教学经验交流

分子热运动揭示的传递现象

孙志仁

(华东理工大学 化工学院,上海 200237)

[摘要]作者利用三维分子热运动模型统计得到分子热运动平均速度和分子平均自由程,以及分量和总量之间的关系;运用传递通量概念,推导动量通量、热量通量和质量通量表达式,并与牛顿黏性定律、傅立叶导热定律和费克分子扩散定律进行对比,获得了气体动力学理论结论。

[关键词]分子热运动;统计模型;分子热运动平均速度;分子平均自由程;传递通量

Transfer Phenomena Revealed by Molecular Thermal Motion

Sun Zhiren

(*School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237*)

Abstract: In this paper, the average velocity of molecular thermal motion and the average free path of molecule, as well as the relationship between component and total amount, are obtained by means of three-dimensional molecular thermal motion model. By using the concept of transfer flux, the expressions of momentum flux, heat flux and mass flux are derived and compared with Newton's viscosity law, Fourier heat conduction law and Feck molecular diffusion law, and the theoretical conclusions of gas dynamics are obtained.

Key words: Molecular thermal movement; Statistical model; Average velocity of molecular thermal motion; Molecular average free path; Transfer flux

传递现象(如流体流动、热量传导和物质扩散)与日常生活和生产息息相关。科学家们通过现象观察和实验研究,提出模型假定,经实践验证确定为定理或定律。

牛顿流体作层流流动时,其动量传递规律遵循牛顿黏性定律:

$$\tau_{yx} = -\mu \frac{\mathrm{d}u_x}{\mathrm{d}y} \tag{1}$$

式中 μ 为黏度,单位为 Pa·s。

存在温差的固体介质中,热量会向温度低的方向传递,热量传递规律服从傅立叶导热定律:

$$q_y = -k \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}y} \tag{2}$$

[作者简介] 孙志仁(1964-),男,副教授。

[通信作者] 孙志仁,E-mail:zrsun@ecust.edu.cn。

式中 k 为热导率，单位为 $\frac{\mathrm{J/s}}{\mathrm{m\cdot K}}$。

静止介质中，物质从高浓度向低浓度方向扩散，其规律符合费克分子扩散定律：

$$J_{Ay}=-D_{AB}\frac{\mathrm{d}C_A}{\mathrm{d}y} \tag{3}$$

式中 D_{AB} 为分子扩散系数，单位为 $\mathrm{m^2/s}$。

上述定律都与物性有关，μ、k、D_{AB} 是物性参数，通常受温度的影响较大。实践研究表明，上述传递现象规律与分子热运动密切相关。文献中有一维分子热运动推导证明[1]，也有二维模型描述[2]。本文拟通过三维模型，审视分子热运动的平均速度和平均自由程。

一、研究内容

气体动力学理论证明：

$$\nu=a=D_{AB}=\frac{1}{3}\bar{v}\bar{l} \tag{4}$$

式中 $\bar{v}$ 为分子热运动平均速度，单位为 m/s；$\bar{l}$ 为分子平均自由程，单位为 m。

本文将通过建立三维分子热运动统计模型，统计得到分子热运动平均速度和分子平均自由程；再运用传递通量概念，推导动量通量、热量通量和质量通量表达式；并与牛顿黏性定律、傅立叶导热定律和费克分子扩散定律进行对比，获得气体动力学理论结论，揭示分子热运动与传递现象的关系。

二、建立模型

研究复杂问题前首先要合理简化，建立合适的模型。因此，本文先确定分子热运动统计模型，然后建立传递特征量分布场的微元控制体模型。

（一）分子热运动统计平均速度

建立模型离不开合理的假定。对于理想气体，分子运动理论假定：分子热运动是随机的，其统计平均值各向同性。

统计平均值有不同的表示方法，可以表示为方均根形式 $\bar{v}=\sqrt{\overline{v'^2}}$，也可以表示为均方根形式 $\bar{v}=\sqrt{\overline{|v'|^2}}=\overline{|v'|}$，后者也称绝对值平均。对同一批样本，两者结果不相同。计算速度和动量时，两种表示方法都可以；但计算分子动能时，只有方均根形式是准确的，因此方均根形式通常用来统计随机速度。

分子热运动的随机速度和统计平均速度在三维体系中的表示如图 1 所示。根据矢量分解法则，随机速度的分量和总量之间有如下关系：

$$v'^2=v_x'^2+v_y'^2+v_z'^2 \tag{5}$$

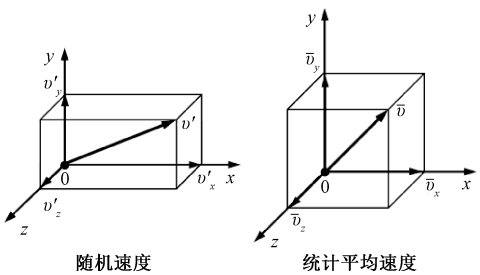


图 1 分子热运动的随机速度和统计平均速度

n 个随机样本中的每一个都有如下关系：

$$v_1'^2=v_{x1}'^2+v_{y1}'^2+v_{z1}'^2$$

$$v_2'^2=v_{x2}'^2+v_{y2}'^2+v_{z2}'^2$$

$$\cdots\cdots$$

$$v_n'^2=v_{xn}'^2+v_{yn}'^2+v_{zn}'^2$$

n 个式相加平均，即统计平均：

$$\frac{\sum_{n=1}^{n}v_n'^2}{n}=\frac{\sum_{n=1}^{n}v_{xn}'^2}{n}+\frac{\sum_{n=1}^{n}v_{yn}'^2}{n}+\frac{\sum_{n=1}^{n}v_{zn}'^2}{n}$$

用下式表示：

$$\overline{v'^2}=\overline{v_x'^2}+\overline{v_y'^2}+\overline{v_z'^2} \tag{6}$$

定义各统计平均速度方均根形式：

$$\bar{v}_x=\sqrt{\overline{v_x'^2}},\bar{v}_y=\sqrt{\overline{v_y'^2}},\bar{v}_z=\sqrt{\overline{v_z'^2}},\bar{v}=\sqrt{\overline{v'^2}} \tag{7}$$

式中 $\bar{v}$ 为分子热运动平均速度；$\bar{v}_x$、$\bar{v}_y$、$\bar{v}_z$ 为各方向上的平均速度。

将式(7)代入式(6)，可得：

$$\bar{v}^2=\bar{v}_x^2+\bar{v}_y^2+\bar{v}_z^2 \tag{8}$$

各方向上的统计平均速度可能在外界的影响下会有差异。

本模型符合各向同性假定，即当样本足够多时，投影到三个方向分量的统计平均值相等。统计结果如图 1 中的统计平均速度所示，即：

$$\bar{v}_x=\bar{v}_y=\bar{v}_z \tag{9}$$

将式(9)代入式(8)得：

$$\bar{v}_x=\bar{v}_y=\bar{v}_z=\frac{\sqrt{3}}{3}\bar{v} \tag{10}$$

静止的流体中，任意一点的压强都是各向同

性的，即任意方向压强相等。分子运动理论假定的分子统计平均速度各向同性也一样。当在空间确定任意一个方向时，也就确定了三维坐标系中的一维。那么，该方向上的平均速度是 υ 的分速度，大小等于 $\frac{\sqrt{3}}{3}\bar{\upsilon}$。

（二）分子平均自由程

分子在两次碰撞之间运动的距离称为分子自由程，如图 2 所示，其与分子热运动平均速度有同样的规律。

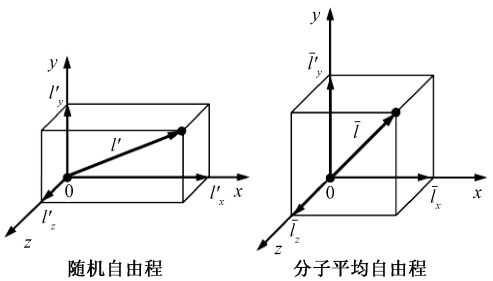


图 2　分子随机自由程和平均自由程

每一次碰撞的自由程与速度和时间的关系为：

$$l' = \upsilon' t'$$

$$l'^2 = \upsilon'^2 t'^2 = \upsilon'^2_x t'^2 + \upsilon'^2_y t'^2 + \upsilon'^2_z t'^2 = l'^2_x + l'^2_y + l'^2_z$$

统计平均得：

$$\overline{l'^2} = \overline{l'^2_x} + \overline{l'^2_y} + \overline{l'^2_z}$$

各统计平均自由程表达式为：

$$\bar{l}_x = \sqrt{\overline{l'^2_x}}, \bar{l}_y = \sqrt{\overline{l'^2_y}}, \bar{l}_z = \sqrt{\overline{l'^2_z}}, \bar{l} = \sqrt{\overline{l'^2}} \tag{11}$$

分子平均自由程以符号 $\bar{l}$ 表示。因为平均速度各向同性，所以平均自由程分量和总量之间同样符合如下关系：

$$\bar{l}_x = \bar{l}_y = \bar{l}_z = \frac{\sqrt{3}}{3}\bar{l} \tag{12}$$

在模型假定下，推导过程符合物理定理和统计规律。综上所述，对于三维体系，分子平均速度和平均自由程为：

$$\bar{\upsilon}_x = \bar{\upsilon}_y = \bar{\upsilon}_z = \frac{\sqrt{3}}{3}\bar{\upsilon}$$

$$\bar{l}_x = \bar{l}_y = \bar{l}_z = \frac{\sqrt{3}}{3}\bar{l}$$

现在再来审视气体动力学理论证明的表达式，其中分子热运动平均速度 $\bar{\upsilon}$、分子平均自由程 $\bar{l}$ 与三维视角下模型表示一致，它们是总量，各向同性的速度和自由程是分量。

（三）特征量分布场微元控制体模型

在 y 方向上存在速度分布的流场，通常取薄层微元控制体厚度为 dy，相邻流体层存在速度差，如图 3 所示。若流动为层流，则微元体由大量分子组成的分子微团排列构成。各层中的分子宏观速度相同，分子热运动不影响运动速度。但在垂直流动方向上，分子热运动会在两层交界面上进行分子交换。下层分子进入上层，与上层分子发生碰撞，产生动量传递。反之亦然。

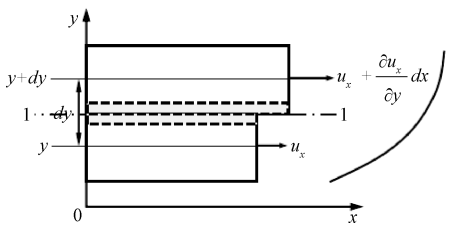


图 3　速度分布场微元体模型

若考察分子平均自由程，控制体可取两层交界处区域，即图 3 中的虚线区域。

三、推导过程

传递通量的定义为[1]：单位时间、通过单位面积的传递特征量。τ_{yx} 为动量通量，单位为 $\frac{\mathrm{kg \cdot m/s}}{\mathrm{m^2 \cdot s}}$（即 Pa）；$q$ 为热量通量，单位为 $\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{m^2 \cdot s}}$；$j$ 为质量通量，单位为 $\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{m^2 \cdot s}}$。

（一）动量通量

对一维定常流动的理想气体，其速度模型是在一维定常流动上叠加一个三维脉动模型，如图 4 所示。

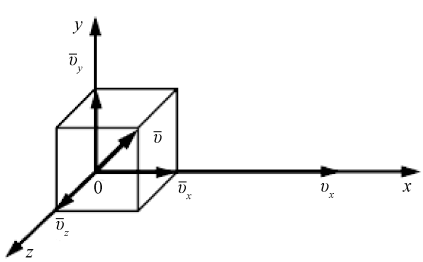


图 4　叠加模型

针对具体流场，如 x 方向一维定常流动，y 方向存在速度分布。假定条件是：分子热运动的各向同性，且不受流场影响。按照图 3 所示，令 $\mathrm{d}y \to \bar{l}_y$，可建立能体现分子平均自由程的控制体，如图 5 所示。

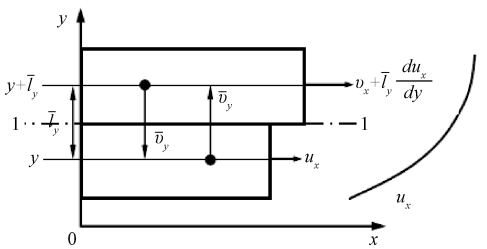


图 5　理想气体流场控制体示意图

假定气体分子因分子热运动从 y 层运动到 $y+\bar{l}_y$ 层时才与其他分子碰撞，取厚度为 $\bar{l}_y$ 的相邻两层气体，设 y 层的速度为 u_x，那么 $y+\bar{l}_y$ 层的速度由泰勒级数展开，忽略高价小量可得：

$$u_x(y+\bar{l}_y) \approx u_x + \bar{l}_y \frac{\mathrm{d}u_x}{\mathrm{d}y}$$

速度为 u_x 的气体分子因热运动进入上层，并与速度为 $u_x + \bar{l}_y \dfrac{\mathrm{d}u_x}{\mathrm{d}y}$ 的分子碰撞，完成动量传递。上层分子进入下层的原理相同。

当动量传递方向垂直于流动方向时，传递的动量通量就是该界面上的剪切应力。所以用符号 τ_{yx} 表示沿 y 方向、通过 1－1 界面传递的 x 方向动量通量。

设单位体积气体中分子数为 n，分子质量为 m，则理想气体的密度为 $\rho = nm$。

如图 5 所示，y 层速度为 u_x 的气体因分子热运动，沿 y 方向通过 1－1 界面向上传递的 x 方向动量通量为：

$$\tau_{yx} = \rho \bar{v}_y u_x$$

那么 $y+\bar{l}_y$ 层速度为 $u_x + \bar{l}_y \dfrac{\mathrm{d}u_x}{\mathrm{d}y}$ 的气体沿 y 方向通过 1－1 界面向下传递的 x 方向的动量通量为：

$$\tau_{yx} = -\rho \bar{v}_y \left(u_x + \bar{l}_y \frac{\mathrm{d}u_x}{\mathrm{d}y}\right)$$

其净动量通量为：

$$\tau_{yx} = \rho \bar{v}_y u_x - \rho \bar{v}_y \left(u_x + \bar{l}_y \frac{\mathrm{d}u_x}{\mathrm{d}y}\right) = -\rho \bar{v}_y \bar{l}_y \frac{\mathrm{d}u_x}{\mathrm{d}y}$$

已知 $\bar{v}_y = \dfrac{\sqrt{3}}{3}\bar{v}$，$\bar{l}_y = \dfrac{\sqrt{3}}{3}\bar{l}$，则沿 y 方向通过 1－1 界面传递的净动量通量表达式为：

$$\tau_{yx} = -\frac{1}{3}\rho \bar{v} \bar{l} \frac{\mathrm{d}u_x}{\mathrm{d}y} \tag{13}$$

上式与牛顿黏性定律式(1)对比，有：

$$\mu = \frac{1}{3}\rho \bar{v} \bar{l}$$

因为运动黏度 $\nu = \dfrac{\mu}{\rho}$，单位为 m^2/s，所以可得：

$$\nu = \frac{1}{3}\bar{v}\bar{l} \tag{14}$$

$$\tau_{yx} = -\nu \frac{\mathrm{d}(\rho u_x)}{\mathrm{d}y} \tag{15}$$

上式是牛顿黏性定律的动量浓度梯度形式。

以上推导过程同样适用于导热和分子扩散。

(二)热量通量

导热也是分子热运动引起的。对于存在温度分布的温度场，假定温度差不影响气体密度，对宏观静止的理想气体，分子热运动始终存在，温度越高，分子热运动平均速度越大，不同温度相邻气体层之间进出的分子平均速度相同。

理想气体温度场的分子平均速度模型就是一个三维模型，如图 1 所示。温度沿 y 方向分布，热量通量也沿 y 方向传递。微元控制体模型如图 6 所示。

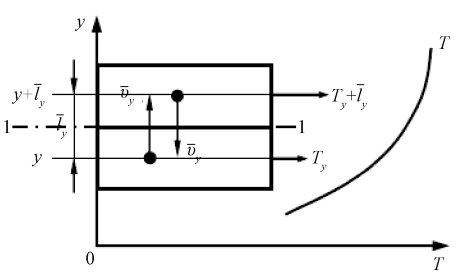


图 6　理想气体温度场控制体示意图

假定气体分子因分子热运动从 y 层运动到 $y+\bar{l}_y$ 层才与其他分子碰撞，也取厚度为 $\bar{l}_y$ 的相邻两层气体，设 y 层的温度为 T_y，那么 $y+\bar{l}_y$ 层的温度为：

$$T_{y+\bar{l}_y} \approx T_y + \bar{l}_y \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}y}$$

如图 6 所示，y 方向通过 1—1 界面向上传递的 y 方向热量通量为：

$$q_y = \rho \bar{v}_y C_p T_y$$

式中 C_p 为理想气体定压比热容，单位为 $\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{kg \cdot K}}$。

那么 $y+\bar{l}_y$ 层温度为 $T_{y+\bar{l}_y}$ 的气体，沿 y 方向通过 1—1 界面向下传递的 y 方向热量通量为：

$$q_y = -\rho \bar{v}_y C_p \left(T_y + \bar{l}_y \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}y} \right)$$

其净热量通量为：

$$q_y = \rho \bar{v}_y C_p T_y - \rho \bar{v}_y C_p \left(T_y + \bar{l}_y \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}y} \right) = -\rho \bar{v}_y C_p \bar{l}_y \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}y}$$

同样代入 $\bar{v}_y = \frac{\sqrt{3}}{3}\bar{v}$，$\bar{l}_y = \frac{\sqrt{3}}{3}\bar{l}$，得：

$$q_y = -\frac{1}{3}\rho \bar{v} \bar{l} C_p \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}y} \tag{16}$$

式(16)与傅立叶导热定律式(2)对比，有：

$$k = \frac{1}{3}\rho \bar{v} \bar{l} C_p$$

因为导温系数 $a = \frac{k}{\rho C_p}$，单位为 $\mathrm{m^2/s}$，所以可得：

$$a = \frac{1}{3}\bar{v}\bar{l} \tag{17}$$

$$q_y = -a \frac{\mathrm{d}(\rho C_p T)}{\mathrm{d}y} \tag{18}$$

上式是傅立叶导热定律的热量浓度梯度形式。

单纯的导热只发生在固体介质中。而对于气体和液体，发生导热现象的同时会产生对流传热。傅立叶导热定律应用于静止流体的假定条件也是导热过程中流体静止不动。其实，实际传热速率是增大的。这是因为流体的密度会随着温度的变化而增大或减小，存在温差的流场必然存在密度差，流体密度不同就会产生自然对流。

同样，对浓度场也有类似规律。

(三)质量通量

对存在浓度差的宏观静止理想气体，浓度高的地方，单位体积里的分子多，因气体分子热运动而传出的分子数就多。如果相邻的地方浓度低，传出的就少，则发生质量净交换。对应该浓度场，分子平均速度模型也是一个三维模型，微元控制体模型如图 7 所示。

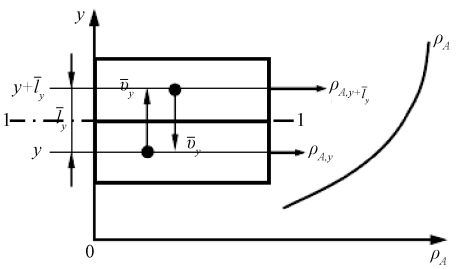


图 7　理想气体浓度场控制体示意图

质量浓度表示有质量浓度和摩尔浓度之分。本文先以质量浓度推导，然后结合理想气体分子量，转换成摩尔浓度形式。

与前面推导过程类似，沿 y 方向通过 1—1 界面传递的 y 方向净质量通量为：

$$j_{Ay} = \rho_{A,y}\bar{v}_y - \left(\rho_{A,y} + \bar{l}_y \frac{\mathrm{d}\rho_A}{\mathrm{d}y} \right)\bar{v}_y = -\bar{v}_y \bar{l}_y \frac{\mathrm{d}\rho_A}{\mathrm{d}y}$$

代入 $\bar{v}_y = \frac{\sqrt{3}}{3}\bar{v}$，$\mathrm{d}y = \frac{\sqrt{3}}{3}\bar{l}$，得：

$$j_{Ay} = -\frac{1}{3}\bar{v}\bar{l} \frac{\mathrm{d}\rho_A}{\mathrm{d}y} \tag{19}$$

已知理想气体的分子量为 M_A，则有：

$$\rho_A = M_A C_A \qquad j_A = M_A J_A$$

上式代入式(19)可得摩尔浓度形式：

$$J_{Ay} = -\frac{1}{3}\bar{v}\bar{l} \frac{\mathrm{d}C_A}{\mathrm{d}y} \tag{20}$$

式(20)与费克分子扩散定律式(3)对比，有：

$$D_{AB} = \frac{1}{3}\bar{v}\bar{l} \tag{21}$$

$$j_{Ay} = -D_{AB} \frac{\mathrm{d}\rho_A}{\mathrm{d}y} \tag{22}$$

上式是费克分子扩散定律的质量浓度梯度形式。

四、结论

三维分子热运动模型统计结果为：

$$\bar{v}_y = \frac{\sqrt{3}}{3}\bar{v}, \bar{l}_y = \frac{\sqrt{3}}{3}\bar{l}$$

本文运用传递通量概念，推导了动量通量、热

量通量和质量通量表达式，并与牛顿黏性定律、傅立叶导热定律和费克分子扩散定律进行对比，获得了以下关系：

$$\nu=\frac{1}{3}\bar{v}\bar{l}\,,a=\frac{1}{3}\bar{v}\bar{l}\,,D_{AB}=\frac{1}{3}\bar{v}\bar{l}$$

即气体动力学理论证明关系式：

$$\nu=a=D_{AB}=\frac{1}{3}\bar{v}\bar{l}\,。$$

五、讨论

1. 模型和假定对理论推导非常重要。气体动力学理论证明的关系式也是在一定前提条件下得到的。

查阅文献可知，对于干空气（温度 0℃，压强 101.33kPa），运动黏度 $\nu=1.328\times10^{-5}\ m^2/s$；导温系数 $a=1.88\times10^{-5}\ m^2/s$；氧气分子 A 在空气 B 中扩散（温度 0℃，压强 101.33 kPa），分子扩散系数 $D_{AB}=1.78\times10^{-5}\ m^2/s$。

导热与分子扩散都是建立在静止模型下获得的，而层流动量传递是建立在一维运动上叠加了三维模型下推导得到的。从数据对比可见，量级相同，导热与分子扩散基本相同。运动黏度与它们有些区别。这表明流动会对分子平均速度的各向同性产生影响，造成数据上的偏差。

理论带来的收获是对现象的判断和预测。真实的问题是复杂的，理论只有通过实验修正才能有效解决实际问题。

2.对比式(15)(18)和(22)，通过量纲分析，传递过程的现象方程可表示为：

$$\left.\begin{matrix}\text{动量}\\\text{热量}\\\text{质量}\end{matrix}\right\}\text{传递通量}=\left.\begin{matrix}\text{动量}\\\text{热量}\\\text{质量}\end{matrix}\right\}\text{扩散系数}\times\left.\begin{matrix}\text{动量}\\\text{热量}\\\text{质量}\end{matrix}\right\}\text{浓度梯度}$$

本文尝试对传递过程的经典理论引入三维统计模型进行推导求证，力求基本概念清晰，数学描述严谨，方法结论正确。在此与同行进行交流。

（文字编辑：李丽妍）

参考文献：

[1] 戴干策，任德呈，范自晖.传递现象导论[M].北京：化学工业出版社，2008：5，23-24.

[2] Bird R B，Steuart W E，Lightfoot E N. 传递现象[M].戴干策，戎顺熙，石炎福，译.北京：化学工业出版社，2004：18-20.