ 量级) 时, 粘性阻力导致水滴的下落速度非常小 ($0.1\ \text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 量级), 此时是云雾; 当水滴尺寸较大时 ($1\ \text{mm}$ 量级), 重力导致快速下落 ($1\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 量级), 形成雨.”

需要考虑水滴受到的浮力吗? 是或不是, 怎么考虑?

³这个规律可以联系力学/理论力学



与扩散有关: 气体小孔扩散 (泻流) 例题 3.3

$$\frac{dN}{dt} = -D \frac{dn}{dz} \cdot A$$

问题: “两体积 V 的容器, 用长 L , 横截面积 A 的水平管联通. 初始时刻, 左边充分压强 p_0 的 CO, 分压强 $p - p_0$ 的 N_2 的混合气体, 右边充压强 p 的 N_2 . CO 和 N_2 的扩散系数均为 D . 求: 左边容器中 CO 的分压强随时间的演化函数.”

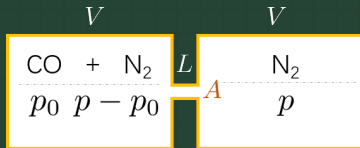


图 9: 例题 3.3 示意图

解: 设 0 时刻左边 CO 数密度为 n_0 , 任意时刻 t 左右两边 CO 的数密度为 n_1, n_2 , 则 CO 的数密度梯度为 $(n_1 - n_2)/L$. 据菲克定律

$$\frac{d(n_1 V)}{dt} = -D \frac{n_1 - n_2}{L} A \quad (8)$$

根据粒子数守恒有 $n_1 + n_2 = n_0$.



与扩散有关: 气体小孔扩散 (泻流) 例题 3.3 (续)

解微分方程有左边容器中 CO 数密度的时间演化

$$n_1(t) = \frac{1}{2} n_0 \left[1 + \exp\left(-\frac{2DA}{LV}t\right) \right] \quad (9)$$

根据 $p_{\text{CO}} = n_1 kT$ 可得压强的时间演化.

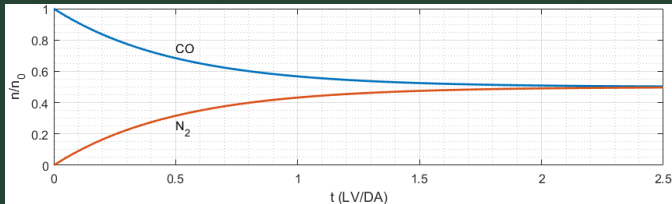


图 10: 左 (蓝色) 右 (红色) 容器内 CO 浓度随时间的演化. 若容器为矿泉水瓶 (体积约 0.5 L), 用 1 cm 长的输液 (直径约 3 mm) 管联通, 估算 CO ($D \approx 0.2 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$) 达到平衡时的时间量级为 8 h, 为何如此慢?

请尝试使用碰壁数 $\frac{1}{4} n \bar{v}$ 求解, 与使用扩散有什么不同?



与热传导有关：热导率的测量 例 3.6

$$\frac{dQ}{dt} = -\kappa \frac{dT}{dz} \cdot A$$

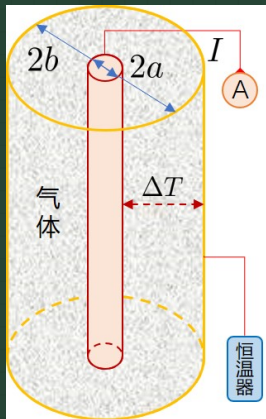
足够长的时间后，温差恒定。根据能量守恒，单位时间通过任意柱面的能量相等，即电流在导线（单位长度电阻 R ）的功率 $\frac{dQ}{dt} = I^2 RL$

根据傅里叶定律有

$$I^2 RL = -\kappa \frac{dT}{dr} 2\pi r L$$

dT 积分得温差 ΔT ，对 r 的积分 $a \rightarrow b$ 。故

$$\kappa = \frac{I^2 R \cdot \ln\left(\frac{b}{a}\right)}{2\pi \cdot \Delta T}$$



气体分子平均自由程



分子间的频繁碰撞使得输运过程非常缓慢

室温下, 空气分子的运动速率在 400 m/s 左右: 也就是说分子 1 s 可绕标准操场 1 圈. 操场这头的你只需要 0.5 s 就可以呼吸操场那头的我呼出的空气分子.

显然, 上述高亮事件不可能发生, 否则, 危矣!

曾记否, 我们设定的一个情况 (只有我们知道), 扩散平衡需要 8 h 之久.

原因: 标题!

这样的事实反映了分子是有大小的, 几何点状分子碰撞是不可能的⁴.

描述分子间的碰撞需要的物理量:

- ① 单位时间内分子碰撞的次数 — 碰撞频率;
- ② 相邻两次碰撞间的平均 ‘自由’ 飞行距离 — 平均自由程;
- ③ 两分子相距某个临界距离时, 恰好认为没有相互作用 — 分子有效直径 — 碰撞截面.

⁴克劳修斯首先发现提出分子虽小但不是几何点, 我觉得当时来看是创举, 提过一次, 我特别愿意不厌其烦地提及, 克劳修斯提出的思想非常符合我们的直觉, 简单而且重击问题核心!

分子有效直径 碰撞 (散射) 截面

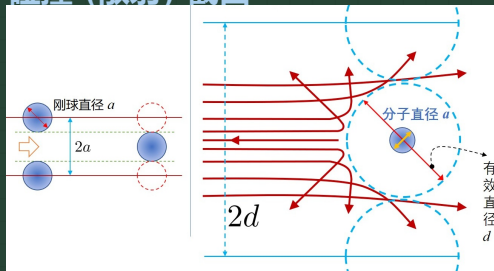


图 11: 由刚球模型 (左) 到真实气体分子模型 (右) 理解分子有效直径
 真实分子质心间距 $\geq d$ 时, 分子力造成的 (非接触) 散射可以忽略. 可将真实分子看做是有效直径为 d 的刚球, d 称为分子的**有效直径**. 分子间距小于 d 时, (散射) 偏转明显, 不可忽略.

定义**碰撞截面**或**散射截面**

$$\sigma = \pi d^2 \quad \text{适用分子种类相同}$$

(10)

意义: 以目标分子质心为圆心, 则在以 d 为半径的圆内入射的分子都会与目标分子发生 ‘碰撞’ 作用. 因此, 碰撞截面越大, 分子间作用越强, 分子碰撞发生偏转的概率越大. **不同分子**, $d = (d_1 + d_2)/2$.



分子间平均碰撞频率

分子从某位置 A 处因热运动到 ‘飞’ 到另一位置 B 处的过程中, 必然与很多分子发生碰撞.

平均碰撞频率, 表示单位时间内的碰撞次数⁵.

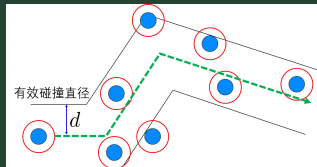


图 12: 碰撞频率计算示意图

不规则柱体内的分子都可与所研究分子碰撞. 假设除所研究分子之外, 其他分子全部静止, 速率为 \bar{v}_{12} . 故, 单位时间内分子的平均碰撞次数, 即平均碰撞频率 \bar{Z} 就是不规则主体内的分子数

$$\bar{Z} = n \cdot \sigma \cdot \bar{v}_{12} \quad (11)$$

\bar{v}_{12} 应该理解为分子的平均相对速率 (see p140, 例 3.8)

$$\bar{v}_{12} \simeq \sqrt{(\bar{v}_1)^2 + (\bar{v}_2)^2} \xrightarrow{\text{同种分子}} \sqrt{2} \bar{v} \quad (12)$$

⁵一定程度上, 单位时间内与研究分子碰撞的分子数. 细究起来有什么不同?

分子的平均自由程

自由程: 分子两次碰撞间自由飞过的路程.

因热运动 (杂乱无章), 则分子的**自由程大小不一**. 但是平衡态下, 自由程的统计平均值是常数, 称为平均自由程.

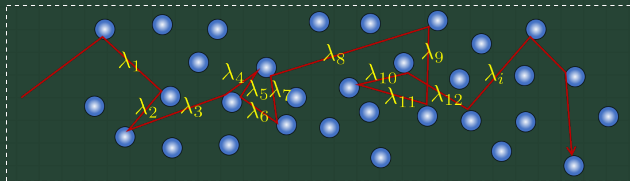


图 13: 分子自由程 λ_i 示意图: $\bar{\lambda} = (\sum_{i=1}^N \lambda_i) / N$

平均来说, 分子飞行 t 时间的路程为 $\bar{v}t$; 根据碰撞频率, t 时间内分子与其他分子发生碰撞的次数为 $\bar{Z}t$, 则相邻两次碰撞间走过的路程的平均值, 即**平均自由程**⁶

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

(13)

⁶平均自由程在蒙卡模拟粒子与物质相互作用中是一个非常重要的概念, 与作用截面和粒子数密度密切相关.



碰撞数量级估算

已知的数量级: 标况下,

空气分子的数密度为骆施密特常数, 即 $2.7 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$,

空气分子的平均速率在 $400 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 左右,

分子的大小为 0.1 nm ,

分子之间的平均间距约为 10 倍的分子尺寸, 即 1 nm .

分子的吸引力半径大小为 2 倍的分子尺寸, 即约 0.2 nm .

————— 开始估算 —————

由分子的吸引力半径, 可以估算因此分子的有效直径为 0.4 nm ; 从而估算得到分子的碰撞频率碰撞频率为 $10^9 \sim 10^{10} \text{ s}^{-1}$ (**频繁碰撞是事实, 故而输运很慢**); 进一步估算得到平均自由程为 $\sim 100 \text{ nm}$ (**平均来说, 分子要飞跃 100 个分子才能碰撞一次, 分子作用很弱是事实**).

虽然我们在考虑分子碰撞时必须考虑分子的大小, 但是估算发现, 我们仍然可以将理想气体的一些公式或规律用到计算碰撞相关参数上来.



理想气体分子的碰撞频率和平均自由程

通常情况下, 分子的有效直径 d 或碰撞截面 σ 都被告知, 且认为是常数 (实际上, 有效直径 d 与温度有关, 思考温度升高时, 有效直径增大还是减小?!).

同种理想气体分子碰撞, 则碰撞频率

$$\bar{Z} = \sqrt{2} \bar{v} n \sigma = \frac{3 \sigma p}{\sqrt{\pi m k T}} \quad (14)$$

(其实你可以发现, 碰撞频率与碰壁数 $\Gamma = \frac{1}{4} n \bar{v}$ 及其相似!!!)

平均自由程⁷

$$\bar{\lambda} = \frac{\bar{v}}{\bar{Z}} = \frac{1}{\sqrt{2} n \sigma} = \frac{k T}{\sqrt{2} \sigma p} \quad (15)$$

⁷克劳修斯曾提出半经验公式 $\bar{\lambda} = 0.75 / (n \sigma)$, $1 / \sqrt{2} \approx 0.71$

气体分子碰撞的概率分布



气体分子自由程的分布

分子的自由程大小不一, 如分子的速率一样, 必然存在一个分布⁸.

分子发生一次碰撞便会改变方向 (无法在原方向被测量到), 设在 x 处测得的分子数为 $N(x)$, 在 $x + dx$ 处测得的分子数为 $N(x + dx)$.

易知 $|dN = N(x + dx) - N(x)|$ 表示在 $x \sim x + dx$ 区间内发生碰撞的分子数, 则这 $|dN|$ 个分子的自由程是 x . 且易知 $|dN| \propto N dx$, 设比例系数为常数 K :

$$dN = -KN dx \quad (16)$$

负号: 路程 x 增大, 分子数减少. 解上式得

$$N = N_0 \exp(-Kx) \quad (17)$$

N_0 表示在 $x = 0$ 处的分子数.

如前, $-dN/N_0$ 表示分子自由程为 x 的分子数占比, 计算 x 的平均值 (即平均自由程), 得 $K = 1/\bar{\lambda}$. 故, 自由程分布

$$-\frac{dN}{N_0} \frac{1}{dx} = \frac{1}{\bar{\lambda}} \exp\left(-\frac{x}{\bar{\lambda}}\right) \quad (18)$$

⁸思想实验: 如何测量分子的自由程分布

气体输运系数的导出



导出粘性系数的方法

宏观规律

物理量 Q 的时间演化率 = - 输运系数 α \times 物理量 X 的梯度 \times 横截面积 A

$$\frac{dQ}{dt} = -\alpha \times \frac{dX}{dz} \times A$$

途径: 想办法先用微观方法或者分子动理论的知识将右边的表达式写出来, 再与宏观规律表达式比较, 得到输运系数的微观表达.

欲使用分动理论描述输运现象, 必须知道输运现象的微观本质:

黏性 输运的动量, 热运动使宏观速率不一样的两部分进行分子对交换;

扩散 输运的质量, 热运动使密度不一样的两部分产生净质量迁移;

热传导 输运能量 (热量), 热运动使温度不一样的两部分进行分子对交换.



输运系数推导使用的简化假设, 适度理解!

做简化假设 (所有的输运系数都满足):

- ⊙ 所有分子的速率恒为 \bar{v} , 且只有 6 个方向;
- ⊙ 所有分子的自由程恒为 $\bar{\lambda}$, 且分子都是并排齐步走;
- ⊙ 分子碰撞是弹性, 碰撞之后交换一些力学物理量 (如热速度, 宏观速度).

第一章中, 气体分子碰壁数 $n\bar{v}/6$ 曾使用过!

不使用第二章中更准确分布函数进行推导是因为太难了, 且简化模型又足以说明物理本质!



气体黏度的推导

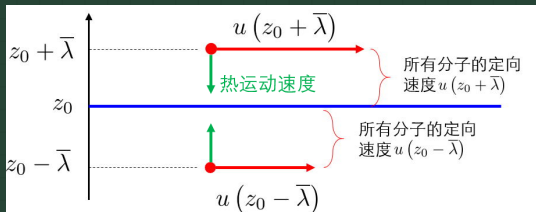


图 14: 黏度推导示意图

dt 时间内, 从上表面进入下表面的分子数为 $N_{\downarrow} = \frac{1}{6} n \bar{v} dt dA$ (由下到上的分子数亦是如此, why?), 携带的宏观动量为

$$K_{\downarrow} = N_{\downarrow} m u(z_0 + \bar{\lambda})$$

同理, 从下表面进入上边面的分子写到的宏观动量

$$K_{\uparrow} = N_{\uparrow} m u(z_0 - \bar{\lambda})$$

则从上到下的净动量

$$dK_{\downarrow} = K_{\downarrow} - K_{\uparrow} = \frac{1}{6} n \bar{v} dt dA m \left[u(z_0 + \bar{\lambda}) - u(z_0 - \bar{\lambda}) \right] \quad (19)$$



气体黏度的推导 (续)

$$dK_{\downarrow} = K_{\downarrow} - K_{\uparrow} = \frac{1}{6} n \bar{v} dt dA m \left[u(z_0 + \bar{\lambda}) - u(z_0 - \bar{\lambda}) \right]$$

故而动量流为

$$\frac{dK_{\downarrow}}{dt} = \frac{1}{6} n \bar{v} m \left[u(z_0 + \bar{\lambda}) - u(z_0 - \bar{\lambda}) \right] dA \quad (20)$$

又 (据微积分知识更易理解) $\frac{dy}{dx} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{y(x + \Delta x) - y(x - \Delta x)}{2\Delta x}$, 故

$$u(z_0 + \bar{\lambda}) - u(z_0 - \bar{\lambda}) = 2\bar{\lambda} \times \frac{du}{dz} \quad (21)$$

进而有

$$\frac{dK_{\downarrow}}{dt} = \frac{1}{6} n \bar{v} m \times 2\bar{\lambda} \times \frac{du}{dz} dA \quad (22)$$

与黏性现象的宏观规律比较, 得黏度的微观表达式为

$$\boxed{\eta = \frac{1}{3} n m \bar{v} \lambda = \frac{1}{3} \rho \bar{v} \bar{\lambda}} \quad (23)$$



气体的热导率与扩散系数

热导率 κ 与扩散系数 D 的推导不能说一模一样, 但 (几乎) 完全一致. 推导略, 参看附录.

热导率的微观表达式

$$\kappa = \frac{1}{3} n m \bar{v} \bar{\lambda} c_V = \frac{1}{3} \rho \bar{v} \bar{\lambda} c_V \quad (24)$$

c_V 表示定容比热容.

扩散系数的微观表达式

$$D = \frac{1}{3} \bar{v} \bar{\lambda} \quad (25)$$



- ◎ 推导中使用的极其简化的模型, 但是推导得到的公式与较为严格的推导 (如严格来说应该使用 $n\bar{v}/4$) 得到的公式一模一样, 即使如此, 这里得到的输运系数公式仍是近似的.
- ◎ 准确的系数不一定是 $1/3$.
- ◎ 输运现象与热运动和碰撞有关, 分别体现在输运系数中的 \bar{v} 和 $\bar{\lambda}$.
- ◎ 以上公式主要用于量级估算
- ◎ 这里的输运系数推导适用于 $d \ll \bar{\lambda} \ll L$, d 是分子有效直径, L 是容器尺度, 相当于要求既稀疏又稠密.
- ◎ 稀薄气体的讨论简单了解.



气体的状态参量决定输运系数

输运系数与气体状态参量之间的关系:

$$\begin{aligned}\eta &= \frac{1}{3} \rho \bar{v} \bar{\lambda} = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{4km}{\pi}} \frac{T^{1/2}}{\sigma} \\ \kappa &= \frac{1}{3} \rho \bar{v} \bar{\lambda} c_V = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{4km}{\pi}} c_V \frac{T^{1/2}}{\sigma} \\ D &= \frac{1}{3} \bar{v} \bar{\lambda} = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{4k^3}{\pi m}} \frac{T^{3/2}}{\sigma p}\end{aligned}\quad (26)$$

标况下的空气, 估算气体的黏度, 热导率和扩散系数.

σ 的估算可利用一般性规律, 即分子的有效直径约等于分子吸引力的半径的 4 倍 ($y?$), 即约为分子直径的 2 倍, 量级在 0.4 nm 左右. 空气视作双原子分子, 0 K 时, $C_{V,m} = \frac{5}{2} R$. 据此

$$\eta \sim 10^{-5} \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}; \quad \kappa \sim 10^{-2} \text{ J} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}; \quad D \sim 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

稀薄气体中的输运过程



稀薄气体的特征

此节之前讨论的所有气体尺度, 平均自由程, 容器尺度 $d, \bar{\lambda}, L$ 需满足

$$\underset{\text{稀 疏}}{d} \ll \underset{\text{稠 密}}{\bar{\lambda}} \& \bar{\lambda} \ll L \quad (27)$$

相当于要求气体既稠密又稀疏.

从平均自由程的概念出发理解上式: $\bar{\lambda}$ 表示分子在相邻两次碰撞之间走过的路程.

考虑一个极端情况: 容器中只有分子, 则分子的相邻两次碰撞必然发生在两容器壁处; 容器中有两个分子时, 整个容器是空旷的, 两个分子几乎完全失明, 看不见对方, 此时分子的碰撞仍然发生在两容器壁处; 容器中有三, 四, 五, ... 只要不是足够多 (微观足够多, 宏观足够少), 那么分子之间互相看不见, 碰撞作用几乎为零, 分子的碰撞还是发生在两容器处; 这种稀薄气体情况下, 分子的平均自由程被容器的尺寸 L 锁定.



稀薄气体的热传导现象

根据热传导系数的微观表达式

$$\kappa = \frac{1}{3} \rho \bar{v} \bar{\lambda} c_V \quad (28)$$

在气体满足稀薄的情况下⁹, $\bar{\lambda}$ 被锁定为容器尺寸 L . 于是

$$\kappa = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{8m}{\pi kT}} L c_V \cdot p \propto p \quad (29)$$

注意这里的系数 $\frac{1}{3}$ 并不准确, 按照之前正常气体的计算方法, 系数应该是 $\frac{1}{6}$, 但是并不影响物理关系的表达.

稀薄气体的热传导系数正比于压强 p , 因此压强越小, 传热越慢. 故生活中经常用 ‘真空层’ 来进行绝热或者保温. 例如, 水瓶, 保温盒, 夹层玻璃

⁹什么情况下算稀薄... 自己去估算一下



题号 — 作业考察点

- T3.1.1 — 牛顿黏性定律
- T3.3.1 — 傅里叶定律
- T3.3.5 — 傅里叶定律
- T3.5.2 — 自由程计算
- T3.5.4 — 分子碰撞过程的微观理解
- T3.7.1 — 自由程
- T3.7.2 — 输运系数的微观表达式

本章结束

物理楼 421

热导率微观表达式的推导



热导率微观表达式的推导

热传导: 不同 ‘温度’ 的分子的交换, 导致净热量传递.

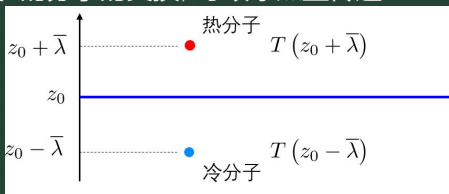


图 15: 热导率推导示意图

dt 时间内从上到下的分子数为

$$N_{\downarrow} = \frac{1}{6} n \bar{v}_{\text{hot}} dt dA \quad (30)$$

携带的能量为

$$Q_{\downarrow} = N_{\downarrow} \times \varepsilon_{\text{hot}} = N_{\downarrow} \times \frac{1}{2} kT(z_0 + \bar{\lambda}) (t + r + 2\nu) \quad (31)$$

同理, 自下而上

$$Q_{\uparrow} = N_{\uparrow} \times \varepsilon_{\text{cold}} = N_{\uparrow} \times \frac{1}{2} kT(z_0 - \bar{\lambda}) (t + r + 2\nu) \quad (32)$$



热导率微观表达式的推导 (续)

自上而下的净热量

$$\begin{aligned}
 dQ_{\downarrow} &= Q_{\downarrow} - Q_{\uparrow} \\
 &= N_{\downarrow} \times \frac{1}{2} kT \left(z_0 + \bar{\lambda} \right) (t + r + 2\nu) - N_{\uparrow} \times \frac{1}{2} kT \left(z_0 - \bar{\lambda} \right) (t + r + 2\nu) \\
 &= \left[N_{\downarrow} T \left(z_0 + \bar{\lambda} \right) - N_{\uparrow} T \left(z_0 - \bar{\lambda} \right) \right] \times \frac{1}{2} k (t + r + 2\nu) \\
 &= \frac{1}{6} n \left[\bar{v}_{\text{hot}} T \left(z_0 + \bar{\lambda} \right) - \bar{v}_{\text{cold}} T \left(z_0 - \bar{\lambda} \right) \right] \times \frac{1}{2} k (t + r + 2\nu) dt dA
 \end{aligned} \tag{33}$$

考虑近平衡位置的输运, 则零级近似下, $\bar{v}_{\text{cold}} \simeq \bar{v}_{\text{hot}} = \bar{v}$, 则自上而下的热量流

$$\begin{aligned}
 \frac{dQ_{\downarrow}}{dt} &= \frac{1}{6} n \bar{v} \left[T \left(z_0 + \bar{\lambda} \right) - T \left(z_0 - \bar{\lambda} \right) \right] \times \frac{1}{2} k (t + r + 2\nu) dA \\
 &= \frac{1}{3} n m \bar{v} \bar{\lambda} \times \frac{\frac{1}{2} R (t + r + 2\nu)}{N_a m} \frac{dT}{dz} dA \\
 &= \boxed{\frac{1}{3} \rho \bar{v} \bar{\lambda} c_V} \frac{dT}{dz} dA
 \end{aligned} \tag{34}$$

扩散系数微观表达式的推导



扩散系数微观表达式的推导

扩散微观本质: 不同密度的两部分进行粒子数的净流动.

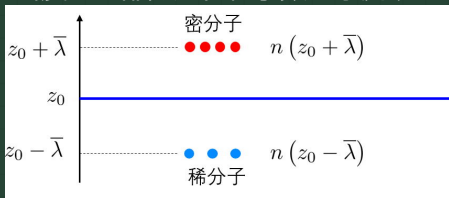


图 16: 扩散系数推导示意图

dt 时间内自上而下穿过 z_0 面的分子数

$$N_{\downarrow} = \frac{1}{6} n(z_0 + \bar{\lambda}) \bar{v} dt dA \quad (35)$$

同理自下而上

$$N_{\uparrow} = \frac{1}{6} n(z_0 - \bar{\lambda}) \bar{v} dt dA \quad (36)$$

所以自下而上的分子流

$$\frac{dN_{\downarrow}}{dt} = \frac{1}{6} \bar{v} \left[n(z_0 + \bar{\lambda}) - n(z_0 - \bar{\lambda}) \right] = \boxed{\frac{1}{3} \bar{v} \bar{\lambda}} \frac{dn}{dz} dA \quad (37)$$