第4章 近平衡态中的输运过程

1.近平衡态中的输运过程

平衡态：力学平衡（P）、热学平衡（T）、化学平衡（ ρ ）都达到，且宏观概率最大并得以维持的状态。

近平衡态：偏离平衡态不远的状态。

弛豫现象：**外部条件均匀且稳定**时，热力学系统中的微观粒子运动和相互作用使得系统由近平衡态向平衡态趋近的现象。

输运过程：在**孤立系统**中，动量、能量、质量的传递使得系统各部分的宏观相对运动、温度差异、密度差异逐渐消失，系统由**非平衡态**向平衡态过渡的过程。

粘性现象 viscosity phenomenon——动量输运

粘性现象：在平行于流速方向的流体截面两侧，流体相互拖拽，使得流速小的部分流体加速，流速大的流体减速的现象。

牛顿粘性定律 $f=-\eta\frac{du}{dz}\Delta s$

热传导现象 heat conduction——能量（热量）输运

热传导现象：物体各层温度不均匀，使得热量从高温部分传到低温部分的现象。

热流量（热流） ϕ ：单位时间内传递的热量。 $\phi:=\frac{dQ}{dt}$

热流密度： $\phi=\frac{dQ}{dt\,dS}$

傅里叶热传导定律： $\phi=-\kappa\frac{dT}{dz}dS$

自扩散现象——质量输运

扩散现象：系统粒子密度不均匀，分子热运动使得粒子从高浓度部分迁移到低浓度部分的现象。

纯扩散：系统温度、压强均匀，密度不均匀情形下的扩散现象。

互扩散：温度、压强相同的两种气体的，最终温度、压强不变的纯扩散。

自扩散：相互差异较小的气体间的互扩散。

质量流量： $J=\frac{dM}{dt}$

粒子流密度： $j_n=\frac{dn}{dt}$ {n 是通过单位面积的粒子数}

菲克扩散定律： $j_n=-D\frac{dn}{dz}$,n 为数密度。 $J=-D\frac{d\rho}{dz}ds$

2.气体分子的碰撞及其概率

2.1.分子的碰撞截面

碰撞：分子在分子力的作用下的相互散射过程。

瞄准距离 b：初始时运动分子的运动轨线与靶分子间的距离。

分子的有效直径 d：（同种分子）碰撞偏折角恰好为零时，瞄准距离的值 b_0

分子的散射截面（碰撞截面） σ ：半径为 d 的，垂直于运动分子入射方向的圆截面。

（同种）分子散射截面的面积 $\sigma=\pi d^2$ ，

（异种）分子散射截面的面积 $\sigma=\frac{\pi}{4}(d_1+d_2)^2$

2.2.分子间的平均碰撞频率和平均自由程

自由程 λ ：分子任意两次连续碰撞间通过的路程。

平均自由程 $\bar{\lambda}$ ：组成系统的所有分子的自由程的平均值。

平均碰撞频率 $\bar{Z}$ ：每个分子在单位时间内与其他分子碰撞的平均次数。

平均自由程与平均碰撞频率的关系 $\bar{\lambda}=\frac{\bar{v}}{\bar{Z}}$

估计分子的平均自由程和平均碰撞频率

模型：a.其他分子不动，观察分子以平均相对速率 $\bar{u}$ 运动。

b.分子间为弹性碰撞

c.分子为直径为 d 的小球

计算：单位时间内分子碰撞截面经过的“折圆柱体”的体积为 $V=\bar{u}\Delta t\sigma$

分子发生碰撞的次数 $N=nV$

分子的平均碰撞频率 $\bar{Z}=\frac{Vn}{\Delta t}=\pi d^2\bar{u}n$

由麦克斯韦分布律 $\bar{u}=\sqrt{\frac{8k_BT}{\pi\mu}}$,其中约化质量 $\mu=\frac{m_1m_2}{m_1+m_2}$ 。特别的，当 $m_1=m_2$ 时， $\mu=\frac{m}{2}$

【证明上述结论】

分子的平均自由程 $\bar{\lambda}=\frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2n}$ （这里的套用的公式的分子仍然是 $\bar{v}$ ，这是由于定义而决定的，不受模型影响）

由平均速率 $\bar{v}=\sqrt{\frac{8k_BT}{\pi m}}$ 和理想气体的状态方程 $p=nk_BT$ ，**分子的平均碰撞频率** $\bar{Z}=\frac{4\pi d^2p}{\sqrt{\pi mk_BT}}$ **,分子的平均自由程** $\bar{\lambda}=\frac{k_BT}{\sqrt{2}\pi d^2p}$

当空气极稀薄时，计算得平均自由程 $\bar{\lambda}$ 远大于容器线度 L，此时实际平均自由程 $\bar{\lambda}=L$ 。

【分子平均自由程的另一种估计模型，P100 例 3】

分子按自由程分布的概率密度函数： $P(\lambda)=\frac{1}{\bar{\lambda}}e^{\frac{-\lambda}{\bar{\lambda}}}$ （概率随自由程指数下降，下降系数为 $\frac{1}{\bar{\lambda}}$ ）

3.气体中输运现象的微观解释

3.1.输运过程中的流

下面我们用初级分子动理论近似地解释输运过程。

设在 Δt 时间内穿过面元 ΔS 的分子（泄流）数为 N_{effu} ，且可泄流出的分子数密度为 n_{effu} 。设每个物分子携带的物理量为 q。面元 ΔS 两侧分别记为 A,B 部分。

因为分子是各向同性的，可以近似的认为有六组分子数密度均为 $\frac{1}{6}n$ 的分子以平均速率 $\bar{v}$ 朝着相反或正交的方向移动。

因此 $n_{effu}=\frac{1}{6}u$,且 $N_{effu}=\frac{1}{6}n\bar{v}\Delta S\Delta t$ 。

则输运过程中的流 $J=\frac{\Delta Q_p}{\Delta t}=\frac{(N_{effu}q)_A-(N_{effu}q)_B}{\Delta t}=\frac{\bar{v}}{6}[(nq)_A-(nq)_B]\Delta S$ 。

假设泄流分子经过一次碰撞就交换完能量，则可以认为 A,B 部分的分子具有的物理量等于在距面元 $\bar{\lambda}$ 位置处的值。

交换的能量流 $J=\frac{\bar{v}}{6}(\frac{-d(nq)}{dz}2\bar{\lambda})\Delta S=\frac{-1}{3}[\frac{d(nq)}{dz}]\bar{v}\bar{\lambda}\Delta S$ （这里出现两倍平均自由程，是因为输运过程是双向的。这个概念很重要。）

（在没有运用统计方法时，热学中类似于上述的推导过程不可能把问题讲清楚。换句话说，只通过一些统计平均值来求解物理量，而不使用对微小量的积分，很难揭示事情的机制，你自己是没法复现这样的推导过程的。这就是普物课程的共有的短处。）

3.2.气体中输运现象的微观解释

将输运过程中的流的公式与各个输运定律比较，可以发现各输运系数具有共同部分 $\frac{1}{3}\bar{v}\bar{\lambda}$ ，差异部分来自输运物理量 q。

粘性现象：

$q=mu$,u 为分子速度。 $\rho=nm$ ，认为流体不可压，即密度不变。

则 $f=\frac{-1}{3}\bar{v}\bar{\lambda}\frac{d\rho u}{dz}\Delta S=\frac{-1}{3}\bar{v}\bar{\lambda}\rho\frac{du}{dz}\Delta S$

所以 $\eta=(\frac{1}{3}\bar{v}\bar{\lambda})\rho$

热传导现象：

$q=mc_V T$

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

扩散现象：

$q=m$

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

用态函数表示输运常数

代入 $\rho=nm$,平均自由程 $\bar{\lambda}=\frac{1}{\sqrt{2}n\sigma}$,碰撞截面 $\sigma=\pi d^2$,平均速率 $\bar{v}=\sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$,理想气体的状态方程 $p=nk_B T$ ，得

$$\eta=\frac{2}{3\pi d^2}\sqrt{\frac{k_B}{\pi}}\sqrt{mT}$$

$$\kappa=\frac{2c_V}{3\pi d^2}\sqrt{\frac{k_B}{\pi}}\sqrt{mT}$$

$$D=\frac{2}{3\pi d^2}\sqrt{\frac{k_B^3}{\pi}}\frac{T^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{m}\,p}$$

（上述结果可以解释：热水瓶装开水，在一定假设下，水越满，冷得越慢。）