

# 物理气体动力学引论

[美] W. G. 维塞特 C. H. 小克鲁格 著

《物理气体动力学引论》翻译组 译

卞荫贵 校



科学出版社

1978

# 目 录

<b>第一章 分子运动论绪论</b> .....	1
1. 引言 .....	1
2. 分子模型 .....	2
3. 压力、温度、内能 .....	4
4. 平均自由程 .....	13
5. 输运现象 .....	16
6. 分子模型的特征量 .....	26
<b>第二章 平衡分子运动论</b> .....	30
1. 引言 .....	30
2. 速度分布函数 .....	30
3. 完全气体的状态方程 .....	35
4. 麦克斯韦分布——平衡条件 .....	40
5. 麦克斯韦分布——最后结果 .....	47
6. 碰撞速率和平均自由程 .....	54
7. 化学平衡和质量作用定律 .....	62
<b>第三章 化学热力学</b> .....	66
1. 引言 .....	66
2. 热力学体系和平衡种类 .....	67
3. 质量守恒 .....	70
4. 能量守恒, 第一定律 .....	72
5. 第二定律 .....	74
6. 化学反应体系的吉布斯方程 .....	78
7. 在化学非平衡过程中的熵产生, 反应平衡条件 .....	84
8. 完全气体混合物 .....	85
9. 质量作用定律 .....	91
10. 反应热, 范特霍夫方程 .....	93

<b>第四章 统计力学</b> .....	96
1. 引言 .....	96
2. 宏观描述和微观描述 .....	98
3. 量子能态 .....	99
4. 微观态数的计算 .....	104
5. 在能态上的分布——一般情况 .....	113
6. 在能态上的分布——极限情况 .....	117
7. 热力学关系式; 玻耳兹曼关系式 .....	126
8. 热力学特性 .....	132
9. 与平动能量相关联的特性 .....	136
10. 内部结构的贡献 .....	143
11. 单原子气体 .....	147
12. 双原子气体 .....	150
13. 化学反应体系和质量作用定律 .....	159
14. 对称双原子分子气体的离解-复合 .....	169
<b>第五章 平衡气体性质</b> .....	174
1. 引言 .....	174
2. 对称的双原子气体 .....	174
3. 理想离解气体 .....	179
4. 电离平衡; 萨哈方程 .....	185
5. 气体混合物 .....	188
6. 平衡空气的性质 .....	196
<b>第六章 平衡流动</b> .....	204
1. 引言 .....	204
2. 定常激波 .....	205
3. 定常喷管流动 .....	210
4. 普朗特-迈耶流动 .....	214
5. 冻结流动 .....	219

<b>第七章 振动速率过程和化学速率过程</b> .....	226
1. 引言 .....	226
2. 振动速率方程 .....	227
3. 由振动非平衡引起的熵的生成 .....	237
4. 化学速率方程——总的概念 .....	241
5. 在碰撞中所含的能量 .....	248
6. 离解-复合反应的速率方程 .....	254
7. 复杂混合物的速率方程 .....	262
8. 高温空气 .....	264
9. 对称双原子气体; 理想离解气体 .....	267
10. 广义速率方程 .....	270
11. 局部松弛时间; 与平衡的小偏离 .....	272
<b>第八章 振动的或化学的非平衡流动</b> .....	283
1. 引言 .....	283
2. 非线性基本方程 .....	284
3. 平衡和冻结流 .....	290
4. 声学方程 .....	293
5. 冻结和平衡声速 .....	298
6. 平面声波的传播 .....	301
7. 与均匀来流有小偏离的方程 .....	310
8. 波形壁上面的流动 .....	316
9. 正激波后面的线化流 .....	324
10. 定常准一维流方程 .....	329
11. 正激波后的非线性流 .....	333
12. 全弥散激波 .....	336
13. 喷管流 .....	337
14. 特征线法 .....	344
15. 绕凹角的超声速流动 .....	349
16. 绕凸角的超声速流动 .....	356

<b>第九章 非平衡分子运动论</b> .....	<b>363</b>
1. 引言 .....	363
2. 气体动力学守恒方程 .....	364
3. 玻耳兹曼方程 .....	377
4. 平衡和熵 .....	382
5. 平衡流动方程 .....	395
6. 玻耳兹曼方程矩 .....	397
7. 二元碰撞动力学 .....	400
8. 碰撞截面的计算 .....	409
9. 碰撞积分的计算 .....	415
10. 气体混合物 .....	424
<b>第十章 平动非平衡流动</b> .....	<b>432</b>
1. 引言 .....	432
2. 巴特纳加-格罗斯-克鲁克碰撞模型 .....	433
3. 克鲁克方程的查普曼-恩斯科格解 .....	437
4. 玻耳兹曼方程的查普曼-恩斯科格解 .....	445
5. 纳维尔-斯托克斯方程 .....	451
6. 桑宁多项式展开 .....	456
7. 输运性质 .....	468
8. 体积粘性 .....	473
9. 激波结构 .....	479
10. 线化古艾特流动 .....	493
<b>第十一章 气体中的辐射交换</b> .....	<b>507</b>
1. 引言 .....	507
2. 辐射能量交换 .....	508
3. 辐射交换方程 .....	514
4. 辐射平衡 .....	517
5. 辐射与固体表面的相互作用 .....	522
6. 辐射的发射和吸收 .....	524
7. 准平衡假设 .....	531

8. 辐射交换方程的形式解 .....	535
9. 简化和近似 .....	538
<b>第十二章 具有辐射非平衡的流动</b> .....	<b>547</b>
1. 引言 .....	547
2. 基本非线性方程 .....	548
3. 渐近情况;灰气体近似 .....	550
4. 一维方程 .....	553
5. 线化一维方程 .....	560
6. 微分近似 .....	567
7. 声学方程 .....	572
8. 平面声波的传播 .....	576
9. 均匀自由流的小扰动方程 .....	583
10. 通过正激波的线化流动 .....	587
11. 通过正激波的非线性流动 .....	595
附录 .....	603

# 物理气体动力学引论

[美] W. G. 维塞特 G. H. 小克鲁格 著

《物理气体动力学引论》翻译组 译

卞荫贵 校



科学出版社

1978

## 目 录

第一章 分子运动论绪论	1
1. 引言	1
2. 分子模型	2
3. 压力、温度、内能	4
4. 平均自由程	13
5. 输运现象	16
6. 分子模型的特征量	26
第二章 平衡分子运动论	30
1. 引言	30
2. 速度分布函数	30
3. 完全气体的状态方程	35
4. 麦克斯韦分布——平衡条件	40
5. 麦克斯韦分布——最后结果	47
6. 碰撞速率和平均自由程	54
7. 化学平衡和质量作用定律	62
第三章 化学热力学	66
1. 引言	66
2. 热力学体系和平衡种类	67
3. 质量守恒	70
4. 能量守恒；第一定律	72
5. 第二定律	74
6. 化学反应体系的吉布斯方程	78
7. 在化学非平衡过程中的熵产生；反应平衡条件	84
8. 完全气体混合物	85
9. 质量作用定律	91
10. 反应热；范特霍夫方程	93

## 第一章 分子运动论绪论

### 1. 引言

在开始研究物理气体动力学时，我们先讨论分子运动论中的一些有关问题。在分子运动论中，从微观尺度上把气体看成是由处于不停运动状态的、非常小的单个的分子所组成。如果气体在宏观上没有运动，那么分子的运动可以认为是完全随机的，并伴随有分子之间以及分子同任何可能存在的表面之间不停的碰撞。因此，可以认为，一个给定分子的运动是一种随机碰撞，其速度的大小和方向都是经常地，而且一般是不连续地变化着。的确，正是这种仅受碰撞限制的分子自由运动，使得气体同分子排列得更为整齐的液体或固体区分开来。

象在气体动力学中通常情形那样，当气体具有宏观运动时，分子的运动就不完全是随机的。事实上，这样讲只是同一个问题的两种说法——整体运动只是分子运动非随机性的宏观反映。具体地说，从分子运动论的观点看来，在连续介质气体动力学中通常说的流动速度，只是对一个体积内全部分子取的平均速度，要求这个体积足够大，以便包含大量的分子，但它与流场尺度相比又是很小的。零流动速度，即分子平均速度为零，表示分子的绝对运动是完全随机的（即具有给定速度值的分子没有优先方向）。在流动的气体中，尽管从绝对的观点来看，分子的运动不是随机的，但对于以当地流动速度一起运动的观察者来说，几乎也表现为随机的。在第九章详细考虑非均匀气体流动时，将使这些概念更加精确。目前，我



们的主要兴趣是研究气体性质本身,为此,在大多数情况只考虑随机运动就够了。

为了对上述概念得以定量了解,我们必须引进有关分子模型的精确假设,也就是对分子性质和分子之间作用力性质的假设。假如给出了这样的分子模型加上一般的力学定律,再假设初始条件已知(当然,这是不知道的),那么,原则上就可以求出每个分子随时间变化的轨迹。尽管这样计算有理论上的意义,然而这是非常困难的,幸好也没有这样做的必要。在绝大多数实际应用中,我们真正关心的是气体总的、整体的性质,比如压力、温度、粘性等可以观测得到的量,这些量是分子运动对空间或时间平均的体现。用分子模型的微观特征,将这些宏观性质表示出来并加以“解释”,这就是分子运动论的主要任务。

在这一章里对问题的处理是粗略的,甚至是不严格的——以后在第二章再进行改进。本章的目的是定性地了解某些概念以及有关数值的一些感性认识。然而这些结果基本上是正确的。

希望比本章所能讨论的内容更广泛地研究分子运动论的读者,也许会喜欢 Jeans, 1940 这本书。他是以弹子台上的球为例,给理论以力学的描述(11—15页),这对建立基本概念很有帮助。在这方面还有一些比较好的书,例如: Kennard (1938), Present(1958) 以及 Loeb(1961)等。其他参考书,以后在第九章里给出。

## 2. 分子模型

现在有必要对分子模型作进一步说明。一个分子除了有质量这一基本特性外,还有它的外力场和内部结构。实际上,外力场是内部结构(即分子是由一个或多个原子核及其

周围轨道上运动着的电子所组成)的结果。我们把注意力分别放在分子的“内部”或“外部”似乎是任意的,然而却是一个有用的方法。[对于原子之间和分子之间作用力的起源问题,比较浅显的讨论可以参看 Slater(1939)第二十二章。]

通常假设外力场是球对称的。这个假设在大多数情况下非常接近实际,而且要假设成其他形式几乎变得无法处理。因此,可以把力场描述成图 1 那样,它表明两个分子间的作用力  $F$  是分子间距离  $r$  的函数。当距离很大时,真实情况(实线)表现出弱的吸力并且随着距离的增加而趋于零。近距离处则有很大的斥力,当两个分子的电子轨迹彼此重叠时,斥力急剧增加。在某个中等距离上,  $F$  变为零,在该距离上的分子,如果它们没有动能,就可能无限期地处于平衡状态。

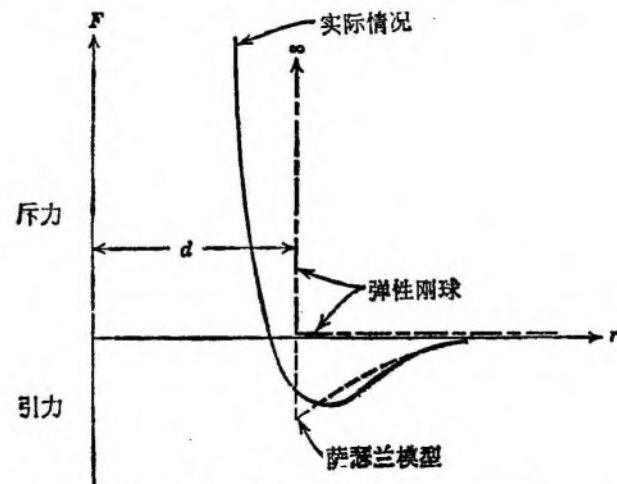


图 1 分子间作用力  $F$  与分子间距离  $r$  的关系

即使能够用最简单的方程把上述曲线表示出来,分析起来还是很复杂的。因此,常常需要做进一步的近似。最简单的(图 1)是把分子看成是弹性刚球,在没有接触时吸力为零,而在接触的瞬间斥力为无限大。对于同类分子,当球心之

间的距离为  $d$  时则发生接触，这里假设  $d$  是球形分子的直径。假如我们这样选取  $d$ ，使得对于象粘性应力这样的基本量能够在所用的理论与实验数据之间取得一致，那么基于这个粗糙的模型便可得到大量的非常精确的结果。采用萨瑟兰 (Sutherland) 模型可以得到一些改善，但增加了复杂程度。萨瑟兰模型是，当球之间不接触时，在弹性刚球模型上再加一个弱吸力。要假设成其他模型也是可能的，在第九章将看到一个有用的模型，它完全抛开刚球的想法而假设一个纯斥力，这个斥力随分子距离的某种负幂次关系变化。

分子内部结构的重要性主要在于它对气体能量容量的影响。由于分子是由原子核以及相对于分子质心运动的电子所组成，因此，分子除了具有与平动运动相关的能量之外，还具有其他形式的能量(转动、振动等)。此外，可以料想到分子的内部结构会影响分子在短距离内的碰撞相互作用。包括了内部结构的影响时，就使分子运动论变得相当复杂了。

在本书中，所有关于分子间相互作用力的处理问题，除了最简单的以外，都留到第九章和第十章讨论非平衡分子运动论时研究。内部结构的影响，至少对内能而言，将在第四章平衡统计力学中详细讨论。现在要假设的分子模型，除了某些支节以外，都是无内部结构的、完全弹性的、没有吸力并且只有当碰撞时才有斥力的球模型。当给出了各种分子的质量和直径、单位体积内每一种分子的数目以及随机运动速度的某种量度，“弹子球”模型的所有特性就完全确定了。我们的任务就是阐述气体的宏观特性与这些假设已知的微观量之间的关系。

### 3. 压力、温度、内能

让我们考虑立方盒子内平衡态下的气体混合物。假设盒

子是静止的，因此，分子的运动是完全随机的。我们打算研究由于这种随机运动而作用在盒子壁面上的压力。

为简便起见，假设分子之间没有碰撞，而只有分子与壁面的碰撞，并假设在分子与壁面碰撞时，分子是镜面反射的（即反射角等于入射角）而且速度不变。必须强调指出所有这些假设都是不真实的；一个给定分子与壁面碰撞后的结果是不知道的，并且分子之间也的确在以很高的频率彼此碰撞着。事实上，分子之间碰撞是气体得以达到最终平衡态的主要机理。尽管如此，一旦气体达到平衡状态，它的性质，至少对压力而言，就好像这些假设是正确的一样。这是因为平衡条件要求：在任何区域，具有接近等于给定速度(大小和方向)的某一组元的分子数目必须不随时间变化。因此在一给定点邻近的小区域里，每当一个分子由于碰撞偏离了它的原来的速度，同时就有另一个同组元分子获得这个速度。这个分子可以看成是原来那个分子的运动的继续，就好像没有发生碰撞一样。类似的概念也可以应用到壁面上。这里的基本事实是：气体处于平衡时各方向的性质是一致的。这就是说，在气体的任意区域里，分子速度大小接近等于给定值的某一组元的分子数目必须相同而与速度的方向无关。如果把这个必要条件应用到邻近壁面的小区域上，这就意味着，每当有一个分子到达该壁面的小面积元上时，同时就有另一个同组元的分子以同样大小的速度按镜面反射方向离开这个面积元。因此，气体的性质好象是一个给定分子被镜面反射而速度的大小不变一样。

在分子之间没有碰撞及分子在壁面是按镜面、弹性反射的假想条件下，在图 2 中的二维平面投影图表示给定分子的运动。在这种完全虚构的情形中，分子以不变的速度  $C$  运动，与方向无关。当分子与壁面碰撞时，垂直壁面的速度分量





$$E_{\text{平动}} = \frac{3}{2} \hat{N} R T \quad (3.3 a)$$

可以看出, 理论公式和经验方程是一致的。这个方程表明了分子运动论中的分子平动能同经典热力学定义的绝对温度之间的关系。因此, 可以把温度解释为分子能量的量度。从稍微不同的观点来看(参见第九章, 第 2 节)方程(3.3 a) 有时可作为平动温度的定义。

方程(3.3 a) 的结果也可以用每一个分子的平均动能来表示, 为此用分子总数  $N$  除方程(3.3 a) 的两边, 于是得到:

$$\bar{e}_{\text{平动}} = \frac{E_{\text{平动}}}{N} = \frac{3}{2} \times \frac{\mathcal{N}}{N} \hat{R} T = \frac{3}{2} \frac{\hat{R}}{\hat{N}} T$$

其中  $\hat{N} = \frac{N}{\mathcal{N}}$  是每克分子的分子数, 即阿佛伽德罗数, 也是一个普适气体常数。  $\hat{R}/\hat{N}$  带有“每个分子的气体常数”的性质, 因此也是一个普适常数, 通常用  $k$  表示, 叫做玻耳兹曼常数。这样, 每个分子的平均动能可以写成

$$\bar{e}_{\text{平动}} = \frac{3}{2} k T \quad (3.3 b)$$

把方程(3.3 a) 两边除以总质量  $M = \sum_s m_s$  可以得到单位质量的动能, 即比动能  $e_{\text{平动}}$ 。应该注意  $\mathcal{N} \hat{R}/M$  就是普适气体常数  $R$  (即单位质量的气体常数), 因此我们得到:

$$e_{\text{平动}} = \frac{3}{2} R T \quad (3.3 c)$$

在分子没有内部结构的假设下, 平动能就是气体分子的全部能量。因此可以认为它等于热力学内能  $e$ 。由此我们得

到在此种情况下的等容比热:

$$c_v = \left( \frac{\partial e}{\partial T} \right)_v = \frac{de_{\text{平动}}}{dT} = \frac{3}{2} R$$

根据热力学关系式  $c_p - c_v = R$  (适用于热完全气体), 等压比热是:

$$c_p = \frac{5}{2} R$$

因此比热比  $\gamma \equiv c_p/c_v$  是

$$\gamma = \frac{5}{3}$$

因为我们假设的气体模型, 比热是常数, 所以它既是热完全的也是量热完全<sup>1)</sup> 的。在常温下  $c_v$  的理论值同单原子气体的实验数据符合得很好。这表明我们所假设的模型对这类气体是合理的。

上述理论也可以用来估计分子的速度。为此, 我们再回到方程(3.1), 并用  $M = \sum_s m_s$  除以方程两边。引进质量密度  $\rho = M/V$ , 以及分子的均方速度, 其定义为:

$$\overline{C^2} = \frac{\sum_s m_s C_s^2}{\sum_s m_s} \quad (3.4)$$

于是我们得到

1) 当气体既是热完全又是量热完全时, 通常用“完全气体”这个不加修饰的词来描述。当打算区分热完全(气体满足状态方程  $pV = \mathcal{N} \hat{R} T$ ) 和量热完全(气体比热是常数)时, 我们将尽量注意加上“热”或“量热”这样的修饰词。读者会注意到: 一个气体可以是热完全的但不是量热完全的。

$$\frac{p}{\rho} = \frac{1}{3} \overline{C^2} \quad (3.5)$$

由这个关系式可以从宏观测量量直接估计分子速度。例如：空气<sup>1)</sup>在标准条件（1个大气压，0°C）下： $p = 1.013 \times 10^6$  达因/厘米<sup>2</sup>， $\rho = 1.288 \times 10^{-3}$  克/厘米<sup>3</sup>，分子的均方根速度是

$$\sqrt{\overline{C^2}} = \left( 3 \frac{p}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} = 4.86 \times 10^4 \text{ 厘米/秒} = 486 \text{ 米/秒}$$

它同相应的音速（332米/秒）是同一量级，这是可以预料得到的，因为分子运动乃是声音传播的真实机理。由方程(3.5)和形式为  $p/\rho = RT$  的状态方程可以看出：分子的均方根速度和音速一样与  $T^{\frac{1}{2}}$  成正比。

现在我们把注意力转到另一个问题上，假设气体是由  $A, B, C, \dots$  不同组元的大量分子组成，则方程(3.1)可以写成：

$$p = \frac{1}{3V} \sum_{\text{组元A}} m_A C_A^2 + \frac{1}{3V} \sum_{\text{组元B}} m_B C_B^2 + \dots$$

这里对某一组元  $Y$  求和，理解为对该组元的全部分子求和，因此相应的质量  $m_Y$  是常数，但不同的分子  $C_Y$  是变化的。这样，上述方程的每一项都有和方程(3.1)相同的形式，也就是说可以想象：每一项都构成一个分压力  $p_Y$ ，这个分压力的计算就好像整个容器只充满这一个组元的分子的情形一样。因此对气体混合物我们可以写成：

1) 因为空气是由具有有效内部结构的双原子气体组成，应用这个理论可能有问题。然而，在第四章将表明：内部结构不改变压力和平动能之间的关系，因此可以应用(3.5)式。

$$p = p_A + p_B + \dots = \sum_Y p_Y \quad (3.6)$$

这就是熟知的完全气体混合物的道尔顿分压力定律。和方程(3.2)类似，其分压力为：

$$p_Y V = \frac{2}{3} E_{Y\text{平动}} \quad (3.7)$$

其中  $E_{Y\text{平动}} = \frac{1}{2} \sum_Y m_Y C_Y^2$  是组元  $Y$  所有分子的总平动能。相应的热力学方程是：

$$p_Y V = \mathcal{N}_Y \hat{R} T$$

其中  $\mathcal{N}_Y$  是气体混合物中组元  $Y$  的克分子数。由于平衡时气体混合物中各种气体的温度必须相同，所以用共同温度  $T$ 。比较这两个方程，我们得到和方程(3.3a)同样的式子：

$$E_{Y\text{平动}} = \frac{3}{2} \mathcal{N}_Y \hat{R} T \quad (3.8a)$$

现在如果我们除以组元  $Y$  的总分子数  $\hat{N}_Y$ ，并注意  $\hat{N}_Y = N_Y / \mathcal{N}_Y$  仍然是阿佛伽德罗数，我们发现组元  $Y$  的每个分子的平均平动能是：

$$\bar{\epsilon}_{Y\text{平动}} = \frac{3}{2} kT \quad (3.8b)$$

这个方程的右边和对整个气体混合物适用的方程式(3.3b)的右边项相等。这样，方程(3.8b)和(3.3b)表明：

$$\bar{\epsilon}_{A\text{平动}} = \bar{\epsilon}_{B\text{平动}} = \dots = \bar{\epsilon}_{\text{平动}} \quad (3.9)$$

这就是说：当多种气体在同一温度下混合时，分子的平均平动能相同。由此得到，平均说来，重的分子必然比较轻的分子运动得慢些。

有一点需要说明的是：在进行上述推导时已经用了热力学知识，即用了热完全气体的状态方程以及存在普适气体常数和阿佛伽德罗数。不过，在这些限制条件下求导上述方程并非一定要求助于热力学，这里利用热力学知识只是为了简便。另一个，也许在逻辑上更可取的方法，在 Jeans 书(21—30 页)中给出。从考虑弹性球分子的碰撞力学着手，不必参考热力学而只从力学上讨论就可以很容易建立起方程(3.9)。因此，建立平均动能和热力学温度的一致关系[方程(3.8 b)]亦可以从内能和熵的热力学考虑得到，并不必求助状态方程。热完全气体状态方程可以从分子运动论基本方程(3.2)直接得到。根据这个观点，状态方程的热力学形式和阿佛伽德罗定律(这与普适气体常数的存在相当)就成为分子运动论方法的必然推论，而不是独立引进的经验结论。

方程(3.3 b)和(3.8 b)是一般的能量均分原理的特殊形式，这个原理以后我们还要遇到。能量均分原理指出：对于分子能量中可以用平方项之和表示的任何部分，则每个平方项都对一个分子贡献  $\frac{1}{2}kT$  的平均能量。“平方项”这个词指的是：用以描述能量的某个适当变量的二次方项。例如，平动动能，任何分子的平动动能都可以写成  $\frac{1}{2}m(C_1^2 + C_2^2 + C_3^2)$ ，是三个平方项之和，因此每个分子的平均平动能是  $\frac{3}{2}kT$ ，这同方程(3.3 b)和(3.8 b)是一致的。对于具有内部结构的分子，总的平方项数目比较多，如果平方项的总数目是  $\xi$  个，当用单位质量的能量而不是用每个分子的能量来表示时，则平均的分子能量是：

$$e = \xi \left( \frac{1}{2} RT \right) = \frac{\xi}{2} RT \quad (3.10)$$

相应的比热和比热比是：

$$c_v = \frac{\xi}{2} R, \quad c_p = \frac{\xi + 2}{2} R, \quad \gamma = \frac{\xi + 2}{\xi} \quad (3.11)$$

分子能量的给定类型(如转动、振动等)常常不可能有效地表示成平方项之和，要使其成为可能，所讨论的那种能量类型必须处于“充分激发”。“充分激发”这个术语的含义，当我们从量子力学观点(见第四章 12 节)研究内部结构的效应时就会清楚了。对于双原子气体，譬如空气，在常温下有五个平方项：三个平动和绕分子两个主轴的两个转动。因此，在这种情况下是  $\xi = 5$ ， $\gamma = \frac{7}{5}$ ，这是熟知的双原子气体的近似值。

前面导出基本方程(3.1)的处理方法是不真实的，假设了镜面反射和容器的特殊形状，又没有考虑分子之间的碰撞，而这种碰撞是分子运动论的基本特征。它也没有证明在容器表面所有区域的压力都是相同的。这些缺点在第二章将得以克服，然而结果并不改变。

#### 4. 平均自由程

现在谈一下在前面讨论中被忽视的分子之间的碰撞问题。其中一个首要问题是平均自由程的概念，我们可以把它定义为一个分子在相继碰撞之间所经过的平均距离。特别是，我们希望求得由规定气体模型的量来表示的平均自由程的表达式。

现在考虑这种情形：所有被假想成弹子球模型的分子都是同组元的，并

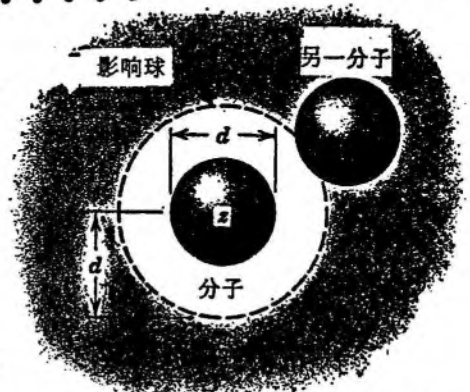


图 3 相同分子之间的分子影响球



且有相同直径  $d$ 。于是，每当给定分子  $z$  的中心与任何其他分子的中心接近到距离  $d$  时，分子  $z$  就经历一次碰撞。因此，我们可以把分子  $z$  想象为由它本身携带的半径为  $d$  的影响球（图 3）；每当其他分子的中心处在这个影响球的表面上时，就有一次碰撞发生。

为了便于讨论，这里考虑一个非常简化的情形，即分子  $z$  以平均的分子速度  $\bar{C}$  [不要同略有不同的均方根速度  $(\bar{C}^2)^{\frac{1}{2}}$  混淆] 匀速运动，而所有其他分子都处于静止。 $z$  分子的曲折轨迹及其影响球如图 4(a) 所示，而同分子  $z$  碰撞的其他分子都用它们的中心表示。不管与力学原理的矛盾，而假设把这条曲折的轨迹拉直，并将靶分子的中心保持它们与运动分子碰撞前的相对位置，如图 4(b) 所示。那么这些分子的中心都应该处在该影响球所扫过的直圆柱内。因为分子  $z$  以匀速  $\bar{C}$  行进，显然，单位时间内扫过的体积是  $\pi d^2 \bar{C}$ 。如果用  $n$  表示

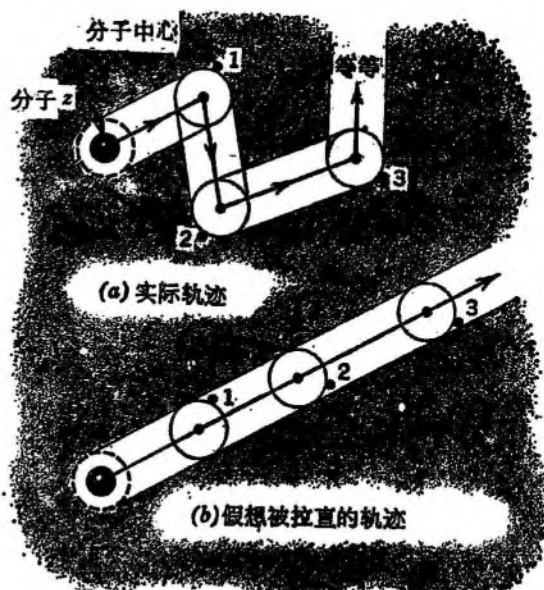


图 4 分子  $z$  在不动分子中的运动轨迹

气体单位体积的分子数，则在该圆柱体内的分子中心数目是  $\pi d^2 \bar{C} n$ 。因为每一个中心都对应一次碰撞，所以这个乘积必然表示分子  $z$  在单位时间内的碰撞次数  $\theta$ ，即：

$$\theta = \pi d^2 \bar{C} n \quad (4.1)$$

分子  $z$  在单位时间内行进的距离是  $\bar{C}$ ，由此得到每次碰撞所走过的平均距离，即平均自由程  $\lambda$ ，是：

$$\lambda = \frac{\bar{C}}{\theta} = \frac{1}{\pi d^2 n} \quad (4.2)$$

鉴于所用到的近似，当一个粒子的运动速度与其他粒子运动速度相比是无限大时，这个公式就精确地给出了该粒子的平均自由程。由方程(3.9)知道，当一个自由电子(质量非常小)在具有通常分子量的气体中运动时，就接近这种情形<sup>1)</sup>。对于全然是分子碰撞的情形，为了改善公式的精确度，上述推导需要修正，以便计及靶分子的运动，这个问题我们在第二章第 6 节讨论。 $\lambda$  的修正表达式是：

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n} \quad (4.3 a)$$

分母中的因子  $\sqrt{2}$  主要是由于在方程(4.1)中计算  $\theta$  时所用的正确速度实际上应该是分子的平均相对速度，可以证明它等于  $\sqrt{2} \bar{C}$ 。方程(4.3 a) 也可以利用质量密度  $\rho = mn$  写出，其中  $m$  是假设的同类分子的质量，这样给出：

$$\lambda = \frac{m}{\sqrt{2} \pi d^2 \rho} \quad (4.3 b)$$

1) 然而，在这种情形中，必须把  $d$  看作是电子与分子直径的算术平均值，这个值近似等于分子的半径。



因此,对于给定  $\rho$  值,刚球模型给出的平均自由程与  $T$  无关,而只与分子量及分子直径有关。

练习 4.1 克努森 (Knudsen) 数在低密度的流动问题中起着重要作用,其定义为无量纲比值  $\lambda/L$  其中  $\lambda$  是平均自由程,  $L$  是边界的某个特征长度。有时把  $\lambda/L \geq 1$  的流动叫做自由分子流。考虑一个直径为 1 呎的球,在大气中运动,并取球的直径为特征长度。试用本节的结果确定满足自由分子流的高度,假设大气密度近似给定为:

$$\frac{\rho}{\rho_0} = e^{-\alpha H}$$

其中  $H$  是海拔高度,  $\alpha = 4.25 \times 10^{-5}$  呎,海平面密度  $\rho_0 = 1.23 \times 10^{-3}$  克/厘米<sup>3</sup>,在计算中需用的有关分子的各个量可以从本章第 6 节找到。

[这个问题只是作为说明的例子,其结果不能作为依据。为了得到正确结果必须考虑分子的有效直径随温度的变化(见本章第 5 节最后一段)以及利用更精确的密度-高度关系式。]

练习 4.2 考虑由分子  $A$  和  $B$  的两种组元组成的混合气体,它们具有不同直径  $d_A$  和  $d_B$ 。试利用最简单的方法求出一个  $A$  类分子同其它所有分子的碰撞频率  $\theta_A$  的表达式,以及  $A$  类分子的平均自由程  $\lambda_A$  的表达式。

## 5. 输运现象

到目前为止,我们处理的都是热力学平衡气体的有关现象,即它们的宏观性质在空间和时间上都是均匀的。当气体由于某个宏观量(流动速度、温度、组分等)的非均匀的空间分布而偏离平衡时,那么,由于分子的微观运动将引起某些附加现象。简单地说,气体分子在随机热运动中,从一个区域到达另一个区域时,这些分子就输运了它们原先所在区域的宏观性质。如果这些宏观性质是非均匀的,那么这些分子与所到达区域的性质就产生了不平衡。由于这些分子的输运过程,在宏观上就出现了我们所熟悉的非平衡现象:粘性、热传

导和扩散。[关于输运机理的更详细的描述,可以参考 Present (1958),第 38-39 页。]这些情况可以概述如下:

宏观原因	分子输运	宏观结果
非均匀流速	动量	粘性
非均匀温度	能量	热传导
非均匀组分	质量	扩散

对于最简单的情况下,即只在一个方向存在非均匀性,宏观(即连续介质)理论假设上述现象满足下列关系(其中符号定义见下文):

$$\tau = \mu \frac{du_1}{dx_2} \quad (5.1)$$

$$q = -K \frac{dT}{dx_2} \quad (5.2)$$

$$\Gamma_A = -D_{AB} \frac{dn_A}{dx_2} \quad (5.3)$$

这里假设在  $x_2$  方向存在非均匀性。在方程 (5.1) 中,  $u_1$  是  $x_1$  方向的流动速度分量(其他方向的速度分量为零),  $\mu$  是粘性系数,  $\tau$  是剪切应力。在方程 (5.2) 中,  $T$  是温度,  $K$  是热传导系数,  $q$  是单位时间内通过单位面积的热流,所取的面积与  $x_2$  垂直。在方程 (5.3) 中,  $n_A$  是组元  $A$  的分子数密度,这里假设混合气体是由组元  $A$  和组元  $B$  组成,  $D_{AB}$  是在该混合气体中的扩散系数,  $\Gamma_A$  是单位时间内通过单位面积组元  $A$  的分子流量。现在我们利用分子运动论的方法粗略地导出上述方程,并求出输运系数的表达式。在这里我们基本按照 Present (1958,第三章)的统一处理办法。

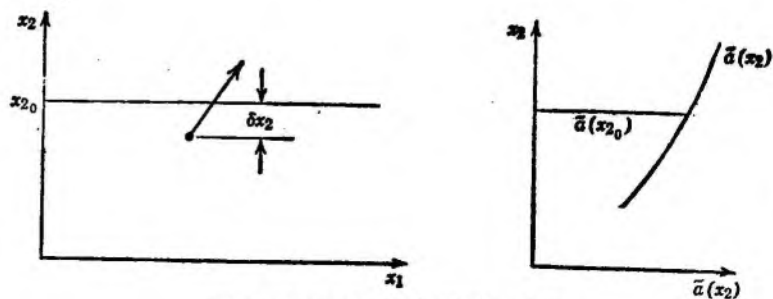


图 5 计算输运性质所假设的情况

令  $\tilde{a}(x_2)$  表示分子的某个平均量 (对每一个分子计量的), 并且它只在  $x_2$  方向有变化 (图 5), 当一个分子穿过  $x_2 = x_{2_0}$  平面时, 它就运输一个  $\tilde{a}$  的值, 这个值主要是该分子在穿过  $x_{2_0}$  平面前的最后一次碰撞处的特征, 但在某种程度上它也与前几次碰撞的位置有关. 令  $\tilde{a}(x_{2_0} - \delta x_2)$  表示一个分子在  $x_2$  的正方向从  $x_{2_0}$  下方运输  $\tilde{a}$  的平均值, 而  $\tilde{a}(x_{2_0} + \delta x_2)$  表示一个分子在  $x_2$  的负方向从  $x_{2_0}$  的上方运输  $\tilde{a}$  的平均值. 作为一阶近似  $\delta x_2$  表示给定平面与分子穿过该平面以前的最后一次碰撞之处的平均距离; 在高阶近似中, 这个平均距离同前几次碰撞的位置以及被运输量的性质有关. 无论怎样近似, 可以预料得到, 这个量的大小大致和当地的平均自由程是同量级的. 因此我们令  $\delta x_2 = \alpha_{\tilde{a}} \lambda$ , 其中  $\alpha_{\tilde{a}}$  是一个近似为 1 的数, 并且  $\alpha_{\tilde{a}}$  的变化与所讨论的量  $\tilde{a}$  有关. 此外, 作为一阶近似, 在单位面积上, 单位时间内无论从平面的上方还是从平面的下方穿过给定平面的分子平均数目数与  $n\bar{C}$  成正比, 其中  $n$  是分子的数密度,  $\bar{C}$  是分子随机热运动的平均速度, 这里的  $n$  和  $\bar{C}$  都是在  $x_{2_0}$  点的值. 这个结果可以从量纲分析或比例原理得到——无论加倍  $n$  还是加倍  $\bar{C}$ , 分子的流量都必然加倍. 因此在单位面积上, 单位时间内在  $x_2$  正方向, 对于  $\tilde{a}$  的净输运量, 用  $A_{\tilde{a}}$  表示, 是:

$$A_{\tilde{a}} = \eta n \bar{C} [\tilde{a}(x_{2_0} - \alpha_{\tilde{a}} \lambda) - \tilde{a}(x_{2_0} + \alpha_{\tilde{a}} \lambda)]$$

其中  $\eta$  是比例常数. 把  $\tilde{a}$  展开成泰勒级数, 并且只保留  $\lambda$  的一阶项时, 得到:

$$A_{\tilde{a}} = -\beta_{\tilde{a}} n \bar{C} \lambda \frac{d\tilde{a}}{dx_2} \quad (5.4)$$

其中  $\beta_{\tilde{a}} = 2\eta\alpha_{\tilde{a}}$  是一个新的比例常数,  $\frac{d\tilde{a}}{dx_2}$  是在所讨论的平面处  $\tilde{a}$  的梯度. 方程 (5.4)

就是通用的输运方程.

由此可以导出与 (5.1) 到 (5.3) 等价的三个方程, 这就是以下几段要讨论的内容.

(a) 动量运输 在这种情况下所运输的量是分

子在  $x_1$  方向的平均动量. 因为在运动的流体中, 分子的平均速度等于流速, 所以有  $\tilde{a} = mu_1(x_2)$  其中  $m$  是一个分子的质量, 这里把所有分子都看成是相同的. 根据牛顿定律,  $\tilde{a}$  的总流量 (单位面积单位时间的动量) 与剪切应力 (单位面积上的力) 是等价的. 例如在图 6 中流入所指平面下方介质中的净动量流量等于作用在该介质上的在  $x_1$  正方向的剪切应力  $\tau$ . 按照剪切应力符号的习惯用法, 如果把这时的剪切应力算作正的, 则负的动量流量对应于正的剪切应力, 因此有  $-A_{\tilde{a}} = \tau$ . 于是方程 (5.4) 变成:

$$\tau = \beta_{\mu} n \bar{C} \lambda \frac{du_1}{dx_2} = \beta_{\mu} \rho \bar{C} \lambda \frac{du_1}{dx_2}$$

为简单起见, 这里把  $\beta_{\tilde{a}}$  写成了  $\beta_{\mu}$ . 与唯象方程 (5.1) 比较表明:

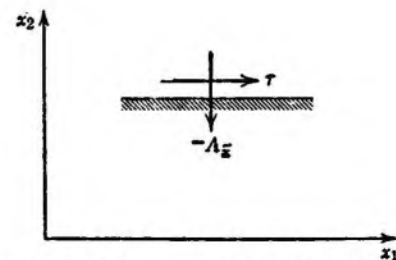


图 6 动量流量与正切应力之间的关系

$$\mu = \beta_{\mu} \rho \bar{C} \lambda \quad (5.5)$$

在方程(4.3 b)中我们已经看到  $\lambda$  与  $\rho$  成反比。由此可知, 对于给定的  $\bar{C}$  值 [ $\bar{C}$  和  $(\bar{C}^2)^{\frac{1}{2}}$  一样都是同  $T^{\frac{1}{2}}$  成正比],  $\mu$  与密度无关。这个结果是麦克斯韦 (Maxwell) 在 1860 年第一次得到的, 他在导出这个公式时是非常惊奇的, 直到这个结论得到实验上的证实, 他才相信。对于  $\mu$  与  $T$  的关系以后还要更详细的说明。

(b) **能量输运** 这里所输运的量是分子随机的和内部运动的平均能量。(这里我们要考虑分子的内部结构。) 因此根据方程(3.10)和(3.11)有  $\tilde{a} = \tilde{e} = \frac{\xi}{2} kT = \frac{\xi}{2} mRT = mc_v T$ 。总流量  $A_{\tilde{a}}$  是热流  $q$ 。因此方程(5.4)变为

$$q = -\beta_K n m \bar{C} \lambda c_v \frac{dT}{dx_2} = -\beta_K \rho \bar{C} \lambda c_v \frac{dT}{dx_2}$$

和方程(5.2)比较表明:

$$K = \beta_K \rho \bar{C} \lambda c_v \quad (5.6)$$

(c) **质量输运** 确切地说, 这里所关心的是气体混合物, 并且所输运量是不同组元的质量以及与质量等同的量。然而, 对我们来说, 继续处理单一种组元气体也就够了。为了表明有些量是被输运的, 我们必须想象把这一些分子用某种办法打上“标记”, 以便把它们同其他分子辨别开来而又不明显地改变它们的分子性质。例如, 放射性示踪分子就是这种情况。这些打着标记的分子由于浓度梯度通过其他同类分子的输运称为**自扩散**。所输运的性质是分子本体, 即被标记分子的几率, 这个几率在数值上用分数  $\frac{n_A}{n}$  表示, 其中  $n_A$  是被标记分子(称为  $A$  类分子)的数密度。因此, 我们有  $\tilde{a} = \frac{n_A}{n}$ 。

相应的流量取为  $A_{\tilde{a}} = \Gamma_A$ , 这里  $\Gamma_A$  是单位面积单位时间  $A$  类分子的净输运。把这些量代入(5.4), 根据分子总数  $n$  是均匀的假设<sup>1)</sup>, 我们得到:

$$\Gamma_A = -\beta_D n \bar{C} \lambda \frac{d(n_A/n)}{dx_2} = -\beta_D \bar{C} \lambda \frac{dn_A}{dx_2}$$

和方程(5.3)比较给出

$$D_{AA} = \beta_D \bar{C} \lambda \quad (5.7)$$

这里把自扩散系数写成  $D_{AA}$ 。对于一种气体向性质几乎相同的其他气体扩散时, 方程(5.7)也是一个合理的近似。例如, 氮气和一氧化碳就是这种情形, 它们的分子非常相似, 分子量也几乎相同。对于确实不相似的分子, 所谓**互扩散**就不能用上面推导方程(5.4)的分析方法。在这种情况下, 必须考虑到不同组元的平均自由程和平均速度都是不同的这个问题 [例如, 可参见 Jeans(1940)第八章或 Present(1958)第四章]。我们打算讨论这个较为困难的问题。关于气体混合物的运动问题在第九章和第十章再进一步讨论。

精确求出常数  $\beta_{\mu}$ ,  $\beta_K$  和  $\beta_D$  是相当困难的。这里只很简略地讲一下前两个常数, 即  $\beta_{\mu}$  和  $\beta_K$ 。[较完善的讨论请参看 Jeans(1940)第六章和第七章, 对  $\beta_D$  的处理可见同书第八章。] 最简便可行的近似假设是: (a) 每个分子通过平面  $x_2$  输运  $\tilde{a}$  的有效斜径精确地等于  $\lambda$  (即穿过平面前的最后一次碰撞以前的各次碰撞的影响均忽略不计), (b) 所有分子的速度都精确地等于  $\bar{C}$ 。这就导出如下关系:

$$\beta_{\mu} = \beta_K = \frac{1}{2} \quad (5.8a)$$

1) 这同假设温度和压力均匀一致。

当考虑到分子在平均值附近的实际分布时(见第二章),上述值应该减小为:

$$\beta_{\mu} = \beta_K = \frac{1}{3} \quad (5.8b)$$

当包含有前几次的碰撞效应(“速度的持续”)时,分子出发的有效距离  $\delta x_2$  增加,因此引起了  $\beta_{\mu}$  和  $\beta_K$  的增加。在能量输运中,分子速度与被输运能量的数值之间有一定关系(即具有较高平动能的分子往往是由离  $x_{20}$  较远的距离出发),因此又使得  $\beta_K$  进一步增加。对于单原子气体,当包含了上述以及其他次要影响时,最终结果是:

$$\beta_{\mu} = 0.499 \cong \frac{1}{2}, \quad \beta_K \cong \frac{5}{4} \quad (5.8c)$$

对于较为复杂的气体就没有这样简单结果。

方程(5.5)和(5.6)的  $\mu$  和  $K$  之间的关系是很有意义的。把这两个方程合并在一起可以得到:

$$K = \frac{\beta_K c_v}{\beta_{\mu}} \mu$$

如果动量和能量输运遵循同一机理 [见方程(5.8a)或(5.8b)],那么应该有:

$$K = \mu c_v \quad (5.9a)$$

主要由于能量输运中的速度相关性,实际上得到[方程(5.8c)]

$$K = \frac{5/4}{1/2} \mu c_v = \frac{5}{2} \mu c_v \quad (5.9b)$$

由此求得普朗特数  $Pr \equiv C_p \mu / K$  (它在粘性热传导问题中是一个重要的无量纲参数)为

$$Pr = \frac{c_p}{c_v} \times \frac{c_v \mu}{K} = \frac{2}{5} \gamma \quad (5.10)$$

对于单原子气体( $\gamma = \frac{5}{3}$ , 由此得到  $Pr = \frac{2}{3}$ ) 这个结果同实验符合得很好。然而对于双原子气体,比方说空气,我们知道  $Pr \cong \frac{3}{4}$ ,  $\gamma = \frac{7}{5}$ , 同(5.10)差别很大。这并不奇怪,因为在方程(5.9b)中利用的  $\beta_K$  和  $\beta_{\mu}$  的理论值是单原子气体的。

对于多原子气体,考虑到内部结构效应的粗略方法是欧肯(Eucken)提出的。他的方法是把分子的能量分成两部分:

$$e = e_{\text{平动}} + e_{\text{内}}$$

式中  $e_{\text{平动}}$  是平动能,  $e_{\text{内}}$  是与内部结构相关的能量。相应的还有:

$$c_v = c_{v\text{平动}} + c_{v\text{内}} \quad (5.11)$$

现在作这样的假设:平动能的输运和单原子气体 [方程(5.9b)] 一样,包含了与速度的关系,而内能的输运不包含速度的关系,因此和动量输运相似[方程(5.9a)],可以写出:

$$K = K_{\text{平动}} + K_{\text{内}} = \frac{5}{2} \mu c_{v\text{平动}} + \mu c_{v\text{内}}$$

或者由方程(5.11)得到:

$$K = \mu \left( \frac{3}{2} c_{v\text{平动}} + c_v \right)$$

利用  $c_{v\text{平动}} = \frac{3}{2} R$  [这是由方程(3.3c)得到的]与理想气体关系式  $c_v = R/(\gamma - 1)$ , 我们最终得到普朗特常数:

$$Pr = \frac{4\gamma}{9\gamma - 5} \quad (5.12)$$

这就是熟知的欧肯关系式。对单原子气体,它给出与先前关系式相同的结果( $\gamma = \frac{5}{3}$ ,  $Pr = \frac{2}{3}$ ), 而且在通常温度下,对于其他气体也是一个合理的近似(例如,空气,  $\gamma = \frac{7}{5}$ ,  $Pr =$



$$\frac{28}{38} = 0.737 \approx \frac{3}{4}.$$

最后,简单地讨论一下温度对粘性系数的影响.这也能说明前边一直没有考虑过的分子之间作用力的效应.这个讨论从方程(5.5)和(4.3b)着手,对于确定的 $m$ 值导出

$$\mu \sim \bar{C}/d^2 \quad (5.13)$$

因为 $\bar{C}$ 与 $T^{1/2}$ 成正比(这将在第二章里证明),故对弹子球模型有 $\mu \sim T^{1/2}$ .实际上, $\mu$ 的变化要更快些.这个差别是由于分子之间的作用力随距离的变化引起的.

例如,考虑萨瑟兰模型(图1),环绕刚球中心有一个弱吸力场.当这样的两个球彼此接近时,在其实接触以前它们的路径就已经偏斜了.从相对于给定分子 $z$ 固定的观察者的观点来看,碰撞分子的轨迹象图7所给出的那样.由于吸力的存在,碰撞分子的中心将沿着一条弯曲的轨迹 $PQR$ 运动,当这个分子的中心落在 $z$ 的影响球表面上的 $Q$ 点时就发生碰撞.在这样的碰撞中,该分子运动方向的总变化就好像它沿着直线路径 $PQ'R$ 运动,并且碰撞是在某一个比较大的有效影响球表面上的 $Q'$ 点发生一样.因此,具有弱吸力场的影响球的整体性质与某个稍大些的无吸力场的影响球相当.作为初步近似,可以这样估计,吸力的影响,即用一个有效直径 $d_{\text{有效}}$ 代替关系式(5.13)中的 $d$ .分子的相对速度越大,由于吸力引起的分子轨迹的偏离时间越短,并且 $d_{\text{有效}}$ 与 $d$ 的差别也越小.这个问题的动力学的详细分析(Loeb,1961,第221页,Kennard,1938,第154页)表明:

$$d_{\text{有效}}^2 = d^2 \left[ 1 + \frac{4}{m} \overline{1/g^2} \int_0^{\infty} -F(r) dr \right]$$

其中 $F(r)$ 是分子之间的作用力;(如图1), $\overline{1/g^2}$ 是 $1/g^2$ 的平均值, $g$ 是分子的相对速度,由此可以证明 $\overline{1/g^2} \sim 1/T$ ,对于给

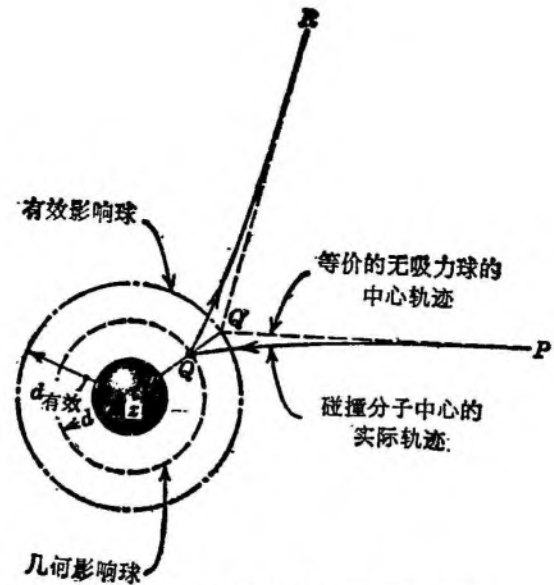


图7 相对分子 $z$ 不动的观察者所看到的两个萨瑟兰分子的碰撞

定力场,这个方程有如下形式:

$$d_{\text{有效}}^2 = d^2 \left( 1 + \frac{\chi}{T} \right)$$

其中 $\chi$ 是常数,对于吸力( $F < 0$ ), $\chi$ 是正的.在方程(5.13)中用 $d_{\text{有效}}^2$ 代替 $d^2$ ,并且注意到同前面一样 $\bar{C} \sim T^{1/2}$ ,最后得到

$$\frac{\mu}{\mu_{\text{参考}}} = \left( \frac{T}{T_{\text{参考}}} \right)^{\frac{1}{2} + \frac{\chi/T_{\text{参考}}}{1 + \chi/T}} \quad (5.14)$$

这里 $\mu_{\text{参考}}$ 是某个参考温度 $T_{\text{参考}}$ 下的粘性系数.这就是萨瑟兰公式.尽管从理论的观点来看它还是很粗糙的,但它指出 $\mu$ 的变化比简单按 $T^{1/2}$ 变化要快.由实验确定常数以后,对某些气体,如氧气、氮气,萨瑟兰公式给出了准确的结果,因此它具有很大的实用价值.



练习 5.1 在直径为  $D$  的圆柱面上给定角坐标处的层流边界层的厚度  $\delta$  是以  $\delta/D \sim 1/\sqrt{\text{Re}}$  来变化的。这里雷诺数  $\text{Re}$  定义为  $\text{Re} = \rho_\infty U_\infty D / \mu_\infty$ , 其中  $U_\infty$  是无扰动流相对圆柱的流动速度,  $\rho_\infty$  和  $\mu_\infty$  是相应的密度和粘性系数。如果  $\lambda_\infty$  是无扰动流的平均自由程, 试求比值  $\lambda_\infty/\delta$  作为  $\text{Re}$  和  $M$  的函数如何变化, 其中  $M$  是马赫数  $M = U_\infty / \sqrt{\gamma RT}$ 。

练习 5.2 在本节能量输运的处理中, 实际上假设了气体没有宏观运动, 而只考虑随机的内部运动的能量。现在考虑气体不仅具有温度梯度  $dT/dx_2$ , 而且也具有象在处理动量输运时那样的速度梯度  $du/dx_2$ 。用本节的平均自由程方法证明在  $x_2$  方向的分子能量流量是:

$$\Lambda = -K \frac{dT}{dx_2} - u_1 \mu \frac{du_1}{dx_2} = q - u_1 \tau$$

等式右边第二项在宏观上解释为剪切应力所做的功。

## 6. 分子模型的特征量

现在我们利用宏观上测量的量估计微观现象中所包含的分子模型的特征量。宏观上可测得的量有  $p, \rho, \mu, \hat{M}$ , 其中  $\hat{M}$  是分子量(每克分子的质量)。希望确定如下四个表征分子模型的特征量  $m, d, n, \sqrt{\bar{C}^2}$ 。由于  $m = \frac{\hat{M}}{\hat{N}}$ , 所以确定  $m$  也就

需要确定阿佛伽德罗数  $\hat{N}$ 。

考虑空气, 在 1 大气压,  $0^\circ\text{C}$  的标准条件下有如下宏观性质:

$$p = 1.013 \times 10^6 \quad \text{达因/厘米}^2$$

$$\rho = 1.288 \times 10^{-3} \quad \text{克/厘米}^3$$

$$\mu = 171 \times 10^{-6} \quad \text{克/厘米} \cdot \text{秒}$$

这里我们不管空气是气体混合物这个问题, 而认为它是由假想的相同分子组成的。由于  $N_2$  和  $O_2$  的分子量差别不大, 所以这个假设和真实情况差别不大。以此为基础可以得到分子量

$$\hat{M} \cong 28.9 \text{ 克/克分子。}$$

在上述条件下, 分子的均方根速度已由方程(3.5)得到:

$$\sqrt{\bar{C}^2} = \left( 3 \frac{p}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \cong 5 \times 10^4 \text{ 厘米/秒} \quad (6.1)$$

同时, 用下述方法可以估计  $d$  和  $N$ 。由方程(5.5)和(5.8c)还有(4.3b), 我们可以写出:

$$u = \frac{1}{2} \rho \bar{C} \lambda = \frac{1}{2} \rho \bar{C} \frac{m}{\sqrt{2} \pi d^2 \rho} = \frac{1}{2\sqrt{2} \pi} \times \frac{M}{\hat{N}} \times \frac{\bar{C}}{d^2}$$

或者, 如果我们认为  $\bar{C} \cong \sqrt{\bar{C}^2}$  及  $2\sqrt{2}\pi \cong 9$ , 则

$$\hat{N} d^2 \cong \frac{1}{9} \frac{M \sqrt{\bar{C}^2}}{\mu} \quad (6.2)$$

因为等式右边量已知, 这个式子就给出了  $\hat{N}$  和  $d$  之间的关系。不用分子运动论而考虑液态空气的情形, 可以得到第二个关系式。作为粗略的估计, 假设液态时每个分子都占据一个边长为  $d$  的立方体。如果用  $\rho_L$  表示液态时密度, 则有  $m = \rho_L d^3$  或者由于  $m = \hat{M} / \hat{N}$

$$\hat{N} d^3 \cong \frac{\hat{M}}{\rho_L} \quad (6.3)$$

用(6.2)除(6.3)并代入已知值:  $\mu, \sqrt{\bar{C}^2}, \rho_L = 0.86 \text{ 克/厘米}^3$ , 得到:

$$d \cong \frac{9 \mu}{\rho_L \sqrt{\bar{C}^2}} \cong 3.7 \times 10^{-8} \text{ 厘米} \quad (6.4)$$

再回到方程(6.3), 则得到阿佛伽德罗数

$$\hat{N} \cong \frac{\hat{M}}{\rho_L d^3} \cong 6.7 \times 10^{23} / \text{克分子}$$

根据电荷测量的精确考虑, 这个普通常数通用值是

$$N = 6.02252 \times 10^{23} / \text{克分子} \quad (6.5)$$

由上述结果, 现在我们得到一个分子的质量为:

$$m = \frac{M}{\hat{N}} \cong 4.8 \times 10^{-23} \text{克}$$

分子的数密度

$$n_0 = \frac{\rho}{M} \cong 2.69 \times 10^{19} / \text{厘米}^3 \quad (6.6)$$

这个式子是在  $p=1$  大气压,  $T=0^\circ\text{C}$  的标准条件下得到的每立方厘米空气的分子数。因为完全气体状态方程可以写成  $p=nkT$ , 在完全气体理论的精度范围内任何气体在标准条件下都必须具有相同的分子数。在这个标准条件下的数密度 [我们用符号  $( )_0$  表示] 就是熟知的洛喜密脱数。

这样, 我们就得到了所提出的要计算的四个特征量的大小。另外, 计算分子之间的平均间隙  $\delta$  也是很有意义的。因为每个分子的平均有效体积是  $\frac{1}{n_0}$ , 这就给出:

$$\delta = \frac{1}{n_0^{1/3}} \cong 3.3 \times 10^{-7} \text{厘米}$$

还可以确定平均自由程

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \pi n_0 d^2} \cong 6 \times 10^{-6} \text{厘米}$$

每个分子的碰撞频率

$$\theta = \frac{\bar{c}}{\lambda} \cong \frac{\sqrt{\bar{c}^2}}{\lambda} \cong 10^{10} / \text{秒}$$

把我们求得的几个微观距离加以比较是很有意义的, 根据上述结果我们可以写出:

$$\lambda : \delta : d = 6 \times 10^{-6} : 3.3 \times 10^{-7} : 3.7 \times 10^{-8} \cong 170 : 10 : 1$$

可以看出, 平均自由程比平均间隙大得多, 而平均间隙比分子直径大得多。因为分子之间的作用力的有效范围是分子直径的量级, 这也就证明了气体分子仅在相当短促的碰撞过程中相互作用的假设是正确的。我们对分子运动论的整个讨论过程都隐含着这个概念。只要密度不太大, 这个概念都是适用的。

上述图画: 微小的距离和巨大的数密度, 如果我们还不习惯分子的概念, 可能感到很奇怪。对于这个奇妙的问题的某些感性认识可以用下面Jeans(1940, 32页)的一段话来说明:

……, 我们知道, 一个人每次呼吸大约呼出 400 毫升空气, 这样一次呼吸呼出的空气大约包含  $10^{22}$  个分子。而地球上的全部大气大约有  $10^{44}$  个分子, 因此, 一个分子同一次呼吸的关系恰如一次呼吸同地球全部大气的关系。如果我们假设, 比如说凯撒的最后一口气已经完全扩散到整个大气中去了, 那么, 我们每次呼吸中都有机会吸进凯撒最后一口气的一个分子; 一个人的肺脏里大约有 2000 毫升空气, 这样, 在我们每个人的肺脏里就有凯撒最后一口气中的五个分子的机会。

### 参 考 文 献

- Jeans, J., 1940, *An Introduction to the Kinetic Theory of Gases*, Cambridge University Press.  
 Kennard, E. H., 1938, *Kinetic Theory of Gases*, McGraw-Hill.  
 Loeb, L. B., 1961, *The Kinetic Theory of Gases*, 3rd ed., Dover.  
 Present, R. D., 1953, *Kinetic Theory of Gases*, McGraw-Hill.  
 Slater, J. C., 1939, *Introduction to Chemical Physics*, McGraw-Hill.