

目录

第一章 Momentum Transport	1
1.1 基本数学知识	1
1.1.1 大学白学了	1
1.1.2 矢量计算	1
1.1.3 Gauss 散度定理	1
1.1.4 Leibniz 积分法则	1
1.2 无量纲数	2
1.3 继续讨论无量纲数	4
1.4 常见物理量	4
1.5 Euler 和 Lagrange 参考系	4
1.6 随体导数	5
1.7 Reynolds 输送定理	5
1.8 质量守恒/连续性方程	6
1.9 动量守恒	6
1.9.1 Non-Conservative Form	6
1.9.2 Conservative Form	7
1.10 应力张量	7
1.10.1 Surface Forces	7
1.10.2 Body Forces	7
1.11 牛顿流体的应力张量和动量方程	8
1.12 通用的守恒方程	8
1.13 FVM 有限体积法	9
1.13.1 对流-扩散问题的离散方式	9
1.13.2 压力速度耦合	9
1.14 自然对流 natural convection	9
1.14.1 自然对流与强制对流的相对大小	10
1.14.2 翅片自然对流冷却	10
1.15 真空系统	12
1.16 高马赫数流动	12
1.17 多孔介质流动	13
1.17.1 渗透率	14
1.17.2 Forchheimer's Equation	15

1.17.3 Brinkman's Equation	15
1.17.4 固定床的压力损失	15
1.17.5 固定床的孔隙率	16
1.18 湍流	16
第二章 Mass Transport	17
2.1 多组分质量传递基本概念	17
2.2 质量守恒	18
2.3 对流传质	19
2.4 分子扩散	19
2.5 Mass diffusivity	19
2.5.1 二元组分的扩散	21
2.6 Knudsen diffusion	22
2.7 综合扩散	23
2.8 多孔介质中的有效扩散系数	23
2.9 Thermal Diffusion/Soret effect	23
2.10 球形扩散方程	23
2.11 浓物质传递	24
2.11.1 Maxwell-Stefan Description	25
2.11.2 Mixture-Averaged Approximation	25
2.11.3 Fick's law	25
2.12 化学吸附	25
2.13 表面反应 Surface reaction	26
2.14 多孔介质质量传递	27
2.15 化学反应	28
2.16 蒸汽压	28
2.17 不连续的界面边界条件	28
第三章 Thermodynamics	29
3.1 能量传递基本概念和状态方程	29
3.2 总能量方程	31
3.3 内能方程	32
3.4 焓方程	33
3.5 能量传递	33
3.5.1 能量守恒	33
3.6 Boussinesq 近似	34
3.7 传热系数 The heat transfer coefficients	35
3.8 多孔介质传热	36
3.8.1 多孔介质局部热平衡理论 Local Thermal Equilibrium	36
3.8.2 多孔介质非等温流中的压力功和粘性耗散	37
3.8.3 热分散 Thermal Dispersion	38

第四章 实例	39
4.1 固定床	39
4.1.1 外扩散	39
4.1.2 内扩散	40
4.1.3 多孔介质性质	40
4.1.4 1D homogeneous model	40
4.1.5 1D heterogeneous model	40
第五章 Numerical Analysis	41
5.1 数值微分和数值积分	41
5.1.1 Taylor's Formula	41
5.1.2 有限差分	41
5.2 Newton Cotes 数值积分	41
5.3 Gauss 数值积分	42
5.4 微分方程及其数值解法	42
5.4.1 显式方法与隐式方法	42
5.4.2 初值问题和边值问题	42
5.5 差分	43
5.6 基本偏微分方程	43

第一章 Momentum Transport

1.1 基本数学知识

1.1.1 大学白学了

$$\frac{d}{dx}(uv) = u \frac{dv}{dx} + v \frac{du}{dx}$$

1.1.2 矢量计算

几个基本的等式：

$$\nabla s = \frac{\partial s}{\partial x} \mathbf{i} + \frac{\partial s}{\partial y} \mathbf{j} + \frac{\partial s}{\partial z} \mathbf{k}$$

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}$$

$$\nabla^2 \mathbf{u} = \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial z^2}$$

$$\nabla \cdot (s\mathbf{u}) = s \nabla \cdot \mathbf{u} + \mathbf{u} \cdot \nabla s$$

1.1.3 Gauss 散度定理

整个控制体内的源汇项 = 控制体表面的净通量：

$$\int_V (\nabla \cdot \mathbf{u}) dV = \int_S (\mathbf{u} \cdot \mathbf{n}) dS \quad (1.1)$$

1.1.4 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。

$$\frac{d}{dt} \int_{a(t)}^{b(t)} \phi(x, t) dx = \int_{a(t)}^{b(t)} \frac{\partial \phi}{\partial t} dx + \phi(b(t), t) \frac{\partial b}{\partial t} - \phi(a(t), t) \frac{\partial a}{\partial t} \quad (1.2)$$

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：

$$\frac{d}{dt} \int_{V(t)} \phi dV = \int_{V(t)} \frac{\partial \phi}{\partial t} dV + \int_{S(t)} \phi (\mathbf{v}_s \cdot \mathbf{n}) dS \quad (1.3)$$

若控制体不移动, 则:

$$\frac{d}{dt} \int_{V(t)} \phi dV = \int_{V(t)} \frac{\partial \phi}{\partial t} dV \quad (1.4)$$

1.2 无量纲数

Reynolds Number, 定义为惯性力和粘性力的比:

$$Re = \frac{\rho U L}{\mu}$$

Grashof Number, 定义为浮力和粘性力的比, ν 为动力粘度:

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

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:

$$Pe = \begin{cases} \frac{\rho U L c_p}{k} = \frac{UL}{\alpha} = Re Pr & \text{for heat transfer} \\ \frac{UL}{D} = Re Sc & \text{for mass transfer} \end{cases}$$

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 ($\nu = \mu/\rho$)。 $Pr < 1$ 时, 热边界层比速度边界层厚; $Pr > 1$, 热边界层比速度边界层薄。

气体的 $Pr \approx 1$, 意味着流体中动量和能量传递速率相同; 如果流体的 $Pr \ll 1$ (比如液态金属), 能量传递比动量传递快; 如果流体的 $Pr \gg 1$ (比如油), 其能量传递比质量传递慢。这可以理解层热边界层与动量边界层厚度不一致所引起的现象。

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

Schmidt Number, 定义为动量扩散率和质量扩散率之比, 用于描述同时存在动量和质量扩散过程的流体流动。 Sc 在质量传递中的作用与 Pr 在能量传递中的作用类似, 物理意义上表示速度边界层与传质边界层的相对厚度。 $Sc < 1$ 时, 传质边界层比速度边界层厚; $Sc > 1$ 时, 传质边界层比速度边界层薄。

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

Lewis Number, 定义为热扩散系数与质量扩散系数之比, 系统涉及到质量和能量的同时传递:

$$Le = \frac{\alpha}{D} = \frac{Sc}{Pr}$$

Nusselt Number, 定义为对流和热传导之比:

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

Sherwood number, 定义为分子质量传递阻力与对流质量传递阻力之比, 其中 h 为对流传质系数 (m s^{-1}):

$$Sh = \frac{hL}{D}$$

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 (事实上这个无量纲数就是为了表明, 在速度不太高的情况下, 可压缩流体的粘性耗散和压力功可以忽略):

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

Froude number, 定义为特征速度和重力波速度之比, 用来表征固体在流体中运动的情况, Fr 越高意味着固体所受阻力越大:

$$Fr = \frac{U}{\sqrt{gL}}$$

Weber Number, 定义为惯性力和表面张力之比:

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

Stanton number, 定义为流入流体的热量与流体的热容量之比, 也可以表示为, Nusselt, Reynolds, Prandtl 数之比, 其用于表征强制对流过程中的传热:

$$St = \frac{h_h}{Gc_p} = \frac{h_h}{\rho u c_p} = \frac{Nu}{RePr}$$

其中, h_h 为对流换热系数 ($\text{J m}^{-2} \text{K}^{-1} \text{s}^{-1} = \text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$), G 为流体的质量通量 ($\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$)。类比能量传递和质量传递, 定义用于质量传递的 St 数:

$$St = \frac{h_m}{u} = \frac{Sh}{ReSc}$$

其中, h_m 为传质系数 (m s^{-1})

1.3 继续讨论无量纲数

对于平板上的层流边界层而言，动量、能量、质量传递形式一致，

$$u \cdot \nabla u = \nu \nabla^2 u \quad (1.5)$$

$$u \cdot \nabla T = \alpha \nabla^2 T \quad (1.6)$$

$$u \cdot \nabla C = D \nabla^2 C \quad (1.7)$$

当 $\nu = D$ 时，动量边界层和浓度边界层轮廓的将完全一致，将两者的比值定义为无量纲数 Sc ，类似的，在动量边界层和能量边界层进行对比时，无量纲数 Pr 的作用与 Sc 完全一致。

当 $\alpha = D$ 时，温度边界层和浓度边界层轮廓一致，定义无量纲数 Le 为

$$Le = \frac{\alpha}{D} = \frac{Sc}{Pr}$$

1.4 常见物理量

动力粘度 μ ，单位 Pa s^{-1} 或 $\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$ ，定义为剪应力与剪切速率之比。

$$\tau = \mu \frac{\partial u}{\partial y}$$

运动粘度，单位 $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ，定义为粘度与密度的比值。

$$\nu = \frac{\mu}{\rho}$$

1.5 Euler 和 Lagrange 参考系

经典力学认为孤立系统的物理量是守恒的，对于流体系统，典型的守恒定律包括质量、动量和能量守恒。涉及流体流动和传递现象的守恒定律在数学上分两类描述，Lagrange 方法 (material volume) 和 Euler 方法 (control volume)。

Lagrange 方法跟踪每个流体微团的空间位置随时间的变化，微团的物理量表示为流体质点和时间的函数。初始时刻 t_0 时流体质点位于 $\mathbf{r}_0(x_0, y_0, z_0)$ ，相应的物理量表示为 $\phi(\mathbf{r}_0, t)$ ，不同的 \mathbf{r}_0 代表不同的流体微团。固定 \mathbf{r}_0 而让时间 t 变化，得到的是某一确定的微团的空间位置及其相关物理量随时间的变化；反之，固定时间 t 而让 \mathbf{r}_0 变化，将得到同一时刻下不同流体微团的空间位置及其相关物理量随时间的变化。

$$\phi = \phi(\mathbf{r}_0, t) \quad (1.8)$$

Euler 方法将流体微团的运动和物理量变化表示为固定的空间点 $\mathbf{r}_0(x, y, z)$ 和时间 t 的函数。固定空间点 \mathbf{r} 而让时间 t 变化，得到某一空间点上物理量随时间的变化规律；反之，固定时间 t 而让空间点 \mathbf{r} 变化，将得到某一时刻物理量的空间分布。

$$\phi = \phi(\mathbf{r}, t) \quad (1.9)$$

Lagrange 参考系下, 流体微团的速度可表示为:

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}_0, t) = \frac{\partial \mathbf{u}(\mathbf{r}_0)}{\partial t}$$

代入 Euler 参考系, 得到两种参考系的关联:

$$\mathbf{u}(\mathbf{u}(\mathbf{r}_0, t), t) = \frac{\partial \mathbf{u}(\mathbf{r}_0)}{\partial t} \quad (1.10)$$

基于这两种描述, 可以在流体粒子穿过空间的固定点 (Euler 方法) 或沿着流体微团的运动路径 (Lagrange 方法) 来跟踪流体微团的运动以测量流体性质变化。

1.6 随体导数

场变量 $\phi(\mathbf{r}, t)$ 既可以是一个标量 (ρ, T), 也可以是一个矢量 (\mathbf{u})。Euler 描述下, 场变量的导数 $\partial\phi/\partial t$ 是某一固定空间点上场变量 ϕ 对时间的变化率; 而与流体微团相关的物理量随时间的变化率 $D\phi/Dt$ 称为随体导数或物质导数 (substantial or material derivative)。微元中的物理量 ϕ 是位置和时间的函数, 随体导数 $D\phi/Dt$ 定义为:

$$\frac{D\phi}{Dt} = \frac{\partial\phi}{\partial t} + \frac{\partial\phi}{\partial x} \frac{dx}{dt} + \frac{\partial\phi}{\partial y} \frac{dy}{dt} + \frac{\partial\phi}{\partial z} \frac{dz}{dt} \quad (1.11)$$

$$= \frac{\partial\phi}{\partial t} + u \frac{\partial\phi}{\partial x} + v \frac{\partial\phi}{\partial y} + w \frac{\partial\phi}{\partial z} \quad (1.12)$$

$$= \underbrace{\frac{\partial\phi}{\partial t}}_{\text{local rate of change}} + \underbrace{\mathbf{u} \cdot \nabla \phi}_{\text{convective rate of change}} \quad (1.13)$$

1.7 Reynolds 输送定理

物质导数给出了与流体质点相关的物理量随时间的变化率, 是观察者随同流体质点一起运动所观察到的场变量 ϕ 的变化率。为了在 Euler 参考系下描述这种守恒定律, 需要知道等效的物质积分的变化率, Reynolds 输送定理提供了在 Eulerian 参考系下计算有限大小物质体的物理量随时间的变化率的方法。

使用 ϕ 来代表流体的任意性质 (质量、动量、能量等), 物质体积 (material volume, MV) 内的物理量 ϕ 的瞬时变化等于控制体积 (control volume, CV) 内的物理量的瞬时变化加上进出控制体控制面 (control surface, S) 的物理量的净流量。

$$\left(\frac{d\phi}{dt} \right)_{MV} = \int_V \frac{\partial\phi}{\partial t} dV + \int_S \phi \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} dS \quad (1.14)$$

运用 Gauss 散度定理 (式 1.1) 将面积分转换为体积分:

$$\left(\frac{d\phi}{dt} \right)_{MV} = \int_V \left[\frac{\partial\phi}{\partial t} + \nabla \cdot (\phi \mathbf{v}) \right] dV \quad (1.15)$$

配合随体导数和矢量计算可写成:

$$\left(\frac{d\phi}{dt} \right)_{MV} = \int_V \left[\frac{D\phi}{Dt} + \phi \nabla \cdot \mathbf{v} \right] dV \quad (1.16)$$

式 1.16 称为 Reynolds 输送定理，可以用来推导空间点固定的 Euler 形式的守恒定律。

1.8 质量守恒/连续性方程

质量守恒定律指出，在没有质量源和汇的情况下，区域质量守恒。在 Lagrangian 参考系的物质坐标下，质量守恒定律写作：

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{MV} = 0 \quad (1.17)$$

根据式 1.16 的 Reynolds 输送定理，Euler 参考系下的质量守恒定律写作：

$$\int_V \left[\frac{D\rho}{Dt} + \rho \nabla \cdot \mathbf{v} \right] dV = 0 \quad (1.18)$$

对任意控制体运用 Euler 参考系下的守恒定律，积分为 0 导出微分形式的质量守恒方程：

$$\frac{D\rho}{Dt} + \rho \nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \quad (1.19)$$

$$\frac{\rho}{t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0 \quad (1.20)$$

对不可压缩流体来说，密度 ρ 视为常数，质量守恒方程为：

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (1.21)$$

1.9 动量守恒

守恒形式在空间固定的控制体（控制体位置、形状不变）上推导而来，所有变量全部写在偏导符号内；非守恒形式在运动的控制体（永远由相同的流体微团构成）上推导而来，部分流场变量在偏导外。使用守恒型的原因有两个：1. 程序和算法设计方便，守恒形式可以写成统一的格式；2. 数值计算上能减少误差，守恒型方程在流场有间断时（比如接触间断、激波之类），能得到平滑的解而非守恒型则容易产生震荡。守恒型方程的守恒变量在跨过激波时要么很小要么为零，所以能提高激波数值解的质量。

总的来说，守恒形式和非守恒形式在数学上是等价的。FVM 是基于守恒形式的。

1.9.1 Non-Conservative Form

由随体导数的 Reynolds 输送定理可推导出：

$$\int_V \left[\frac{D}{Dt}(\rho \mathbf{u}) + (\rho \mathbf{u} \nabla \cdot \mathbf{u}) - \mathbf{f} \right] dV = 0 \quad (1.22)$$

即：

$$\frac{D}{Dt}(\rho \mathbf{u}) + (\rho \mathbf{u} \nabla \cdot \mathbf{u}) = \mathbf{f} \quad (1.23)$$

用微积分基本定理拆开，发现 2、3 两相就是连续性方程（不信自己拆），等于 0：

$$\rho \frac{D\mathbf{u}}{Dt}(\rho\mathbf{u}) + \underbrace{\mathbf{u} \frac{D\rho}{Dt} + \rho \nabla \cdot \mathbf{u}} = \mathbf{f} \quad (1.24)$$

然后得到非守恒形式的动量方程，其中 \mathbf{f} 为各种力：

$$\rho \left[\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} \right] = \mathbf{f} \quad (1.25)$$

1.9.2 Conservative Form

用那个 Gauss 散度定理推出的 Reynolds 输送定理可推导出：

$$\int_V \left[\frac{\partial(\rho\mathbf{u})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho\mathbf{u}\mathbf{u}) - \mathbf{f} \right] dV = 0 \quad (1.26)$$

即：

$$\frac{\partial(\rho\mathbf{u})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho\mathbf{u}\mathbf{u}) = \mathbf{f} \quad (1.27)$$

写成常见的守恒形式，左边的为各种力 \mathbf{f} ，其中 τ 为应力张量， F 为体积力：

$$\frac{\partial \rho\mathbf{u}}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho\mathbf{u}\mathbf{u}) = -\nabla \cdot p\mathbf{I} + \nabla \cdot \tau + F \quad (1.28)$$

只需要把体积力和压力梯度项看成源项，动量方程就能看成是对流扩散方程。动量的扩散对应的是流体的粘性耗散，质量扩散，温度扩散，动量扩散，这几种扩散从数学方程上看是非常相似的，因为他们都和分子无规则运动相关，分子的无规则运动能够将流体空间位置上物理量分布不均扯平，这几种扩散作用的基本物理过程，都可以用统计热力学进行分析。

1.10 应力张量

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）。

1.10.1 Surface Forces

主要是压力和粘性剪应力。压力为正应力 τ_{ii} ，使有限控制体体积发生变化；粘性剪应力为切应力 τ_{ij} ，使有限控制体形状发生改变，但是体积不变；

故，应力张量可分为两个部分：

$$-p\mathbf{I} + \tau$$

1.10.2 Body Forces

重力：

$$\mathbf{f}_b = \rho\mathbf{g}$$

由旋转引起的 Coriolis forces 和 Centrifugal forces

1.11 牛顿流体的应力张量和动量方程

对牛顿流体来讲，应力张量是剪应力的线性函数。

$$\boldsymbol{\tau} = \mu (\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T) + \lambda (\nabla \cdot \mathbf{u}) \mathbf{I} \quad (1.29)$$

对不可压流体来说 $\nabla \cdot \mathbf{u} = 0$ ，动量方程的一般为：

$$\frac{\partial \rho \mathbf{u}}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} \mathbf{u}) = -\nabla p \mathbf{I} + \nabla \cdot (\mu (\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T)) + F \quad (1.30)$$

如果粘度为常数（一般等温会出现这种情况），动量守恒可进一步简化。无粘流体直接去掉粘度了事：

$$\frac{\partial \rho \mathbf{u}}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} \mathbf{u}) = -\nabla p \mathbf{I} + \mu \nabla^2 \mathbf{u} + F \quad (1.31)$$

1.12 通用的守恒方程

增加率 + 净流出 = 扩散增加率 + 源项

$$\underbrace{\frac{\partial(\rho\phi)}{\partial t}}_{\text{unsteady term}} + \underbrace{\nabla \cdot (\rho\phi\mathbf{u})}_{\text{convection term}} = \underbrace{\nabla \cdot (\Gamma \nabla \phi)}_{\text{diffusion term}} + \underbrace{S}_{\text{source term}} \quad (1.32)$$

在有限体积法中，会在整个控制体内对方程积分：

$$\int_{CV} \frac{\partial(\rho\phi)}{\partial t} dV + \int_{CV} \nabla \cdot (\rho\phi\mathbf{u}) dV = \int_{CV} \nabla \cdot (\Gamma \nabla \phi) dV + \int_{CV} S dV \quad (1.33)$$

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 1.4 所示的 Leibniz 积分法则改写第一项。

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\int_{CV} \rho\phi dV \right) + \int_A \mathbf{n} \cdot (\rho\phi\mathbf{u}) dV = \int_A \mathbf{n} \cdot (\Gamma \nabla \phi) dV + \int_{CV} S dV \quad (1.34)$$

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，左边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-汇项。

对于稳态问题，时间导数为 0：

$$\int_A \mathbf{n} \cdot (\rho\phi\mathbf{u}) dV = \int_A \mathbf{n} \cdot (\Gamma \nabla \phi) dV + \int_{CV} S dV \quad (1.35)$$

对瞬态问题，需要在每一个时间步内进行积分：

$$\int_{\Delta t} \frac{\partial}{\partial t} \left(\int_{CV} \rho\phi dV \right) + \int_{\Delta t} \int_A \mathbf{n} \cdot (\rho\phi\mathbf{u}) dV = \int_{\Delta t} \int_A \mathbf{n} \cdot (\Gamma \nabla \phi) dV + \int_{\Delta t} \int_{CV} S dV \quad (1.36)$$

1.13 FVM 有限体积法

基本思路：

1. 将计算区域划分为一系列不重复的控制体积, 每一个控制体积都有一个节点作代表, 将待求的守恒型微分方程在任一控制体积及一定时间间隔内对空间与时间作积分;
2. 对待求函数及其导数对时间及空间的变化型线或插值方式作出假设;
3. 按选定的型线作出积分并整理成一组关于节点上未知量的离散的代数方程, 使用代数方法求解。

1.13.1 对流-扩散问题的离散方式

- 一阶迎风** 一阶精度, 绝对稳定, 假设界面上的物理量和上游的物理量一样。可以获得物理上能接受的解, 但当 Pe 数较大时, 假扩散比较严重, 需要加密网格;
- 二阶迎风** 二阶精度, 绝对稳定, 边界上的物理量由上游的两个点插值得出。通用存在假扩散;
- QUICK** 其对流项有三阶精度 (用了三个数据点插值), 扩散项仅有二阶精度 (通常等于中心差分); 需要使用结构化网格 (六面体或四面体网格) 才能发挥高阶精度的优势。

1.13.2 压力速度耦合

- SIMPLE** robust, 一般只用于求解不可压缩流动, 需要先假定一个压力, 然后计算速度, 最后循环修正压力和速度直至收敛;
- SIMPLEC** SIMPLE 的改进算法, 能更快的收敛;
- PISO** 常用于瞬态计算, 对瞬态计算效率较高

1.14 自然对流 natural convection

自然对流由浮力引起, 密度差越大, 浮力越大。

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。

Gr 数定义如下:

$$Gr = \frac{g\beta(T_s - T_\infty)L^3}{(\mu/\rho)^2} = \frac{g\beta\Delta TL^3}{\nu^2} \quad (1.37)$$

通常, T_s 为表面温度, T_∞ 为远离表面的温度, L 为特征长度, $\mu/\rho = \nu$, 定义为动力粘度。

对于垂直平板而言, 特征长度为板高; 水平平板特征长度为表面积除以周长, A/P ; 垂直圆管特征长度为管长; 水平圆管特征长度为管径 D ; 球的特征长度为直径 D 。详情参见文

献¹。

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

$$\beta = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_T \quad (1.38)$$

对理想气体而言, β 简化为:

$$\beta = \frac{1}{T} \quad (1.39)$$

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

$$Ra = GrPr = \frac{g\beta\rho^2 C_p |T - T_{ext}| L^3}{k\mu} \quad (1.40)$$

其中, Pr 为 The Prandtl number, 定义如下。如果 $Pr < 1$, 则粘性力对浮力没有显著的影响。

$$Pr = \frac{\nu}{\alpha} = \frac{c_p \mu}{k} \quad (1.41)$$

α 为热扩散系数, 定义为:

$$\alpha = \frac{k}{\rho c_p} \quad (1.42)$$

如果使用无量纲数判断自然对流属于层流, 则可以使用下式估算自然对流的速度:

$$U_0 = \sqrt{g\alpha\Delta T L} \quad (1.43)$$

1.14.1 自然对流与强制对流的相对大小

Ref: Heat and Mass Transfer: Fundamentals and Applications (p540)

两者的相对大小通过 Gr/Re^2 来表征。如果 $Gr/Re^2 \gg 1$, 惯性力可以忽略不计, 自然对流效应占主导地位; 如果 $Gr/Re^2 \ll 1$, 浮力可以忽略不计, 必须考虑强制对流; 如果 $Gr \approx Re^2$, 惯性力和浮力同时存在, 必须同时考虑自然对流和强迫对流的影响, 在这种情况下, 这种流动被称为混合对流。

1.14.2 翅片自然对流冷却

目前对矩形垂直翅片 (fin 或者 pin fin) 表面的自然对流现象有大量的研究, 通常将翅片间的距离 S 或者翅片的高度 L 作为特征长度, 自然对流的 Ra 数定义为:

$$Ra_S = \frac{g\beta(T_s - T_\infty)S^3}{\nu^2} Pr \quad (1.44)$$

$$Ra_L = \frac{g\beta(T_s - T_\infty)L^3}{\nu^2} Pr \quad (1.45)$$

$$Ra_L = Ra_S \frac{L^3}{S^3} \quad (1.46)$$

在散热过程中, 如果平板 (翅片) 为等温, 即 $T_s = \text{constant}$, Nusselt 数定义如下:

¹ Cengel Y. Heat and mass transfer: fundamentals and applications[M]. McGraw-Hill Higher Education, 2014. p542

$$Nu = \frac{hS}{k} = \left[\frac{576}{(Ra_S S/L)^2} + \frac{2.873}{Ra_S S/L} \right]^{-0.5} \quad (1.47)$$

这里存在一个散热器翅片排列最优设计的问题, 对于给定的基底而言 (长宽分别为 L 和 W , 详见), 是选择具有紧密排列的翅片还是松散排列的翅片。紧密堆积的翅片有更大的传热表面积, 但紧密的翅片结构对流体通过会附加额外的阻力, 所以传热系数较小; 而松散排列的翅片具有较高的传热系数, 但换热面积不足。

如果散热过程中翅片等温, 且翅片厚度远小于翅片间距, 即 $t \ll S$, Bar-Cohen 和 Rohsenow 等人计算出最佳翅片间距为,

$$S = 2.714 \left(\frac{S^3 L}{Ra_S} \right)^{0.25} = 0.274 \frac{L}{Ra_L^{0.25}} \quad (1.48)$$

当翅片间距为最优间距时, Nusselt 数为,

$$Nu = \frac{hS}{k} = 1.307$$

其自然对流换热速率为,

$$Q = h(2nLH)(T_s - T_\infty)$$

其中, $n = W/(S+t) \approx W/S$ 为翅片数目, T_s 为翅片表面温度, 所以的流体属性按简单的加和平均来计算, $T_{avg} = (T_s + T_\infty)/2$

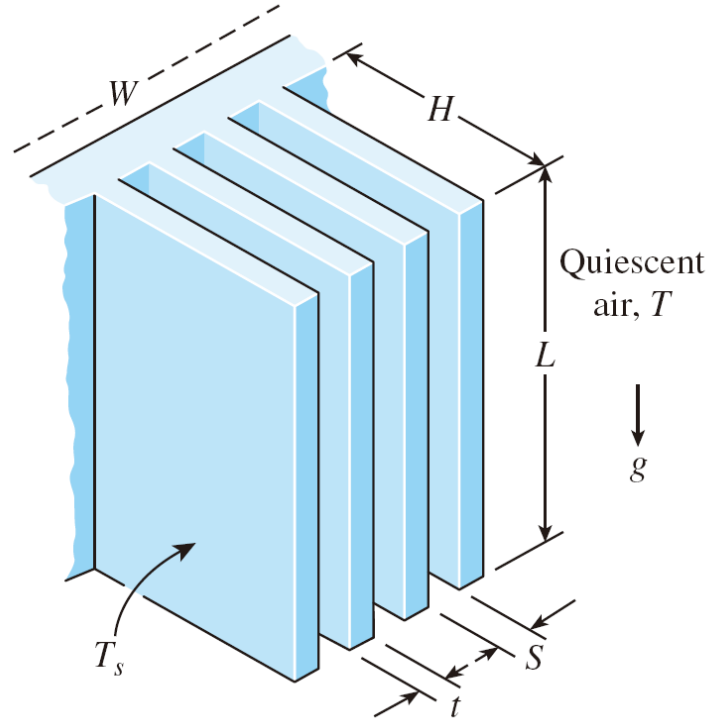


图 1.1 fin 的尺寸

1.15 真空系统

真空系统的气体流动需要使用与传统流体流动问题不同的物理方程来描述。在低压环境下，气体分子的平均自由程与系统的尺度相当，气体的稀薄效应变得很重要。通常情况下，稀薄度可以通过克努森数²来描述，分辨真空系统中是使用统计力学还是连续介质假设来描述流体流动。

$$Kn = \frac{\lambda}{L} \quad (1.49)$$

其中 λ 为是气体分子的平均自由程， L 为系统的特征尺寸。在动力学理论 (kinetic theory) 中，分子的平均自由程³指分子在与其他分子碰撞之间行进的距离，其中 k_B 为玻尔兹曼常数， d 为分子直径。

$$\lambda = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi d^2 p} \quad (1.50)$$

表 1.1 显示了不同 Kn 数下的流型及系统适用的控制方程。

表 1.1 Knudsen 数与流体流动类型

Kn 数	流动类型
$Kn < 0.01$	连续介质假设，使用 Navier-Stokes 方程和传统的计算流体力学方法
$0.01 < Kn < 0.1$	滑移流，Navier-Stokes 方程，壁面处使用滑移边界条件来模拟克努森层
$0.1 < Kn < 10$	过渡流，大部分流体区域都属于克努森层，必须使用稀薄气体动力学方法
$Kn > 10$	分子流，气体分子只与流体域的表面相互作用，分子之间没有散射现象

当 $\lambda \ll L$ 或 $Kn \ll 0.01$ 时，分子之间能发生频繁的碰撞，可视为连续介质。在超高真空系统中， $\lambda \gg L$ 且 $Kn > 10$ ，分子之间已经很难发生碰撞，碰撞主要发生在分子和壁之间，属于自由分子流。

1.16 高马赫数流动

马赫数的定义常见维基百科⁴。马赫数从 1.2 ~ 5.0 为超音速区，超音速流通过收缩管道时减速、压缩，通过扩散管道时，增速、膨胀。而亚音速流通过收缩管道时，则现象完全相反。

高马赫数流动必须考虑粘性耗散 (Viscous dissipation) 和压力功 (pressure work)，模拟高马赫数流动现象必须结合考虑动量和能量传递。在流动过程中热导率 k 和粘度 μ 的变化按理想气体假设来计算。一般使用 Sutherland's Law。

$$k = k_{ref} \left(\frac{T}{T_{k,ref}} \right)^{3/2} \frac{T_{k,ref} + S_k}{T + S_k} \quad (1.51)$$

²https://en.wikipedia.org/wiki/Knudsen_number

³https://en.wikipedia.org/wiki/Mean_free_path

⁴https://en.wikipedia.org/wiki/Mach_number

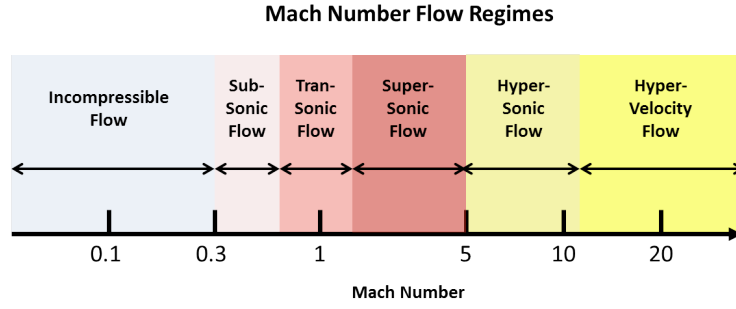


图 1.2 Mach-Number-Flow-Regimes

其中, k_{ref} 为参考条件下的热导率 ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$), $T_{k,ref}$ 为参考条件下的温度 (K), S_k 为 Sutherland 常数 (K, 每种气体都有自己的常数)。

同理, 高马赫流动流体的粘度也可使用 Sutherland's Law 来计算, 仅对低压下的单组分气体有效。

$$\mu = \mu_{ref} \left(\frac{T}{T_{\mu,ref}} \right)^{3/2} \frac{T_{\mu,ref} + S_{\mu}}{T + S_{\mu}} \quad (1.52)$$

其中, μ_{ref} 为参考条件下的粘度 (Pa s^{-1}), $T_{\mu,ref}$ 为参考条件下的温度 (K), S_{μ} 为 Sutherland 常数 (K, 每种气体都有自己的常数)。

1.17 多孔介质流动

设多孔介质的基体体积为 V_s , 孔隙的体积为 V_f , 整个介质总体积为 $V_m = V_s + V_f$, 多孔介质流道所占体积分数为孔隙率 $\varepsilon = V_f/V_m$ 。

多孔介质单位横截面积 (包含孔隙和基体) 的体积流率, 即在 V_m 上的平均流速称为 **Darcy 速度**; 在 V_f 上的平均流速称为 **内在平均速度 (The intrinsic average velocity)** 或 **孔隙速度 (pore velocity)**。

为了使孔隙速度 u_p 有意义, 必须对表征体元 (包括孔隙体积和孔隙体积) 上的速度进行统计平均, Darcy 速度 u_D 和孔隙速度 u_p 可以通过 Dupuit-Forchheimer relationship 进行关联, 这个定义使得速度在多孔区域和自由流动区域的边界上连续。

$$u_D = \varepsilon u_p \quad (1.53)$$

运用通用的守恒方程导出多孔介质流动的连续性方程:

$$\varepsilon \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0 \quad (1.54)$$

Darcy 定律表明, 流速和压力梯度成正比, 流动的阻力主要是流体的粘性力, Darcy 适用于低 Re 的渗流情况。

$$u = -\frac{\kappa}{\mu} \frac{\partial p}{\partial x} \quad (1.55)$$

三维情况下, Darcy 定律如下式, 其中 κ 为渗透率张量。

$$\mathbf{u} = -\frac{\kappa}{\mu} \cdot \nabla p \quad (1.56)$$

1.17.1 渗透率

流体流过固体基质的水力半径定义为：

$$d_h = \frac{4 \times \text{void volume}}{\text{surface area}} = \frac{4\varepsilon}{A_0(1-\varepsilon)} \quad (1.57)$$

其中， A_0 是基于固体体积的比表面积，

$$A_0 = \frac{A_{fs}}{V_s}$$

使用曲折因子对压力梯度进行修正，

$$\nabla p_{mod} = \frac{1}{\tau} \nabla p \quad (1.58)$$

其中，曲折因子定义为流动的有效长度 L_e 和流道进出口直线距离 L 之比，

$$\tau = \frac{L_e}{L}$$

利用曲折因子 τ 和形状参数 k_0 来修正 Hagen–Poiseuille equation 推导的渗流速度，

$$\mathbf{u}_p = \frac{d_h^2}{16k_0\mu\tau} \nabla p \quad (1.59)$$

其中，圆形毛细管的 $k_0 = 2$ ，矩形毛细管的 $k_0 = 2.0 \sim 2.5$ ，其他形状查阅文献⁵获知。进一步可对孔隙速度与渗流速度的关联进行修正，

$$\mathbf{u}_D = \mathbf{u}_p \frac{\varepsilon}{\tau} = -\frac{\kappa}{\mu} \nabla p \quad (1.60)$$

求解得到渗透率 κ ，

$$\kappa = \frac{\varepsilon d_h^2}{16k_0\tau^2} = \frac{\varepsilon d_h^2}{16k_\kappa} = \frac{\varepsilon^3}{k_\kappa(1-\varepsilon)^2 A_0^2} \quad (1.61)$$

其中， $k_\kappa = k_0\tau^2$ 称为 Kozeny constant。

对于任意形状的颗粒，引入等效球体的概念，该颗粒与等效球体具有相同的比表面积，并定义等效球体直径为，

$$d = \frac{6}{A_0} \quad (1.62)$$

对于尺寸均一、直径为 d_s 的球形来说， $d = d_s$ ；对于直径为 d_c 的圆柱来说， $d = (3/2)d_c$ 。引入等效直径后，渗透率表示为，

$$\kappa = \frac{\varepsilon^3}{36k_\kappa(1-\varepsilon)^2 d^2} \quad (1.63)$$

⁵Johnson R W. Handbook of fluid dynamics [M]. Crc Press, 2016.

渗透率是由多孔介质几何结构决定的, 对于简单和规则的几何结构, 我们能够通过几何参数来计算渗透率。比如球形颗粒填充床, 渗透率与孔隙率、几何参数有如下关系:

$$\kappa = \frac{d_p^2 \varepsilon^3}{180(1 - \varepsilon)^2} \quad (1.64)$$

对于粒径分布较窄的球形填充床, 文献提供的预测公式为,

$$\kappa = \frac{\varepsilon^{5.5}}{5.6} d^2 \quad (1.65)$$

1.17.2 Forchheimer's Equation

当 Darcy 流速 \mathbf{u} 足够小 (通常意味着 $Re \leq 1$), 流动符合 Darcy 定律。随着流速逐渐增大, 惯性力带来的非线性曳力逐渐增强, 在 $1 \leq Re \leq 10$ 这个范围内, 惯性力的增长都比较平滑。一旦 Re 足够高, 流动的阻力将主要是流体与流道的摩擦力和惯性力。Forchheimer 方程扩展了 Darcy 定律, 适用于多孔介质内的快速流动。大量研究表明, 从 Darcy 流动到 Darcy-Forchheimer 流动的转变发生在 $Re_{local} > 100$ 时。

$$\nabla p = -\frac{\mu}{\kappa} \mathbf{u} - c_F \kappa^{-1/2} \rho |\mathbf{u}| \mathbf{u} \quad (1.66)$$

其中, c_F 为无量纲阻力系数, 根据 Beavers 等人的实验总结, 阻力系数可按式计算:

$$c_F = 0.55 \left(1 - 5.5 \frac{d}{D_e} \right) \quad (1.67)$$

其中, d 为颗粒直径, D_e 为床层等效直径, $D_e = 2wh/(w+h)$, w 为床层宽度, h 为床层高度。

除了 Forchheimer 方程外, Irmay 等人也提出了一个关联多孔介质压降的关联式, 当 $\beta = 150$, $\alpha = 1.75$ 即为著名的 Ergun 方程:

$$\frac{dp}{dx} = -\frac{\beta \mu (1 - \varepsilon)^2 u}{d_p^2 \varepsilon^3} - \frac{\alpha \rho (1 - \varepsilon) u^2}{d_p \varepsilon^3} \quad (1.68)$$

1.17.3 Brinkman's Equation

$$\rho \left[\frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \frac{1}{\varepsilon} \nabla \left(\frac{\mathbf{u} \cdot \mathbf{u}}{\varepsilon} \right) \right] = -\nabla p + \frac{\mu}{\varepsilon} \nabla^2 \mathbf{u} - \frac{\mu}{\kappa} \mathbf{u} - \frac{c_F \rho}{\kappa^{1/2}} |\mathbf{u}| \mathbf{u} \quad (1.69)$$

1.17.4 固定床的压力损失

通常使用 Ergun(1952) 和 Reichelt(1972) 提出的经验关联式来计算压力损失:

$$\frac{\Delta p}{\Delta x} = f \cdot \frac{1}{2} \rho_f \left(\frac{u}{\varepsilon} \right)^2 \frac{1}{d_p} \quad (1.70)$$

其中, 速度为 Darcy 速度, f 为摩擦因子, 定义为:

$$f = \frac{c_1}{Re_p} + c_2 \quad (1.71)$$

一般的关联中 $c_1 = 133$, $c_2 = 2.33$ 。考虑壁面效应的关联中, 摩擦因子定义为:

$$f = 2A_w \left(\frac{154A_w}{Re_p} + \frac{1}{B_w} \right)$$

$$A_w = 1 + \frac{2}{3N}(1 - \varepsilon)$$

$$B_w = [1.15N^2 + 0.87]$$

$$N = \frac{d_p}{D} \quad (1.72)$$

1.17.5 固定床的孔隙率

大量实验表明, 填充床的孔隙率是一个阻尼振荡函数, 从壁面处 $\varepsilon = 1$ 振荡变化到 $5d_p$ 处接近稳定。可用经验公式描述孔隙率的变化:

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty \left[1 + Ce^{\left(-N\frac{y}{d_p}\right)} \right] \quad (1.73)$$

其中, y 是距壁面的距离; C, N 是经验参数, 实验表明 $C = 1.4$, $\varepsilon_\infty = 0.4$ 时, $N = 5$ or 6 。

由于壁面附近孔隙率最大, 流动过程中流速也最大, 这种现象称为“沟流现象”(channeling effect)。

1.18 湍流

第二章 Mass Transport

2.1 多组分质量传递基本概念

对多组分流体混合物而言，质量的关系为 $m = \sum m_i$ ，将质量浓度 (kg m^{-3}) 定义为：

$$\rho_i = \frac{m_i}{V}$$

混合物的密度为全部物质的质量浓度之和：

$$\rho = \sum \rho_i$$

类似地，混合物的物质的量 (mol)、质量分数 ($\sum \omega_i = 1$)、摩尔分数 ($\sum x_i = 1$) 分别定义为：

$$n_i = \frac{m_i}{M_i}$$

$$\omega_i = \frac{m_i}{m}$$

$$x_i = \frac{n_i}{n}$$

并且有如下转换关系：

$$\rho_i = \rho \omega_i = \rho \frac{M_i}{M} x_i$$

$$c_i = \frac{n_i}{V} = \frac{m_i/M_i}{V} = \frac{\rho_i}{M_i} = \frac{p_i}{RT}$$

质量分数 ω_i 还可定义为溶质的质量浓度 ρ_i 和溶液的质量浓度 ρ 之比：

$$\omega_i = \frac{\rho_i}{\rho} = \frac{c_i M_i}{\rho}$$

那么，显然，浓度 c_i 和质量分数有如下转换关系：

$$c_i = \frac{n_i}{V} = \frac{m_i}{M_i V} = \frac{\rho_i V}{M_i V} = \frac{\rho \omega_i V}{M_i V} = \frac{\rho \omega_i}{M_i}$$

混合物的等效摩尔质量 (kg mol^{-1}) 定义为：

$$M = \sum M_i x_i$$

如果气体混合物是理想气体，则满足：

$$PV = nRT$$

$$PV = mR_m T$$

其中 R_m 是混合物气体参数，定义为：

$$R_m = \frac{n}{m} R = \frac{R}{M}$$

Dalton 定律，在组分之间不发生化学反应的前提下，理想气体混合物的压强等于各组分的分压之总和，组分的摩尔分数等于分压与总压之比。其中气体 i 的分压为 P_i 。

$$p = \sum p_i$$

$$x_i = \frac{p_i}{p}$$

Raoult 定律，描述了溶液的蒸气压与其浓度的关系。在一定温度下，理想溶液内每一组分的蒸气压等于该组分的摩尔分数与其作纯溶剂时的蒸气压的乘积，且总的蒸气压等于各组分的蒸气压之和。

$$p = \sum p_i^* x_i \quad (2.1)$$

2.2 质量守恒

对一个体积为 $\Delta x \Delta y \Delta z$ 的控制体而言，质量守恒可以表示为控制体的净流出 + 控制体内质量的净积累率 = 0，数学描述如下：

$$\iint_{cs} \rho(\mathbf{u} \cdot \mathbf{n}) dA + \frac{\partial}{\partial t} \iiint_{cv} \rho dV = 0 \quad (2.2)$$

整理为矢量形式，其中，反应速率单位为 $\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$ ，

$$\nabla \cdot \rho \mathbf{u} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = R \quad (2.3)$$

考虑到 $c = \rho/M$ ，可整理为关于摩尔浓度的质量守恒方程，其中体积净反应速率单位为 $\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$ ，

$$\nabla \cdot c \mathbf{u} + \frac{\partial c}{\partial t} = R \quad (2.4)$$

考虑到系统内存在的扩散效应，质量守恒方程为，

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \nabla \cdot c \mathbf{u} - \nabla \cdot (D \nabla c) = R \quad (2.5)$$

对一个纯扩散系统，质量守恒方程形式为经典的 Fick 第二定律，

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \nabla^2 c \quad (2.6)$$

求解质量传递方程需要给定的边界条件一般分为四类：

1. 指定浓度, 即 $c_i = c$
2. 指定通量, 一般为表面反应通量, 即 $N = R_s$, 单位 $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
3. 零梯度, 一般为不可渗透边界和对称面, $\frac{\partial c}{\partial t} = 0$
4. 指定对流传质通量, 一般为边界层内的质量传递通量, $N = h(c_s - c_{bulk})$

2.3 对流传质

这里所说的对流传质 (Convective mass transfer) 涉及到物质在边界表面和移动流体之间的传递现象, 其质量传递通量与对流传质系数有关, 确定对流传质系数不是一件容易的事, 传质系数与流体性质、流动特性以及系统的几何形状有关。对流传质的速率类似于 Newton 冷却定律,

$$N = h\Delta c \quad (2.7)$$

边界层理论认为, 流体在表面的平行流动会产生速度分布, 流体在表面速度为 0, 边界层边缘接近本体速度, 因此流体到表面的质量传递基本只靠分子扩散, 即:

$$N = -D \frac{d(c - c_s)}{dy} = h(c_s - c_{bulk})$$

其中, c_s 为表面浓度。

重整形式, 并乘上特征长度 L , 得到 Sherwood 数:

$$Sh = \frac{hL}{D} = \frac{-d(c - c_s)/dy}{(c_s - c_{bulk})/L}$$

2.4 分子扩散

Fick 第一定律表明, 分子扩散通量与浓度梯度成正比,

$$N = -D\nabla c \quad (2.8)$$

2.5 Mass diffusivity

扩散系数分为三类, 热扩散系数 α 、质量扩散系数 D 、动量扩散系数 ν , 单位均为 $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ 。三类扩散系数及其关联物理量, 如粘度 μ 、热导率 k 均可以通过 Elementary Kinetic Theory 或者 Chapman-Enskog Theory 估算, 详情参加文献^{van2010CVD}。

$$\begin{aligned} J &= -D_{AB} \frac{dc_A}{dy} \\ q &= -\alpha \frac{d(\rho c_p T)}{dy} = -k \frac{dT}{dy} \\ \tau &= -\nu \frac{d(\rho u)}{dy} = -\mu \frac{du}{dy} \end{aligned}$$

定义 Schmidt 数为 $Sc = \nu/D$, 根据动力学理论, 理想气体的 $Sc = 1$, 故 Sc 数其主要用来表征气体与理想气体的偏差 (即表征气体的非理想性)。气体的 Schmidt 数通常在 $0.2 \sim 3$, 液体的 Schmidt 通常 > 40000 。

浓度梯度引起分子扩散, 通常化合物在空气中的扩散系数为在水中的扩散系数的 1000 倍左右。气体的扩散系数在 10^{-6} 到 $10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, 对气体而言, 根据动力学理论可知, 气体的扩散系数与温度和压力相关, 关系通常为 $f(T^n/p)$ (通常 $n = 3/2$), 气体的扩散系数通常随温度升高或压力下降而增大。实际上, 由于气体的非理想性, n 通常要更大, 例如水汽在空气中扩散, $n = 2.072 (250\text{K} < T < 459\text{K})$ 。液体和固体的扩散系数与浓度紧密相关, 并且通常随温度增大而增大, 液体的扩散系数在 10^{-10} 到 $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 左右, 固体的扩散系数一般在 10^{-14} 到 $10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 或更小。

对低压气体混合物而言, 扩散系数 D_{AB} 与压力 p 成反比, 与温度 T 成正比, 并且几乎与给定气体对的组成无关。

Sutherland, Jeans, Chapman 和 Cowling 等人基于气体动力学理论 (参见文献¹), 导出预测扩散系数的模型。最简化的动力学模型把分子当作不是加分子间力的刚性球, 且认为分子之间的碰撞事完全弹性的, 对理想气体混合物总的组分 A, 其自扩散系数定义为,

$$D_{AA} = \frac{1}{3} \lambda u \quad (2.9)$$

其中, λ 是分子的平均自由程,

$$\lambda = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi \sigma_A^2 p} \quad (2.10)$$

u 是物质 A 相对于分子平均速度的速度,

$$u = \sqrt{\frac{8 k_B N T}{\pi M_A}} \quad (2.11)$$

整理得到扩散系数,

$$D_{AA} = \frac{2 T^{3/2}}{3 \pi^{3/2} \sigma_A^2 p} \left(\frac{k_B^3 N}{M_A} \right)^{1/2} \quad (2.12)$$

其中, N 是 Avogadro 常数 (6.022×10^{23}), k_B 为 Boltzmann 常数, σ_A 为物质 A 的 Lennard-Jones 分子直径。

使用相似的动力学理论可推算二元组分混合物的扩散系数,

$$D_{AB} = \frac{2}{3} \left(\frac{k_B}{\pi} \right)^{3/2} N^{1/2} T^{3/2} \frac{\left(\frac{1}{2M_A} + \frac{1}{2M_B} \right)^{1/2}}{p \left(\frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \right)^2} \quad (2.13)$$

¹ Welty J R, Wicks C E, Rorrer G, et al. Fundamentals of momentum, heat, and mass transfer[M]. John Wiley & Sons, 2009.

2.5.1 二元组分的扩散

二元系统的扩散系数可以使用对应态原理 (corresponding states methods) 来预测, 可以以此来核算已知的实验数据或估算系统内未知的扩散系数, 文献²提供了多种预测扩散系数的方法。

传统的基于分子动力学理论的分子扩散模型没有考虑分子间力, Hirschfelder 等人利用 Lennard-Jones 势来评估分子间力的影响, 给出了非极性非反应分子气体对扩散系数的关联式,

$$D_{AB} = \frac{0.001858T^{3/2} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2}}{p\sigma_{AB}^2\Omega_D} \quad (2.14)$$

其中, D_{AB} 为二元扩散系数 (cm^2/s); M 为分子质量; p 为压力 (atm); σ_{AB} 为平均碰撞直径 (\AA); Ω_D 是一个碰撞积分, 是温度和分子间势场的无量纲函数, 参见文献³查阅常用的一组碰撞积分的经验参数。

此外, 比较常用的还有 Fuller 提出的一个经验关联式, 形如 $D_{AB} = f(T^{1.75}/p)$, 简单易用, 误差不超过 10%。详情参见文献^{poling2001properties}。

$$D_{AB} = \frac{0.00143T^{1.75}}{pM_{AB}^{1/2} \left(\sum V_A^{1/3} + \sum V_B^{1/3} \right)^2} \quad (2.15)$$

$$M_{AB} = \frac{2M_A M_B}{M_A + M_B} \quad (2.16)$$

其中 D_{AB} 为二元扩散系数 (cm^2/s); T 为温度 (K); M_A 、 M_B 为相对分子质量 (g mol^{-1}); p 为压力 (bar)。

液体的二元扩散系数常用 Wilke-Chang equation, 其中 μ_B 为动力粘度 (N s m^{-2}), V_A 为正常沸点下的分子体积 ($\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$), ϕ_B 为溶剂的无量纲关联系数, 默认为 1:

$$D_{AB} = 3.5 \times 10^{-15} \frac{(\phi_B M_B)^{1/2} T}{\mu V_A^{0.6}} \quad (2.17)$$

几个扩散系数的参照:

表 2.1 几个扩散系数参照 $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$

物质	在空气中 1atm	在水中
甲醇	1.5×10^{-5}	1.64×10^{-9}
乙醇	1.1499×10^{-5}	1.216895×10^{-9}
氧气	$1.76 \times 10^{-5} (25^\circ\text{C})$	-
苯酚	8.2×10^{-6}	9.1×10^{-10}

对气体混合物而言, 当混合物中任何二元组分扩散系数已知, 可以使用下式确定混合物中组分的扩散系数:

²B. E. Poling, J. M. Prausnitz, and J. P. O'Connell, The Properties of Gases and Liquids, 5th edition, McGraw-Hill, New York (2001), Chapter 11.

³Welty J R, Wicks C E, Rorrer G, et al. Fundamentals of momentum, heat, and mass transfer[M]. John Wiley & Sons, 2009.

$$D_A m = \frac{1 - y_A}{\sum_i \left(\frac{y_i}{D_{Ai}} \right)} \quad (2.18)$$

2.6 Knudsen diffusion

如果孔径小于扩散气体分子的平均自由路径，且气体密度较低，气体分子与孔壁的碰撞将比彼此更频繁，这一过程称为 Knudsen 流或 Knudsen 扩散，气体通量因分子与壁面碰撞而减小。当 $Kn > 1$ 时，Knudsen 扩散变得重要，当 $kn > 10$ 时，则 Knudsen 扩散起主导作用。

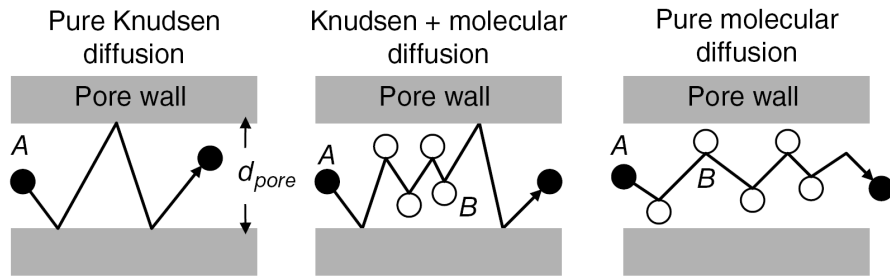


图 2.1 Knudsen-diffusion

Knudsen 扩散只适用于气体，因为液体分子的平均自由程非常小，通常接近分子本身的分子直径。Knudsen 扩散系数的值与气相中扩散物质分子的平均自由程 λ 有关，不同压力下的气体分子的平均自由程可用下式估算：

$$\lambda = \frac{1.0133 \times 10^{-3}}{p} \quad (2.19)$$

其中， λ 为分子的平均自由程 (cm)， p 为压力 (kPa)。

在孔径远大于分子的平均自由程时 ($d_0 \gg \lambda$)，扩散不受孔径的影响，主要发生 Fick 扩散，分子与孔壁的碰撞是可以忽略的。一旦孔径小到一定程度（通常是与分子的平均自由程相当或更小，如 $d_0/\lambda < 0.1$ ），分子与孔壁的碰撞成为主导，质量传递由 Knudsen 扩散决定。从气体动力学理论导出自扩散系数，

$$D_{AA} = \frac{\lambda u}{3} = \frac{\lambda}{3} \sqrt{\frac{8k_B NT}{\pi M_A}} \quad (2.20)$$

由于发生 Knudsen 扩散时，分子现在更有可能与孔壁发生碰撞，而不是另一个分子，所以直接间分子平均自由程替换为孔径 d_0 ，然后带入 k_B 和 N 这两个常数的值，得，

$$D_k = 4850 d_0 \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (2.21)$$

其中， D_k 为克努森扩散系数 (cm^2/s)， T 为温度 (K)， M 为扩散物质的相对分子质量，无量纲。Knudsen 扩散系数与孔径 d_0 和温度 T 成正比，与气体摩尔质量 M 成反比。这意味着小分子气体会表现出很高的扩散率。与 Fick 扩散不同，**Knudsen 扩散与压力无关**。

2.7 综合扩散

一般来说, Knudsen 扩散过程只有在低压和小孔径时才其主导作用, 但在有些情况下, Knudsen 扩散和分子扩散都很重要的。在给定的孔道中, 如果分子扩散和克努森扩散同时存在, 即 $0.1 < d_0/\lambda < 100$ ($0.01 < Kn < 10$) 时, 分子与分子间碰撞以及分子与孔壁间碰撞形成的扩散阻力均不可忽略, 称为综合扩散。使用下式计算综合扩散系数:

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{D_k} + \frac{1}{D_{AB}} \quad (2.22)$$

2.8 多孔介质中的有效扩散系数

基于 Fick 定律推导的扩散系数仅仅适合笔直的孔隙结构, 而工业催化剂孔隙结构复杂, 分子扩散路径更长, 通常引入曲折因子来修正扩散路径的长度, 即 $L_{porous} = \tau L$ 。

多孔介质催化剂任意界面的截面积为 $S\varepsilon$, 扩散路径的长度为 τL , 则单位时间内通过截面积的物质的量为:

$$\frac{dn}{dt} = -DS\varepsilon \frac{dc}{d\tau L} = -D \frac{\varepsilon}{\tau} S \frac{dc}{d}$$

定义有效传质系数为:

$$D_e = \frac{\varepsilon}{\tau} D \quad (2.23)$$

催化剂的孔隙率和曲折因子均可以通过实验来测定, 一般情况下, $\varepsilon = 0.4 \sim 0.5$, $\tau = 1 \sim 7$ 。

2.9 Thermal Diffusion/Soret effect

由温差引起的扩散称为 **Soret 效应**, 也称热泳 (<https://en.wikipedia.org/wiki/Thermophoresis>)。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之和为 0:

$$\sum_{i=1}^Q D_i^T = 0 \quad (2.24)$$

2.10 球形扩散方程

设球形催化剂的半径为 R , 并处于连续流动的气流中, 取半径为 r , 厚度为 dr 的一个体积微元进行质量恒算。即, 质量随时间的变化 = 扩散进入体积微元的量 - 扩散出体积微元的量。

$$\frac{\partial (4\pi r^2 \Delta rc)}{\partial t} = (4\pi r^2 N)_r - (4\pi r^2 N)_{r+\Delta r}$$

对于稳态扩散, 质量随时间的变化为 0, 即:

$$(4\pi r^2 N)_r - (4\pi r^2 N)_{r+\Delta r} = 0$$

展开，并除以球形壳的体积 $4\pi r^2 \Delta r$ ，得：

$$\begin{aligned}\frac{(4\pi r^2 N)_r - (4\pi r^2 N)_{r+\Delta r}}{4\pi r^2 \Delta r} &= 0 \\ \frac{(r^2 N)_r - (r^2 N)_{r+\Delta r}}{r^2 \Delta r} &= 0 \\ \frac{r^2 N - (r^2 + 2r\Delta r + (\Delta r)^2)N}{r^2 \Delta r} &= 0\end{aligned}$$

约去相同得项后：

$$\frac{-2r\Delta r N - (\Delta r)^2 N}{r^2 \Delta r} = 0$$

将 Δr 换为 dr ，并略去高阶无穷小项 $(\Delta r)^2$

$$\frac{1}{r^2} \frac{-d(r^2 N)}{dr} = 0$$

将 Fick 定律得通量定义 $N = -D \frac{dc}{dr}$ 带入式中：

$$\boxed{\frac{1}{r^2} \frac{-d(r^2 D \frac{dc}{dr})}{dr} = 0}$$

按微积分基本法则也可展开为：

$$\boxed{D \left(\frac{d^2 c}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dc}{dr} \right) = 0} \quad (2.25)$$

方程的边界条件为：

$$\begin{aligned}r = R, c &= c_0 \\ r = 0, c &= 0\end{aligned}$$

2.11 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：

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \omega_i) + \nabla \cdot (\rho \omega_i \mathbf{u}) = -\nabla \cdot \mathbf{j}_i + R_i \quad (2.26)$$

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。

2.11.1 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：

$$\mathbf{j}_i = -\rho\omega_i \sum_{k=1}^Q \tilde{D}_{ik} \mathbf{d}_k - D_i^T \nabla \ln T \quad (2.27)$$

\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：

$$\mathbf{d}_k = \frac{1}{cR_gT} \left[\nabla p_k - \omega_k \nabla p - \rho_k \mathbf{g}_k + \omega_k \sum_{l=1}^Q \rho_l \mathbf{g}_l \right] \quad (2.28)$$

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）。

2.11.2 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：

$$\mathbf{j}_{md,i} = -\rho_i D_i^m \frac{\nabla x_i}{x_i} \quad (2.29)$$

$$\mathbf{j}_{md,i} = - \left(\rho D_i^m \nabla \omega_i + \rho \omega_i D_i^m \frac{\nabla M}{M} \right) \quad (2.30)$$

$$\rho_i = \rho \omega_i, x_i = \frac{\omega_i}{M_i} M \quad (2.31)$$

其中，混合物平均扩散系数定义为：

$$D_i^m = \frac{1 - \omega_i}{\sum_{k \neq i}^N \frac{x_k}{D_{ik}}} \quad (2.32)$$

2.11.3 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。

2.12 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：

$$\theta_A = \frac{\sigma_A}{\sigma} \quad (2.33)$$

$$\theta_V = 1 - \theta_A \quad (2.34)$$

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：

$$r_{ads} = k_{ads}p_A\theta_V \quad (2.35)$$

$$r_{des} = k_{des}\theta_A \quad (2.36)$$

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 2.37，称为 Langmuir 吸附等温式：

$$\theta_A = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A} \quad (2.37)$$

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。

$$r_{ads} = \frac{k_{ads}RT}{\Gamma_s}c(\Gamma_s - c_s) \quad (2.38)$$

$$r_{des} = \frac{k_{des}}{\Gamma_s}c_s \quad (2.39)$$

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：

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_s \nabla c_s) = r_{ads} - r_{des} = R \quad (2.40)$$

本体溶液的质量守恒用经典的对流扩散方程描述：

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \nabla \cdot (-D \nabla c + \mathbf{u}c) = R \quad (2.41)$$

2.13 表面反应 Surface reaction

通常，表面反应中涉及两个浓度：一是吸附到反应性表面的物质的浓度， $c_{s,i}$ ；二是反应性表面上与表面反应相关的固体物质的浓度， $c_{b,k}$ 。对本体物质来讲，用法向通量表示物质被吸附到反应性表面上；对表面物质来讲，使用切向通量 $N_{t,i}$ 表示表面物质在表面上的迁移（迁移的方式通常只有扩散，其中 $D_{s,i}$ 表示表面扩散系数， $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ）。

$$N_{t,i} = -D_{s,i} \nabla_t c_{s,i} \quad (2.42)$$

整个反应性表面上的质量传递控制方程写做：

$$\frac{\partial c_{s,i}}{\partial t} = -\nabla \cdot N_{t,i} + R_{s,i} \quad (2.43)$$

其中, $R_{s,i}$ 是由表面反应、吸附/解吸引起的物质源项, $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ 。

在表面反应动力学中, 通常最感兴趣的是表面覆盖分数 (the fractional surface coverages), θ_i , 无量纲, 定义为:

$$\theta_i = \frac{\sigma_i c_{s,i}}{\Gamma_s} \quad (2.44)$$

其中, Γ_s 为表面位点密度, 即单位面积上对物质的最大的吸附量, mol m^{-2} ; σ_i 为各物质的位点占有数, 无量纲。

2.14 多孔介质质量传递

对每一个组分应用质量守恒定律, 并忽略源汇项, 得出基于质量浓度的单组分质量守恒方程:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_i \mathbf{U}_i) = 0 \quad (2.45)$$

将方程中的质量浓度和内在平均速度汇总, 得出全部组分的质量守恒方程:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\sum \rho_i \mathbf{U}_i) = 0 \quad (2.46)$$

使用 $\mathbf{U} = \frac{1}{\rho} \sum \rho_i \mathbf{U}_i$ 表示质量平均速度, 得出:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{U}) = 0 \quad (2.47)$$

我们定义物质 i 相对于质量平均速度的运动为扩散 (diffusion), $\mathbf{U}_i - \mathbf{U}$ 为扩散速度, 则扩散通量为:

$$\mathbf{j}_i = \rho_i (\mathbf{U}_i - \mathbf{U}) \quad (2.48)$$

则, 考虑对流-扩散的单组分质量守恒方程为:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_i \mathbf{U}) = -\nabla \cdot \mathbf{j}_i \quad (2.49)$$

根据 Fick 定律, $\mathbf{j}_i = -D \nabla \rho_i$, 在上式两端同时乘上孔隙率 ε 以考虑多孔介质内的质量传递:

$$\varepsilon \frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \varepsilon \nabla \cdot (\rho_i \mathbf{U}) = \varepsilon \nabla \cdot (D \nabla \rho_i) \quad (2.50)$$

运用 Dupuit-Forchheimer relationship, 考虑多孔介质内部的有效扩散系数, 并将上式改写为关于摩尔浓度:

$$\varepsilon \frac{\partial c_i}{\partial t} + \varepsilon \nabla \cdot (c_i \mathbf{u}) = \varepsilon \nabla \cdot (D_{eff} \nabla c_i) \quad (2.51)$$

2.15 化学反应

化学反应速率表达式一般为：

$$\frac{dc}{dt} = -kc^n \quad (2.52)$$

反应速率常数常常于温度和活化能相关，一般由 Arrhenius relationship 给出：

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2.53)$$

和温度相关的 Arrhenius 表达式一般为：

$$k = A \left(\frac{T}{T_{ref}}\right) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2.54)$$

2.16 蒸汽压

通常，蒸汽压随着温度的升高而增加。然而，蒸汽压力的温度依赖性并不是线性的。液体的饱和蒸汽压由 Clausius–Clapeyron equation 控制：

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{vap}}{T\Delta V_m} \quad (2.55)$$

其中， ΔH_{vap} 为蒸发焓， ΔV_m 为相变摩尔体积变化。众所周知，蒸汽的体积 V_g 远大于等效液体的体积。因此，使用蒸汽体积表示相变摩尔体积变化也是合理的，同时结合理想气体状态方程，可将 Clausius–Clapeyron equation 改写为：

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_{vap}}{RT^2} \quad (2.56)$$

2.17 不连续的界面边界条件

通常情况下，界面处边界条件为固定值或者指定通量。但是，传质比传热更复杂的现象是，在两种材料之间的界面处物质浓度是不连续的，而温度是连续的。举一个熟悉的例子，考虑一个暴露在空气中的水池。如果我们对确定水蒸气传递到空气中的速率感兴趣，界面处的气相浓度应该由 Raoult's law 指定，

$$p_i = x_i p$$

同理，吸收和解析系统应该由 Henry's law 确定，

$$x_i = \frac{p_i}{H}$$

第三章 Thermodynamics

强度量：与物质的量无关的物理量，压力 p ，温度 T 。

广延量：与物质的量有关的物理量，具有可加性，质量 m ，容积 V ，内能 E ，焓 H ，熵 S 。

比参数：将广延量化为强度量，让其与物质的量无关，方便比较。

3.1 能量传递基本概念和状态方程

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：

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

对理想气体而言，各物理性质是压力 p 和温度 T 的函数，如 $\rho(p, T)$ 、 $c_p(p, T)$ 、 $\mu(T)$ 、 $k(T)$ 。

比气体常数 (Specific gas constant)：

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

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

定压比热容 c_p ，令的 1kg 物质的温度上升 1K 所需的能量，单位 $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ 。

比热容比 (The ratio of specific thermal capacities)，常见的双原子气体的 $\gamma = 1.4$ ，大多数液体的 $\gamma = 1.1$ ，水的 $\gamma = 1.0$ 。

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

热扩散系数 (Thermal diffusivity, $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)，其中 k 为热导率 ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)， ρ 为密度 (kg m^{-3})， c_p 为定压比热容 ($\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$)。其用于评估材料导热能力相对于储热能力的大小， α 越大，导热能力越强。

$$\alpha = \frac{k}{\rho c_p} \quad (3.6)$$

焦耳：

$$1\text{J} = 1\text{N m} = \frac{\text{kg m}^2}{\text{s}^2} = 1\text{W s}$$

$$1W = 1J s^{-1}$$

根据 Fourier 定律, 产热速率 $Q(W=J s^{-1})$ 定义为:

$$Q = \propto A \frac{\partial T}{\partial x} \quad (3.7)$$

对于材料属性稳定的材料而言, 比例系数是恒定的, 将其定义为热导率 $k(W m^{-1} K^{-1})$ 。负号是因为传热的方向与温度梯度相反:

$$Q = -kA \frac{\partial T}{\partial x} \quad (3.8)$$

热通量定义为单位面积上的传热速率, $q(W m^{-2}=J m^{-2} s)$:

$$q = \frac{Q}{A} \quad (3.9)$$

很容易将方程扩展到三维:

$$q = -k \nabla T \quad (3.10)$$

通常, 我们希望知道物体的温度分布, 即温度在介质中随位置是如何变化的。一旦知道了这种分布, 就可以用 Fourier 定律计算介质中任何一点的导热通量。

考虑一个匀质的介质, 其温度分布 $T(x, y, z)$ 使用 Cartesian 坐标表示, 同时, 假定介质是静止且不可压缩的。在介质中定义一个无限小的微元控制体, $dx dy dz$ 。由于物体是静止的, 所以不考虑机械能和系统与环境的做功。一旦物体内存在温度梯度, 就会发生热传导, 如果已知热通量 q_x 、 q_y 、 q_z , 通过 Taylor 级数展开可以获取相应面的对面的热通量:

$$q_{x+dx} = q_x + \frac{q_x}{x} dx \quad (3.11)$$

$$q_{y+dy} = q_y + \frac{q_y}{y} dy \quad (3.12)$$

$$q_{z+dz} = q_z + \frac{q_z}{z} dz \quad (3.13)$$

考虑介质中可能存在的能量源项, 其中 q_g 为单位体积的能力产生速率, $(W m^{-3})$:

$$E_g = q_g dx dy dz \quad (3.14)$$

在介质不发生相变的情况下, 不需要考虑潜热, 所以介质内能量的变化率为显热 (sensible energy) 的变化率:

$$E_{cha} = \frac{\partial U_{sens}}{\partial t} = \rho c_v \frac{\partial T}{\partial t} dx dy dz = \rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} dx dy dz \quad (3.15)$$

其中, 对不可压缩介质来说, 定压比热容和定容比热容相等, $c_v = c_p$ 。

将上述方程汇总, 写出能量守恒的一般形式,

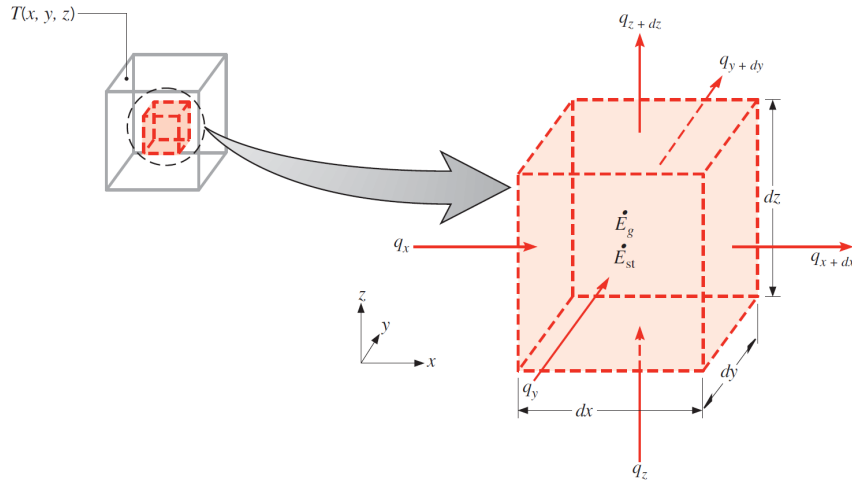


图 3.1 Cartesian 坐标系下的微元控制体

$$E_{in} - E_{out} + E_g = E_{cha} \quad (3.16)$$

$$q_x + q_y + q_z - q_{x+dx} - q_{y+dy} - q_{z+dz} + q_g dxdydz = \rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} dxdydz \quad (3.17)$$

$$-\frac{\partial q_x}{\partial x} - \frac{\partial q_y}{\partial y} - \frac{\partial q_z}{\partial z} + q_g dxdydz = \rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} dxdydz \quad (3.18)$$

考虑材料性质为各向同性，根据 Fourier 定律来计算热通量：

$$q_x = -k dydz \frac{\partial T}{\partial x} \quad (3.19)$$

$$q_y = -k dx dz \frac{\partial T}{\partial y} \quad (3.20)$$

$$q_z = -k dx dy \frac{\partial T}{\partial z} \quad (3.21)$$

将上述方程整合，并在两端除以控制体体积 $dxdydz$ ：

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(k \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(k \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(k \frac{\partial T}{\partial z} \right) + q_g = \rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} \quad (3.22)$$

为了类比质量扩散方程，定义热扩散系数 (thermal diffusivity) 为 $\alpha = k/\rho c_p$ ：

$$\nabla^2 T + \frac{q_g}{k} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (3.23)$$

3.2 总能量方程

能量守恒定义为绝热系统的总能量是一个常数。即总的能量不随时间变化，只能从一种形式转换为另一种形式且不能凭空消失。在 CFD 里面通常只考虑动能 (机械能) 和分子内能 (内能)。能量守恒可以表示为：

流体微团内能量的变化率 = 流入的净热流量 + 体积力和表面力对微团做功的功率

动能定义为：

$$K = \frac{1}{2} |\mathbf{u}|^2 \quad (3.24)$$

单位质量的内能定义为：\$E\$，流体微团动能和内能总和的时间变化率定义为：

$$\rho \frac{D(K + E)}{Dt} dx dy dz \quad (3.25)$$

附加热源为 \$Q\$，流体微团的净热源为：

$$\rho Q dx dy dz \quad (3.26)$$

热通量为 \$\mathbf{q} = -k \nabla T\$，热传导对流体微团的加热为：

$$-\nabla \cdot \mathbf{q} dx dy dz \quad (3.27)$$

重力做功、压力和剪应力做功可以表示为：

$$\rho \mathbf{g} \cdot \mathbf{u} dx dy dz \quad (3.28)$$

$$(-\nabla \cdot (p\mathbf{u}) + \nabla \cdot (\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{u})) dx dy dz \quad (3.29)$$

结合上式，总能量方程为（非守恒形式）：

$$\rho \frac{D(K + E)}{Dt} = -\nabla \cdot (p\mathbf{u}) + \rho Q - \nabla \cdot \mathbf{q} + \rho \mathbf{g} \cdot \mathbf{u} + \nabla \cdot (\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{u}) \quad (3.30)$$

总能量方程为（守恒形式）：

$$\frac{\partial \rho E}{\partial t} + \frac{\partial \rho K}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} E) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} K) = -\nabla \cdot (p\mathbf{u}) + \rho Q - \nabla \cdot \mathbf{q} + \rho \mathbf{g} \cdot \mathbf{u} + \nabla \cdot (\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{u}) \quad (3.31)$$

3.3 内能方程

抽离动能项后我们能获取一个内能方程。首先，有动量守恒：

$$\rho \frac{D\mathbf{u}}{Dt} = \nabla \cdot \boldsymbol{\tau} + \rho \mathbf{g} + \nabla p \quad (3.32)$$

将动量方程中的每个速度分量方程乘以速度分量并加和有：

$$\rho \frac{D \left[\frac{1}{2} (u_x^2 + u_y^2 + u_z^2) = K \right]}{Dt} = (\nabla \cdot \boldsymbol{\tau}) \cdot \mathbf{u} + \rho \mathbf{g} \cdot \mathbf{u} - \mathbf{u} \cdot \nabla p \quad (3.33)$$

与总能量方程相减得到内能方程：

$$\frac{DE}{Dt} = -p \nabla \cdot \mathbf{u} - \nabla \cdot \mathbf{q} + \boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{u} + \rho Q \quad (3.34)$$

3.4 焓方程

对于可压缩流体，通常我们把总能量方程简化为焓方程。定义比焓 h 以及总比焓 h_0 ：

$$h = E + \frac{p}{\rho}$$

$$h_0 = h + K$$

利用守恒形式的总能量方程可以得到守恒形式的比焓方程和守恒形式的总比焓方程：

$$\frac{\partial \rho h}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} h) + \frac{\partial \rho K}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} K) = \frac{\partial p}{\partial t} + \rho Q - \nabla \cdot \mathbf{q} + \rho \mathbf{g} \cdot \mathbf{u} + \nabla \cdot (\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{u}) \quad (3.35)$$

$$\frac{\partial \rho h_0}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} h_0) = \frac{\partial p}{\partial t} + \rho Q - \nabla \cdot \mathbf{q} + \rho \mathbf{g} \cdot \mathbf{u} + \nabla \cdot (\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{u}) \quad (3.36)$$

在 OpenFOAM 的中，传热、可压缩、化学反应求解器求解的主要为守恒形式的总能量方程和比焓方程。不可压缩流体常常忽略掉粘性应力耗散和重力做功项。

能量守恒相对于动量守恒要复杂一些。在不可压缩流动中，唯一重要的是内能方程。在考虑传热的情况下，内能要比热能小得多。只要温度对流体的影响不是很重要，那么能量方程可以放在压力速度耦合之后进行求解。在这种情况下是一种单向耦合。

需要注意，内能方程实际上来源于动量方程。但是总能量方程以及焓方程却可以单独推导。在某些情况下求解内能方程可能会带来一些问题。同时，对于不可压缩流体，能量的增加很少见，能量的耗散却比较明显。对于可压缩流，双方都比较重要。

3.5 能量传递

3.5.1 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。

$$\frac{dE_\Omega}{dt} + \frac{dK_\Omega}{dt} = P_{ext} + Q_{exch} \quad (3.37)$$

$$\frac{dK_\Omega}{dt} + P_{str} = P_{ext} \quad (3.38)$$

$$\frac{dE_\Omega}{dt} = P_{str} + Q_{exch} \quad (3.39)$$

系统 Ω 的内能和内能的变化率定义如下：

$$E_\Omega = \int_{\Omega} E dm \quad (3.40)$$

$$\frac{E_\Omega}{dt} = \int_{\Omega} \frac{dE}{dt} dm = \int_{\Omega} \rho \frac{dE}{dt} dv \quad (3.41)$$

连续介质假设推导出压力定义为：

$$P_{str} = \int_{\Omega} (\boldsymbol{\sigma} : \mathbf{D}) dv \quad (3.42)$$

$\boldsymbol{\sigma}$ 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:

$$\mathbf{a} : \mathbf{b} = \sum_n \sum_m a_{nm} b_{nm} \quad (3.43)$$

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

$$P_{str} = \int_{\Omega} p(\nabla \cdot \mathbf{u}) dv - \int_{\Omega} (\boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{u}) dv \quad (3.44)$$

系统 Ω 的热交换 Q_{exch} 是热传导、热辐射和附加热源引起的:

$$Q_{exch} = - \int_{\partial\Omega} (\mathbf{q} \cdot \mathbf{n}) ds - \int_{\partial\Omega} (\mathbf{q}_r \cdot \mathbf{n}) ds + \int_{\Omega} Q dv \quad (3.45)$$

热平衡方程表示如下:

$$\int_{\Omega} \rho \frac{dE}{dt} dv + \int_{\partial\Omega} (\mathbf{q} \cdot \mathbf{n}) ds + \int_{\partial\Omega} (\mathbf{q}_r \cdot \mathbf{n}) ds = \int_{\Omega} (\boldsymbol{\sigma} : \mathbf{D}) dv + \int_{\Omega} Q dv \quad (3.46)$$

基本的传热是一个典型的椭圆偏微分方程:

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{q} = Q \quad (3.47)$$

$$\mathbf{q} = -k \nabla T \quad (3.48)$$

施加 Dirichlet 或 Neumann 边界条件以求解:

$$T = T_0 \quad (3.49)$$

$$-\mathbf{n} \cdot \mathbf{q} = q_0 \quad (3.50)$$

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。

3.6 Boussinesq 近似

流体总是可压缩的, 但如果密度变化对流动整体影响很小, 但密度变化与流动有显著的耦合关系 (如自然对流), 可以只将密度的影响附加到体积力上, 而忽略解密度对动量方程其他部分的影响。

流体的密度是压强和温度的函数, 流体密度的相对变化可表示为:

$$\frac{\partial \rho}{\rho} = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T \delta p + \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p \delta T \quad (3.51)$$

方程右侧第一项的倒数称为体积弹性模量 (N m^{-2}),

$$E_v = \rho \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T$$

热力学上，声速定义为，

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

根据热力学定理，

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

对理想气体来说， $p = \rho RT$ ，

$$a = \sqrt{\gamma RT} \quad (3.52)$$

对液体和固体来说， $\gamma = 1$ ，于是有，

$$a = \sqrt{\frac{E_v}{\rho}} \quad (3.53)$$

为了进行热对流，流体的密度必须时温度的函数 $\rho(T)$ ，因此我们需要一个状态方程来补充质量、动量、能量方程，密度状态方程为：

$$\rho_{\text{buoyancy}} = \rho_{\text{ref}}(1 - \beta(T - T_{\text{ref}})) \quad (3.54)$$

当流体受温度影响密度发生变化，但密度的变化非常小，且温度变化不足以介质的性质发生很大变化，可以使用 Boussinesq 近似来减小方程的非线性。Boussinesq 假定在流动的控制方程中除了浮力项外，其他项的密度为是常数。

Boussinesq 近似将流体看作不可压缩流体，即 $\nabla \cdot \mathbf{u} = 0$ ，密度的变化仅影响体积力源项。其动量方程为：

$$\rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \rho \nabla \cdot (\mathbf{u}\mathbf{u}) = -\nabla p + \nabla \cdot (\mu \nabla \mathbf{u}) + \rho_{\text{ref}}(1 - \beta(T - T_{\text{ref}}))\mathbf{g} \quad (3.55)$$

3.7 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 $-n \cdot \mathbf{q} = h(T_{\text{ext}} - T)$ ；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, $Re = \rho uL/\mu$

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

The Rayleigh number, $Ra = GrPr$

其中 h 为换热系数 ($\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$), k 为导热系数 ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)。

3.8 多孔介质传热

多孔介质传热涉及流-固两相, 在不考虑非等温流动过程中的压力功和粘性耗散的情况下, 各项能量传递控制方程写做。

固体总的能量传递:

$$\rho_s C_{p,s} \frac{\partial T_s}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{q}_s = Q_s \quad (3.56)$$

流体中的能量传递 (忽略压力功和粘性耗散):

$$\rho_f C_{p,f} \frac{\partial T_f}{\partial t} + \rho_f C_{p,f} \mathbf{u}_f \cdot \nabla T_f + \nabla \cdot \mathbf{q}_f = Q_f \quad (3.57)$$

流-固局部能量传递有局部热平衡和非局部热平衡两种假设。如果两相的吸热能力区别不大, 大多数情况下可以假定两相温度相等。多 porous plates (多孔板?) 来讲, 需要结合 Sparrow number 来判断局部热平衡假设是否还适用; 对 packed bed (填充床) 来讲, 需要结合 Darcy number 来判断。 $Sp < 100$ or 500 , $Da > 10^{-7}$ 时, 局部热平衡假设有效。

$$Sp = \frac{h_{sf} L^2}{k_{eff} r_h} \quad (3.58)$$

$$Da = \frac{\kappa}{d^2} \quad (3.59)$$

其中 h_{sf} 为流-固传热系数 ($\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$), L 是平板厚度 (m), k_{eff} 是多孔介质有效热导率 ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$), r_h 是水力半径 (m), κ 是渗透率 (m^2), d 是颗粒直径 (m)。

3.8.1 多孔介质局部热平衡理论 Local Thermal Equilibrium

局部热平衡假设流-固两相温度一致, 即:

$$T_f = T_s = T$$

对式 3.56 和式 3.57 所示的单相传热控制方程应用混合规则, 固相能量传递乘上固相体积分数 θ_s , 流体相乘上流体体积分数 $1 - \theta_s$, 多孔介质区域能量传递控制方程被整合为:

$$(\rho C_p)_{eff} \frac{\partial T}{\partial t} + \rho C_p \mathbf{u} \cdot \nabla T + \nabla \cdot \mathbf{q} = Q \quad (3.60)$$

$$\mathbf{q} = -k_{eff} \nabla T \quad (3.61)$$

其中 ρ 为流体密度, C_p 为流体定压热容, \mathbf{u} 是 Darcy 速度, 即单位截面积的体积流率, 平均线性速度 (The average linear velocity, 孔内的流速) $\mathbf{u}_f = \mathbf{u}/(1 - \theta_s)$ 。

$(\rho C_p)_{eff}$ 为多孔介质体积有效定压热容:

$$(\rho C_p)_{eff} = \theta_s \rho_s C_{p,s} + (1 - \theta_s) \rho_f C_{p,f}$$

k_{eff} 为有效热导率, 取决于几何的复杂程度, 有如下几种不同定义:

1. 如果热传导在流-固两相同时发生, 即两相没有净传热, 则使用体积平均模型, 按加权算术平均值计算

$$k_{eff} = \theta_s k_s + (1 - \theta_s) k_f$$

2. 如果热传导按一定顺序依次在流-固两相发生, 则使用加权调和平均值

$$\frac{1}{k_{eff}} = \frac{\theta_s}{k_s} + \frac{1 - \theta_s}{k_f}$$

3. 按加权几何平均值来算

$$k_{eff} = k_p^{\theta_s} \cdot k^{(1 - \theta_s)}$$

3.8.2 多孔介质非等温流中的压力功和粘性耗散

非等温流过程中, 满足下式所示关系时, 压力功效应可以被忽略:

$$\beta T L \left(\frac{g\beta}{c_{p,f}} \right) \ll 1 \quad (3.62)$$

当压力功效应不能被忽略时, 需要向多孔介质的能量传递控制方程中添加压力功项:

$$(\rho C_p)_{eff} \frac{\partial T_f}{\partial t} + \rho C_p \mathbf{u} \cdot \nabla T + \nabla \cdot \mathbf{q} + \boxed{\beta T \left(\frac{\partial p}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla p \right)} = Q \quad (3.63)$$

同理, 满足下式时, 粘性耗散效应也可以被安全忽略:

$$L \left(\frac{g\beta}{c_{p,f}} \right) \ll 1 \quad (3.64)$$

Eckert Number 也可以用来判断是否可以忽略压力功和粘性耗散, 详情见节 1.2。粘性耗散常常写做:

$$\phi = \frac{\mu}{\kappa} \mathbf{u} \cdot \mathbf{u} + \frac{c_p}{\kappa^{1/2}} |\mathbf{u}| \mathbf{u} \cdot \mathbf{u} - \tilde{\mu} \mathbf{u} \cdot \nabla^2 \mathbf{u} \quad (3.65)$$

Nield 等人进行了尺度分析, 将粘性耗散同热扩散项比较, 提出了一个用于判别粘性耗散是否可被忽略的无量纲数。结果表明, 当 $N \ll 1$ 时, 粘性耗散可被安全忽略。

$$N = \frac{Br}{Da} = \frac{\mu U^2 L^2}{\kappa k_{eff} \Delta T} \quad (3.66)$$

其涉及的无量纲数定义如下, 其中 Da 为 Darcy number:

$$Br = \frac{Ec}{Pr} = \frac{\mu U^2}{k_{eff} \Delta T}$$

$$Ec = \frac{U^2}{c_p \Delta T}$$

$$Da = \frac{\kappa}{L^2}$$

对多孔介质内强制对流来讲，特征速度很好选择，且大多数情况下 Da 数较小，也即在中等大小的 Brinkman 数下，粘性耗散的作用非常重要，不容忽视。

对自然对流来讲，特征速度 $U \approx (k_{eff}/\rho c_p L) Ra^{1/2}$ ，当 $Ge \ll 1$ 时，可忽略自然对流过程中的粘性耗散，其中 Gebhart number 的定义为：

$$Ge = \frac{g\beta L}{c_p}$$

上述的 Nield 数在 Péclet 数不太大的情况下能有效判别强制对流中的粘性耗散是否可以忽略，如果 Péclet 数过大，Nield 数变为粘性耗散和对流运输项之比：

$$N = \frac{Ec}{Da Rec}$$

3.8.3 热分散 Thermal Dispersion

第四章 实例

整理几个上传一反的应用实例。

4.1 固定床

研究单个处于热流中的球形催化剂颗粒，如甲烷蒸汽重整或水汽变换。

4.1.1 外扩散

流体流过固体催化剂时，在固体表面会产生一个边界层。由于边界层内部速度几乎为 0 (壁面处等于 0)，所以穿过边界层到固体表面的质量传递是分子扩散引起的，这层边界层内的传递阻力也是流体向固体表面进行质量传递和能量传递的最大阻力。传质边界层 δ 一般定义为从固体表面到物质浓度达到流体主体浓度的 99% 的距离，固体催化剂外表面的边界层传递阻力称为外扩散阻力。实际上，由于固体几何形貌的差异，流体流过固体时产生的边界层厚度不一致，造成固体表面的温度和浓度不均一。处理这些问题时，一般假设边界层厚度处处相等，这样可以将相间传递问题简化为一维问题，使复杂问题大大简化且能保持足够的精度。

由于流体速度越大，边界层厚度越小，所以其传递阻力主要由床层的水力学性能决定，除此之外，固体颗粒的几何性质、尺寸以及流体的物理属性等都会对传递阻力造成很大的影响。流体向固体表面的传质通量由传质系数和边界层两侧物理量的梯度来表示，传递系数反应了传递阻力的大小，传递阻力越大，传递系数越小。

$$N = kA(c - c_s)$$

其中， N 为传质通量 (mol m^{-3})， k 为传质系数 (m s^{-1})， A 为固体的表面积 (m^2)。传质系数包含在 Sherwood 数中，定义为，

$$Sh = \frac{hL}{D} = f(Re, Sc)$$

用 j 因子关联气固传质和传热实验数据，传质和传热的 j 因子分别定义为，

$$j_m = \frac{h_m \rho}{G} Sc^{2/3} = \frac{h_m}{u} Sc^{2/3} = St Sc^{2/3}$$

$$j_h = \frac{h_h}{G c_p} Pr^{2/3} = St Pr^{2/3}$$

其中, 传质系数 $h_m(\text{m s}^{-1})$, 传热系数 $h_h(\text{W m}^{-2} \text{s}^{-1})$ 。传质系数将随着质量速度的增大而增大, 即较高的流速加快了外扩散的传质速率, 较低的流速会使外扩散阻力变大, 甚至会成为过程的控制步骤。

将 St 数的表达式带入 j 因子表达式, 得,

$$Sh = j_m Re Sc^{1/3}$$

$$Nu = j_h Re Pr^{1/3}$$

传质关联由大量的实验数据得来, 通常, 对球形颗粒的传质关联为:

$$Sh = 2 + 0.6 Re^{1/2} Sc^{1/3}$$

球形颗粒的传热关联与传质关联形式完全一致,

$$Nu = 2 + 0.6 Re^{1/2} Pr^{1/3}$$

4.1.2 内扩散

4.1.3 多孔介质性质

4.1.4 1D homogeneous model

4.1.5 1D heterogeneous model

第五章 Numerical Analysis

5.1 数值微分和数值积分

当函数是初等函数时, 可以使用符号计算求出其微积分, 一旦函数是非初等函数, 就只能使用数值计算方法了。

5.1.1 Taylor's Formula

首先看泰勒定理, 其中 $c \in (x, x+h)$:

$$f(x) = f(x_0) + f'(x_0)(x - x_0) + \frac{f''(x_0)}{2!}(x - x_0)^2 + \underbrace{\frac{f^{(n)}(c)}{n!}(x - x_0)^n}_{\text{remainder term}} \quad (5.1)$$

5.1.2 有限差分

首先看导数的定义:

$$f'(x) = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(x+h) - f(x)}{h} \quad (5.2)$$

如果 f 二阶连续可微, 泰勒展开为:

$$f(x+h) = f(x) + hf'(x) + \frac{h^2}{2}f''(c) \quad (5.3)$$

得出大名鼎鼎的两点前向差分公式, 其中 $c \in (x, x+h)$:

$$f'(x) = \frac{f(x+h) - f(x)}{h} - \frac{h}{2}f''(c) \quad (5.4)$$

5.2 Newton Cotes 数值积分

对定义在区间 $[a, b]$ 上的函数 f , 可计算通过函数 $f(x)$ 的一些点的插值多项式的积分来近似 $f(x)$ 的积分。

梯形法则, 其中 $h = x_1 - x_0$, $c \in (x_0, x_1)$:

$$\int_{x_0}^{x_1} f(x)dx = \frac{h}{2}(y_0 + y_1) - \frac{h^3}{12}f''(c) \quad (5.5)$$

辛普森法则, 其中 $h = x_2 - x_1 = x_1 - x_0$, $c \in (x_0, x_2)$:

$$\int_{x_0}^{x_1} f(x)dx = \frac{h}{3}(y_0 + 4y_1 + y_2) - \frac{h^5}{12}f^{(4)}(c) \quad (5.6)$$

5.3 Gauss 数值积分

$$\int_1^1 f(x)dx \approx \sum_{i=1}^n c_i f(x_i) \quad (5.7)$$

5.4 微分方程及其数值解法

看一个典型的平滑条件下的微分方程, Logistic 方程, 它有无穷多个解, 通过定义初始条件将其转化为初值问题, 我们就可以找出无穷多解中我们感兴趣的解。

$$\frac{dy}{dt} = cy(1 - y)$$

5.4.1 显式方法与隐式方法

显式求解是对时间进行差分, 不存在迭代和收敛问题, 最小时间步取决于最小单元的尺寸。过多和过小的时间步往往导致求解时间非常漫长, 但总能给出一个计算结果。解题费用非常昂贵, 因此在建模划分网格时要非常注意。

隐式求解和时间无关, 采用的是牛顿迭代法(线性问题就直接求解线性代数方程组), 因此存在一个迭代收敛问题, 不收敛就得不到结果。

显式求解与隐式在数学上说主要是在求解的递推公式一个是用显式方程表示, 一个是用隐式方程来表示。显示方程的后一次迭代可以由前一次直接求出, 即从前面已知的值确定新值,

$$a_n = a_{n-1} + b_{n-1}$$

如果不能直接求解(通常当前时间步值的求解与当前时间步值有函数关系, 写成隐函数形式), 就是隐式方程,

$$a_n = a_{n-1} + f(a_n)$$

其中, $f(a_n)$ 为 a_n 的函数, 此时 a_n 不能用方程显式表示, 即数学上的隐函数, 一般难以直接求解, 多用迭代算法间接求解。有限元在求解动力学问题中直接积分法中的中心差分积分就是显示求解, 而 Newmark 积分法则为隐式积分。

前向解法和后向解法的区别就是, 前向的求解只依赖于前一时刻的状态量, 而后向求解依赖于前一时刻和当前时刻的状态。

5.4.2 初值问题和边值问题

初值问题(IVP)包含微分方程和在求解区域的左端点定义的初始数据, 采用“前进”的技术, 近似值从左侧开始前进。如果在求解区域两个端点提供边值数据, 则为边值问题(BVP)。对于初值问题, 对应解总唯一; 边值问题具有不同的性质。看一个典型的初值和边值问题:

物体从 30m 高的建筑抛出, 4s 后落到地面, 求抛射体高度。

IVP 表示为,

$$\begin{cases} y'' = -g \\ y(0) = 30 \\ y'(0) = v_0 \end{cases} \quad (5.8)$$

BVP 表示为,

$$\begin{cases} y'' = -g \\ y(0) = 30 \\ y(4) = 0 \end{cases} \quad (5.9)$$

5.5 差分

差分运算, 相应于微分运算。

将函数在均匀的网格中的某点 $(i+1, n)$ 对点 (i, n) 做 Taylor 展开, 有

$$\phi(i+1, n) = \phi(i, n) + \frac{\partial \phi}{\partial x}|_{i,n} \Delta x + \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2}|_{i,n} \frac{\Delta x^2}{2!} + \dots \quad (5.10)$$

得,

$$\frac{\partial \phi}{\partial x}|_{i,n} = \frac{\phi(i+1, n) - \phi(i, n)}{\Delta x} + O(\Delta x) \quad (5.11)$$

进行有限差分, 使用近似值 ϕ_i^n 代替点 (i, n) 处的精确值 $\phi(i, n)$ 得一阶精度的前向差分,

$$\frac{\partial \phi}{\partial x}|_{i,n} = \frac{\phi_{i+1}^n - \phi_i^n}{\Delta x} \quad (5.12)$$

类似, 一阶精度的后向差分,

$$\frac{\partial \phi}{\partial x}|_{i,n} = \frac{\phi_i^n - \phi_{i-1}^n}{\Delta x} \quad (5.13)$$

二阶精度的中心差分,

$$\frac{\partial \phi}{\partial x}|_{i,n} = \frac{\phi_{i+1}^n - \phi_{i-1}^n}{\Delta x} \quad (5.14)$$

5.6 基本偏微分方程