第五章 气体输运过程的分子动理论基础

2024/6/20

§ 5.1 非平衡态与非平衡过程

§ 5.1.1 平衡态与非平衡态

- 平衡态：在不受外界条件影响下，经过足够长时间后系统必将达到一个宏观上看来不随时间变化的状态，也是熵值最大的宏观状态；从分子热运动角度看，是包含微观态数目最多的宏观态，最无序混乱。

热运动+分子碰撞

- 非平衡态

系统各部分的宏观物理性质，如流速、温度或密度不均匀时，系统处于非平衡态。

最简单的非平衡态问题：不受外界干扰时，系统自发地从非平衡态向物理性质均匀的平衡态过渡过程---输运过程。

从微观角度看，流体输运性质是由分子热运动以及分子之间的碰撞产生的，使流体宏观性质趋于一致。

介绍三种输运过程的基本规律：

热传导	粘滞（内摩擦）	扩散
能量	动量	物质

- 5.1.2 无序向有序的转变

孤立体系 $dS \geq 0$

开放体系 $dS = d_e S + d_i S$

$dS = d_e S + d_i S > 0$ 更加无序

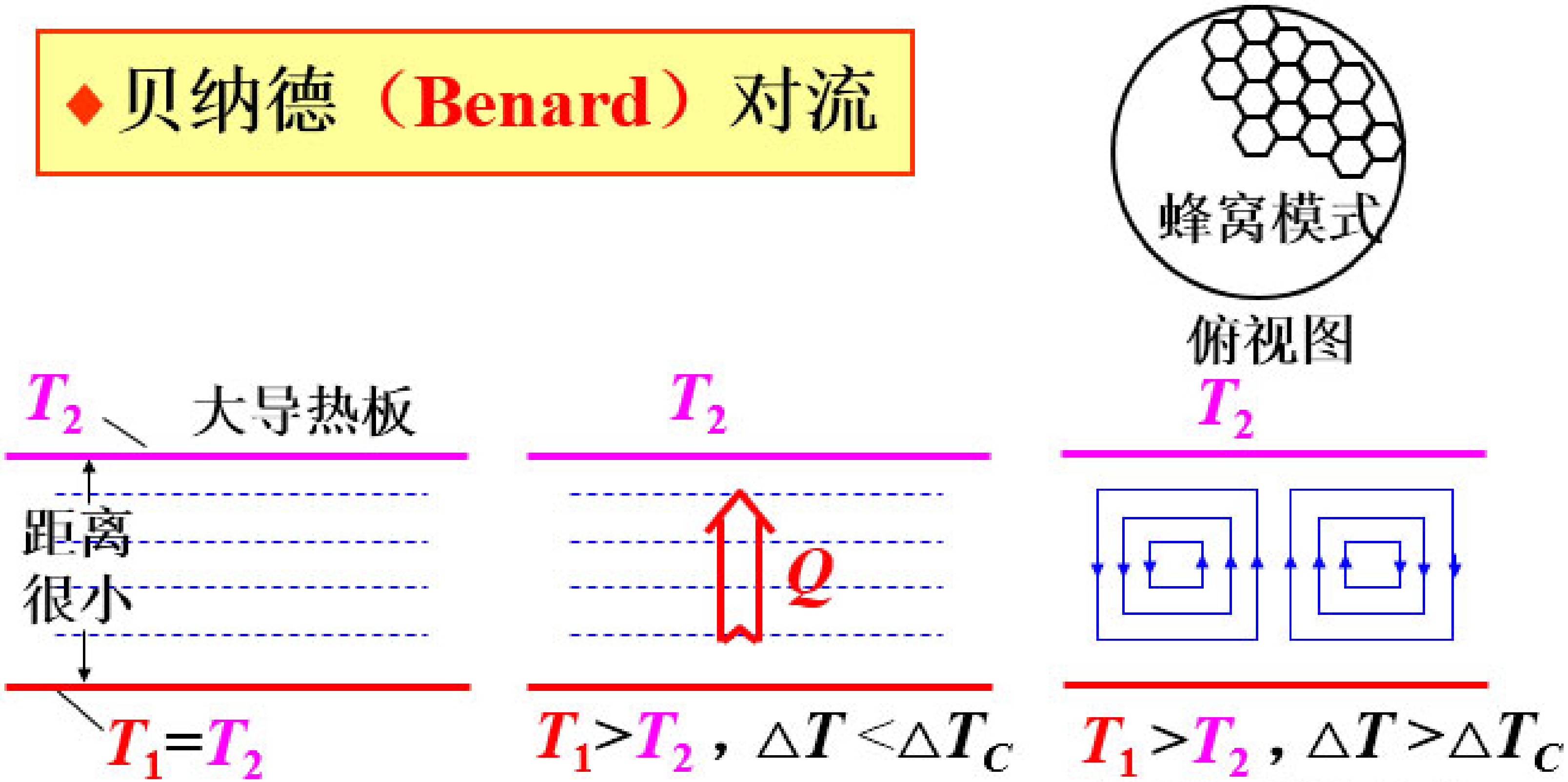
$dS = d_e S + d_i S < 0$ 无序→有序

生命物质系统经过一个从无序到有序的演变过程

远离平衡的非平衡态

• 耗散结构

◆贝纳德（Benard）对流



液体静止
平衡态
对称

液体静止，热传导
稳定的非平衡态
对称

液体对流传热
出现宏观有序
对称破缺

在贝洛索夫一萨波金斯基反应中，当用适当的催化剂和指示剂作丙二酸的溴酸氧化反应时，反应介质的颜色会在红色和蓝色之间作周期性变换，这类现象一般称为化学振荡或化学钟，是一种时间结构。在某些条件下这类反应的反应介质还可以出现许多漂亮的花纹，此即萨波金斯基花纹，它展示的是一种空间结构。在另外一些条件下，萨波金斯基花纹会成同心圆或螺旋状向外扩散，象波一样在介质中传播，这就是所谓化学波，这是一种时间一空间结构。

化学螺旋波

5.2 气体的热传导过程与能量输运

- **5.2.1 热传导的实验规律**

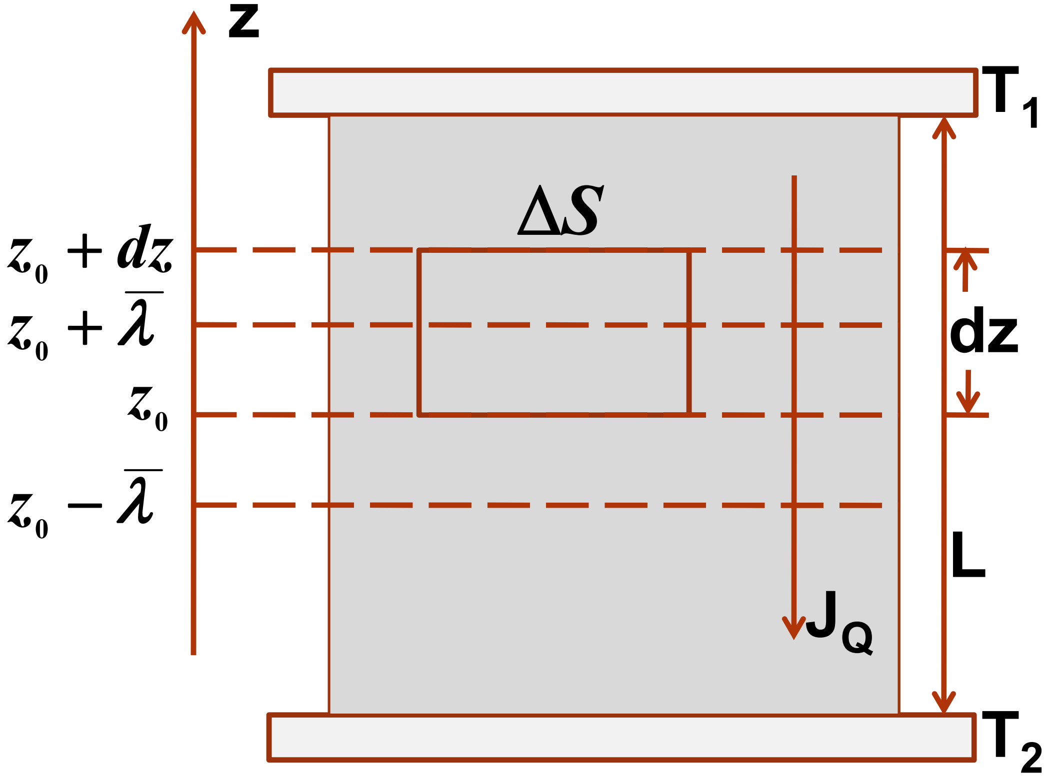
由温差而引起的热运动能量输运过程称为热传导

傅里叶定律（1822年）

•热流dQ/dt （单位时间内通过的热量）与温度梯度 dT/dz 及横截面积dS成正比，

$$dQ = -\kappa\left(\frac{dT}{dz}\right)_{z_0} dS$$

负号表示热量从温度较高处流向温度较低处



热流强度j_Q

单位时间内在单位横截面积上流过的热量为

$$j_Q = \frac{dQ}{dS} = -\kappa\left(\frac{dT}{dz}\right)_{z_0}$$

κ 热传导系数或热导率，反映物质的导热性能

单位：瓦·米$^{-1}$ ·开$^{-1}$

常见介质的热导率：

金刚石： ~ 10 J·K^{-1}·m^{-1}·s^{-1} ;

Cu (s): ~ 6 J·K^{-1}·m^{-1}·s^{-1}

Fe (s): ~ 1 J·K^{-1}·m^{-1}·s^{-1}

NaCl(s): ~ 1×10^{-1} J·K^{-1}·m^{-1}·s^{-1}

$H_2O(l)$: ~ 1×10^{-2} J·K^{-1}·m^{-1}·s^{-1}

$CCl_4(l)$: ~ 1×10^{-3} J·K^{-1}·m^{-1}·s^{-1}

N_2, $CO_2(g)$: ~ 1×10^{-4} J·K^{-1}·m^{-1}·s^{-1}

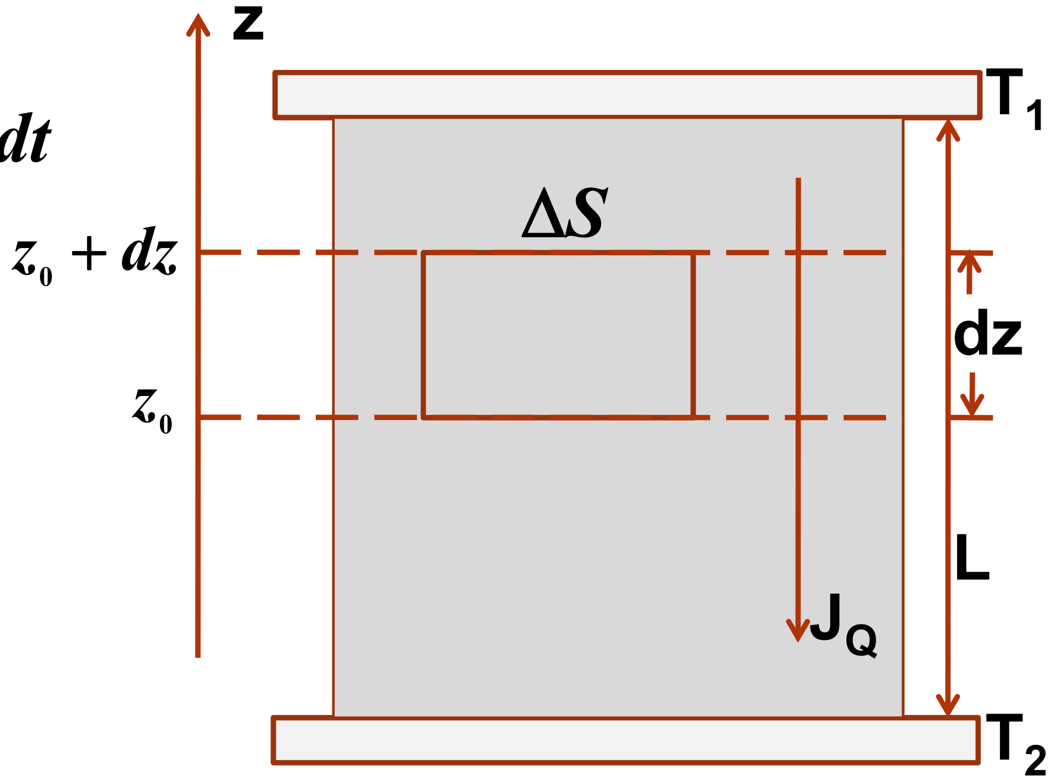
一维的热传导方程

dt时间内通过 $z_0 + dz$ 处 ΔS 横截面流入小柱体 $\Delta S dz$ 内的热量为

$$\Delta Q_{z_0+dz} = \kappa \left(\frac{dT}{dz}\right)_{z_0+dz} \Delta S dt$$

dt时间内通过 z_0 处 ΔS 横截面流出小柱体的热量为

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



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

$$= \kappa \left[\left(\frac{dT}{dz}\right)_{z_0+dz} - \left(\frac{dT}{dz}\right)_{z_0} \right] \Delta S dt = \kappa \left(\frac{d^2T}{dz^2}\right)_{z_0} \Delta S dz dt$$

dt时间内通过小柱体单位体积内得到的净热量为

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

$$\Rightarrow \boxed{\frac{dT}{dt} = \left(\frac{\kappa}{\rho c} \right) \left(\frac{d^2 T}{dz^2} \right)_{z_0}}$$

一维（z方向）的热传导方程

$\frac{\kappa}{\rho c}$ --热扩散系数

稳定热传导系统 $\frac{dT}{dt} = 0 \Rightarrow T = T(z)$

- **5.2.2气体系统热传导实验规律的微观解释**

气体分子热运动的平均自由程 $\bar{\lambda}$ 和分子的有效直径d和分子数密度n有关系：

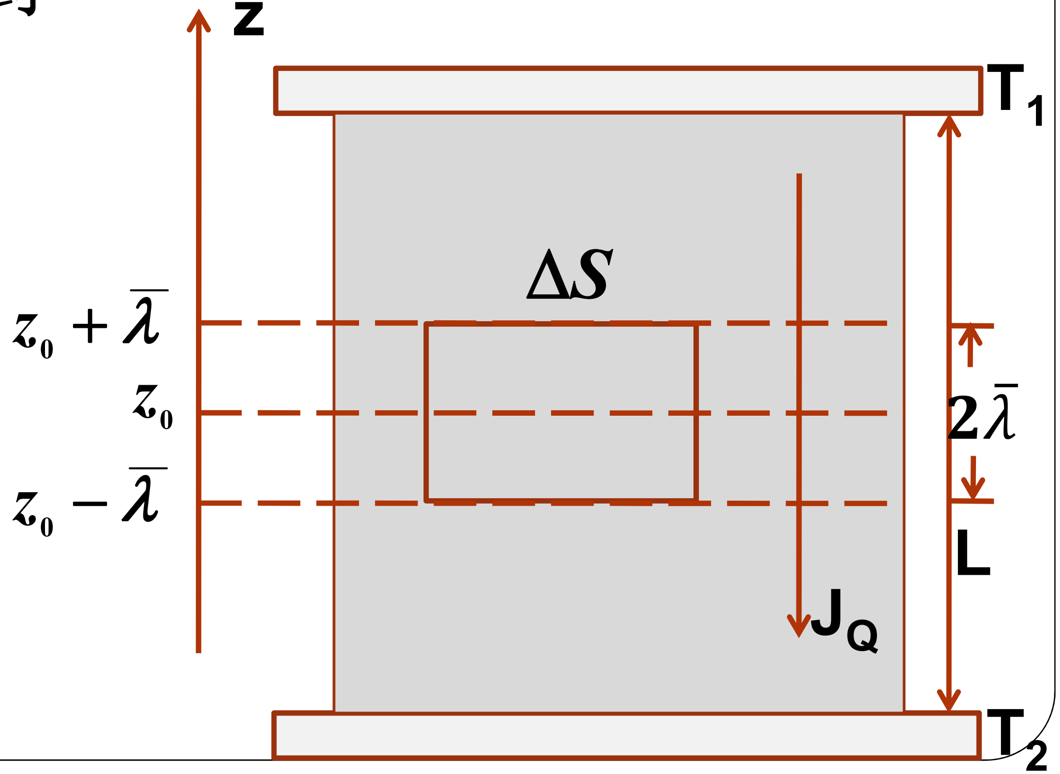
$$\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2}n\pi d^2}$$

单位时间内从ΔS上方到下方的平均分子数为

$$N_+ = \frac{1}{6}n\bar{v}\Delta S$$

单位时间内从ΔS上方到下方的热运动能量为

$$Q_+ = \frac{1}{6}n\bar{v}\Delta S\bar{\varepsilon}\left(z_0 + \bar{\lambda}\right)$$



同理： $$Q_- = \frac{1}{6} n\bar{\upsilon}\Delta S\bar{\varepsilon}\left(z_0 - \bar{\lambda}\right)$$

单位时间内从下到上净通过ΔS的热运动能量为

$$\Delta Q = Q_- - Q_+ = \frac{1}{6} n\bar{\upsilon}\Delta S\left[\bar{\varepsilon}\left(z_0 - \bar{\lambda}\right) - \bar{\varepsilon}\left(z_0 + \bar{\lambda}\right)\right]$$

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

$$= -\frac{1}{3} n\bar{\upsilon}\bar{\lambda}c_e\left(\frac{dT}{dz}\right)_{z_0}\Delta S$$

$$j_Q = \frac{\Delta Q}{\Delta S} = -\frac{1}{3} n\bar{\upsilon}c_e\bar{\lambda}\left(\frac{dT}{dz}\right)_{z_0}$$

$$\kappa = \frac{1}{3} n\bar{\upsilon}\bar{\lambda}c_e$$

- **5.2.3 理论所得结果的讨论**

进一步简化，利用平衡态下理想气体公式：

$$\bar{\upsilon}=\sqrt{\frac{8kT}{\pi m}},\bar{\lambda}=\frac{1}{\sqrt{2}\pi d^{2}n},\bar{\varepsilon}=(t+r+2s)\frac{1}{2}kT$$

$$\Rightarrow \kappa=\frac{1}{3}(t+r+2s)\frac{k}{\pi d^{2}}\sqrt{\frac{kT}{\pi m}}$$

讨论：

1. 气体的热传导系数κ与气体的分子密度n无关
2. 气体的热传导系数κ随温度T变化 $\sim T^{0.7}$

例题 有一面积为1m²，厚度为6mm的塑料平板，两面维持一个2K的温度差。达到恒温状态后，测得热流为30W。试计算该塑料板的热导率。

解：热流强度为 $j_Q = 30J\cdot s^{-1}/1m^2 = 30J\cdot s^{-1}\cdot m^{-2}$

对于平板，当达到恒温状态，温度分布应为线性分布，温度梯度为

$$dT/dz = -2K/\left(6\times10^{-3}m\right) = -0.333\times10^{3}K\cdot m^{-1}$$

代入傅里叶定律，可得热导率为

$$\kappa = -j_Q/\left(dT/dz\right) = -30J\cdot m^{-2}\cdot s^{-1}/\left(-0.333\times10^{3}K\cdot m^{-1}\right)$$

$$= 9\times10^{-2}J\cdot K^{-1}\cdot m^{-1}\cdot s^{-1}$$

例题 设一空心球的内半径为r_1，温度为T_1，外半径为r_2，温度为T_2，球内热传导的速率Q恒定。则当空心球的热导率为κ时，内外表面的温度差是多少？

解：在内外半径中取一薄球壳层，按傅里叶定律

$$Q = -\kappa \frac{dT}{dz} A = -\kappa \frac{dT}{dr} \cdot 4\pi r^2$$

$$\Rightarrow dT = -\frac{Q}{4\pi\kappa r^2} \cdot dr$$

$$\Rightarrow \int_{T_1}^{T_2} dT = \frac{Q}{4\pi\kappa} \int_{r_1}^{r_2} -\frac{1}{r^2} dr$$

$$\Rightarrow T_2 - T_1 = \frac{Q}{4\pi\kappa}\left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1}\right)$$

例题 一根长0.200m的黄铜管和一根长为0.800m的紫铜管首尾相连成一根管子，横截面积0.00500m²。在一个标准大气压下，让黄铜管的另一端接触沸水，同时让紫铜管的另一端接触冰水混合物。不考虑棒的侧面散热。试求：（1）两棒接触点的温度是多少？（2）五分钟后，有多少冰融化？

解：（1）黄铜热导率 $\kappa_1 = 109.0 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$

紫铜热导率 $\kappa_2 = 385.0 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$

由热传导定律和两棒热流相等知

$$\Phi_1 = \kappa_1 A \frac{T_1 - T}{L_1} = \Phi_2 = \kappa_2 A \frac{T - T_2}{L_2}$$

$$\Rightarrow T = \frac{\frac{\kappa_1 T_1}{L_1} + \frac{\kappa_2 T_2}{L_2}}{\frac{\kappa_1}{L_1} + \frac{\kappa_2}{L_2}} = \frac{\frac{109.0}{0.200} \times 373.15 + \frac{385.0}{0.800} \times 273.15}{\frac{109.0}{0.200} + \frac{385.0}{0.800}} = 326.26K$$

两棒接触点温度为326.26K

（2）棒的热流大小为

$$\Phi = \kappa_1 A \frac{T_1 - T}{L_1}$$

因此5分钟传递的热量为

$$Q = \Phi t = 109.0 \times 0.00500 \times \frac{373.15 - 326.26}{0.200} \times 5 \times 60 = 38332.6J$$

这些热量可以融化的冰的质量为

$$m = \frac{Q}{L} = \frac{38332.6}{3.34 \times 10^5} kg = 0.115kg$$

例题 欲测氮气的导热系数，将半径为$R_1 = 0.50cm$和$R_2 = 2.00cm$的两共轴长圆筒之间充满氮气。内筒的筒壁上绕有电阻丝加热，已知内筒每厘米长度上所绕电阻丝的阻值为R =0.10Ω，加热电流为1.0A，外筒保持恒定温度$T_2 = 0$℃。加热过程稳定后，内筒的温度为T_1 =93℃。试求出氮气的导热系数κ。在实验中氮气的压强很低（$\sim 10^3 Pa$），忽略对流传热。

解 稳定后，在单位时间内，1cm长度上的内筒向外传递的热量为

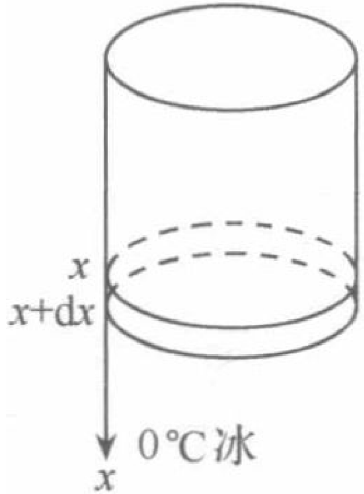
$$\dot{Q} = -\kappa \frac{dT}{dr} 2\pi r = I^2 R$$

积分，有

$$\frac{\dot{Q} dr}{2\pi r \kappa} = -dT \rightarrow \dot{Q} = \frac{2\pi\kappa}{ln \frac{R_2}{R_1}} (T_1 - T_2)$$

代入数据，有κ=2.37 $\times 10^{-2} J \cdot m^{-1} \cdot s^{-1} \cdot K^{-1}$

例题 已知池中水面上结了厚为1cm的冰层，冰上面的空气温度为−20℃。冰的热导率$\kappa = 2.092 J\cdot m^{-1}\cdot s^{-1}\cdot K^{-1}$，结冰时的潜热为$l = 3.349\times 10^5 J\cdot kg^{-1}$，水的密度$\times\rho = 10^3 kg\cdot m^{-3}$。试求：1）开始结冰时冰层厚度的增加速率；2）冰层厚度增加一倍所需时间。



解 在冰层上取一底面积为 ΔA 的竖直冰柱，x 轴的原点在水面上垂直向下，如图

设在 t 时刻，冰的厚度为 x，在 $t+\mathrm{d}t$ 时，冰的厚度增至 $x+\mathrm{d}x$，由于热传导，冰失去的热量 $\mathrm{d}Q$ 由傅里叶定律给出

$$\mathrm{d}Q = \kappa\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x}\Delta A\mathrm{d}t$$

式中温度梯度$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x}=\frac{20}{x}$. 由于厚为 $\mathrm{d}x$ 的 0℃的一层水结成 0℃的冰而放出的潜热 $\mathrm{d}Q'$ 为

$$\mathrm{d}Q' = L\rho\Delta A\mathrm{d}x$$

平衡时 $dQ=dQ'$，由此得 $x(t)$ 满足的方程为

$$\frac{dx}{dt}=\frac{20\kappa}{L\rho x}$$

（1）当 $t=0$ 时，$x=x_0=1cm$，冰层增加的速率为

$$\left.\frac{dx}{dt}\right|_{t=0}=\frac{20\kappa}{l\rho x_0}=1.25\times10^{-5}\,m/s$$

（2）由方程

$$x\,dx=\frac{20\kappa}{l\rho}dt$$

积分得

$$x^2-x_0^2=\frac{40\kappa}{l\rho}t$$

冰层厚度增加一倍，$x=2x_0=2cm$，所需的时间

$$t=\frac{3x_0^2 l\rho}{40\kappa}=1.2\times10^3\,s=20min$$

例题 在室温（$T=300K$）和大气压下，把空气视为分子量为29的双原子分子，试估算空气的热传导系数κ。设分子的有效直径为$d=3.5\times10^{-10}m$

解

$$\kappa=\frac{1}{3}(t+r+2s)\frac{k}{\pi d^2}\sqrt{\frac{kT}{\pi m}}$$

$$=\frac{5}{3}\frac{1.38\times10^{-23}}{\pi(3.5\times10^{-10})^2}\sqrt{\frac{8.31\times300}{0.029\pi}}$$

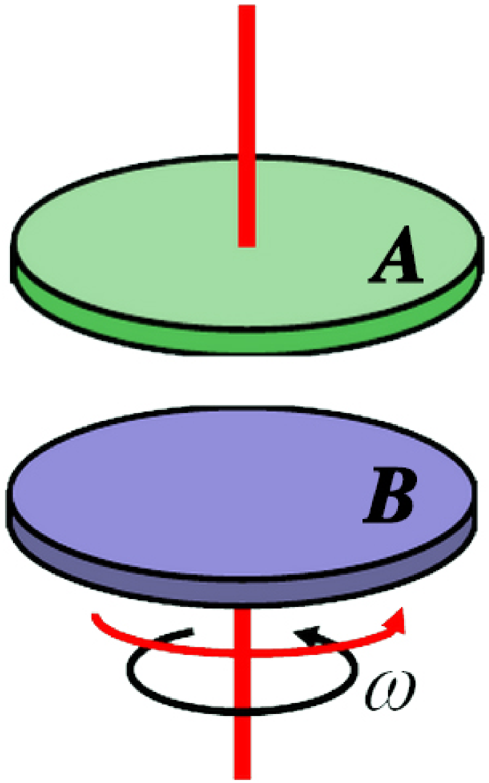
$$=9.88\times10^{-3}J\cdot m^{-1}\cdot s^{-1}\cdot K^{-1}$$

5.3 粘滞性与动量输运

- **5.3.1 粘滞力的实验规律**

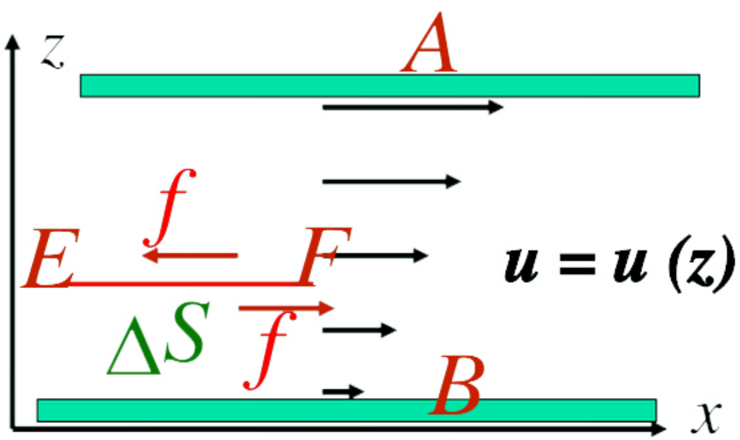
现象：A 盘自由，B 盘由电机带动而转动，慢慢A 盘也跟着转动起来。

解释：B 盘转动因摩擦作用力带动周围的空气层，这层又带动邻近层，直到带动A 盘。这种相邻的流体之间因速度不同，引起的相互作用力称为内摩擦力，或粘滞力。



假设两块中间夹有水的固体板面，保持下板固定，拉上板使其以低速u（z_0）向右作直线运动。上板除受拉力F 作用外还受到流体的阻力，当上板速度u（z_0）为常量时，F与阻力平衡。由实验知，拉力 F的大小与板的面积A和du/dz都成正比，因此有：

$$f = -\eta \left(\frac{du}{dz} \right)_{z_0} \Delta S$$ 牛顿粘滞定律



η称为粘滞系数。与物质材料、温度和压强有关。

单位：1Pa•s=1kg•m^{-1}•s^{-1}

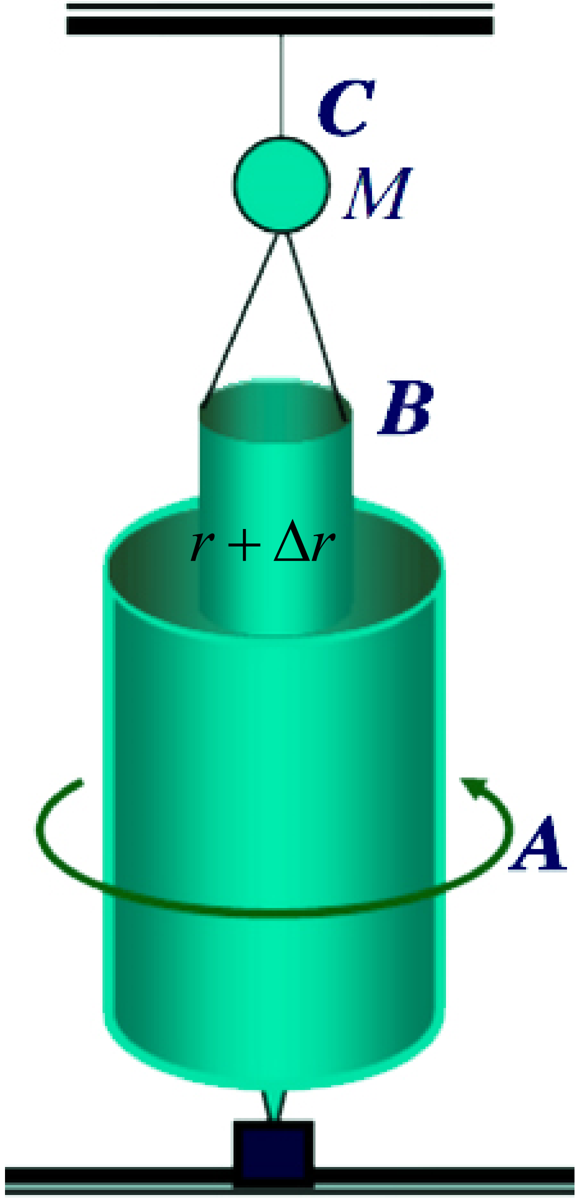
测量粘滞系数用的标准仪器

用两个同心筒间装上待测流体，其中一个圆筒(设为内筒）保持其静止不动，而外筒则以恒角速度 ω 旋转着。

设内外筒半径分别为R和r。

$$\frac{d\upsilon}{dr}=\frac{u_o-u_i}{R-r}=\omega R^2/\delta$$

$$G=\eta\cdot 2\pi rL\frac{d\upsilon}{dr}\cdot r\approx\eta 2\pi L\omega R^3/\delta$$



测定 η 实验

泊肃叶定律

长为*L*，半径为 *r* 的水平直圆管中，单位时间流过管道截面上的流体的体积 *dv/dt* 为体积流率(流量）

$$Q = \frac{dV}{dt} = \frac{\pi r^4}{8\eta L}\Delta P$$

例题 成年人主动脉半径 r =1.3*10^{-2}m,试求在一段0.2m长的主动脉中的血压降△p。已知：血流量Q=1.00*$10^{-4}m^3s^{-1}$,血液粘度η=4.0*10^{-3}pa.s

解：

$$R_F = \frac{8\eta L}{\pi r^4} = 7.14 \times 10^4 \, pa.s.m^3$$

$$\Delta p = R_F \cdot Q = 7.14\, pa = 0.054 mmHg$$

说明在人体的主动脉中，血液的压强降是微不足道的

但当动脉半径 r 减小后，流阻大大增加使得压强降将明显增加。

例题 有两个半径都为a、底面在同一水平高度上的圆柱形高容器，用一根内径为r、长为L的细管（a>>r）将两容器底部联通。容器中储有密度均为ρ、粘度均为η的同种液体。初始时两容器的液面高度不同，但流体流速是缓慢的。试问两容器液面的高度降为原来一半所需时间是多少？

解：在流速不大时，根据泊肃叶公式，体积流量为

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

当液面高度差为Δz时， $\Delta p=\rho g\Delta z$

当体积变化dV时，一容器的液面改变为dz，另一容器的液面改变$-dz$

所以，有

$$\frac{d\Delta z}{dV}=-\frac{2}{\pi a^2}=\frac{d\Delta z}{dt}\frac{dt}{dV}$$

$$-\frac{2}{\pi a^2} = \frac{d\Delta z}{dt}\frac{8\eta}{\pi r^4}\frac{L}{\rho g \Delta z}$$

分离变量，积分，有

$$\int_H^{H/2}\frac{d\Delta z}{\Delta z} = -\int_0^t \frac{r^4}{4a^2}\frac{\rho g}{\eta L}dt$$

$$t = \frac{4a^2}{r^4}\frac{\eta L ln2}{\rho g}$$

斯托克斯定律

球体在黏性流体中运动时，物体表面黏附着一层流体，这一流体层与相邻的流体层之间存在黏性力，在运动中需克服这一阻力。

$$f = 6\pi\eta vr$$

例题 云雾的形成

解：

$$mg = \rho Vg = f = 6\pi\eta v_{\max} r$$

代入水滴半径 **r~10^{-6}m**

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

这么小的速度难以下落，于是悬浮在空中形成云雾

当水滴半径 **r~10^{-3}m**时

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

此时，斯托克斯公式已不适合，应采用下式：

$$f = 0.2\pi\rho v^2 r^2 = \rho Vg = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho g$$

$v_{\max} \approx 0.2\, m/s$　终极速度较大下落形成雨滴

一些液体和气体的粘度

液体	t/°C	η /(Pa.s)	气体	t/°C	η /(Pa.s)
水	20	1.01×10^{-3}	空气	20	18.1×10^{-6}
水银	20	1.55×10^{-3}	水蒸汽	100	12.7×10^{-6}
酒精	20	1.20×10^{-3}	二氧化碳	20	14.7×10^{-6}
轻机油	15	11.3×10^{-3}	氢	20	8.9×10^{-6}
重机油	15	66×10^{-3}	氦	20	19.6×10^{-6}

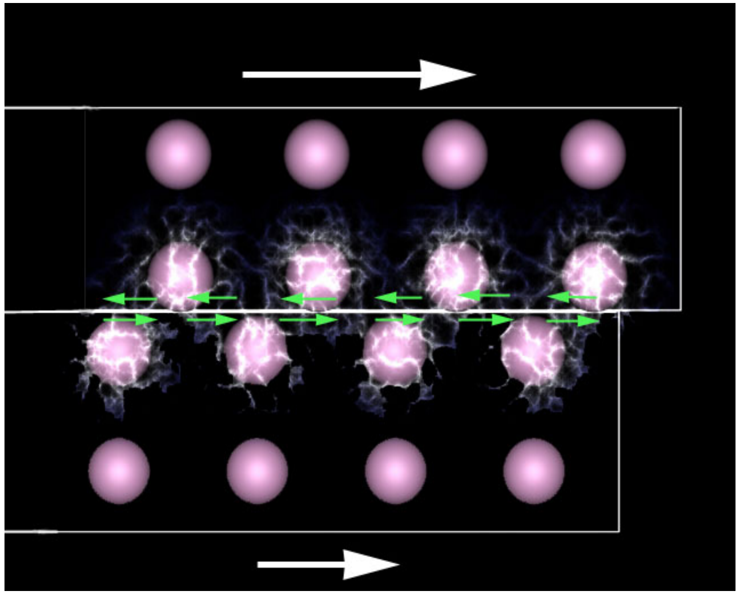
沥青： $200^\circ C \quad \sim 10^{-1}\,Pa\cdot s$ **；严冬** $\sim 10^{11}\,Pa\cdot s$

• 5.3.2 气体黏滞性实验规律的微观解释

气体黏滞性微观机理

实验证实，常压下气体的粘性就是由流速不同的流体层之间的定向动量的迁移产生的。

由于气体分子无规的（平动）热运动，在相邻流体层间交换分子对的同时，交换相邻流体层的定向运动动量。



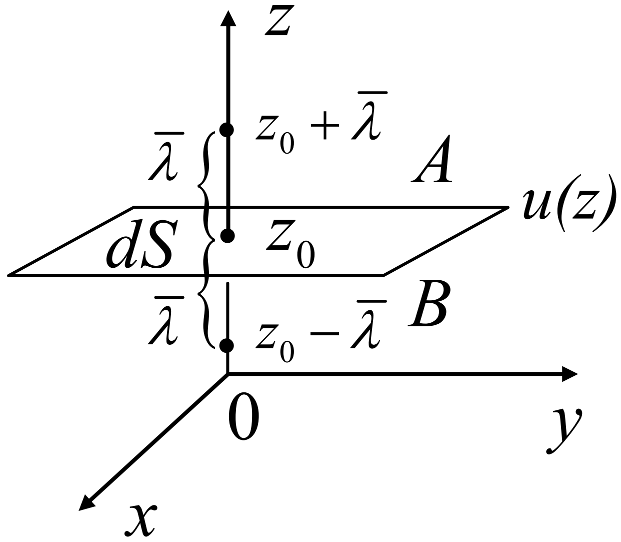
结果使流动较快的一层流体失去了定向动量，流动较慢的一层流体获得到了定向动量，粘性力由此而产生的.

由微观方法导出牛顿黏滞性定律

设u(z)为高度z处的气体流层流速

在高度z_0处取一水平横截面dS

在dt时间内从dS面上方跑到dS面下方的气体分子数近似为



$$N_+ = \frac{1}{6} n \bar{\upsilon} dSdt$$

并简化认为这个N_+个分子都是从 $z_0+\bar{\lambda}$ 高度处碰撞后带着$z_0+\bar{\lambda}$处分子流动动量 $mu_{z_0+\bar{\lambda}}$ 跑到dS下方的。因此，dt时间内从dS面上方传到下方的流动动量为

$$dP_+ = \frac{1}{6} n \bar{\upsilon} m u_{z_0+\bar{\lambda}} dSdt$$

同理， dt时间内从dS面下方传到上方的流动动量为

$$dP_{-} = \frac{1}{6} n \bar{\upsilon} m u_{z_0 - \bar{\lambda}} dSdt$$

dt时间内通过dS面元由下方传到上方的净流动动量为

$$dP = dP_{-} - dP_{+} = \frac{1}{6} nm\bar{\upsilon} dS \left[u_{z_0 - \bar{\lambda}} - u_{z_0 + \bar{\lambda}} \right] dt$$

$$= -\frac{1}{3} nm\bar{\upsilon}\bar{\lambda} \left(\frac{du}{dz} \right)_{z_0} dSdt$$

根据牛顿第二定律，**dS**面下方流层对**dS**面上方流层的黏滞力

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

$$\eta = \frac{1}{3} nm\bar{\upsilon}\bar{\lambda}$$

牛顿黏滞性定律

- **5.3.3 理论结果的讨论**

$$\eta = \frac{1}{3} nm\overline{\upsilon}\overline{\lambda} \text{或} \eta = \frac{1}{3}\rho\overline{\upsilon}\overline{\lambda}$$

$$\overline{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi n d^2}, \overline{\upsilon} = \sqrt{\frac{8kT}{m\pi}} \Rightarrow \eta = \frac{2}{3\pi d^2}\sqrt{\frac{mkT}{\pi}}$$

讨论：

1） η与n无关。n大，虽然通过单位横截面交换的上下分子对数大了，但由于n大，λ变小，因而交换一对上、下分子净通过单位面积横截面的流动动量小，总的η不变

2） η仅仅是温度的函数。实际上，$\eta \propto T^{0.7}$，分子钢球模型过于简化。随着温度增高，分子的有效直径d会略有减小。

3）理论与实验有差异但大致相近，说明模型过于简化，气体分子动理论的基础概念是可行的。

例题 在两平行板间有一流体，设下板固定，上板以 $\upsilon_y = 0.3m \cdot s^{-1}$ 的速度运动，两板间距为0.3mm。已知该流体的黏滞系数为 $0.7 \times 10^{-3} Pa \cdot s$，求剪切力。

解：设为恒稳状态，流速呈线性分布，流速梯度为

$$\frac{d\upsilon_y}{dz} = \frac{0.3m \cdot s^{-1}}{0.3 \times 10^{-3} m} = 1 \times 10^3 s^{-1}$$

代入牛顿黏滞性定律，得

$$\tau_{xy} = \frac{f}{\Delta S} = -\eta \frac{d\upsilon_y}{dz} = -0.7 \times 10^{-3} Pa \cdot s \times 1 \times 10^3 s^{-1} = -0.7 Pa$$

例题 一细金属丝将一质量为m，半径为R的均质圆盘沿中心轴铅垂吊住，盘能绕轴自由转动，盘面平行于一大的水平板，盘与板之间充满了黏滞系数为η的液体。如初始时盘以角速度ω_0旋转。假定圆盘面与大平板之间的距离为d，且在任一竖直直线上的速度梯度都相等，试问t秒时盘的旋转角速度是多少？

解：在圆盘r→r+dr之间的圆环受到的黏滞力 $df = \eta \frac{d\upsilon}{dz} 2\pi r dr$

力矩微元为： $$dM = r df = \eta \frac{\omega r}{d} 2\pi r^2 dr$$

$$\Rightarrow M = \int_0^R \eta \frac{\omega r}{d} 2\pi r^2 dr = \frac{\pi \omega \eta R^4}{2d}$$

圆盘的运动方程： $$M = -I\beta = -\frac{1}{2} m R^2 \frac{d\omega}{dt}$$

代入，得

$$\frac{d\omega}{\omega} = -\frac{\pi \eta R^2}{md} dt \Rightarrow \omega = \omega_0 e^{-\frac{\pi \eta R^2}{md} t}$$

例题 试估算15℃时氮气的粘滞系数。氮分子的有效直径 $\boldsymbol{d = 3.5 \times 10^{-10} m}$。

解： 粘滞系数

$$\eta = \frac{1}{3}\rho\overline{v}\overline{\lambda} = \frac{2}{3}\frac{1}{\pi d^2}\sqrt{\frac{mkT}{\pi}}$$

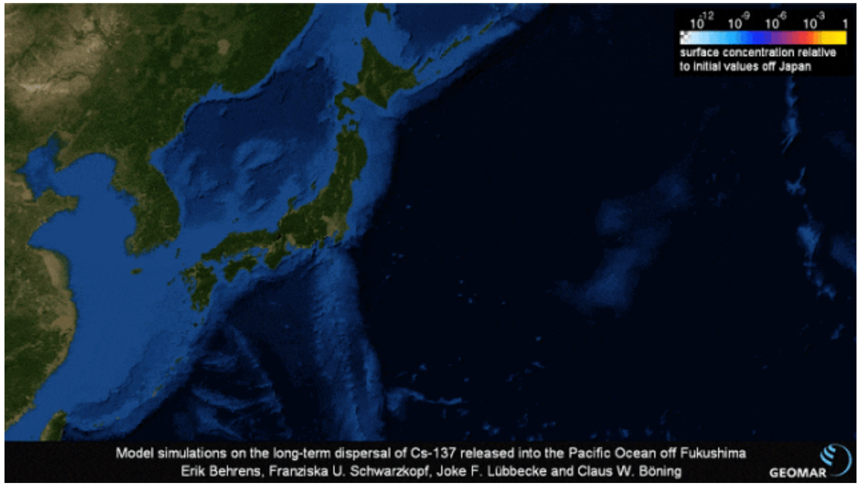
$$= 1.1 \times 10^{-5} N \cdot s \cdot m^{-2}$$

5.4 气体扩散现象与物质输运

- **5.4.1 气体扩散的实验规律**

当物质中粒子数密度不均匀时，由于分子的热运动使粒子从数密度高的地方迁移到数密度低的地方的现象称为**扩散**。

一级致癌物-氯乙烯泄漏



海洋尺度下放射性物质的扩散模型

菲克定律

- 1855年法国生理学家菲克（Fick, 1829-1901）提出了描述扩散规律的基本公式——菲克定律。
- 菲克定律认为在一维（如z）方向上的扩散粒子流dN/dt 与粒子数密度梯度dN/dz 及横截面积A成正比.

扩散分子数： $$\Delta N = -D\left(\frac{dn}{dz}\right)_{z_0}\Delta S$$ D为扩散系数

扩散分子流密度： $$j_n = \frac{\Delta N}{\Delta S} = -D\left(\frac{dn}{dz}\right)_{z_0}$$

其它表述形式 $$\Delta M = -D\left(\frac{d\rho}{dz}\right)_{z_0}\Delta S$$

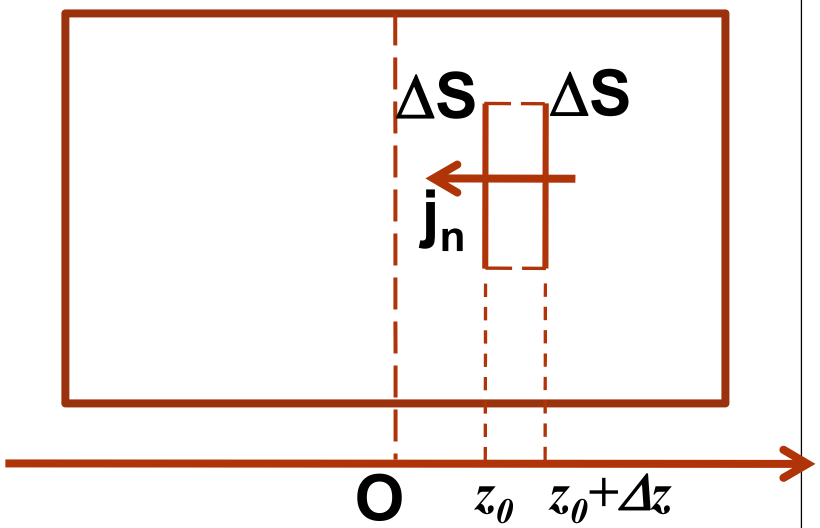
扩散系数的大小表示了扩散过程的快慢，对常温常压下的大多数气体，其值为10^{-4}--10^{-5} m^2s^{-1}；对低粘度液体约为10^{-8}--10^{-9} m^2s^{-1}; 对固体则为10^{-9}--10^{-15} m^2s^{-1}

扩散方程

- 分子数密度是位置z和时间t的函数n（z，t）
- dt时间内小柱体内增加的分子数为

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

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



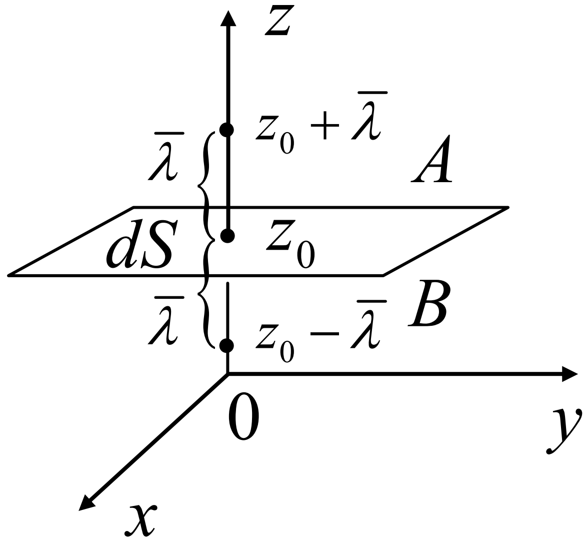
同时，又有 $dN = \left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)_{z_0}\Delta z \Delta S dt$

$$\Rightarrow \quad \frac{\partial n}{\partial t} = D\frac{\partial^2 n}{\partial z^2} \quad \text{扩散方程}$$

稳定扩散 $n(z)$

• 5.4.2 气体扩散的微观机理

单位时间净通过ΔS横截面向z轴方向扩散的气体分子数为



$$\Delta N=\frac{1}{6}\left(n_{z_0-\bar{\lambda}}-n_{z_0+\bar{\lambda}}\right)\cdot\bar{\upsilon}\cdot\Delta S$$

$$\Rightarrow\quad \Delta N=-\frac{1}{3}\bar{\upsilon}\bar{\lambda}\left(\frac{dn}{dz}\right)_z\Delta S$$

$$j_N=-\frac{\Delta N}{\Delta S}=-\frac{1}{3}\bar{\upsilon}\bar{\lambda}\left(\frac{dn}{dz}\right)_z$$

$$\Delta M=-\frac{1}{3}\bar{\upsilon}\bar{\lambda}\left(\frac{d\rho}{dz}\right)_z\Delta S$$

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

- **5.4.2 理论结果的讨论**

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi n d^2}, \bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{m\pi}} \Rightarrow D = \frac{2}{3\pi n d^2}\sqrt{\frac{kT}{\pi m}}$$

$$p = nkT \Rightarrow D = \frac{2}{3\pi d^2 p}\sqrt{\frac{k^3}{\pi m}}T^{3/2}$$

讨论：

D敏感地依赖于温度。压强一定时，$D \propto T^{1.5}$。实际上，$D \propto T^{1.75} \sim T^2$，分子钢球模型过于简化。随着温度增高，分子的有效直径d会略有减小。

例题 两容器的体积为V, 用长为L，截面积为A 很小的水平管将两容器相联通. 开始时左边充有分压为P_0的CO和分压为$P-P_0$的N_2所组成的混合气体, 右边充有压强为P 的 N_2， 求:左边容器中分压随时间变化的函数关系。

解: 设 n_1, n_2 为左右两容器中CO 的数密度，从左边流向右边的粒子流率为

$$\frac{dN_1}{dt} = -D\frac{n_1 - n_2}{L}\cdot A \qquad \frac{dn_1}{dt} = -D\frac{n_1 - n_2}{VL}\cdot A$$

CO 粒子数守恒，即

$$n_1 + n_2 = n_0 \quad \Rightarrow \quad n_1 - n_2 = 2n_1 - n_0$$

$$\frac{dn_1}{dt} = -D\frac{n_1 - n_2}{VL} \cdot A \quad \Rightarrow \frac{dn_1}{2n_1 - n_0} = -\frac{DA}{VL}dt$$

两侧积分，***t* = 0** 时，***n*$_1$（0）= *n*$_0$**

$$\ln\frac{2n_1(t) - n_0}{n_0} = -\frac{2DAt}{LV}$$

$$n_1(t) = \frac{1}{2}n_0[1 + \exp(-\frac{2DAt}{LV})]$$

$$P_1(t) = \frac{1}{2}P_0[1 + \exp(-\frac{2DAt}{LV})] \qquad\qquad P = nkT$$

例题 一根长为2m，横截面积为$10^{-4}m^2$的管子里贮有标准状态下的CO_2气体，其中一半CO_2分子中的碳原子是放射性同位素^{14}C。在t=0时，放射性分子密集在管子的左端，其分子数密度沿着管子均匀地减小，到右端为零。（已知CO_2分子的有效直径为 $d = 3.67 \times 10^{-10} m$）

（1）开始时，放射性气体的密度梯度是多大？

（2）开始时，每秒有多少个放射性分子通过管子中点的横截面从左侧移往右侧？

（3）开始时，每秒通过管子横截面扩散的放射性气体为多少克？

解：（1）取管子左端为原点，管轴向右为x轴正向，由于密度均匀分布，有

$$\frac{d\rho}{dx} = \frac{M}{VL} = \frac{\dfrac{V}{22.4 \times 10^{-3}} \times \mu}{VL} = \frac{46 \times 10^{-3}}{22.4 \times 10^{-3} \times 2} = 1.03\, kg/m^4$$

（2）每秒通过管子中点截面从左往右移动的分子数为：

$$\Delta N = D \cdot \frac{dn}{dx}\Delta S = \frac{1}{3}\overline{\upsilon}\lambda\frac{n}{L}\Delta S$$

$$= \frac{1}{3}\sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n} \cdot \frac{n}{L}\Delta S = \frac{2}{3\pi d^2 L}\sqrt{\frac{RT}{\pi\mu}}\Delta S$$

$$= \frac{2}{3\times\pi\times\left(3.67\times10^{-10}\right)^2\times2}\times\sqrt{\frac{8.31\times273.15}{\pi\times46\times10^{-3}}}\times10^{-4} = 9.87\times10^{15}$$

（3）每秒通过管子横截面扩散的气体质量为：

$$M = \Delta N m = \frac{\Delta N}{N_A}\mu = \frac{9.87\times10^{15}}{6.02\times10^{23}}\times46g = 7.5\times10^{-7}$$

例题 由实验测定在标准状况下，氧气的扩散系数为0.19cm²s⁻¹，试求氧气分子的平均自由程和分子的有效直径。

解：（1）扩散系数 $D=\dfrac{1}{3}\overline{\upsilon}\overline{\lambda}$， $\overline{\upsilon}=\sqrt{\dfrac{8RT}{\pi m}}$

$$\Rightarrow \overline{\lambda}=\frac{3D}{\overline{\upsilon}}=3D\sqrt{\frac{\pi m}{8RT}}=1.34\times 10^{-7}m$$

$$d=\sqrt{\frac{kT}{\sqrt{2}\pi\overline{\lambda}p}}=\sqrt{\frac{1.38\times 10^{-23}\times 273}{1.41\times 3.14\times 1.34\times 10^{-7}\times 1.013\times 10^{5}}}=2.50\times 10^{-10}m$$

1. η, κ 和 D 与气体状态参量的关系

$$\rho = m\,n, \quad \bar{\upsilon} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi\, m}}, \quad \bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi n d^2}, \quad n = \frac{p}{kT}$$

$$\boxed{\eta = \frac{1}{3} n m \bar{\upsilon}\bar{\lambda} = \frac{1}{3}\rho\bar{\upsilon}\bar{\lambda} = \frac{2}{3}\sqrt{\frac{km}{\pi}}\frac{T^{1/2}}{\pi d^2}}$$

$$\boxed{\kappa = \frac{1}{3} n \bar{\upsilon}\bar{\lambda} c_e = \frac{1}{3}\rho\bar{\upsilon}\bar{\lambda} c_V = \frac{1}{3}(t+r+2s)\sqrt{\frac{k^3}{\pi m}}\frac{T^{1/2}}{\pi d^2}}$$

T : 与 n, p 无关

$$\boxed{D = \frac{1}{3}\bar{\upsilon}\bar{\lambda} = \frac{2}{3}\sqrt{\frac{k}{\pi m}}\frac{T^{1/2}}{\pi d^2 n} = \frac{2}{3}\sqrt{\frac{k^3}{\pi m}}\frac{T^{3/2}}{\pi d^2 p}}$$

T :与 n, p 成反比

在一定 p 下， $T \nearrow \;\Rightarrow\; \eta,\ \kappa,\ D \nearrow$

$$\eta,\ \kappa \propto T^{1/2} \qquad D \propto T^{3/2}$$

实际上： $\eta,\ \kappa \propto T^{0.7}$ $D \propto T^{1.75\sim2}$

刚球，碰撞截面σ
分子间引力作用使碰撞频率 Z 增大，即使有效σ 加大；
温度升高，引力对 Z 影响减弱，σ 减少

2. $\eta,\ \kappa$ 和 D 之间的关系

$$\frac{\kappa}{\eta}=c_v \quad 或 \quad \frac{\kappa}{\eta c_v}=1 \qquad \frac{D}{\eta}=\frac{1}{\rho} \quad 或 \quad \frac{D\rho}{\eta}=1$$

实际上： $$\frac{\kappa}{\eta c_v}=1.3\sim2.5 \qquad \frac{D\rho}{\eta}=1.3\sim1.5$$

例题 在标准状态下，氦气的黏度为η$_1$、 氩气的黏度为η$_2$，它们的摩尔质量分别为μ $_1$、 μ$_2$，求：（1）氦原子与氩原子碰撞界面σ之比；（2）氦气与氩气的导热系数κ之比；（3）氦气与氩气的扩散系数D之比。

解：（1）黏滞系数

$$\eta = \frac{2}{3}\sqrt{\frac{km}{\pi}}\frac{T^{1/2}}{\sigma} = \frac{2}{3}\sqrt{\frac{k\mu}{N_A\pi}}\frac{T^{1/2}}{\sigma}$$

$$\Rightarrow \sigma = \frac{2}{3\eta}\sqrt{\frac{k\mu}{N_A\pi}}T^{1/2} \Rightarrow \frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{\eta_2}{\eta_1}\sqrt{\frac{\mu_1}{\mu_2}}$$

（2）导热系数

$$\kappa = \frac{1}{3}\frac{\rho}{M_{mol}}\bar{\upsilon}\bar{\lambda}C_{V,m} = \eta\frac{C_{V,m}}{\mu}$$

氦气和氩气都是单原子分子，定容摩尔热容相等。

$$\frac{\kappa_1}{\kappa_2} = \frac{\eta_1}{\eta_2}\cdot\frac{\mu_2}{\mu_1}$$

（3）扩散系数 $$D=\frac{1}{3}\overline{\upsilon}\overline{\lambda}=\frac{\eta}{\rho}=\eta\frac{RT}{p\mu}$$

氦气和氩气所处状态相同，故

$$\frac{D_1}{D_2}=\frac{\eta_1}{\eta_2}\cdot\frac{\mu_2}{\mu_1}$$

例题 试估计标准状况下空气的黏性系数、热导率及扩散系数。已知：$\overline{\lambda} = 6.9 \times 10^{-8} m$；$\overline{v} = 446 \mathrm{m} \cdot \mathrm{s}^{-1}$

$V_m = 22.4 \mathrm{l}$

解：

$$\rho = \frac{0.029}{22.4} \times 10^{3} = 1.29 \mathrm{kg} \cdot \mathrm{m}^{-3}$$

$$\eta = \frac{1}{3} \rho \overline{v} \overline{\lambda} = 1.3 \times 10^{-5} \mathrm{N} \cdot \mathrm{s} \cdot \mathrm{m}^{-2}$$

假定空气是刚性双原子分子，故 $C_V = 5R / 2$ 。

$$\kappa = \frac{1}{3} \rho \overline{v} \overline{\lambda} c_V = 9.5 \times 10^{-3} \mathrm{J} \cdot \mathrm{s}^{-1} \cdot \mathrm{m}^{-1} \cdot \mathrm{K}^{-1}$$

$$D = \frac{1}{3} \overline{v} \overline{\lambda} = 1.0 \times 10^{-5} \mathrm{m}^2 \cdot \mathrm{s}^{-1}$$

例题 一定量气体先经过等容过程，使温度升高一倍，再经过等温过程使体积膨胀一倍，问平均自由程、黏性系数、热导率、扩散系数各改变多少？

解：

	等容升温	等温扩容	总变化
平均自由程$\bar{\lambda}$	1	2	2
黏性系数η	$\sqrt{2}$	1	$\sqrt{2}$
热导率κ	$\sqrt{2}$	1	$\sqrt{2}$
扩散系数D	$\sqrt{2}$	2	$2\sqrt{2}$

$$\bar{\lambda}=\frac{1}{\sqrt{2}\pi n d^2} \qquad \eta=\frac{1}{3}nm\bar{\upsilon}\bar{\lambda}=\frac{1}{3}\rho\bar{\upsilon}\bar{\lambda}=\frac{2}{3}\sqrt{\frac{km}{\pi}}\frac{T^{1/2}}{\pi d^2}$$

$$\kappa=\frac{1}{3}n\bar{\upsilon}\bar{\lambda}c_V=\frac{1}{3}\frac{\rho}{m}\bar{\upsilon}\bar{\lambda}c_V=\frac{1}{3}(t+r+2s)\sqrt{\frac{k^3}{\pi m}}\frac{T^{1/2}}{\pi d^2}$$

$$D=\frac{1}{3}\bar{\upsilon}\bar{\lambda}=\frac{2}{3}\sqrt{\frac{k}{\pi m}}\frac{T^{1/2}}{\pi d^2 n}=\frac{2}{3}\sqrt{\frac{k^3}{\pi m}}\frac{T^{3/2}}{\pi d^2 p}$$

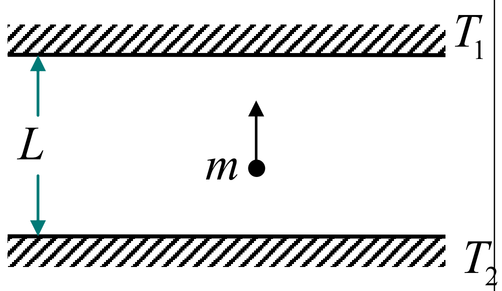
- **5.4.4 稀薄气体中的输运过程**

一般情况 $\overline{\lambda} << L$ **L**为器壁的线度

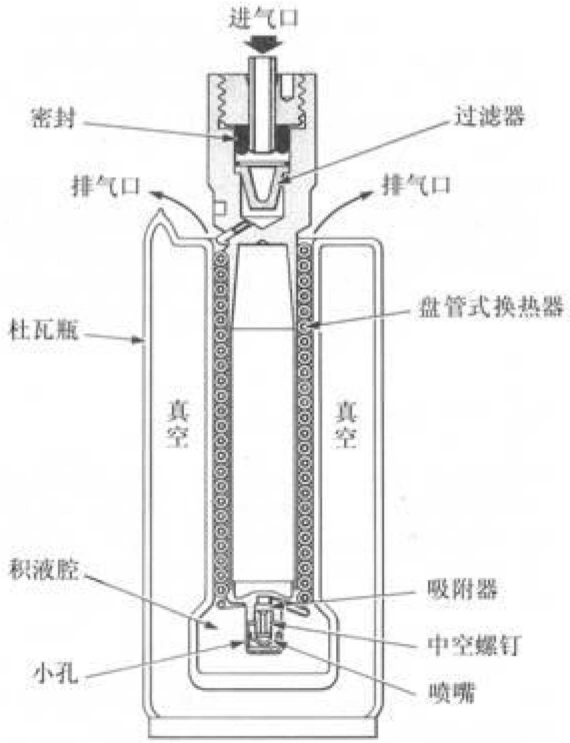
因为 $\overline{\lambda} = \dfrac{kT}{\sqrt{2}p\sigma}$

当 **p** 减小，$\overline{\lambda}$ 也在增大；当 **p** 减小到使 $\overline{\lambda} \geq L$ 时，气体则为稀薄气体或成为真空状态了。

由于稀薄，气体分子间极少碰撞，气体分子在温度分别为T_1与T_2器壁之间运动；m与 T_1碰撞时，带上相应的能量ε_1，与 T_1碰撞时，又带上相应的能量ε_2。如$T_1 > T_2$，则通过气体分子的碰撞，温度为T_1的器壁能量会不断地传给温度为T_2的器壁。



杜瓦瓶



当 n 减少到很小时，导热系数仅与 p 有关，即与气体分子数密度或气体压强成比例。

单位时间内在单位面积上传递的热量为

$$J_T = \frac{1}{6} n \overline{\upsilon} \left(T - T_0\right) \frac{C_{V,m}}{N_A}$$

例题 在暖水瓶胆夹层玻璃的内壁上镀银？暖水瓶胆抽成真空？

解：镀银是为了降低辐射传热，以减少热辐射吸收率从而降低辐射传热量。暖水瓶胆抽成真空，是为了降低压强，减小导热系数。

例题 圆柱状杜瓦瓶高为*0.24m*，瓶胆内层外径为*0.15m*，外层的内直径为*0.156 m*，瓶内装有冰水混合物，瓶外温度保持在*25℃*，试估算：

（1）若夹层内充有*1atm*的氮气，则单位时间内由于氮气热传导而流入杜瓦瓶的热量是多少？取氮分子有效直径 $d = 3.1\times10^{-10}m$

（2）要想把由于热传导而流入的热量减少到上述情况的*1/10*，夹层中的氮气的压强应降至多少？

解：（1）氮气的导热系数为：

$$\kappa=\frac{2}{3}\sqrt{\frac{km}{\pi}}\cdot\frac{C_{V,m}}{M_m}\cdot\frac{T^{1/2}}{\sigma}=\frac{5}{3}\sqrt{\frac{km}{\pi}}\cdot\frac{R}{M_m}\cdot\frac{T^{1/2}}{\pi d^2}$$

$$=\frac{5}{3}\sqrt{\frac{k^2M_m}{R\pi}}\cdot\frac{R}{M_m}\cdot\frac{T^{1/2}}{\pi d^2}=1.25\times10^{-2}W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$$

设单位时间内由外层通过氮气传到内层的热量为

$$Q = -\kappa \frac{dT}{dR'} \cdot 2\pi R' L \Rightarrow \frac{Q dR'}{2\pi\kappa R' L} = -dT$$

积分，有

$$\frac{Q}{2\pi\kappa L} \ln \frac{R_2}{R_1} = T_1 - T_2$$

$$\Rightarrow Q = 2\pi\kappa L (T_1 - T_2) \Big/ \ln \frac{R_2}{R_1} = \frac{2\pi \times 1.25 \times 10^{-2} \times 0.24}{\ln(0.156 / 0.15)} \times 25 = 12.1W$$

（2）当温度不变时，欲使传导的热量与压强有关，应使夹层的气体分子自由程小于夹层间距，当自由程等于夹层间距时，

$$P_0 = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 (R_2 - R_1)/2} \qquad \overline{\lambda} = (R_2 - R_1)/2$$

$$= \frac{1.38 \times 10^{-23} \times (273 + 25/2)}{\sqrt{2} \times 3.14 \times (3.1 \times 10^{-10})^2 \times (0.156 - 0.15)/2} = 3.1 Pa$$

当夹层压强低于 p_0 时，热传导将随分子数密度减少而减弱，即随压强的降低而降低，当热流量为 ***Q/10=1.21W*** 时，

$$P = P_0 / 10 = 0.31 Pa$$

例题 在热水瓶里灌进质量m=1.00kg的水。热水瓶胆的内表面S=700cm²，瓶胆内外容器的间隙d=5.00mm，间隙内气体压强p=1.00Pa。假设热水瓶内的热量只是通过间隙内气体的热传导而散失。试确定约需要多少时间容器内的水温从90°C降到80°C，取环境温度为20 °C。

解 可以假定热水瓶胆夹层内气体满足极其稀薄气体热传导的条件，单位时间内在单位面积上传递的热量为

$$J_T = \frac{1}{6} n \overline{\upsilon} (T - T_0) \frac{C_{V,m}}{N_A}$$

其中 $\overline{\upsilon} = \sqrt{\frac{8kT'}{\pi\mu}}$，T′为降温过程中夹层内气体的平均温度

$$T' = \frac{1}{2}\left[\frac{1}{2}\left(90^\circ C + 80^\circ C\right) + 20^\circ C\right] \cdot \frac{K}{^\circ C} + 273K = 326K$$

而且，有 $n=\dfrac{p}{kT}$，$C_{V,m}=\dfrac{5}{2}R$

由于在dt时间内漏出的热量是由水的温度降低dT所释放的热量提供的，所以

$$J_T\cdot Adt=cmdT$$

其中 $c=4.18\times10^3 J\cdot kg^{-1}\cdot K^{-1}$ 为水的比热容。

代入积分，得

$$\int_0^t dt=\int_{363}^{353}\frac{1}{T-T_0}\frac{cm}{Ap}\frac{6}{5R}\sqrt{\frac{\pi RT'M_m}{2}}dT\sim 4\text{h}$$