

# 气体动力学原子理论

〔美〕J.W.小邦德 K.M.沃森 J.A.小韦尔奇 著

607179

科学出版社

607179

V211

24

H1058/29

# 气体动力学原子理论

J. W. 小邦德

[美] K. M. 沃·森 著

J. A. 小韦尔奇



科学出版社

1986



C0193480

## 内 容 简 介

本书从原子角度描述高温平衡和非平衡气体动力学问题,它为分析航天工业和原子武器等领域内有关高温气体动力学问题提供理论基础。该书作者根据他们在上述几个领域内的工作和教学经验,考虑了真实气体分子和原子的性质,将微观描述和宏观描述结合起来,选取了理论分析和实验应用中有代表性的问题,注意到理论计算与实验数据的比较,在同类书籍中有其明显的特点。

本书可作为有关专业研究生教材,也可供科研人员、工程技术人员、高等院校教师及高年级学生参考。

J. W. Bond Jr., K. M. Watson, J. A. Welch, Jr.

ATOMIC THEORY OF GAS DYNAMICS

Addison-Wesley, 1965

## 气体动力学原子理论

J. W. 小 邦 德

[美] K. M. 沃 森 著

J. A. 小韦尔奇

傅仙罗 译

责任编辑 张邦固

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

\*

1986年1月第 一 版 开本:787×1092 1/32

1986年1月第一次印刷 印张:19 1/4

印数:0001—2,000 字数:440,000

统一书号:13031·3049

本社书号:4203·13—3

定价: 4.50 元

H1C58/29

## 译者序

随着超声速空气动力学、激光、火箭和核武器技术的迅速发展,对高温气体平衡与非平衡现象的研究已取得很大的成就。本书从原子角度描述高温平衡和非平衡气体动力学问题,它为分析航天工业和原子武器等领域内有关高温气动问题提供理论基础。该书作者根据他们在上述几个领域内的工作和教学经验,考虑了真实气体分子和原子的性质,将微观描述和宏观描述结合起来,选取了理论分析和实验应用中有代表性的问题,注意到理论计算与实验数据的比较,在同类书籍中有其明显的特点。

本书可作为上述领域内的研究生教科书,也是从事这几方面工作的研究人员、工程技术人员、高等院校相应专业师生的一本很好的参考书。对于不熟悉气体动力学的读者,尚需阅读该学科的有关参考书。

本书各章分别请下列同志审阅:第一、二、三章,林同骥;第四章,谈镐生,朱如曾;第五、六章,孙志伟;第七、八、九章,卞荫贵;第十、十一章,白骏雄;第十二章,郑哲敏;第十三章,郑哲敏,林光海;附录A—I,朱如曾。译者在此谨致谢意。

由于译者水平有限,译文一定存在不少缺点和错误,恳切希望读者批评指正。

傅 仙 罗

1983.2.9

## 序 言

超声速空气动力学、火箭和核武器技术的迅速发展要求在原子的水平上来描述高温气体的平衡和非平衡现象。这些现象非常繁杂，因此常常要求在这些领域工作的工程师和科学家，应当在好几门学科方面是训练有素的。事实上，他会发现，工作要求他自己既是航空工程师、电气工程师，同时也是物理学家、化学家。

我们写这本书，不仅是为着正在这些领域内学习的学生，而且也是为着上述这些科技研究人员。本书是以作者们最近十年来在航空空间工业和核武器实验室的工作和协作经验为基础的。在写作中，我们把精力集中在对我们工作特别有用的那些题材上，其中大量的题材至今还没有出过书。

我们从原子物理的微观现象开始，阐明了气体的输运过程，论述了气体动力学的宏观现象，并且是把它作为特殊的极限情况加以处理的。我们特别注意真实分子和原子的性质，这样就能够定量地讨论输运现象。正如我们所做的那样，从微观的或原子的水平出发，使我们能够处理大量的现象，并可清楚地看出各种近似方法的有效范围。

我们打算把这本书写成研究生的教科书，这些研究生已经学过量子力学和分子运动论方面的大学课程。在本书写作期间，本书的两位作者曾几次采用书中的材料作为在加利福尼亚大学讲授课程的基础。教学的经验告诉我们，学习这本书，为读者阅读本领域内更专深的文献准备条件。

为了使本书的篇幅适当，对某些重要的课题，特别是边缘

部分,没有进行详细的讨论.然而,我们尽量包括了足够多的实例和说明,使读者对实际应用有感性的认识.我们还包括了(特别是有关空气的)原子截面、反应速率、输运系数、状态方程、成分和不透明度方面的大量数据.

前三章是引言性的.旨在提出气体动力学现象的一些概念和各种特殊说明.在第四章,我们回顾了原子和分子结构,并描述某些比较重要的原子反应过程.真实气体的状态方程及其热力学函数的实际计算方法将在第五章中予以讨论.在下面四章中,我们介绍了输运过程和化学反应的动力学,并把它们与气体动力学方程组联系起来.辐射输运及其相关的流体动力学现象则在紧接着的三章中加以研究.其中对平均不透明度的计算方法作了相当详细的描述.最后一章阐述了激波波阵面的非平衡结构.

J. W. 小邦德 K. M. 沃森 J. A. 小韦尔奇

1965年1月

# 目 录

|     |                     |     |
|-----|---------------------|-----|
| 第一章 | 气体的热力学性质.....       | 1   |
| 1-1 | 热力学原理 .....         | 1   |
| 1-2 | 气体的热力学性质 .....      | 10  |
| 第二章 | 激波流体动力学.....        | 16  |
| 2-1 | 正激波 .....           | 16  |
| 2-2 | 理想气体中的正激波 .....     | 25  |
| 2-3 | 弱激波 .....           | 36  |
| 2-4 | 斜激波 .....           | 37  |
| 2-5 | 稀疏波(绕角流动) .....     | 43  |
| 2-6 | 实例 .....            | 45  |
| 第三章 | 连续介质流体动力学.....      | 53  |
| 3-1 | 运动方程组.....          | 53  |
| 3-2 | 运动常数 .....          | 61  |
| 3-3 | 声波 .....            | 68  |
| 3-4 | 一维管道流动 .....        | 73  |
| 3-5 | 气体自由膨胀 .....        | 77  |
| 第四章 | 原子物理和分子物理.....      | 82  |
| 4-1 | 引言 .....            | 82  |
| 4-2 | 玻尔原子 .....          | 83  |
| 4-3 | 薛定谔方程 .....         | 87  |
| 4-4 | 光谱学符号 .....         | 95  |
| 4-5 | 分子势函数 .....         | 99  |
| 4-6 | 氢分子离子 $H_2^+$ ..... | 100 |
| 4-7 | 分子电子态 .....         | 105 |
| 4-8 | 振动和转动 .....         | 116 |

|      |                        |     |
|------|------------------------|-----|
| 4-9  | 分子光谱 .....             | 129 |
| 4-10 | 范德瓦耳斯力 .....           | 137 |
| 4-11 | 夫兰克-康登原理 .....         | 140 |
| 4-12 | 原子碰撞引论 .....           | 141 |
| 4-13 | 截面的概念 .....            | 143 |
| 4-14 | 光子与光子、光子与电子的相互作用 ..... | 146 |
| 4-15 | 电子-电子散射 .....          | 148 |
| 4-16 | 光子-原子散射 .....          | 149 |
| 4-17 | 束缚-束缚过程 .....          | 151 |
| 4-18 | 束缚-自由过程 .....          | 156 |
| 4-19 | 自由-自由过程 .....          | 164 |
| 4-20 | 电子-原子弹性散射 .....        | 167 |
| 4-21 | 电子-原子非弹性散射 .....       | 169 |
| 4-22 | 俄歇发射 .....             | 173 |
| 4-23 | 包括电子在内的三体碰撞 .....      | 174 |
| 4-24 | 原子和分子的弹性散射 .....       | 176 |
| 4-25 | 绝热原理 .....             | 180 |
| 4-26 | 原子和分子的非弹性散射 .....      | 182 |
| 4-27 | 电荷传递 .....             | 185 |
| 4-28 | 分子和分子离子的形成 .....       | 190 |
| 4-29 | 光子与分子的相互作用 .....       | 195 |
| 4-30 | 电子与分子、电子与分子离子的碰撞 ..... | 197 |
| 第五章  | 状态方程 .....             | 209 |
| 5-1  | 麦克斯韦-玻耳兹曼分布函数 .....    | 210 |
| 5-2  | 正则系综和密度函数 .....        | 217 |
| 5-3  | 平衡分布函数 .....           | 223 |
| 5-4  | 单原子气体 .....            | 231 |
| 5-5  | 双原子气体 .....            | 251 |
| 5-6  | 电磁辐射 .....             | 261 |
| 5-7  | 费密-托马斯状态方程 .....       | 267 |



|      |                 |     |
|------|-----------------|-----|
| 第六章  | 气体分子运动论         | 280 |
| 6-1  | 概论              | 280 |
| 6-2  | 分子的分布函数         | 282 |
| 6-3  | 一些基本概念          | 284 |
| 6-4  | 玻耳兹曼方程          | 287 |
| 6-5  | 求碰撞项之值          | 289 |
| 6-6  | 混合气体的玻耳兹曼方程     | 292 |
| 6-7  | 玻耳兹曼 $H$ 定理     | 293 |
| 6-8  | 输运理论中的一个简单问题    | 297 |
| 6-9  | 通过平板的扩散         | 302 |
| 6-10 | 扩散系数            | 305 |
| 6-11 | 气体中的平衡电离        | 306 |
| 第七章  | 输运过程和流体动力学的普遍理论 | 313 |
| 7-1  | 一般定理            | 313 |
| 7-2  | 麦克斯韦分布的极限情况     | 317 |
| 7-3  | 恩斯科格和恰普曼方法      | 318 |
| 7-4  | 零阶方程的解          | 319 |
| 7-5  | 输运方程的解          | 321 |
| 7-6  | 在输运理论方面的应用      | 325 |
| 7-7  | 流体动力学和热力学关系式    | 326 |
| 7-8  | 声波的阻尼           | 329 |
| 7-9  | 积分方程的解;变分原理     | 331 |
| 7-10 | 粘度和导热率的计算       | 334 |
| 第八章  | 气体的离解和电离        | 339 |
| 8-1  | 反应速率            | 339 |
| 8-2  | 光致电离和分离         | 348 |
| 8-3  | 无辐射复合和附着        | 351 |
| 8-4  | 分子的离解和复合        | 355 |
| 8-5  | 离解气体的流体动力学方程组   | 357 |
| 8-6  | 应用于火箭喷管         | 359 |

|      |                        |     |
|------|------------------------|-----|
| 8-7  | 部分电离气体 .....           | 362 |
| 8-8  | 电导率 .....              | 366 |
| 8-9  | 电离气体的折射率 .....         | 368 |
| 第九章  | 多组分气体中输运过程的分子运动论 ..... | 372 |
| 9-1  | 初步的讨论 .....            | 372 |
| 9-2  | 碰撞积分 .....             | 377 |
| 9-3  | 玻耳兹曼函数的展开式 .....       | 382 |
| 9-4  | 一阶方程 .....             | 384 |
| 9-5  | 输运方程组 .....            | 387 |
| 9-6  | 双组分系统中的热扩散 .....       | 392 |
| 第十章  | 辐射输运理论 .....           | 397 |
| 10-1 | 局位热力学平衡 .....          | 397 |
| 10-2 | 宏观量 .....              | 401 |
| 10-3 | 吸收、发射和散射过程 .....       | 403 |
| 10-4 | 能量平衡方程 .....           | 410 |
| 10-5 | 扩散近似 .....             | 413 |
| 10-6 | 发射近似 .....             | 415 |
| 10-7 | 冷材料近似 .....            | 418 |
| 第十一章 | 不透明度 .....             | 423 |
| 11-1 | 计算程序 .....             | 423 |
| 11-2 | 统计力学 .....             | 424 |
| 11-3 | 谱线不透明度 .....           | 425 |
| 11-4 | 连续不透明度 .....           | 443 |
| 11-5 | 不透明度的限 .....           | 450 |
| 11-6 | 空气的发射率 .....           | 454 |
| 11-7 | 书目 .....               | 468 |
| 第十二章 | 辐射输运的应用 .....          | 479 |
| 12-1 | 光学深度 .....             | 479 |
| 12-2 | 米尔恩问题 .....            | 482 |
| 12-3 | 扩散近似中的相似解 .....        | 484 |

|      |                    |     |
|------|--------------------|-----|
| 12-4 | 恒定通量近似             | 485 |
| 12-5 | 波动的辐射阻尼            | 488 |
| 12-6 | 具有辐射流的运动方程         | 492 |
| 12-7 | 有辐射时激波的结构          | 498 |
| 12-8 | 激波中的非平衡辐射          | 505 |
| 12-9 | 自由电子的作用            | 511 |
| 第十三章 | 激波波阵面结构            | 516 |
| 13-1 | 作为间断面的激波波阵面        | 517 |
| 13-2 | 有热传导和粘性的激波波阵面      | 523 |
| 13-3 | 氩气中的高超声速激波波阵面      | 528 |
| 13-4 | 空气中的高超声速激波波阵面      | 553 |
| 附录 A | 计及热传导的球面激波         | 564 |
| 附录 B | 矩阵元和振子强度           | 568 |
| B-1  | 简并能级的振子强度          | 569 |
| B-2  | 库仑场中的偶极跃迁          | 570 |
| B-3  | 非类氢波函数             | 574 |
| B-4  | 分子中的电子光谱带          | 575 |
| 附录 C | 莫尔斯函数              | 580 |
| 附录 D | 微分散射截面             | 583 |
| 附录 E | 化学平衡               | 590 |
| 附录 F | 恰普曼-恩斯科格理论中几个积分的计算 | 593 |
| 附录 G | 激波波阵面中的振动弛豫        | 596 |
| 附录 H | 积分指数函数的一些性质        | 599 |
| 附录 I | 常数和换算因子            | 601 |
| I-1  | 常数                 | 601 |
| I-2  | 原子单位               | 602 |
| I-3  | 换算                 | 602 |

# 第一章 气体的热力学性质

气体热力学是超声速流体动力学的基础之一。超声速运动与亚声速流动的情况不同,其特征是有显著的压缩,而且温度发生变化。当速度足够高时,不但可能发生电离,而且还有可能出现振动激发和分子离解等现象。因此在本章中,我们将简单地复习一下热力学<sup>1)</sup>。在后面几章,则是从分子运动论和统计力学的角度来考虑,并重新得出本章的大部分结果。

## 1-1 热力学原理

热力学的价值在于它有这样一种能力,即只用少数几个变量就能描述具有许多内部自由度的复杂系统。这些变量中最简单的变量可能是动力学变量,如一个物体的体积 $V$ 和质量 $M$ 以及它作用在它周围物质的压强 $p$ 。另外的变量是组成所研究的系统的各种物质的量及其温度 $T$ 。

我们感兴趣的系统常常可以由几个均匀的部分组成,这种均匀的部分称为相。例如,水和冰块的混合物包含二个相。构成一个相的化学物质称为该相的组元。

假如所述的物质经历一种自发的变化,那么,它就不处在一种平衡状态。另一方面,假如一个系统在它被扰动之前不经历任何变化,那么,就说它是与它周围的物质处于平衡状态的。分别与第三种物质平衡的两种物质是互相平衡的。可以说互相处于平衡的一些物质是处于同一温度的。这样就定义

---

1) 例如,对气体热力学的较完整的描述,可参看文献[1]或[2]。

了“温度”的概念。只要给出具体的温标，这个定义中的任意性就可以排除掉。对我们来说，最有用的是开尔文（Kelvin）温标。这种温标的温度将始终记作  $T$ 。在开尔文温标中， $T = 0$  是可能达到的最低温度<sup>1)</sup>。

$T = 273.15^\circ\text{K}$  是在一个大气压强下冰的溶化温度。

$T = 373.15^\circ\text{K}$  是在一个大气压强下水的沸腾温度。

当一个系统的温度是  $273.15^\circ\text{K}$ ，而它的压强是

$$p = 1 \text{ 大气压强} = 0.982 \times 10^6 \text{ 达因/厘米}^2$$

的时候，我们说该系统处在“标准温度和压强”下，缩写为“NTP”。

从按开尔文温标测得的物体温度中减去  $273.15^\circ\text{K}$ ，就得出该物体的摄氏<sup>2)</sup>温度。

对于一个平衡系统，在描述该系统的热力学变量之间存在着一个关系式。这个函数关系式称为该系统的“状态方程”。对于简单的单相系统，状态方程通常写成这样的形式

$$p = f(V, T), \quad (1-1)$$

其中  $f$  是体积  $V$  和温度  $T$  的某个函数。

对于一个不处于平衡态的系统，一般说来，它总是经历着一种变化。例如，这可以包括热传导，气体的流动，或者一种化学反应。在变化过程期间，系统对它的周围物质可以作一定量的功  $\Delta W$ ，这是一个由运动和力确定的力学量。当变化是一个无穷小的膨胀时，我们就有一个熟悉的结果

$$\Delta W = p\delta V, \quad (1-2)$$

这里  $\delta V$  是物体体积的变化。

除上面的一些定义和假设之外，热力学还依据几个公理。

---

1) 所谓“负温度”实际上要比正温度高。（见文献[3]，第215页）

2) 名称“摄氏温标”代替原先在英美通用的名字“百分温标”，这两者是一样的。

**热力学第一定律** 在热力学过程中能量是守恒的。从更为满意的统计力学观点来看，第一定律恰好是力学中能量守恒的一种特殊情况。

为了以定量的形式表达第一定律，我们考虑发生在系统内部的一种变化。在这个变化过程期间，系统对周围物体所作的功是  $\Delta W$ ，传给系统的热量为  $\Delta Q$ ，系统的内能变化为  $\Delta U$ ，那么，第一定律是说，

$$\Delta Q = \Delta U + \Delta W. \quad (1-3)$$

当然，为了给出这个表达式的含义，我们必须定义  $\Delta U$  和  $\Delta Q$ 。第一定律的本质是说，对于小的变化，量  $\Delta U$  是系统状态的函数  $U$  的微分  $dU$ 。系统的内能称为  $U$ ，它与该系统过去的历史无关，而只与象  $V$ 、 $T$ ，等那样的变量有关。于是

$$U = \int dU + \text{常数},$$

这里没有必要规定积分路径。量  $Q$  和  $W$  与  $U$  不同，它们不能由系统的状态确定。

现在，我们依据动力学量  $\Delta W$ ，着手定义方程(1-3)中的  $\Delta Q$  和  $\Delta U$ 。首先考虑一个循环过程。所谓循环过程，就是说，在这个过程完成之后，系统又返回到它原来的初始状态。基于这样一个从状态 I 开始并以状态 I 结束的过程，因为积分有两个相同的积分限，所以

$$\Delta U = \int_I^I dU = 0.$$

于是，对于一个循环过程而言，方程(1-3)写作

$$\Delta Q = \Delta W. \quad (1-4)$$

这方程允许我们根据物体所作的功来定义物体吸收的热量。

$Q$  和  $W$  可以用尔格、焦耳、卡等单位来度量，

$$1 \text{ 焦耳} = 10^7 \text{ 尔格},$$

$$1 \text{ 卡} = 4.185 \text{ 焦耳}. \quad (1-5)$$

在定义了热量之后,接着我们来定义内能  $U$ .  $\Delta Q = 0$  的过程称为绝热过程. 对于一个绝热变化,第一定律表述为

$$\Delta U = -\Delta W, \quad (1-6)$$

另一方面,对于有热量传给物体而物体没有做功的过程,我们有  $\Delta U = \Delta Q$ . 一般地说,方程(1-3)允许我们把  $\Delta U$  定义为

$$\Delta U = \Delta Q - \Delta W.$$

于是,通过上面所给的一些方程,我们能计量出量  $\Delta Q$ ,  $\Delta U$  和  $\Delta W$ . 关系式(1-3)再加上说  $\Delta U$  是状态函数  $U(V, T)$  的变化,这两者就包括了热力学第一定律的物理含义.

自然过程是使系统趋向于平衡的过程. 这样的过程经常发生在自然界中发生,并且是不可逆的. 而所谓的可逆过程,是一类假设的可以精确地逆转的过程. (如果变化是从状态 I 到状态 II, 那么,逆过程应该能够按照同样的途径把系统从状态 II 带回到状态 I.) 可逆过程实际上是没有的,但是可以用任意的精确度来近似它. 可逆变化仅仅是在平衡状态的无穷小相邻区域内才能发生.

热力学第二定律就是说明这样一个事实,即自然过程是不可逆的.

**第二定律.** 系统有一个状态函数  $S$ , 称为熵. 对于一个热力学过程,  $S$  的变化满足关系式

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T} \text{ 对于可逆过程}, \quad (1-7)$$

$$\Delta S > \int \frac{dQ}{T} \text{ 对于自然过程}.$$

其中第一个方程使我们在有一个附加常数未定的条件下把物质的熵定义为

$$S = \int \frac{dQ}{T} + S_0, \quad (1-8)$$

这里的  $S_0$  是一个常数。方程组(1-7)的第二个方程则会告诉我们热力学过程进行的方向。

热力学第三定律是由能斯脱 (Nernst) 和普朗克 (Planck) 阐述的, 它使我们能够确定方程(1-8)中常数  $S_0$  的数值。

**第三定律.** 处在绝对温度  $T = 0$  的所有物质的熵是零。于是, 方程(1-8)可以用下式代替,

$$S = \int_0^T \frac{dQ(T')}{T'} \quad (1-9)$$

这里, 在积分的下限, 物质的温度为零<sup>1)</sup>。

对于一个可逆的无穷小变化, 当  $\Delta W = p dV$  时, 第一和第二定律可以合起来写作

$$T dS = dU + p dV. \quad (1-10)$$

我们要强调指出, 可逆变化仅仅在一系列平衡状态之间才能发生。

对于一个单相的和  $C$  种不同的化学物质(组分)组成的系统, 我们引入变量  $N_1, N_2, \dots, N_C$ , 这里每一个变量  $N_i$  ( $i = 1, 2, \dots, C$ ) 是第  $i$  种组分的克分子数。这样一来。把内能  $U$  认为是变量  $S, V, N_1, \dots, N_C$  的函数是方便的, 于是,  $U$  的无穷小变化是

$$\begin{aligned} dU = & \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V, N_1, \dots} dS + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S, N_1, \dots} dV \\ & + \sum_{i=1}^C \left. \frac{\partial U}{\partial N_i} \right|_{S, V, N_1, \dots} dN_i \end{aligned} \quad (1-11)$$

---

1) 可能存在这样一些物质, 它们的最低状态是简并的。在这种情况下, 上述的第三定律需要作些不重要的更动。(例如见文献[3], 第 22 页。)在本书中, 我们没有机会遇到这种问题。



把它与方程(1-10)比较,我们看出

$$\left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V,N} = T, \quad \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S,N} = -p.$$

而其余的系数便称为“化学势”,并定义为

$$\mu_i = \left. \frac{\partial U}{\partial N_i} \right|_{S,V,N_1,\dots,N_{i-1},N_{i+1},\dots,N_C}. \quad (1-12)$$

于是

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^C \mu_i dN_i. \quad (1-13)$$

把这个普遍的微分形式与可逆变化的微分形式[方程(1-10)]进行比较,我们看出,对于可逆变化,

$$\sum_{i=1}^C \mu_i dN_i = 0. \quad (1-14)$$

因为可逆变化仅仅对于平衡系统才能发生,所以,平衡系统必须满足方程(1-14).

另外几个热力学函数也是有用的。这些函数定义为

$$F = U - TS = \text{自由能},$$

$$H = U + pV = \text{焓},$$

$$G = U + pV - TS = \text{吉布斯势}. \quad (1-15)$$

对这些表达式进行微分,并运用方程(1-13),我们就得到一系列方程:

$$dF = -pdV - SdT + \sum_{i=1}^C \mu_i dN_i,$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum_{i=1}^C \mu_i dN_i,$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^C \mu_i dN_i. \quad (1-16)$$

从这些微分形式,很容易得到各种关系式,对此,表 1-1 中作