

46 连续介质力学概要

华东理工大学化学系 胡 英

46.1 引言

连续介质力学(continuum mechanics)覆盖的领域主要是热的流动、流体的流动或流体力学,以及可变形物体的力学等。它的主要思想,是为介质的微元体积定义局部的密度、速度和能量,这些局部的性质是空间和时间的连续函数。作为微元体积,它在概念上必须足够地大,其中包含了许多分子,因而可忽略分子间的不连续性而使用平均值;当然它又必须足够地小,使这些平均值可以随空间坐标连续变化。

连续介质力学的核心是将质量守恒、动量守恒和能量守恒原理应用于微元体积后所得到的一系列基本方程。这些方程都是偏微分方程,通过对边值问题求解,原则上应该得出流场,即密度、流速和能量随空间的分布,以及流场随时间的演变。然而这些连续介质力学的基本方程都是非封闭的,需要引入传递现象的基本定律,如费克定律、牛顿定律和傅里叶定律,参见《物理化学》6.2,或更广泛的本构方程,才能使方程封闭然后求解。这些基本定律或本构方程涉及传递性质或物质函数,它们都是物质的特性,属于物理化学研究的范畴。知道一些连续力学的知识,将有助于应用物理化学来解决实际问题。

本章将概要介绍连续介质力学的基本方程及其应用,除牛顿流体外,也将涉及非牛顿流体,后者是流变学的研究对象。在进入主要内容前,先介绍一些基本概念。

1. 流体运动的两种表示方法

拉格朗日方法 它跟踪流体中质点或微团的运动。开始时,某质点或微团的空间坐标为 \mathbf{r}_0 , 或笛卡儿直角坐标 x_0 、 y_0 、 z_0 , 时间为 t 时,其坐标 \mathbf{r} 应为 \mathbf{r}_0 与 t 的函数,

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}(\mathbf{r}_0, t), \text{ 或 } x = x(x_0, y_0, z_0, t), \dots \quad (46-1)$$

相应的速度 \mathbf{v} 和加速度 \mathbf{a} 及其分量 v_x 、 v_y 、 v_z 和 a_x 、 a_y 、 a_z ,

$$\mathbf{v} = d\mathbf{r}/dt, \quad v_x = dx/dt, \dots \quad (46-2)$$

$$\mathbf{a} = d\mathbf{v}/dt = d^2\mathbf{r}/dt^2, \quad a_x = dv_x/dt = d^2x/dt^2, \quad \dots \quad (46-3)$$

包括其它物性如压力 p 、能量 E 等，它们也应是 \mathbf{r}_0 与 t 的函数。具体函数形式当然还与物性的初值以及受力情况有关。

欧拉方法 它不跟踪质点或微团，而以空间一定坐标处的微元体积为对象。 \mathbf{v} 、 \mathbf{a} 、 p 、 E 等，都应该是空间坐标 \mathbf{r} 和时间 t 的函数，设性质为 X ，即 $X(\mathbf{r}, t)$ 。对于某性质 X 随时间的变化率，可直接写出：

$$\begin{aligned} \frac{dX}{dt} &= \frac{DX}{Dt} = \frac{\partial X}{\partial t} + \frac{\partial X}{\partial x} \frac{dx}{dt} + \frac{\partial X}{\partial y} \frac{dy}{dt} + \frac{\partial X}{\partial z} \frac{dz}{dt} \\ &= \frac{\partial X}{\partial t} + v_x \frac{\partial X}{\partial x} + v_y \frac{\partial X}{\partial y} + v_z \frac{\partial X}{\partial z} = \frac{\partial X}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla X \end{aligned} \quad (46-4)$$

$$\text{式中} \quad D/Dt = \partial/\partial t + \mathbf{v} \cdot \nabla^1 \quad (46-5)$$

它经常出现于流体力学中，称为流体力学导数，或随体导数(substantial derivative)，或斯托克斯(Stokes)算符，它的物理意义就是 $X(\mathbf{r}, t)$ 沿着流线的变化，**流线**就是质点或微团的运行轨迹； ∇ 是梯度算符，即 $\partial/\partial \mathbf{r}$ ，是一个矢量。在式(46-4)中，那些偏导数 $\partial X/\partial t$ 、 $\partial X/\partial x$ 、 \dots 是按欧拉方法得出的，是一定坐标的微元体积和一定时间的性质， DX/Dt 则表示了质点或微团的运动。因此式(46-4)将拉格朗日方法与欧拉方法联系起来。

2. 压力张量

我们熟知的压力被定义为单位面积的力，是一个标量，但从更普遍的意义，它是一个张量，称为压力张量，符号用 \mathbf{p} 。为了说明这一点，设想流体中垂直于 y 轴的一个微元平面，参见图 46-1。作用于此平面上的压力为 \mathbf{p}_y ，它是一个矢量，可沿 x 、 y 、 z 三个方向分解为 p_{xy} 、 p_{yy} 、 p_{zy} 等三个压力组分，其中 p_{yy} 垂直地作用于此平面，其它两个平行地作用于此平面。由于流体中任意的一个微元平面总是可以分解为三个相互垂直的成分，即除了上述垂直于 y 轴的平面以外，还有垂直于 x 轴和 z 轴的两个平面，相应地可得九个压力组分 p_{ij} ， $i, j=x, y, z$ 。这就是说要用九个压力组分才能完整

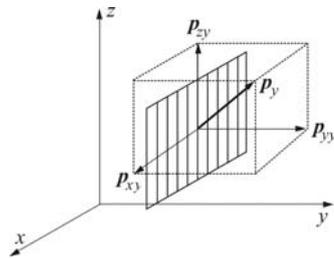


图 46-1 压力张量及其组分

¹ $\mathbf{v} \cdot \nabla$ 是矢量 \mathbf{v} 与矢量 ∇ 的数性积或点积， $\mathbf{v} \cdot \nabla = v_x \partial/\partial x + v_y \partial/\partial y + v_z \partial/\partial z$ ，结果为标量。

地描述作用于任意微元平面上的压力。这九个压力组分构成压力张量，可写为

$$\mathbf{p} = \begin{pmatrix} p_{xx} & p_{xy} & p_{xz} \\ p_{yx} & p_{yy} & p_{yz} \\ p_{zx} & p_{zy} & p_{zz} \end{pmatrix} \quad (46-6)$$

在这九个压力组分中， p_{xx} 、 p_{yy} 、 p_{zz} 分别垂直地作用于相应微元平面上，可称为法向压力；其它六个组分分别平行地作用于相应微元平面上，可称为切向压力，它起源于物质的粘滞性，对应于相邻流体层有速度差异时产生的剪切力。对于没有粘滞性的理想流体，切向压力为零，这时

$$\mathbf{p} = \begin{pmatrix} p_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & p_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & p_{zz} \end{pmatrix} \quad (46-7)$$

不论理想流体还是非理想流体，当达到平衡，切向压力消失，并且 $p_{xx} = p_{yy} = p_{zz} = p$ ，这个 p 才是通常所谓的压力，它是平衡态的性质。

在流体力学中还常使用总应力张量 σ ， $\sigma = -\mathbf{p}$ ，还有应力张量 τ ，它们以及平衡态压力 p 间有下列关系：

$$-\mathbf{p} = \sigma = -p\delta + \tau \quad (46-8)$$

式中 δ 是 Kronecker delta 张量，有九个组分，当 $i = j$ ， $\delta_{ij} = 1$ ， $i \neq j$ ， $\delta_{ij} = 0$ 。由式可见， \mathbf{p} 、 σ 、 τ 的组分间有下列关系，

$$\begin{aligned} -p_{ii} &= \sigma_{ii} = -p + \tau_{ii}, \quad i = x, y, z \\ -p_{ij} &= \sigma_{ij} = \tau_{ij}, \quad i, j = x, y, z, \quad i \neq j \end{aligned} \quad (46-9)$$

压力是系统的性质，应力是环境施加的外力，因而与压力的方向相反。三个 σ_{ii} 称为总法向应力，三个 τ_{ii} 称为法向应力， σ_{ii} 和 τ_{ii} 差一个压力 p 。六个 σ_{ij} 或 τ_{ij} 称为剪切应力，其中只有三个是独立的，可以用力矩平衡的方法证明有对称关系，即 $\tau_{ij} = \tau_{ji}$ 。

46.2 质量守恒基本方程

考察一个大小为 $dx dy dz$ 的微元体积，按质量守恒原理，单位时间中物质的量的变化，应与流动所引起的物质的量的变化严格对应。前者即为 $dx dy dz (\partial \rho / \partial t)$ ，其中 ρ 为密度，是单位体积的质量；后者对于 x

方向有,

$$\text{流进: } dydz\rho v_x, \text{ 流出: } dydz\left(\rho v_x + \frac{\partial(\rho v_x)}{\partial x} dx\right)$$

净增: $-\frac{\partial(\rho v_x)}{\partial x} dx dy dz$; y 方向和 z 方向类似。由此得恒算方程

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{\partial(\rho v_x)}{\partial x} - \frac{\partial(\rho v_y)}{\partial y} - \frac{\partial(\rho v_z)}{\partial z} \quad (46-10)$$

整理后应用式(46-4), 得

$$\frac{D\rho}{Dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + v_x \frac{\partial \rho}{\partial x} + v_y \frac{\partial \rho}{\partial y} + v_z \frac{\partial \rho}{\partial z} = -\rho \left(\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z} \right) \quad (46-11)$$

$$\text{或} \quad \frac{D\rho}{Dt} = -\rho \nabla \cdot \mathbf{v} \quad (46-12)$$

这两个式子就是质量守恒基本方程, 又称连续性方程。如果流体不可压缩, $D\rho/Dt=0$, 上式变为

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = \frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0 \quad (46-13)$$

例1 导出费克第二定律(参《物理化学》6.3)。

解: 只考虑 z 方向, 按式(46-10), 由于浓度 c 正比于 ρ , 有

$$\partial \rho / \partial t = -\partial(\rho v_z) / \partial z \quad \text{或} \quad \partial c / \partial t = -\partial(c v_z) / \partial z$$

按费克定律, 参《物理化学》式(6-1)和式(6-4), $j_z = c v_z = -D \partial c / \partial z$, j_z 是通量, D 为扩散系数。代入前式, 得费克第二定律,

$$\partial c / \partial t = D \partial^2 c / \partial z^2$$

46.3 动量守恒基本方程

动量守恒原理可表述为: 物体的动量随时间的变化率, 等于作用在物体上所有外力的矢量和。仍考察微元体积 $dx dy dz$, 其质量 $m = \rho dx dy dz$ 。动量随时间的变化率应包括两部分: 一是该微元中动量的变化 $\partial(m\mathbf{v})/\partial t$ 或 $dx dy dz \partial(\rho\mathbf{v})/\partial t$; 二是流进与流出的动量之差。下面先按 x 方向的动量分量进行讨论, 再推广到 y 和 z 方向。

微元中 x 方向的动量分量的变化为:

$$\text{dxdydz} \frac{\partial \rho v_x}{\partial t} = \text{dxdydz} \left(\rho \frac{\partial v_x}{\partial t} + v_x \frac{\partial \rho}{\partial t} \right) \quad (46-14)$$

流出流进之差则应考虑到 x 、 y 、 z 三个方向的流动，都会带来 x 方向的动量分量改变。以 y 方向的流动为例，单位时间流动的质量为 $\text{dxdz}\rho v_y$ ，乘以 v_x 则为 x 方向的动量分量，在 y 方向流出流进引起的 x 方向动量分量的变化率应为 $\text{dxdz}[\partial(\rho v_x v_y)/\partial y] \text{d}y$ ，综合三个方向流动的贡献则为：

$$\begin{aligned} & \text{dxdydz} \left[\frac{\partial(\rho v_x v_x)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v_x v_y)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho v_x v_z)}{\partial z} \right] \\ &= \text{dxdydz} \left[\rho \left(v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_x}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_x}{\partial z} \right) + \rho v_x \left(\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z} \right) \right. \\ & \quad \left. + v_x \left(v_x \frac{\partial \rho}{\partial x} + v_y \frac{\partial \rho}{\partial y} + v_z \frac{\partial \rho}{\partial z} \right) \right] \quad (46-15) \end{aligned}$$

将式(46-14)和(46-15)两式加和，并以连续性方程式(46-11)代入，即得 x 方向的动量分量随时间的变化率

$$\rho \text{dxdydz} \left(\frac{\partial v_x}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_x}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_x}{\partial z} \right) = \rho \text{dxdydz} \frac{Dv_x}{Dt} \quad (46-16)$$

再来分析微元所受的外力，一是与压力张量相平衡的应力张量，二是彻体力如重力、带电物体受到的电磁力等，单位质量的彻体力符号用 $\mathbf{F}_m^{\text{ext}}$ 。仍以 x 方向为例，涉及的应力有 σ_{xx} 、 τ_{xy} 和 τ_{xz} ，以及彻体力的分量 F_{mx}^{ext} ，注意张力是单位面积的力，彻体力是单位质量的力。在微元 x 方向的两个面上，张力的方向相反，其差值即为净力。 x 方向微元所受的净外力 F_x 可因而表达为

$$\begin{aligned} F_x &= \text{dydz} \frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial x} \text{d}x + \text{dzdx} \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial y} \text{d}y + \text{dxdy} \frac{\partial \tau_{xz}}{\partial z} \text{d}z + \rho \text{dxdydz} F_{mx}^{\text{ext}} \\ &= \text{dxdydz} \left(\frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{xz}}{\partial z} + \rho F_{mx}^{\text{ext}} \right) \quad (46-17) \end{aligned}$$

按动量守恒原理，式(46-16)与式(46-17)应相等， y 方向和 z 方向类似，因而可分别为 x 、 y 和 z 方向写出：

$$\rho \frac{Dv_x}{Dt} = \frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{xz}}{\partial z} + \rho F_{mx}^{\text{ext}} \quad (46-18)$$

$$\rho \frac{Dv_y}{Dt} = \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{yy}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{yz}}{\partial z} + \rho F_{my}^{\text{ext}} \quad (46-19)$$

$$\rho \frac{Dv_z}{Dt} = \frac{\partial \tau_{zx}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{zy}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_{zz}}{\partial z} + \rho F_{mz}^{\text{ext}} \quad (46-20)$$

此三式可更简洁地用矢量与张量表达为²

$$\rho \frac{D\mathbf{v}}{Dt} = \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma} + \rho \mathbf{F}_m^{\text{ext}} \quad (46-21)$$

或表达为³
$$\frac{\partial(\rho\mathbf{v})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho\mathbf{v}\mathbf{v}) = \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma} + \rho \mathbf{F}_m^{\text{ext}} \quad (46-22)$$

它是将式(46-14)与(46-15)加和后,并未代入连续性方程的结果。式(46-18~22)即动量守恒基本方程,又称**运动方程**。

对于没有粘滞性的理想流体,剪切应力为零, $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_{zz} = -p$,式(46-21)变为

$$\rho \frac{D\mathbf{v}}{Dt} = -\nabla p + \rho \mathbf{F}_m^{\text{ext}} \quad (46-23)$$

此式称为**欧拉方程**,它是理想流体的运动方程。

例 2 导出伯努利方程。

解: 设为理想流体,可由欧拉方程出发。由于 $\mathbf{F}_m^{\text{ext}}$ 是外场产生的彻体力,它与外场产生的势能(单位质量) E_{pm} 间有梯度关系,

$$\mathbf{F}_m^{\text{ext}} = -\nabla E_{pm} \quad (46-24)$$

再看式(46-23)左边的 $D\mathbf{v}/Dt$,按式(46-5)

$$D\mathbf{v}/Dt = \partial\mathbf{v}/\partial t + (\mathbf{v} \cdot \nabla)\mathbf{v}$$

如假设流动处于稳态,则 $\partial\mathbf{v}/\partial t=0$ 。另一方面,按矢量代数, $(\mathbf{v} \cdot \nabla)\mathbf{v}$ 可化为

$$(\mathbf{v} \cdot \nabla)\mathbf{v} = \nabla v^2 / 2 - \mathbf{v} \times (\nabla \times \mathbf{v}) \quad (46-25)$$

式中 \times 为矢性积⁴。设流体无旋转运动,这时 ∇ 与 \mathbf{v} 同向或共线,即具有相同方向,这时 $\nabla \times \mathbf{v}=0$ 。因此,

$$D\mathbf{v}/Dt = \nabla v^2 / 2 \quad (46-26)$$

将式(46-24) (46-26)代入欧拉方程式(46-23),得

$$\nabla(v^2/2 + p/\rho + E_{pm}) = 0 \quad (46-27)$$

$$v^2/2 + p/\rho + E_{pm} = \text{常数} \quad (46-28)$$

式(46-28)即伯努利(Bernoulli)方程,它表明对于处于稳态的理想流体,如无旋转运

² $(\nabla \cdot \boldsymbol{\sigma})$ 是矢量 ∇ 与张量 $\boldsymbol{\sigma}$ 的点积, $(\nabla \cdot \boldsymbol{\sigma})_j = \sum_i \partial \sigma_{ij} / \partial x_i, x_i = x, y, z$, 结果得矢量。

³ $\mathbf{v}\mathbf{v}$ 是两个矢量的直积(dyadic), 结果得张量, 其组分为 $v_i v_j$ 。

⁴ 矢性积又称叉积, $\mathbf{a} \times \mathbf{b} = (ab \sin \theta) \mathbf{n}$, θ 为 \mathbf{a} 与 \mathbf{b} 的夹角, \mathbf{n} 为垂直于 \mathbf{a} 和 \mathbf{b} 的基矢。

动, 则动能、势能与 p/ρ 之和为常数。

46.4 能量守恒基本方程

下面不加推导就直接写出能量守恒方程, 只讨论一下每项的含义。

$$\rho \frac{DE_m}{Dt} = \frac{1}{2} \rho \frac{Dv^2}{Dt} + \rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{F}_m^{\text{ext}} - \mathbf{p} : \nabla \mathbf{v} - \nabla \cdot \mathbf{q} \quad (46-29)$$

式左 E_m 是单位质量的能量, 乘以 ρ 即为单位体积的能量, 使用流体力学导数说明是跟踪流体中的质点或微团, 整个式左说的是这一小段流体在流动中单位时间单位体积中的能量变化。

式右第一项是这一小段流体在流动中单位时间单位体积中的动能变化。第二项是外力作用了一段距离后引起的位能变化。这两项比较直观毋须赘言。

式右第三项是流动过程中单位时间单位体积对外所作的功。 \mathbf{p} 是压力张量。 $\nabla \mathbf{v}$ 是两个矢量的直积也是张量, $:$ 是两个张量的数性积的符号, 结果得标量, 其运算式为

$$\mathbf{A} : \mathbf{B} = \sum_i \sum_j A_{ij} B_{ij} \quad (46-30)$$

例如 $i = x, j = y$, 相应元素即为 $p_{xy} \partial v_x / \partial y$, 它是在 x 方向流进和流出时, 切向压力 p_{xy} 乘以流速 v_x (体积位移) 在 y 方向上的差异, 表现为对外作功。所以用负号是因为对外作功, 流体的量减少。

式右第四项中 \mathbf{q} 是热通量矢量, 是单位时间单位面积流出的热,

$$\nabla \cdot \mathbf{q} = \frac{\partial q_x}{\partial x} + \frac{\partial q_y}{\partial y} + \frac{\partial q_z}{\partial z} \quad (46-31)$$

它计算了三个方向流进和流出时, 热流的差异, 即净热流。所以用负号也是因为流出热量时流体的能量减少。

总体来说, 式(46-29)表示流体流动时的总能量变化与动能、位能变化以及与环境间的热功交换严格对应, 即能量守恒。

例 3 导出傅里叶第二定律。

解: 如不计动能和位能, 并且流动时没有体积变化, 式(46-29)简化为

$$\rho \partial E_m / \partial t = -\nabla \cdot \mathbf{q} \quad (46-32)$$

按傅里叶定律[参见《物理化学》式(6-6), $q_z = -\lambda dT/dz$, λ 为导热系数], 在三维空间应为

$$\mathbf{q} = -\lambda \nabla T \quad (46-33)$$

代入式(46-32), 并利用《物理化学》式(1-45) $C_{V,m} = (\partial U_m / \partial T)_V$, 注意本题 E 即 U , 但 E_m 是单位质量的能量, 因此 $C_{V,m}$ 相应改为单位质量的定容热容 $c_{V,m}$, 得

$$\rho c_{V,m} \partial T / \partial t = \nabla \cdot \nabla \lambda T = \lambda \nabla^2 T \quad (46-34)$$

此式即傅里叶第二定律, 式中 ∇^2 为拉普拉斯算符,

$$\nabla \cdot \nabla = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \nabla^2 \quad (46-35)$$

46.5 牛顿流体的材料函数和本构方程

前面已经导出连续介质力学的三个基本方程, 但它们都是非封闭的, 通过几个例题可以看到, 应用时还需要引入传递现象的基本规律, 其中要用到传递性质。在流体力学中, 相应称为本构方程(constitutive equation)和材料函数(material function)。本构方程描述应力和应变速率的关系, 《物理化学》6.2 的牛顿定律式(6-8) $\tau_{zy} = \eta dv_y / dz$, 就是一种本构方程, 它表现了剪切应力与流速梯度的正比关系, 流速梯度也就是应变速率, 传递性质粘度 η 就是一种材料函数。

《物理化学》18.8 中已经提到, 牛顿流体是遵守牛顿定律的流体。通过本章介绍, 我们知道有三种法向总应力或法向应力, 六种剪切应力, 比牛顿定律更普遍的本构方程为

$$\boldsymbol{\sigma} = -p\boldsymbol{\delta} + \boldsymbol{\tau} = -p\boldsymbol{\delta} + \eta[\nabla\boldsymbol{v} + (\nabla\boldsymbol{v})^+] - \left(\frac{2}{3}\eta - \kappa\right)(\nabla \cdot \boldsymbol{v})\boldsymbol{\delta} \quad (46-36)$$

式中 κ 是体相粘度(bulk viscosity), η 完整地应称为剪切粘度, 简称粘度。 $\nabla\boldsymbol{v}$ 是两个矢量 ∇ 和 \boldsymbol{v} 的直积是一个张量, $(\nabla\boldsymbol{v})^+$ 则是 $\nabla\boldsymbol{v}$ 的转置。如果流体不可压缩, $\nabla \cdot \boldsymbol{v} = 0$, 式(46-36)简化为

$$\boldsymbol{\sigma} = -p\boldsymbol{\delta} + \boldsymbol{\tau} = -p\boldsymbol{\delta} + \eta[\nabla\boldsymbol{v} + (\nabla\boldsymbol{v})^+] = -p\boldsymbol{\delta} + \eta\dot{\boldsymbol{\gamma}} \quad (46-37)$$

式中

$$\dot{\boldsymbol{\gamma}} = \nabla\boldsymbol{v} + (\nabla\boldsymbol{v})^+ \quad (46-38)$$

是一个流速梯度张量。式(46-37)是一个张量式, 对于具体的法向应力和

切向应力, 可写出

$$\begin{aligned}\sigma_{xx} &= -p + \tau_{xx} = -p + \eta \dot{\gamma}_{xx} = -p + 2\eta \frac{\partial v_x}{\partial x} \\ \sigma_{zy} &= \tau_{zy} = \sigma_{yz} = \tau_{yz} = \eta \dot{\gamma}_{zy} = \eta \dot{\gamma}_{yz} = \eta \left(\frac{\partial v_z}{\partial y} + \frac{\partial v_y}{\partial z} \right)\end{aligned}\quad (46-39)$$

其它 σ_{yy} 、 σ_{zz} 、 σ_{xy} 、 σ_{xz} 等类似。如果只有 z 方向上的 v_z 的梯度, 式(46-39)还原为上述牛顿定律。

严格地说, 遵守本构方程式(46-36)的流体是牛顿流体, η 和 κ 则是两个材料函数。

46.6 奈维-斯托克斯方程

我们曾多次提到基本方程的封闭性。现在来考察动量守恒基本方程, 即运动方程式(46-18~22)。当设定边界条件或初值 t_0 、 v_{x0} 、 v_{y0} 和 v_{z0} , 在一定彻体力 $\mathbf{F}_m^{\text{ext}}$ 的条件下, 求解运动方程, 冀得 t 时的 v_x 、 v_y 和 v_z , 实际上难以得到结果。这是因为式中的 $\boldsymbol{\sigma}$, 或三个法向应力和三个独立的剪切应力不知道。现在有了本构方程, 以及由实验或由理论和半经验方法得到的材料函数, 方程即能封闭而求解。

现以不可压缩流体的式(46-37)代入式(46-21), 得

$$\rho \frac{D\mathbf{v}}{Dt} = -\nabla p + \eta \nabla \cdot [\nabla \mathbf{v} + (\nabla \mathbf{v})^+] + \rho \mathbf{F}_m^{\text{ext}} \quad (46-40)$$

式中 $\nabla \cdot (\nabla \mathbf{v})$ 是矢量与张量的点积, 应得矢量, 按前面脚注②, 可导得

$$\nabla \cdot (\nabla \mathbf{v}) = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \mathbf{v} = \nabla^2 \mathbf{v} \quad (46-41)$$

$$\nabla \cdot (\nabla \mathbf{v})^+ = \nabla \left(\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z} \right) = 0 \quad (46-42)$$

式(46-41)中的 ∇^2 是拉普拉斯算符, 式(46-42)用到不可压缩流体的特性, 式(46-13)。以式(46-41)(46-42)代入式(46-40), 得

$$\rho \frac{D\mathbf{v}}{Dt} = -\nabla p + \eta \nabla^2 \mathbf{v} + \rho \mathbf{F}_m^{\text{ext}} \quad (46-43)$$

或

$$\rho \frac{Dv_i}{Dt} = -\frac{\partial p}{\partial i} + \eta \left(\frac{\partial^2 v_i}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_i}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_i}{\partial z^2} \right) + \rho F_{mi}^{\text{ext}}, \quad i = x, y, z \quad (46-44)$$

式(46-43)和(46-44)是适用于不可压缩流体的奈维-斯托克斯方程(Navier-Stokes equation), 它是流体力学中最基本的方程。奈维-斯托克斯方程是一组非线性偏微分方程, 原则上可以按边值问题求解, 但目前还无法得到普遍解。

例 4 导出泊肃叶定律[《物理化学》式(6-106)]。

解: 首先求流体流过半径为 R 长度为 l 的毛细管时, 单位时间内通过截面的流体体积, 即流量 \dot{V} 。为此, 采用圆柱面坐标系, 三个坐标分别为 r 、 φ 和 z , 相应拉普拉斯算符为

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (46-45)$$

设毛细管处于水平位置, 流体流动达到稳态。现研究 z 方向(即水平方向)的流速 $v_z(r)$, 它是距中心线距离 r 的函数, 与角度 φ 以及水平距离 z 无关, 亦不随时间 t 变化。在 z 方向也无重力等彻体力作用。式(46-44)的奈维-斯托克斯方程因而变为

$$0 = -\frac{dp}{dz} + \eta \left(\frac{d^2 v_z}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dv_z}{dr} \right) = -\frac{dp}{dz} + \eta \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dv_z}{dr} \right) \quad (46-46)$$

设进出口压力分别为 p_1 和 p_2 , $dp/dz = (p_1 - p_2)/l$, 对上式积分两次, 得

$$v_z(r) = \frac{(p_1 - p_2)r^2}{4\eta l} + c_1 \ln r + c_2 \quad (46-47)$$

由于 $v_z(0)$ 为有限值, $c_1 = 0$; 又由于在毛细管壁处 $v_z(R) = 0$; 可得

$$v_z(r) = \frac{(p_1 - p_2)}{4\eta l} (r^2 - R^2) \quad (46-48)$$

流量 \dot{V} 可求得为

$$\dot{V} = 2\pi \int_0^R r v_z(r) dr = \frac{\pi R^4 (p_1 - p_2)}{8\eta l} \quad (46-49)$$

这就是《物理化学》的式(6-106), 即泊肃叶定律(Poiseuille law)。

46.7 湍流的雷诺方程

以上讨论的流体流动, 主要是层流, 各层流体宏观上互不掺混。随着流量增加, 将发展成为湍流, 各层流体互相掺混, 这时, 即使处于稳态, 对于空间某一定位置, 虽然仍能确定平均流速 \bar{v} , 或 \bar{v}_x 、 \bar{v}_y 、 \bar{v}_z ,

瞬时值却在不断变化,即存在围绕平均值的明显的涨。定义流速偏差为

$$\mathbf{D}_v = \mathbf{v} - \bar{\mathbf{v}} \quad (46-50)$$

$$D_{vx} = v_x - \bar{v}_x, \quad D_{vy} = v_y - \bar{v}_y, \quad D_{vz} = v_z - \bar{v}_z \quad (46-51)$$

它们的平均值为零,

$$\bar{\mathbf{D}}_v = 0, \quad \bar{D}_{vx} = 0, \quad \bar{D}_{vy} = 0, \quad \bar{D}_{vz} = 0 \quad (46-52)$$

他们的协方差张量 $\overline{\mathbf{D}_v \mathbf{D}_v}$ 则用来度量涨落的强度。 $\overline{\mathbf{D}_v \mathbf{D}_v}$ 有九个组分,其中方差三个分别是 $\overline{D_{vx}^2}$ 、 $\overline{D_{vy}^2}$ 、 $\overline{D_{vz}^2}$; 协方差六个,其中三个是独立的,分别是 $\overline{D_{vx} D_{vy}}$ 、 $\overline{D_{vy} D_{vz}}$ 和 $\overline{D_{vz} D_{vx}}$ 。

我们可以认为,湍流时流速的瞬时值仍遵守奈维-斯托克斯方程。由此出发,对时间取平均值,对于稳态流动,可导得:

$$\rho \bar{\mathbf{v}} \cdot \nabla \bar{\mathbf{v}} = -\nabla p + \eta \nabla^2 \bar{\mathbf{v}} - \rho \nabla \cdot (\overline{\mathbf{D}_v \mathbf{D}_v}) + \rho \mathbf{F}_m^{\text{ext}} \quad (46-53)$$

这是一个矢量方程,例如可为 x 组分写出

$$\rho \left(\bar{v}_x \frac{\partial \bar{v}_x}{\partial x} + \bar{v}_y \frac{\partial \bar{v}_x}{\partial y} + \bar{v}_z \frac{\partial \bar{v}_x}{\partial z} \right) = -\frac{\partial p}{\partial x} + \eta \nabla^2 \bar{v}_x - \rho \left(\frac{\partial \overline{D_{vx}^2}}{\partial x} + \frac{\partial \overline{D_{vx} D_{vy}}}{\partial y} + \frac{\partial \overline{D_{vx} D_{vz}}}{\partial z} \right) + \rho \mathbf{F}_{mx}^{\text{ext}} \quad (46-54)$$

这两个方程称为雷诺方程(Reynolds equation)。

将雷诺方程与式(46-43, 44)的奈维-斯托克斯方程相比较可知,式左由于稳态, $\partial \bar{\mathbf{v}} / \partial t = 0$ 而消失,式右则多了瞬时流速协方差的梯度。这些梯度具有应力的因次,因而称为**雷诺应力**,它们对应于瞬时流速涨落的强度,及其随位置的变化。要求解雷诺方程,必须知道雷诺应力随应变速率变化的关系,也就是说,要知道雷诺应力的本构方程。有许多经验半经验的模型来解决这一问题。

46.8 非牛顿流体和流变学

不遵守牛顿定律或式(46-36)的流体为非牛顿流体。高分子流体和许多胶体属于此类,他们又称为**粘弹性流体**。其粘滞性的特点是,应力和

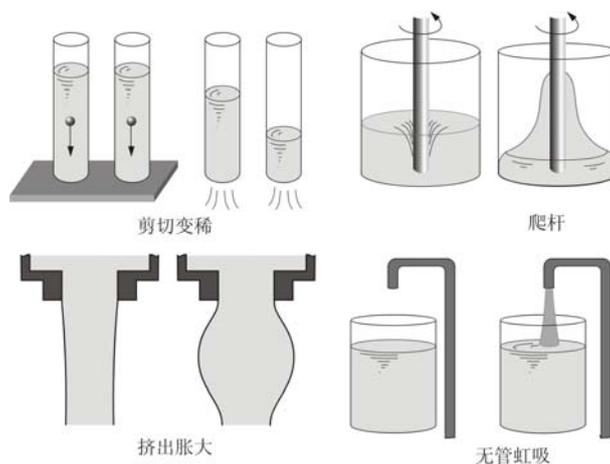


图 46-2 非牛顿流体的一些特点

应变速率间具有复杂的非线性关系；而所谓弹性指的是某些依赖于时间的特性，如塑性、触变性等(参阅《物理化学》18.8)，通常所说的可以恢复原形则是极端的情况。图 46-2 图示非牛顿流体的一些特点。图左上的薄板上放置两个玻璃圆筒，左面放置牛顿流体如甘油水溶液，其粘度于室温下可在 $10^{-3}\text{Pa}\cdot\text{s}$ 到 $1\text{Pa}\cdot\text{s}$ 间调节，右面放置高分子流体如羧甲基纤维素水溶液。当两边粘度调节到相同时，用两个小球在筒中下坠，它们将具有相同下降速度。而如果抽掉底板，则发现高分子流体流出的速度显著快于牛顿流体，这是一种**剪切变稀**现象，即随流速增加粘度降低。具有这种性质的高分子流体还有聚丙烯酰胺的水溶液或甘油溶液、月桂酸铝的十氢化萘溶液或间甲酚溶液、熔融聚乙烯或聚丙烯等。图 46-2 右上在两个烧杯中分别放置牛顿流体甘油(左)和聚丙烯酰胺的甘油溶液(右)，当用棒旋转搅拌时，在棒的周围，甘油出现常见的旋涡，它是由于离心力所致，而高分子流体则出现**爬竿**现象。图 46-2 左下是挤出实验，左边是牛顿流体，挤出时直径基本不变或稍有减少，右边是聚异丁烯，在出口出现**挤出胀大**现象，它是弹性的一种表现。图 72-2 右下是虹吸实验，左边是牛顿流体，当将虹吸管拔起时，虹吸即告停止；右面是一个摩尔质量很高的烃类高聚物，当将虹吸管拔起时，虹吸仍然在进行，称为**无管虹吸**现象。这些特点说明非牛顿流体的应力与应变速率间具有远比牛顿流体复杂的关系。研究非牛顿流体的这些现象的科学称为**流变学**(rheology)，它是研究流动与变形的科学。

对于牛顿流体，它的本构方程就是牛顿定律或式(46-36)，它的材料函数主要是粘度，包括剪切粘度和体相粘度。另一方面，对于一般的稳态剪切流动，由于 $\partial v_x/\partial x$ 、 $\partial v_y/\partial y$ 、 $\partial v_z/\partial z$ 均为零，按式(46-39)，法向应力均相等， $\sigma_{xx}=\sigma_{yy}=\sigma_{zz}=p$ ， $\tau_{xx}=\tau_{yy}=\tau_{zz}=0$ 。对于非牛顿流体，情况要复杂得多。图 46-3 是低密度聚乙烯熔体不同温度下的粘度随流速梯

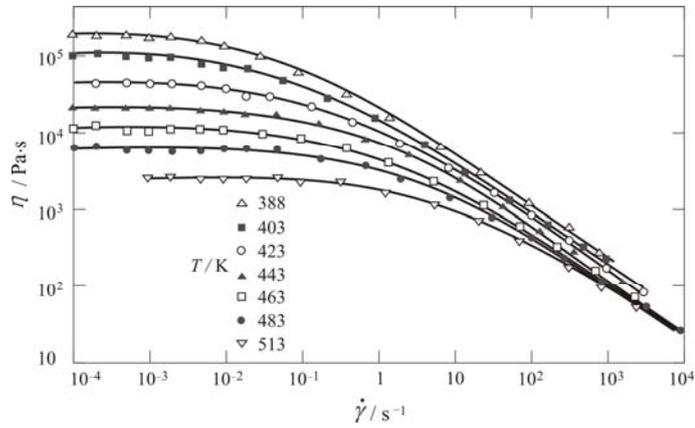


图 46-3 不同温度下低密度聚乙烯熔体的粘度随流速梯度的变化

度 $\dot{\gamma}_{zy}=\partial v_y/\partial z$ 的变化，对于牛顿流体， η 应为只随温度变化的常数，而

由图可见，聚乙烯熔体的 η 随流速梯度增长而降低，即呈现剪切变稀现象。还有一些物质如 TiO_2 在蔗糖溶液中的悬浮体、玉蜀黍淀粉在乙二醇水溶液中的悬浮体等，呈剪切变稠，即 η 随 $\dot{\gamma}$ 增长而增大。此外还有假塑型、塑性型、触变形、震凝型等，可参阅《物理化学》18.8，它们的 η 与 $\dot{\gamma}$ 间呈现更特殊的关系。这是一方面，另一方面，即使对一般的稳态剪切流动，法向应力不再为零，且彼此不等，上面描述的有些现象如爬竿效应等，就是由于这种不相等的法向应力而引起的。对于在 z 方向上有 v_y 的梯度情况， τ_{yy} 总是比 τ_{zz} 大得多，而 τ_{xx} 又比 τ_{zz} 稍小一些。

下面讨论非牛顿流体的本构方程和材料函数。对于最简单的稳态剪切流动，设流动方向为 1，流速变化的方向为 2，另一个中性的方向为 3，(对于《物理化学》的图 6-3， $1=y$ ， $2=z$ ， $3=x$)，可以写出下面三个本构方程，

$$\tau_{12} = \eta(\dot{\gamma}_{12}) \dot{\gamma}_{12} \quad (46-55)$$

$$\tau_{11} - \tau_{22} = \psi_1(\dot{\gamma}_{12}) \dot{\gamma}_{12}^2 \quad (46-56)$$

$$\tau_{22} - \tau_{33} = \psi_2(\dot{\gamma}_{12}) \dot{\gamma}_{12}^2 \quad (46-57)$$

式中 $\dot{\gamma}$ 是流速梯度, τ_{12} 是剪切应力, $\tau_{11} - \tau_{22}$ 称为第一法向应力差, $\tau_{22} - \tau_{33}$ 称为第二法向应力差。 η 称为非牛顿粘度, ψ_1 称为第一法向应力系数, ψ_2 称为第二法向应力系数。 η 、 ψ_1 和 ψ_2 是三个材料函数, 它们都不是常数, 而是流速梯度 $\dot{\gamma}$ 的函数。 以上是最简单的情况, 对于更复杂的流动, 如震荡剪切流动、达到稳态后应力增长、突然剪切形变后的应力松弛、蠕变、稳态剪切流动后的强制弹回等, 都有不同的本构方程和材料函数。

流变学的主要内容, 就是用实验和理论的方法, 构筑不同流动状态下的本构方程, 以及相应材料函数随流动状态变化的规律。

例 5 利用运动方程分析爬竿现象的机制。

解: 采用圆柱面坐标系, 三个坐标分别为 r , φ 和 z , 与图 46-2 右上对照, z 即烧杯的中心轴, r 是距中心轴的距离, φ 是角度。设想在烧杯中流体的表面上加一个盖子, 旋转时虽不能产生爬竿现象, 但盖上可感受法向应力随 r 的分布。旋转时只有一个速度 v_φ , 它也是 r 的函数, 因而有梯度 $\partial v_\varphi / \partial r$, 相应切向应力 $\tau_{r\varphi}$ 。 v_r 与 v_z 均为零。推导时须将运动方程式(46-21)在圆柱面坐标系中表达, 最后可得下列式子, (详细推导可参阅章后所列参考书[2]p.64, 但要注意该书的 τ 与本章的 τ 符号相反)。

$$\frac{d\sigma_{zz}}{d\ln r} = \frac{d(-p + \tau_{zz})}{d\ln r} = 2\tau_{r\varphi} \frac{d}{d\tau_{r\varphi}} (\tau_{rr} - \tau_{zz}) + (\tau_{\varphi\varphi} - \tau_{rr}) - \rho v_\varphi^2 \quad (46-58)$$

式中 $\tau_{rr} - \tau_{zz}$ 是第二法向应力差, $\tau_{\varphi\varphi} - \tau_{rr}$ 是第一法向应力差。

由式可见, 如果是牛顿流体, 两个法向应力差均为零, $-\rho v_\varphi^2 < 0$, $d\tau_{zz}/dr < 0$, 说明在 r 较小处受到较大的法向应力, 因而旋转时出现旋涡。

如果是非牛顿流体, 由于第一法向应力差是很大正值, 第二法向应力差虽为负值但很小, 因此式右面为正值, $d\tau_{zz}/dr > 0$, 说明在 r 较小处受到较小的法向应力, 因而旋转时出现爬竿。

46.9 结 语

连续介质力学是物理学的一个分支, 为什么要在《物理化学教学参考》中写这一章呢?

首先, 它是传递现象的一个重要的应用。连续介质力学的中心内容,

是三个基本方程,即质量守恒基本方程或连续性方程、动量守恒基本方程或运动方程,和能量守恒基本方程。这三个方程说的是连续介质运动的普遍规律。然而,要应用这些普遍规律来解决实际问题,必须输入物质的特性。这种特性就是传递现象的规律,包括本构方程和材料函数,它们正是物理化学关心的问题。《物理化学》第6章中学习了费克定律、傅里叶定律和牛顿定律,后者是牛顿流体的本构方程,以后在第18章中,又介绍了非牛顿流体,但是没有介绍它们的本构方程,在本章中弥补了这个缺陷。在传递现象中,我们将上述三个定律处理为普遍规律,而将扩散系数、导热系数和粘度处理为物质特性,现在对于连续介质的运动,我们又将整个传递现象的规律,处理为物质的特性,这正是知识的多层次和交叉的表现。

其次,也应该指出,物理化学的发展也要用到连续介质力学。本章中泊肃叶定律的推导就是一个例子,这个定律是物理化学实验的粘度测定的基础。更广泛的说,在发展非平衡态统计力学,研究分散系统包括溶液和胶体的运动性质中,都会遇到连续介质力学的概念或方程。至于我们的后续课程,分离工程和化学反应工程,由于涉及流体流动和传质传热,连续介质力学的知识更是必需的基础。

在本章中,我们用了许多矢量和张量的方法。当然我们可以回避它们,只给它们的组元列出方程。但使用矢量和张量,方程表达更为简明,也更适用于用计算机运算,是应该掌握的方法。为了便于学习,从不太熟悉到比较熟悉,本章采用了两者并重的方法,即同时列出矢量或张量方程以及组元方程。

参考材料

1. McQuarrie D A. *Statistical Mechanics*, Chap 17. New York : Harper & Row, 1976
2. Bird R B, Armstrong R C, Hassager O. *Dynamics of Polymeric Liquids*. 2nd ed. Vol 1. New York: John Wiley & Sons, 1987
3. 戴干策, 陈敏恒. 化工流体力学. 北京: 化学工业出版社, 1988
4. 江体乾. 工业流变学. 北京: 化学工业出版社, 1995