

目录

第一章 Momentum Transport 1

1.1 基本数学知识 1

1.1.1 Leibniz 积分法则 1

1.1.2 Reynolds 输送定理 1

1.2 无量纲数 2

1.3 随体导数 3

1.4 连续性方程 3

1.5 动量传递 3

1.6 带扩散的物理量的一般守恒方程 3

1.7 自然对流 natural convection 4

第二章 Mass Transport 5

2.1 浓物质传递 5

2.1.1 Maxwell-Stefan Description 5

2.1.2 Mixture-Averaged Approximation 5

2.1.3 Fick's law 6

2.1.4 热扩散 Thermal Diffusion 6

2.2 多组分扩散系数 6

2.3 化学吸附 6

第三章 Thermodynamics 8

3.1 能量传递 8

3.1.1 能量守恒 8

3.2 传热系数 The heat transfer coefficients 9

第一章 Momentum Transport

1.1 基本数学知识

1.1.1 Leibniz 积分法则

给出了一个对积分变量为函数的积分求导的法则，右侧第一项解释了积分随时间的变化，二三两项区域内物理量的得失。

$$\frac{d}{dt} \int_{a(t)}^{b(t)} \phi(x, t) dx = \int_{a(t)}^{b(t)} \frac{\partial \phi}{\partial t} dx + \phi(b(t), t) \frac{\partial b}{\partial t} - \phi(a(t), t) \frac{\partial a}{\partial t} \quad (1.1)$$

对由面 $S(t)$ 包围的封闭三维空间 $V(t)$ 来讲，假设面的移动速度为 \mathbf{v}_s ，有如下积分法则：

$$\frac{d}{dt} \int_{V(t)} \phi dV = \int_{V(t)} \frac{\partial \phi}{\partial t} dV + \int_{S(t)} \phi(\mathbf{v}_s \cdot \mathbf{n}) dS \quad (1.2)$$

若控制体不移动，则：

$$\frac{d}{dt} \int_{V(t)} \phi dV = \int_{V(t)} \frac{\partial \phi}{\partial t} dV \quad (1.3)$$

1.1.2 Reynolds 输送定理

Reynolds 输送定理可用来定量地描述流场中流体性质的变化情形，譬如在一个控制容积 (Control volume) 之中含有某种流体。在经过一段时间之后，若控制容积中流体的总体性质 B 有所改变，则其变化必定是下列两种原因所造成的：

(1) 总体性质 B 可能会因为本身的特性或外在因素的影响而产生随时间的变化，譬如流体中含有某种化学物质，该物质会因化学反应造成其质量 B 的变化， dB/dt 即为该物质质量的变化率。又譬如 B 为流体的动量，在受到外力的状况下，流体的动量会有所改变；

(2) 因为流体流动所造成的变化：当流体流经控制容积时，会带入或带出一部份的物质。当流出控制容积的总体性质大于流入量，则净流出量为正，会造成控制容积之中该总体性质的减少；反之，流入量大于流出量便会造成该总体性质的增加。

对固定控制体来讲：

$$\left(\frac{dB}{dt} \right)_{MV} = \int_V \frac{\partial}{\partial t} (b\rho) dV + \int_S b\rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} dS \quad (1.4)$$

运用 Gauss 散度定理简化形式：

$$\left(\frac{dB}{dt} \right)_{MV} = \int_V \left[\frac{\partial}{\partial t} (\rho b) + \rho b \nabla \cdot (\mathbf{v}) \right] dV \quad (1.5)$$

1.2 无量纲数

Reynolds Number, 定义为惯性力和粘性力的比:

$$Re = \frac{\rho UL}{\mu}$$

Grashof Number, 定义为浮力和粘性力的比, ν 为动力粘度:

$$Gr = \frac{g\beta\Delta TL^3}{\nu^2}$$

Prandtl Number, 定义为动量扩散率和热扩散率之比 (也代表流动边界层和热边界层之比), k 为导热系数, α 为热扩散系数, ν 为动力粘度。随着 Pr 增大, 热对流的增大速率逐渐比热传导大:

$$Pr = \frac{\mu c_p}{k} = \frac{\mu/\rho}{k/\rho c_p} = \frac{\nu}{\alpha}$$

Péclet Number, 定义为对流传递速率与扩散传递速率之比, D 为质量扩散系数:

$$Pe = \begin{cases} \frac{\rho ULc_p}{k} = \frac{UL}{\alpha} = RePr & \text{for heat transfer} \\ \frac{UL}{D} = ReSc & \text{for mass transfer} \end{cases}$$

Schmidt Number, 定义为动量扩散率和质量扩散率之比:

$$Sc = \frac{\nu}{D}$$

Nusselt Number, 定义为对流和热传导之比:

$$Nu = \frac{hL}{k}$$

Mach Number, 定义为速度和介质中声速之比:

$$M = \frac{|\mathbf{v}|}{a}$$

声速由下式计算, 其中 $\gamma = c_p/c_v$ 为比气体常数:

$$a = \sqrt{\gamma \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T}$$

对理想气体而言, 简化如下:

$$a = \sqrt{\gamma RT}$$

Eckert Number, 动能和焓之比。如果 $Ec \ll 1$, 能量方程中的粘性耗散和压力功就可以忽略:

$$Ec = \frac{\mathbf{v} \cdot \mathbf{v}}{c_p \Delta T}$$

Weber Number, 定义为惯性力和表面张力之比:

$$We = \frac{\rho U^2 L}{\sigma}$$

1.3 随体导数

微元中的物理量 ϕ 是位置 and 时间的函数，单位质量的物理量的变化率 $D\phi/Dt$ 定义为：

$$\frac{D\phi}{Dt} = \frac{\partial\phi}{\partial t} + \frac{\partial\phi}{\partial x} \frac{dx}{dt} + \frac{\partial\phi}{\partial y} \frac{dy}{dt} + \frac{\partial\phi}{\partial z} \frac{dz}{dt} = \frac{\partial\phi}{\partial t} + u \frac{\partial\phi}{\partial x} + v \frac{\partial\phi}{\partial y} + w \frac{\partial\phi}{\partial z} = \frac{\partial\phi}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \phi \quad (1.6)$$

守恒方程的通用形式为：

$$\frac{\partial \rho \phi}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \phi \mathbf{u}) = 0 \quad (1.7)$$

1.4 连续性方程

由随体导数很容易推导关于物理量密度 ρ 的守恒方程：

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho u}{\partial x} + \frac{\partial \rho v}{\partial y} + \frac{\partial \rho w}{\partial z} = 0 \quad (1.8)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{U}) = 0 \quad (1.9)$$

1.5 动量传递

由随体导数很容易推导关于物理量速度 \mathbf{u} 的守恒方程，其中 τ 为应力张量， F 为体积力：

$$\rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \rho \nabla \cdot (\mathbf{u} \mathbf{u}) = -\nabla p + \tau + F \quad (1.10)$$

动量方程中主要包括两种力，表面力（压力、粘性力）和体积力（重力等）。

1.6 带扩散的物理量的一般守恒方程

增加率 + 净流出 = 扩散增加率 + 源项

$$\frac{\partial(\rho\phi)}{\partial t} + \nabla(\rho\phi\mathbf{u}) = \nabla(\Gamma\nabla\phi) + S \quad (1.11)$$

在有限体积法中，会在整个控制体内对方程积分：

$$\int_{CV} \frac{\partial(\rho\phi)}{\partial t} dV + \int_{CV} \nabla(\rho\phi\mathbf{u}) dV = \int_{CV} \nabla(\Gamma\nabla\phi) dV + \int_{CV} S dV \quad (1.12)$$

然后用 Gauss 散度定理将对流-扩散项从体积分改为面积分，同时用式 1.3 所示的 Leibniz 积分法则改写第一项。

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\int_{CV} \rho\phi dV \right) + \int_A \mathbf{n} \cdot (\rho\phi\mathbf{u}) dV = \int_A \mathbf{n} \cdot (\Gamma\nabla\phi) dV + \int_{CV} S dV \quad (1.13)$$

有限体积法的积分方程具有非常自然的物理意义，左边第一项表示物理量 ϕ 在控制体中的变化率，坐标第二项表示控制体面上的净流出量（即对流项），右边第一项表示扩散引起的增量，最后一项为源项。

对于稳态问题，时间导数为 0：

$$\int_A \mathbf{n} \cdot (\rho\phi\mathbf{u}) dV = \int_A \mathbf{n} \cdot (\Gamma\nabla\phi) dV + \int_{CV} S dV \quad (1.14)$$

对瞬态问题，需要在每一个时间步内进行积分：

$$\int_{\Delta t} \frac{\partial}{\partial t} \left(\int_{CV} \rho \phi dV \right) + \int_{\Delta t} \int_A \mathbf{n} \cdot (\rho \phi \mathbf{u}) dV = \int_{\Delta t} \int_A \mathbf{n} \cdot (\Gamma \nabla \phi) dV + \int_{\Delta t} \int_{CV} S dV \quad (1.15)$$

1.7 自然对流 natural convection

自然对流控制方程：

在强制对流里面，使用 Re 数来描述流动行为，其表示惯性力（the inertial forces）与粘性力（the viscous forces）之比。对于内部驱动的流动行为——比如自然对流，初始速度未知，无法使用 Re 数表征流动行为。通常用 The Grashof number 来描述自然对流，其表示流体浮力与粘性力的比值（It describes the ratio of the time scales for viscous diffusion in the fluid and the internal driving force (the buoyancy force).）。当 $Gr > 10^9$ 时，自然对流转变为湍流。

对湿空气来讲，密度依赖于温度和含水率， Gr 数定义如下：

$$Gr = \frac{g\rho(\rho_{ext} - \rho_s)L^3}{\mu^2} \quad (1.16)$$

ρ_s 代表热表面的密度（solid）， ρ_{ext} 代表 the free stream density， ρ 代表流体密度。

对干空气来讲，密度仅依赖于温度， Gr 数定义如下：

$$Gr = \frac{g\beta(T_s - T_{ext})L^3}{(\mu/\rho)^2} \quad (1.17)$$

通常， $\mu/\rho = \nu$ ，定义为动力粘度。

β 为热膨胀系数（the coefficient of thermal expansion），定义为：

$$\beta = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_T \quad (1.18)$$

对理想气体而言， β 简化为：

$$\beta = \frac{1}{T} \quad (1.19)$$

同样，The Rayleigh number 也可以用来表征自然对流， Ra 数定义如下：

$$Ra = GrPr = \frac{g\beta\rho^2 C_p |T - T_{ext}| L^3}{k\mu} \quad (1.20)$$

其中， Pr 为 The Prandtl number，定义为：

$$Pr = \frac{\nu}{\alpha} = \frac{c_p \mu}{k} \quad (1.21)$$

α 为热扩散系数，定义为：

$$\alpha = \frac{k}{\rho c_p} \quad (1.22)$$

若密度仅仅依赖于温度， Ra 数定义如下：

$$Ra = \frac{g\rho C_p |\rho_{ext} - \rho_s| L^3}{k\mu} \quad (1.23)$$

第二章 Mass Transport

2.1 浓物质传递

由 i 个物质构成的，有 j 个反应的反应流、浓物质系统的质量守恒方程为：

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\omega_i) + \nabla \cdot (\rho\omega_i \mathbf{u}) = -\nabla \cdot \mathbf{j}_i + R_i \quad (2.1)$$

其中 ω_i 表示 i 物质的质量分数， \mathbf{j}_i 为质量通量（mass flux）源项，表示分子扩散、电场迁移、热扩散等引起的通量。

2.1.1 Maxwell-Stefan Description

Maxwell-Stefan 是最详细的扩散模型，计算消耗最大，是一个扩散占主导的模型。多组分混合物中，相对于质量平均速度的质量通量可使用通用的 Fick 方程定义，总的扩散通量依赖于物质的浓度梯度、温度、压力和外部驱动力：

$$\mathbf{j}_i = -\rho\omega_i \sum_{k=1}^Q \tilde{D}_{ik} \mathbf{d}_k - D_i^T \nabla \ln T \quad (2.2)$$

\tilde{D}_{ik} 是多组分 Fick 扩散系数， D_i^T 是热扩散系数， \mathbf{d}_k 是扩散驱动力。对理想气体而言，扩散驱动力可表示为：

$$\mathbf{d}_k = \frac{1}{cR_g T} \left[\nabla p_k - \omega_k \nabla p - \rho_k \mathbf{g}_k + \omega_k \sum_{l=1}^Q \rho_l \mathbf{g}_l \right] \quad (2.3)$$

其中， p_k 为气体分压， ρ_k 为物质 k 的密度， \mathbf{g}_k 为作用于物质 k 的外部作用力（例如电场）。

2.1.2 Mixture-Averaged Approximation

Mixture-Averaged 模型假定分压和温度变化对多组分扩散的影响可以忽略，假定由分子扩散引起的质量通量符合 Fick 定律，则分子扩散通量正比于摩尔分数的梯度，定义为：

$$\mathbf{j}_{md,i} = -\rho_i D_i^m \frac{\nabla x_i}{x_i} \quad (2.4)$$

$$\mathbf{j}_{md,i} = - \left(\rho D_i^m \nabla \omega_i + \rho \omega_i D_i^m \frac{\nabla M}{M} \right) \quad (2.5)$$

$$\rho_i = \rho \omega_i, x_i = \frac{\omega_i}{M_i} M \quad (2.6)$$

其中，混合物平均扩散系数定义为：

$$D_i^m = \frac{1 - \omega_i}{\sum_{k \neq i}^N \frac{x_k}{D_{ik}}} \quad (2.7)$$

2.1.3 Fick's law

Fick's law 是一个通用的模型，通常用来描述分子扩散不占主导地位的系统，不需要多组分扩散系数，计算消耗最低。

2.1.4 热扩散 Thermal Diffusion

由温差引起的扩散称为 **Soret** 效应，当混合物温差大、分子质量相差大时会产生热扩散，分子质量高的物质在低温区域积累，分子质量低的物质在高温处积累。多组分混合物所有热扩散系数为 0：

$$\sum_{i=1}^Q D_i^T = 0 \quad (2.8)$$

2.2 多组分扩散系数

Maxwell-Stefan 扩散系数 D_{ik} ，Fick 扩散系数 D_w^F ，热扩散系数 D_w^T 。

二元 Fick 扩散系数是对称的 (symmetric)，其和 Maxwell-Stefan 扩散系数 D_{ik} 可以相互转换。

$$\tilde{D}_{ik} = \tilde{D}_{ki} \quad (2.9)$$

2.3 化学吸附

化学吸附只能发生在固体表面的活性位点 σ 上，定义被 A 覆盖的活性位点与总活性位点之比为吸附率，剩下的为空位率：

$$\theta_A = \frac{\sigma_A}{\sigma} \quad (2.10)$$

$$\theta_V = 1 - \theta_A \quad (2.11)$$

分子的吸附速率 r_{ads} 与表面空位率和气体分压成正比，解吸率与表面占有率成正比：

$$r_{ads} = k_{ads} p_A \theta_V \quad (2.12)$$

$$r_{des} = k_{des} \theta_A \quad (2.13)$$

达到吸附平衡时，表观速率 $r = r_{ads} - r_{des} = 0$ ，有：

$$k_{ads} p_A (1 - \theta_A) = k_{des} \theta_A$$

令 $K_A = \frac{k_{ads}}{k_{des}}$ ，称为吸附平衡常数，得式 2.14，称为 Langmuir 吸附等温式：

$$\theta_A = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A} \quad (2.14)$$

为了根据本体浓度 c 和表面浓度 c_s 来建立传递和反应方程，执行以下代换，其中 Γ_s 为表面得最大吸附浓度：

$$\theta_A = c_s / \Gamma_s$$

$$p_A = cRT$$

将得到下式，粗体为吸附和脱附反应速率常数。

$$r_{ads} = \frac{k_{ads}RT}{\Gamma_s} c(\Gamma_s - c_s) \quad (2.15)$$

$$r_{des} = \frac{k_{des}}{\Gamma_s} c_s \quad (2.16)$$

对于表面来讲，涉及表面扩散、吸附脱附、表面反应，质量守恒为：

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_s \nabla c_s) = r_{ads} - r_{des} = R \quad (2.17)$$

本体溶液的质量守恒用经典的对流扩散方程描述：

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \nabla \cdot (-D \nabla c + \mathbf{u}c) = R \quad (2.18)$$

第三章 Thermodynamics

经典理想气体状态方程：

$$pV = nRT \quad (3.1)$$

从式 3.1 推导出理想气体密度公式：

$$\rho = \frac{Mp}{RT} \quad (3.2)$$

比气体常数 (Specific gas constant)：

$$R_s = \frac{R}{M} \quad (3.3)$$

$$R_s = c_p - c_v \quad (3.4)$$

比热容比 (The ratio of specific thermal capacities)：

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} \quad (3.5)$$

3.1 能量传递

3.1.1 能量守恒

热力学第一定理表明，系统 Ω 的动能 K_Ω 、内能 E_Ω 变化是由施加到系统上的机械能 P_{ext} 和热交换 Q_{exch} 引起的，动能 K_Ω 、内能 E_Ω 和压力（应力） P_{str} 也有一定的转换关系，说明 P_{str} 通过耗散转化成了能量。

$$\frac{dE_\Omega}{dt} + \frac{dK_\Omega}{dt} = P_{ext} + Q_{exch} \quad (3.6)$$

$$\frac{dK_\Omega}{dt} + P_{str} = P_{ext} \quad (3.7)$$

$$\frac{dE_\Omega}{dt} = P_{str} + Q_{exch} \quad (3.8)$$

系统 Ω 的内能和内能的变化率定义如下：

$$E_\Omega = \int_{\Omega} E dm \quad (3.9)$$

$$\frac{E_\Omega}{dt} = \int_{\Omega} \frac{dE}{dt} dm = \int_{\Omega} \rho \frac{dE}{dt} dv \quad (3.10)$$

连续介质假设推导出压力定义为：

$$P_{str} = \int_{\Omega} (\boldsymbol{\sigma} : \mathbf{D}) dv \quad (3.11)$$

$\boldsymbol{\sigma}$ 和 \mathbf{D} 分别为应力张量和应变速率张量。操作符 “:” 的计算法则如下：

$$\mathbf{a} : \mathbf{b} = \sum_n \sum_m a_{nm} b_{nm} \quad (3.12)$$

应力张量也可表示为 $\sigma = -p\mathbf{I} + \tau$, 所以 P_{str} 实际上是压力功 (pressure-volume work) 和粘性耗散 (viscous dissipation) 之和:

$$P_{str} = \int_{\Omega} p(\nabla \cdot \mathbf{u}) dv - \int_{\Omega} (\tau : \nabla \mathbf{u}) dv \quad (3.13)$$

系统 Ω 的热交换 Q_{exch} 是热传导、热辐射和附加热源引起的:

$$Q_{exch} = - \int_{\partial\Omega} (\mathbf{q} \cdot \mathbf{n}) ds - \int_{\partial\Omega} (\mathbf{q}_r \cdot \mathbf{n}) ds + \int_{\Omega} Q dv \quad (3.14)$$

热平衡方程表示如下:

$$\int_{\Omega} \rho \frac{dE}{dt} dv + \int_{\partial\Omega} (\mathbf{q} \cdot \mathbf{n}) ds + \int_{\partial\Omega} (\mathbf{q}_r \cdot \mathbf{n}) ds = \int_{\Omega} (\sigma : \mathbf{D}) dv + \int_{\Omega} Q dv \quad (3.15)$$

基本的传热是一个典型的椭圆偏微分方程:

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{q} = Q \quad (3.16)$$

$$\mathbf{q} = -k \nabla T \quad (3.17)$$

施加 Dirichlet 或 Neumann 边界条件以求解:

$$T = T_0 \quad (3.18)$$

$$-\mathbf{n} \cdot \mathbf{q} = q_0 \quad (3.19)$$

当密度 ρ , 热容 C_p , 热导率 k , 热源 Q , 边界条件均为常数时, 方程是一个线性系统。

3.2 传热系数 The heat transfer coefficients

当模拟因自然对流或强制对流产生的热量传递现象时, 原则上采取两种方式: 1. 对表面应用传热系数, 即假定与流体接触的边界上的对流热通量与热边界层上的温差成正比 $-\mathbf{n} \cdot \mathbf{q} = h(T_{ext} - T)$; 2. 使用共轭传热 (Conjugate Heat Transfer) 或非等温流 (Nonisothermal Flow) 直接计算模型与周围流体的热交换。

需要注意的是, 如果计算了流体的对流现象, 就不要使用换热系数。(It such case using heat transfer coefficients to model convective heat transfer is not relevant. Instead, modeling the fluid as immobile is likely to be accurate.)

通常根据对流的类型 (自然或强制对流) 和计算域的类型 (外部或内部计算域) 将对流传热分为四类。在自然对流中, 有温差引起的浮力 (buoyancy forces) 起主要作用。传热系数 h 大多是通过经验和理论关联计算得出, 首先定义一些无量纲数:

The Nusselt number, $Nu = hL/k$

The Reynolds number, $Re = \rho u L / \mu$

The Prandtl number, $Pr = \mu C_p / k$

The Rayleigh number, $Ra = Gr Pr$

其中 h 为换热系数, $W/(m^2 \cdot K)$, k 为导热系数, 单位 $W/(m \cdot K)$