多孔介质溶质运移动力学

张永祥　陈鸿汉　著

地震出版社

7.3

ISBN 7-5028-1840-5

9 787502 818401 >

ISBN 7-5028-1840-5/P·1065
(2376) 定价:26.00元

多孔介质溶质运移动力学

张永祥　陈鸿汉 著

地震出版社

图书在版编目（CIP）数据

多孔介质溶质运移动力学/张永详，陈鸿汉著. 北京：地震出版社，2000.11
ISBN 7-5028-1840 5

Ⅰ.多… Ⅱ.①张…②陈… Ⅲ 多孔介质-流体动力学 Ⅳ.0573.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2000）第 54698 号

内 容 提 要

本书系统地介绍了多孔介质中溶质运移的基本理论和最新研究成果，着重阐述多孔介质中流体运动的物理基础和化学基础，特别是突出了化学动力学过程对溶质运移的影响，并确定了非标准态 Darcy 定律和 Fick 定律形式。

全书共分十章。前四章阐述流体运动的基本概念，讨论流体运动的物理特性、化学作用及基本方程的一般形式。第五章～第六章利用平均化理论，确定多相体系中流体运动方程，多孔介质中的物质运动方程。后四章针对地下水中非标准态水流和溶质运动问题，提出了考虑化学反应的数学模型和数值方法，并给出研究实例。

本书可供地下水文学、环境工程、石油开发等方面的大学生、研究生、工程技术人员和科学研究人员参考。

多孔介质溶质运移动力学
张永祥　陈鸿汉 著

责任编辑：曹可珍

*

地 震 出 版 社 发行
北京民族学院南路 9 号
北京地大彩印厂 印刷
全国各地新华书店经售

*

787×1092　1/16　11.5 印张　295 千字
2000 年 11 月第一版　2000 年 11 月第一次印刷
印数 001—300
ISBN 7-5028-1840-5/P·1065
(2376) 定价：26.00 元

前　言

二十一世纪，人口、资源与环境是世界各国始终面临的重大问题。其中，水资源与水环境问题尤为突出。在我国，随着工农业的发展和人民生活水平的提高，工业废水和城市污水的大量排放、农药和化肥的广泛施用，致使水质污染和水资源短缺，同时引起一系列生态环境问题。因此，研究多孔介质溶质运移动力学具有理论意义和实际意义。

多孔介质溶质运移动力学是渗流力学的一门分支学科。它研究多孔介质中溶质输运的物理过程和化学变化，定量确定溶质随时间和空间的变化规律。该学科与人类的生产活动与日常生活密切相关，广泛应用于流体工程、水利、环境、地质、煤炭、石油、化工等领域。

近年来，随着渗流力学的迅速发展，多孔介质溶质运移动力学的研究范围不断扩大，主要发展方向有以下几个方面。(1) 物理化学渗流，由于土壤盐碱化、农药污染、咸水入侵、铀矿地下沥取、三次采油和盐水浚化等问题研究而产生的，它研究含有复杂物理变化和化学反应过程的渗流。这些过程包括对流、扩散、弥散、吸附、解吸、浓缩、分离、互溶、相变、多组分以及氧化、乳化、泡沫化等等。(2) 非等温渗流，由于地下热水开发、地下储能等问题研究而产生的，它研究温度场变化条件下的渗流。(3) 流体－固体耦合渗流力学，由于城市地面沉降和恢复、水库诱发地震、煤层中气渗流等问题的研究而产生的，它将岩石力学和渗流力学相互结合。(4) 非线性渗流力学，由于许多流体运动问题本构关系的非线性研究而产生的。显然，多孔介质中溶质运移研究成为渗流力学发展的重要方面。

多孔介质溶质输运过程研究必须考虑流体运动、组分运动及其物理化学作用等因素的影响。现有研究主要采用经典流体运动的Darcy定律、溶质输运的Fick定律，忽略了温度的变化、流体浓度对流体运动的影响，不考虑温度和压强的变化对组分输运的影响，也就是忽略了Soret效应和Dufour效应。考虑多孔介质中物理化学反应的化学渗流力学研究较早，经历了从二十世纪八十年代以前单纯考虑溶解、沉淀、氧化、还原、吸附、解吸和络合等化学行为，到八十年代以后的注重溶质运移过程中的化学反应行为研究的发展过程，这些研究的共同特点是以等温状态、溶质浓度较低、不考虑化学反应与扩散的耦合作用为前提，存在一定的局限性。

本书的最大特点在于通过流体力学与多孔介质理论、岩石力学、表面物理和物理化学的相互交叉研究，确定复杂和高阶理论的基本框架。作者力求在前人研究的基础上，总结多年的研究成果，从基本理论和基本方法出发，强调数学推导严密、物理描述清晰，给出比较全面的多孔介质中流体运动、物质输送

和能量输送的数学方程及其数值计算方法。

本书第一章和第二章介绍了渗流力学的某些基本概念。第三章和第四章给出质量守恒方程、运动方程、能量守恒方程和熵平衡方程等流体力学守恒方程以及本构方程，阐述了流体运动过程中的化学反应、热扩散、热传导和交叉效应的具体描述方程。第五章详细介绍多相体系的空间平均方法，并进行了一般平衡方程的平均化，推导了宏观质量、动量、能量和熵守恒方程。第六章详细推导多孔介质中的物质运动的平衡方程和本构方程，特别是给出了不同条件下Darcy方程、Fick方程的表现形式。第七章和第八章详细介绍含水层中水流及溶质运移数学模型，特别是给出了考虑化学反应的溶质运移数学方程的表现形式，提出了地下水水流和溶质运移数学模型及数值方法。第九章和第十章介绍了数值模拟实例，进行了含水层中典型的组分运移行为的数值模拟，以及某州滨咸水入侵实际问题的数值模拟。

本书内容主要是作者博士和博士后的研究成果，这些成果是在吉林大学博士后专家组林学钰院士、南京大学博士导师薛禹群院士严格指导下完成的。研究工作中得到了数学系扬天行教授，水文学和水资源系廖资生教授、环境工程系曹玉清教授，化学系张兰英教授和姜桂兰教授的热心指导。本书应用研究内容是与中国地质大学陈鸿汉教授合作完成的。研究过程中还得到许多朋友和同事的帮助，在此表示衷心的感谢。

全书共分十章，各章节的编写分工如下：绪论、第一章、第三章、第四章、第五章、第六章、第八章、第九章和附录由张永祥编写；前言、第二章、第七章由张永祥、陈鸿汉编写；第十章由陈鸿汉、张永祥编写，全书由张永祥统稿。

限于作者水平有限，加之编写时间仓促，对于本书中的疏漏和不当之处，望读者批评指正。

张永祥

2000年3月于长春

绪论

0.1 多孔介质中溶质运移研究的内容

多孔介质溶质运移动力学是渗流力学的主要研究内容。它作为渗流力学研究的一个独立分支，是研究溶质在多孔介质中运动规律的学科，是流体力学与多孔介质理论、岩石力学、表面物理和物理化学交叉渗透而形成的。

1856年，法国水力学家Darcy在解决法国Dijon市的城市给水问题中，通过实验总结出线性渗透定律，就是著名的Darcy公式，它标志着渗流力学的诞生。随后，1899年俄国数学力学家N. E. 儒可夫斯基导出了渗流微分方程。

二十世纪，渗流力学研究迅速发展，到四十年代，解决了单相不可压缩和微可压缩流体在多孔介质中的渗流问题。三十年代开始，由于油气开发促进了多相渗流研究的发展，Buckley(1942）等提出了多相渗流方程及有关解析解。六十年代，随着碳酸盐岩介质中油气开发、基岩中核废物储存问题的研究，开始了双重介质中流体运移的研究，陈钟祥、刘慈群等（1980）提出了双重孔隙介质中的二相理论。

近年来，渗流力学研究范围迅速扩展，主要有以下几个发展方向（孔祥言，1999）。（1）物理化学渗流，由于土壤盐碱化、农药污染、咸水入侵、铀矿地下沥取、三次采油和盐水淡化等问题研究而产生的，它研究含有复杂物理变化和化学反应过程的渗流。这些过程包括对流、扩散、弥散、吸附、解吸、浓缩、分离、互溶、相变、多组分以及氧化、乳化、泡沫化等等。（2）非等温渗流，由于地下热水开发、地下储能等问题研究而产生的，它研究温度场变化条件下的渗流。（3）流体－固体耦合渗流力学，由于城市地面沉降和恢复、水库诱发地震、煤层中气渗流等问题的研究而产生的，它将岩石力学和渗流力学相互结合。（4）非线性渗流力学，由于许多流体运动的本构关系的非线性研究而产生的。显然，渗流中的溶质运移研究成为渗流力学发展的重要方面。

上述研究中的显著特点是，突破了传统的压力场和速度场对水流和溶质运动的控制，考虑温度、密度变化，以及化学反应、地应力变化的影响，流体运移表现为非线性过程，并从流体运动方程、溶质输运机理和溶质运移数学模型及计算等方面进一步完善。

0.2 多孔介质溶质运移研究的进展及问题

0.2.1 流体运动过程的研究

描述多孔介质中水流运动方程的基本方程是线性渗透定律，即Darcy定律，它指出渗透速度与水力梯度成正比。随后，该方程在地下水水文学、地下油气运移等许多领域得到广泛应用。

Darcy定律是常温和常压条件下，不可压缩淡水在均质、各向同性砂柱中的流动过程

实验得到的。随着生产实践的不断深入，人们涉及到大量与Darcy定律条件不同的渗流问题，例如在非均质砂层、黄土中的垂直节理、各向异性的裂隙岩层中的流体运动等。人们从形式上推广Darcy定律到非均质、各向异性和三维运动等形式，并且试图从理论上对Darcy定律进行深入研究。

代表性的研究方法有：（1）以热力学理论为基础，如Hubbert（1940）用热力学理论方法，将与温度、压强和浓度有关的流体密度仅仅视为压强的函数，证明二维形式是正确的，但是这种基于微观的流动模式，不能推广到非均质介质。（2）将多孔介质概化为规则模型并求解，如Scheidegger（1953，1960）将孔隙概化成毛细管，考虑稳定控制流动下摩擦力与速度成正比的Hagen-Poisseuille定律，证明三维形式是正确的，实际上Hagen-Poisseuille定律就能够得出Darcy定律形式；Irmay（1955）将孔隙概化相互交叉的宽度不变的细缝，通过求解粘性不可压缩流体的Navier-Stokes方程，忽略惯性力毛细管，基于稳定控制流动的Hagen-Poisseuille定律，证明三维形式是正确的；此外有Carman（1956）水力半径模型、Rumer（1969）流动阻力模型。（3）利用统计方法，如Bear（1972）、Bear和Bachmat（1967）采用流体体系的线动量平衡方程，采用对管内和表征体元的两步空间平均方法，忽略对流加速度和局部加速度，并考虑低溶质浓度条件，证明对于非均质、各向异性介质也是正确的。此外有De Josselin de Jong（1969）方法、Whitaker（1966）方法和Douglas（1992）方法。

显然，上述方法得出的Darcy定律的共同特点是，忽略了温度的变化、流体浓度对密度的影响，这里称为Darcy定律的标准形式。

实际上，许多渗流问题都与温度和浓度变化密切相关，如含盐沉积层中放射性废物处置、沿海地区咸水入侵、地下热水利用等等，这时流体运动规律偏离标准Darcy定律形式，为此，许多人从理论上探讨温度和密度影响下的标准Darcy定律的改进形式。

代表性的研究有：（1）M. Hassanizadeh（1979）根据微观组分质量、动量、能量和熵平衡方程，结合热力学理论和线性化方法，采用多相体系的空间平均化方法提出了Darcy定律的改进形式，并探讨了温度和密度变化对流体运动的影响（Hassanizadeh，1986）。（2）A. W. Herbert（1988）以微观流体组分运动的动量平衡方程为基础，考虑了组分扩散对流体运动的影响，得到密度影响下的Darcy定律的形式。显然，这两种方法具有一致性，共同特点是考虑了粘滞性对流体运动的影响。

0 2.2 溶质输运过程的研究

描述流体中溶质输运过程的基本方程是Fick定律，它指出扩散通量与浓度梯度成正比。它是常温常压条件下，忽略浓度梯度的高阶项得到的。对于流体中组分输运的扩散通量方程，在有关非平衡态热力学中，指出了它与温度、压强和浓度之间的相互关系（S. R. 德格鲁脱，1983），这里平衡态是指体系中无宏观运动、恒温、恒压及相等的偏化学势。以往溶质运移研究中的组分浓度普遍较低，多数采用理想状态下的Fick方程（J. J Fried，1975）。

多孔介质溶质输运过程必须考虑流速和介质等因素的影响，并出现了多种多孔介质中溶质输运理论的研究方法。代表性的是Bear（1972）利用流体中组分的线动量平衡方程，

采用表征体元的空间平均方法，得到包含分子扩散和机械弥散的宏观组分动力弥散通量的Fick定律形式。此外，Taylor（1953）采用毛细管模型、Bear（1960）等采用串联通道模型方法，Scheridegger（1960）采用统计方法的随机游动理论对溶质输运过程进行了研究。但是，实际溶质输运问题研究中广泛应用低浓度的Fick定律。

上述方法共同的特点是，不考虑温度和压强的变化对组分运动方程的影响，也就是忽略了Soret效应和Dufour效应，得出的质量弥散通量仍然具有Fick定律的标准形式。

Hassanizadeh（1979）根据微观组分流体热力学理论为基础，采用多相体系的空间平均化方法提出了Fick定律的改进形式，并探讨了温度和压强变化对组分运移的影响（Hassanizadeh，1986）。

在一般情况下，热扩散和压强扩散对组分质量弥散影响较小，所以采用Fick定律的标准形式是可行的。但是，对于高浓度溶质运移问题，不能采用Fick定律的理想形式。

0.2.3 溶质输运过程化学行为的研究

实际上，考虑物理化学反应的物理化学渗流力学研究较早，例如工业燃烧装置、宇宙飞行器运行等过程中高温流体的化学反应，对流体运动产生影响（复旦大学，1960）。S．R．德格鲁脱（1960）在非平衡态热力学研究中，以熵平衡方程为基础，利用线性理论，讨论纯化学反应过程中反应速率的影响，平衡过程和非平衡过程的偏离程度，以及化学反应过程中的热扩散和热传导。B．Г．列维奇（1961）研究了电解质溶液中扩散等具体条件下的化学渗流力学问题。

对于多孔介质中的化学反应行为，在二十世纪八十年代以前，人们在地球化学、水化学问题研究中，对其中的溶解、沉淀、氧化、还原、吸附、解吸和络合等许多化学现象进行了深入研究，但是这些都是脱离溶质运移过程进行的研究，Plummer（1983）总结了地下水系统中化学反应机理和化学反应模型。八十年代以后，人们开始了溶质运移过程中的化学反应行为研究，Rubin（1983）论述了考虑化学平衡和非化学平衡过程的对流－弥散方程表达形式。Valocchi（1985）提出了一阶非化学平衡溶质运移模型及其的解析解，探讨了局部化学平衡假设的适用性。

这些模型研究的共同特点是等温状态、溶质浓度较低、不考虑化学反应与扩散的耦合作用等等。显然，对于大多数实际多孔介质中的水化学问题，这种近似是合理的。但是，许多研究没有将物理化学过程与流体运动过程联系起来，例如吸附的处理没有考虑化学过程，显然不能深入了解流体运移过程中化学成分的运移和转化。对此，Hassanizadeh（1979）等利用体系性质微观平衡和微观化学反应，利用平均化方法，建立了包含相变和均质化学反应的溶质运移方程。

0.2.4 多孔介质溶质运移的计算方法

多孔介质中溶质运移研究方法包括理论研究、实验技术和物理模拟研究、以及计算方法研究。计算方法是其中的重要方面。

渗流力学建立初期，主要利用典型模型的解析解来处理实际问题，对于复杂问题，只能概化为简单模型来研究。随着计算机的广泛应用，数值方法迅速发展（马铁犹，1986）。

由于有限差分法的数学原理简单，过去流体运动模拟广泛采用这种方法，但是，有限差分法的缺点是只适合于形状规则的地区。近年来，由于有限单元法具有网格剖分灵活，对于形状不规则和复杂非均质性的地区都很适用，因此得到迅速发展。针对数值方法中巨大的计算量问题，在当前的数值模拟过程中，开始应用并行算法，其中包括从空间角度进行并行化的区域分解法，从时间角度进行并行化的SST（Sequential Staging of Tasks）方法，大大提高了计算速度。

上述方法在解决实际问题时得到广泛运用。由于考虑温度、密度以及化学反应的的流体运动控制方程的非线性，人们还提出了许多改进的数值方法。

对于密度影响下的水流和溶质运移问题，例如海水入侵问题，Segol，Pinder和Gray（1975）用有限元法求解非稳定条件下二维对流—弥散模型。Huyakorn（1987）等探讨了海水入侵三维模型的有限元法。Andersen 和Huyakorn（1982）等在美国Florida州Northern Pinellas县进行了承压水含水层海水入侵模型研究。Herber（1988）采用压强二次插值和浓度线性插值的混合插值有限单元法。Oldenburg（1995）采用积分有限差分法，进行了剖面二维盐分运移模型的数值模拟。Griggs和Peterson（1993）将密度和浓度近似为线性关系，进行了马绍尔群岛Laura地区的咸水入侵研究。

对于化学反应影响下的溶质运移问题。Jennings（1987）用有限单元法求解一阶非化学平衡溶质运移模型，探讨了化学反应速度对组分运移的影响。Valocchi（1983）等研究了美国Palo Alto湾地区的野外污水注入试验结果后，建立了化学平衡过程阳离子运移模型，并进行了有限单元法模拟。Miller（1983）用有限差分法求解考虑络合、离子交换和溶解沉淀的多组分运移模型，并完善了Valocchi（1983）等做的野外实例模拟。Applelo（1987）等通过室内实验研究咸水入侵过程的化学行为，建立了考虑阳离子交换化学平衡和碳酸盐溶解沉淀一阶动力学过程的多组分运移模型，提出了模型求解的混合单元技术，并应用于荷兰Groot Mijdrecht地区的咸水入侵研究。吴吉春（1994）等在海水入侵研究中，建立了考虑密度变化影响和阳离子交换化学平衡的三维溶质运移方程。薛禹群、张永祥（1996）等在咸水入侵研究中，建立了考虑阳离子交换和溶解沉淀作用的三维溶质运移方程，并采用混合动点特征有限元法求解模型。

在模型计算的软件研究方面，ANSYS等软件，能够进行计算不可压层流和湍流分析、热分析、瞬态分析和可压缩流分析。3DFATMIC和ASM2等软件，能够进行水处理领域考虑微生物、基质、DO、硝化和反硝化等许多化学反应的研究。BIO-F-T 3D等软件，能够进行地下水领域考虑二维溶质对流－弥散、平衡条件下的离子交换、一阶MONOD方程控制下的微生物生长、吸附解析、溶解—沉淀等化学反应的溶质运移研究。

但是，这些模型研究中共同特点是针对特定问题的数值计算方法，大多数没有将水流和溶质运动过程统一考虑。（1）在高浓度溶质运移问题中，通常不考虑化学反应的影响，即使考虑化学反应的研究（吴吉春，1994；薛禹群、张永祥，1996），也是针对简单的化学反应过程，没有给出实际复杂化学反应情况下的数学模型及求解方法。（2）在化学反应过程中参与反应的量确定问题上，一般采用简单解析解形式来确定化学反应过程中各个量之间的关系，而对于实际中多个复杂化学反应过程中各个量的确定，没有给出完善的数学求解方法。（3）对于上述阐述的多孔介质中包含化学反应的流体、溶质运移过程中存在的

问题，不能给出数学模型和数值方法。

0.3 本书的研究内容

本书将多孔介质、流体力学、热力学和化学动力学等理论相互结合，阐述流体运动过程中温度场的改变和热量的交换，机械运动和热运动的相互制约，以及多种成分之间发生的化学动力学反应，从而形成流体和溶质的机械运动、热运动和化学运动三者的耦合。采用空间平均化方法，推导出一般性的多孔介质中流体和溶质运动的本构方程。在此基础上，给出了Hassanizadeh等提出的Darcy定律和Fick定律的改进形式。

在多孔介质的水流运动方程中，不仅考虑了外部压强差所控制的强迫对流作用，重力所控制的自然对流作用，而且考虑了高浓度流体间切应力所控制的溶质扩散作用。在溶质运动方程中，考虑了组分浓度差异显著时，高浓度和低浓度组分溶质扩散作用的差异。在此基础上，推导了浓度影响下的地下水水流方程和溶质运移对流－弥散方程表现形式，从而全面地考虑了高浓度地下水运动的影响因素。

推导了考虑含水层中均质化学反应和非均质化学反应的溶质运移对流－弥散方程。对于非均质化学反应中的阳离子交换反应采用局部化学平衡为基础的快速反应处理，溶解沉淀反应采用非化学平衡过程为基础的慢速反应处理；均质化学反应采用化学动力学过程处理，从而比较真实地反映了地下水的化学反应过程。对于实际中多个复杂化学反应过程中各个量的确定，采用了非线性方程求解方法，具有广泛的适用性。

建立了水流和溶质运移三维非稳定流数学模型，模型考虑了密度和粘度的影响、均质化学反应、非均质化学反应、潜水面变化、抽水井开采、面状补给排泄等多种因素，可以同时模拟高浓度溶质运移过程及多组分的化学行为。

提出了考虑密度、粘度的影响和化学反应的水流模型、溶质运移模型的水头－组分浓度方程组联合求解方法。从而克服了通常顺序求解水头、组分1、组分2、…、组分N等方程组，然后采用反复迭代的计算方法，有效地克服了迭代过程中组分浓度导致的化学反应过程各个量确定的误差。采用了改进的非线性特征有限元法，求解高度非线性的溶质运移三维模型，采用混合动点法模拟峰面变化，并设计了迭代方法，使计算过程数值弥散和数值振荡较小，提高了溶质运移模型的计算精度。

进行了含水层中二元同价、二元异价、三元同价、三元异价离子交换反应控制下的组分运移，溶解沉淀反应控制下的组分运移，均质反应控制下的组分运移，以及海水入侵问题等典型问题的数值模拟。

根据莱州湾南岸地区实际资料，研究咸卤水运移、阳离子交换和溶解沉淀特征，实验确定有关水岩参数，在此基础上，利用所建立的模型进行数值模拟。模拟结果不仅再现了地下水位动态、Cl^-、Na^+、Ca^{2+}和HCO_3^-浓度变化规律，而且还反映了含水层内阳离子交换和溶解沉淀作用对Na^+、Ca^{2+}和HCO_3^-浓度变化的影响，为含水层内物质输运、咸卤水入侵的预测和防治提供了科学依据。

第一章　基本概念

本章系统介绍有关流体和多孔介质中的有关基本概念，这是流体运动基本方程和多孔介质中物质运动基本方程的基础。

1.1　流体和多孔介质

1.1.1　流体

自然界的物质性质是由其微观结构形式所决定的，固体、液体、气体和等离子体是自然界中物质的四种聚集形态。人们一般将气体和液体统称为流体，例如，水、石油、酒精、空气等都是典型的流体。有些物质在高温等特殊条件下也具有流体特征。

更确切地说，流体是一种具有流动性的变形体，“当对它施加外力时，不论该外力如何之小，它总会发生变形，并且将不断地继续变形下去”（庄礼贤，1991）。流体的连续不断变形称为流体的流动。

我们知道，流体本身并非连续体，而是由彼此之间有空隙并进行复杂微观运动的大量分子所组成。它们之间存在相互作用力。液体的宏观形态是处于某种平均能量水平的大量分子，在分子力制约下所采取的排列方式和运动方式的宏观表现。液体分子的排列具有一定的结构，但在整齐排列的每个液体分子群中，分子数相对较少，表现为短程有序的物质结构。大量分子群之间的相互联系非常松散，宏观上表现为流动性。

流体的宏观性质与微观结构是密切相关的（Bear，1983）。如果从分子水平出发，必须了解每个分子的运动情况。对于一个分子的运动，必须采用三个常微分方程才能确定，对于 N 个粒子组成的质点系（N 是 Avogadro 常数 6.023×10^{23} 的正整数），要解 $3N$ 个常微分方程组成的方程组和初始条件方程组是难以做到的，对于复杂流体运动问题更是难以完成。

分子动力学方法用统计学和质点力学相结合的方法研究宏观物质性质，一般采用近独立子系的 Boltzmznn 分布、相互联系子系的 Gibbs 准则分布（陈仁烈，1978；朱文浩，1983），并且取得了很大成就，但是它们只能应用于简单的气体，不能解决复杂的流体运动问题。

连续介质方法从大量分子的平均行为出发研究物质的宏观性质和运动。它假设流体由无数流体微团连续地组成，流体所占有的空间连续而无空隙地充满流体微团。流体微团又称流体质点，它在宏观上足够的小，与实物研究的特征长度相比是微不足道的，从而可以看作为几何上的一个点；但它比起分子自由程长度大得多，并包含足够多的分子，使得在统计平均后得到宏观的特征量，例如压强、密度、宏观速度、温度等等。

连续介质流体团大小和宏观特征量的确定可以采用唯象方法和系综平均方法。前者通过考察给定时间和给定点处物理量随着微元大小的变化情况，确定不随微元体积变化的量作为宏观物理量。如图 1.1 和图 1.2 所示，考察流体中一点处密度 ρ 的变化情况。围绕该

点逐渐增大体积V_i，在体积V_i的特征长度 D 小于分子的平均自由程λ时，密度出现振荡；当特征长度远大于分子的平均自由程时，出现密度不随体积变化过程；当特征长度足够大而达到非均质区L时，密度再次发生波动。因此确定特征长度在 λ和L两者之间的V_0作为数学点 P 处的流体质点，从而使流体质点在流体空间连续分布。后者是在给定时间和给定点处，物理量视为随机变量，确定随机变量的统计平均值作为宏观物理量。

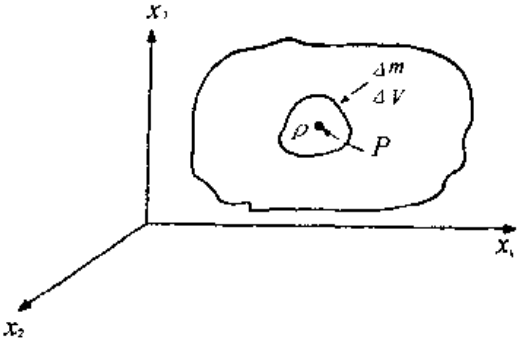


图1 1　流体密度变化示意图

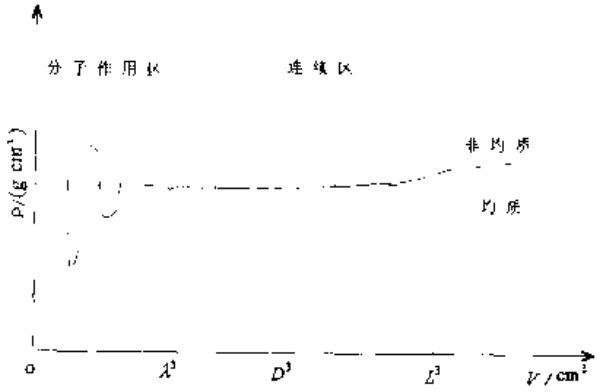


图1 2　体积尺度与密度的关系

在连续介质假设基础上，进一步假设压强、密度、速度、温度等宏观特征量是质点和时间的连续函数，这样就可以利用偏微分方程等数学工具解决复杂流体运动问题。

在实际问题中，水分子尺寸大约为 10^{-8}cm，空气分子的平均自由程为 5×10^{-6}cm，而在一般的液体水和气流运动问题中，研究尺度远远大于这个范围，因此连续性假设的修匀过程是合理的（冯元桢，1984）。

1.1.2　多孔介质

自然界中许多流体运动问题发生在多孔介质中，例如地下水和油气在岩石空隙中运动，污水在砂过滤器中流动等等。Bear（1972）给出了多孔介质比较完善的定义：多孔介质是含有固相的多相系，其它相可以是液相和（或）气相，固相部分称为固体骨架，其它部分称为空隙；固相遍布整个多孔介质，具有较大的比面；空隙中的许多孔洞相互连通。

多孔介质中的流体运动更加复杂。要描述多孔介质和流体的宏观特征量，必须对流体采用连续性假设，这样成为被多孔介质的固体骨架包围的流体运动问题，见图1 3。尽管这时固体表面可以作为流体运动的边界，空隙通道中的流体运动可以用流体力学理论来描述，但是，由于固体骨架的复杂的几何形状是难以用任何精确的数学方法加以描述，因此，这种方法是不可行的。可见，只停留在流体连续性假设水平上不能解决多孔介质中的流体运动问题，有必要建立更宏观的水平。



图1 3　三相体系的多孔介质示意图

（r、f、g为三种相）

多孔介质的连续介质假设与流体的连续性假设思想是相同的。在特征长度 D 内，统计平均后得到宏观的特征量，例如空隙度、密度、宏观

速度、温度等等不受平均体积大小的影响。显然

$$l << D << L \tag{1.1.1}$$

式中，l 是特征长度的下限，它是微观空隙和骨架影响的微观作用区；L 是特征长度的上限，它是区域空隙不均匀影响的非均质区。特征长度范围的体积或面积称为表征体元 V_0（REV，Representative Elementary Volume）或表征面元 A_0（RES，Representative Elementary Area）。表征体元或表征面元可以视为多孔介质在数学点处的物质点，宏观的特征量是空间和时间的连续函数。

在特殊情况下，多孔介质不存在相应的特征长度，或者特征长度超出了研究尺度，这时，多孔介质的连续介质假设就失去意义了，而需要采用其它更精确的方法。

1.1.3 渗流

流体在多孔介质中的运动称为渗流，渗流的区域称为流场。

由于多孔介质广泛存在于自然界、工程材料和动植物体内，因此渗流研究划分为地下渗流、工程渗流和生物渗流。地下渗流是土壤、岩石中流体的渗流，例如，油气、地下水、地热、地下盐水和二氧化碳等。工程渗流是各种人造材料和工程装置中流体的渗流。生物渗流是动植物体内流体的运动。

由于多孔介质和各种流体组分之间存在着物理化学作用，因此渗流过程的溶质运移涉及到对流、扩散、弥散、吸附、解吸、相变、多组分等多方面的研究。

1.2 流体和多孔介质的性质

从体系的角度出发，体系的性质是确定体系状态的标量、矢量或张量，例如温度、体积、质量、压强和内能等。当性质与体系中物质数量成正比，称为外延性质或容量性质，相应的量称为外延量，外延量具有加和性，例如体积、内能和热容等；当性质与体系中物质数量无关，仅由体系中物质的特性所决定，称为强度性质，相应的量称为强度量，例如温度、密度和比热等。任何两个外延性质的比值，是一个新的强度性质，例如密度可以表示为质量与体积之比，也就是说单位数量的外延量转变成为强度量（孙作为等，1979）。

体系的性质彼此相关，一般将容易测定的性质作为独立变量，把其它性质表示成这些独立变量的函数，称为状态函数。当体系的状态确定时，状态函数必须有固定的值。状态函数的变化只决定于体系的处态和终态，而与变化的途径无关。

如果体系的某一性质与其所在介质中的空间位置无关，则称介质对于该性质是均匀的，反之称介质为非均匀的。如果体系的某一性质与其所在介质中的空间方向无关，则称介质对于该性质是各向同性的，反之该介质为各向异性的。

1.2.1 流体的性质

流体有许多复杂的性质，这里主要考虑流体的两类性质：一类是热力学性质，指流体处于平衡时，温度、压强、体积、组成以及各种热力学函数如内能、焓、热容、熵、自由能等变化规律。另一类是迁移性质，指扩散、粘滞性、热传导等涉及物质和能量传递过程

的非平衡态特性（胡英，1982）。本节将阐述部分性质，关于热力学函数等以后阐述。

1.2.1.1 质量密度和质量分数

流体的质量密度是单位体积内流体的质量，即

$$\rho = \lim_{\Delta V \to \Delta V_0} \frac{\Delta m}{\Delta V} \tag{1.2.1}$$

式中，ρ 是流体在任一点 P 的质量密度，量纲是 ML^{-3}；ΔV 是以 P 点为中心的流体微元的体积，量纲是 L^3；Δm 是流体微元内流体的质量，量纲是 M。

一般来说，单组分流体的质量密度随压强和温度而变化，它们之间的关系可以用状态方程表示

$$\rho = \rho(p,T) \tag{1.2.2}$$

式中，p 是流体在任一点 P 的压强，量纲是 $ML^{-1}T^{-2}$，常用单位是 Pa；T 是流体在点 P 的温度，量纲是 Θ，常用单位是 K 和℃。

状态方程通常是非常复杂的，在特殊情况下形式比较简单。对于等温条件下的理想气体，由 Boyle-Mariotte 定律给出状态方程为

$$\rho = M\frac{p}{RT} \tag{1.2.3}$$

式中，R 是气体常数，数值为 8.314 J/(mol·K)，量纲为 MN^{-1}；M 是气体的摩尔质量，量纲是 MN^{-1}。

对于实际气体，通过实验确定校正方程为

$$\rho = \frac{M}{Z}\frac{p}{RT} \tag{1.2.4}$$

式中，Z 是校正因子。

如果流体是 N 种组分组成的混合物，组分 k 的质量密度为

$$\rho_k = \lim_{\Delta V \to \Delta V_0} \frac{\Delta m_k}{\Delta V} \tag{1.2.5}$$

式中，ρ_k 是流体中组分 k 的质量密度，或称为组分 k 的质量浓度；Δm_k 是流体微元内组分 k 的质量。

流体的质量密度是所有组分的质量密度之和，即

$$\rho = \sum_{k=1}^{N} \rho_k \tag{1.2.6}$$

组分 k 的质量分数（mass fraction）为

$$\omega_k = \frac{\rho_k}{\rho} \tag{1.2.7}$$

式中，ω_k 是流体中组分 k 的质量分数，无量纲。显然有

$$\sum_{k=1}^{N} \omega_k = 1 \tag{1.2.8}$$

在多相体系中，如果某相 a 是多组分混合物，该相中组分 k 的质量密度为

$$\rho_a^k = \lim_{\Delta V \to \Delta V_0} \frac{\Delta m_a^k}{\Delta V} \tag{1.2.9}$$

式中，ρ_a^k 是相 a 中组分 k 的质量密度；Δm_a^k 是微元内组分 k 的质量。

相 a 的质量密度为

$$\rho^a = \sum_{k=1}^{N} \rho_a^k \tag{1.2.10}$$

式中，ρ^a 是相 a 的质量密度，上角标 a=f，r 分别表示固相和液相。采用上角标为避免相的下标与指标表示法的下标混淆，例如 ρ^f、ρ^r，在不易混淆情况下，可以采用下角标表示，例如：ρ_a、ρ_f、ρ_r。

相 a 中组分 k 的质量分数为

$$\omega_a^k = \frac{\rho_a^k}{\rho^a} \tag{1.2.11}$$

并且

$$\sum_{k=1}^{N} \omega_a^k = 1 \tag{1.2.12}$$

理想条件下，流体混合物的质量密度为

$$\rho = \sum_{k=1}^{N} n_k M_k \Big/ \sum_{k=1}^{N} n_k M_k \upsilon_k \tag{1.2.13}$$

式中，M_k 是组分 k 的摩尔质量，量纲是 MN^{-1}；n_k 是流体中组分 k 的摩尔数，量纲是 N；υ_k 是流体中组分 k 常温常压下的比容，量纲是 L^3M^{-1}。这里，求和符号内的重复指标 k 不采用求和约定。

实际流体混合物的质量密度随压强、温度和组分含量而变化，

$$\rho = \rho(p, T, \rho_k) \tag{1.2.14}$$

对于一元体系，在等压条件下，对上式取 Taylor 展开式的一级近似（Bear，1983），状态方程为

$$\rho = \rho_0 - \eta(T - T_0) + \alpha(\rho_k - \rho_{k0}) \tag{1.2.15}$$

式中，ρ_{k0}、T_0 为参考值；ρ_0 为参考条件 $\rho = \rho_{k0}$、$T = T_0$ 下的质量密度；η、α 是系数。

根据实验获得很多关系式。Weast（1980）获得等压条件的状态方程为

$$\rho = 1000 - 7.583 \times 10^{-3}(T-4)^2 + 4.62 \times 10^{-5}(T-4)^3 \tag{1.2.16}$$

图 1.4 为质量密度与温度的关系曲线。

Weast（1982）获得等温条件下咸水的状态方程为

$$\rho = \rho_0 \exp[r\omega + \beta(p - p_0)] \tag{1.2.17}$$

式中，p_0 为参考值；ρ_0 为参考条件 $\omega = 0$、$p = p_0$ 下的质量密度；r 为与质量分数有关的系数；β 为体积压缩系数。在 T=20℃条件下，$\beta = 4.55 \times 10^{-10} m\,s^2/kg$，$r$=0.693 2。当 $\omega = 0$，$p_0 = 1.013\,25 \times 10^5 Pa$ 时，ρ_0=998.23kg/m³。图 1.5 和图 1.6 分别为质量密度与质量分数的关系曲线和质量密度与压强的关系曲线。

流体的容重也是流体的重要性质，它是单位体积流体的重量。

$$\gamma = \lim_{\Delta V \to \Delta V_0} \frac{\Delta G}{\Delta V} \tag{1 2 18}$$

式中，γ 是流体的容重，量纲是 $ML^{-2}T^{-2}$；ΔG 是流体微元内流体的重量，量纲是 MLT^{-2}。

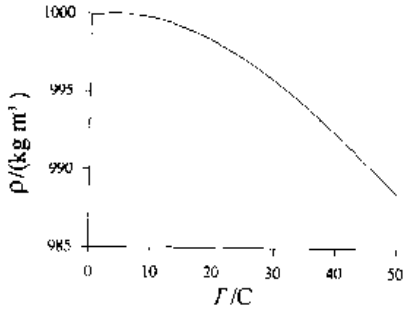


图 1 4　密度与温度关系

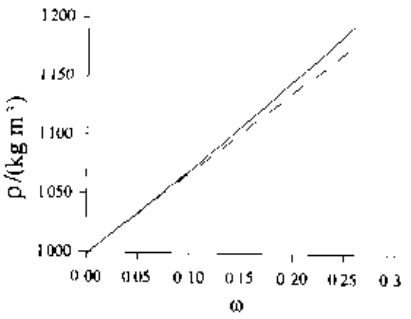


图 1 5　密度与质量分数关系
(p =1 013 25×10⁵ Pa)

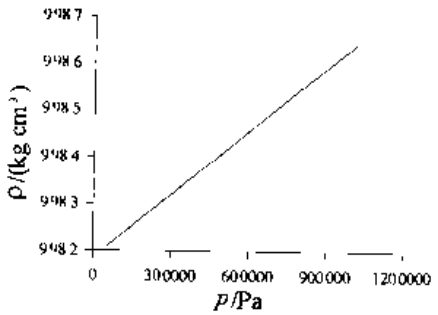


图 1 6　密度与压强关系
(ω=0)

容重和质量密度之间的关系为

$$\gamma = \rho g \tag{1.2.19}$$

式中，g 是重力加速度，量纲是 LT^{-2}，数值为 9.806m/s²。

1.2.1.2　粘滞性

粘滞性是流体阻止任何变形的性质。它是流体内部的各流层分子群的定向运动速度差异而产生的内摩擦力或粘滞力所引起的。

1686 年 Newton 提出 Newton 粘滞定律，即两流层之间单位面积的粘滞力大小与液体的性质有关，与垂直于流动方向的速度梯度成正比，即

$$\tau = \mu \frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}n} \tag{1.2.20}$$

式中，τ 是流体在任一点 P 处的切应力，即单位面积的粘滞力，量纲是 $ML^{-1}T^{-2}$；v 是 A 处垂直于方向 n 的流体速度，量纲是 LT^{-1}；μ 是动力粘滞系数，量纲是 $ML^{-1}T^{-1}$，常用单位是 Pa·s 或 P。对于任意方向运动的流体，切应力为二秩张量。

流体的粘滞性也可以用运动粘滞系数表示

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \tag{1.2.21}$$

量纲是 L^2T^{-1}，常用单位是 St。

粘滞系数随温度和压强而变化。温度对粘滞系数影响非常明显，当压强没有达到相当高程度时对粘滞系数影响很小。

许多实验给出了不同情况下的方程。Weast（1980）获得等压条件的方程为

$$\mu = 1.787\exp(-3\ 288\times10^{-2}T + 1.962\times10^{-4}T^2) \tag{1 2 22}$$

图 1.7 为粘滞系数与温度的关系曲线。

混合液体的粘滞系数随压强、温度和溶质浓度而变化。根据实验得到许多关系式，如 Bear（1972）给出

$$\mu = \mu_0 \exp[-\delta_\mu(T - T_0)] + \chi_\mu(\rho_k - \rho_{k0}) \tag{1.2.23}$$

式中，μ_0是参考条件$T=T_0$、$\rho_k=\rho_{k0}$时流体的粘滞系数；δ_μ、χ_μ是系数。

Weast（1982）提出等温条件下咸水的粘滞系数与浓度关系为

$$\mu=\mu_0[1+m(\omega)] \tag{1 2 24}$$

式中，μ_0为参考条件 $m(\omega)=0$ 下的粘滞系数，$m(\omega)$是与质量分数有关的函数。Levert 和 Jack（1985）提出其形式为

$$m(\omega)=1.85\omega-4.10\omega^2+44.5\omega^3 \tag{1.2.25}$$

在$T=20$℃条件下，当$\omega=0$ 时，$\mu_0=1\,002\times10^{-3}$kg/(m·s)。图 1.8 为粘滞系数与浓度的关系曲线。

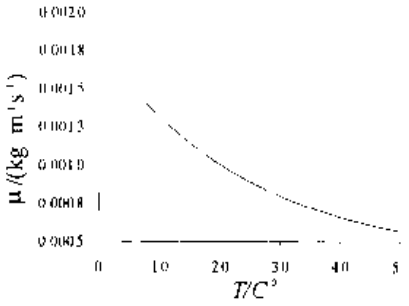


图 1 7　粘滞系数与温度的关系

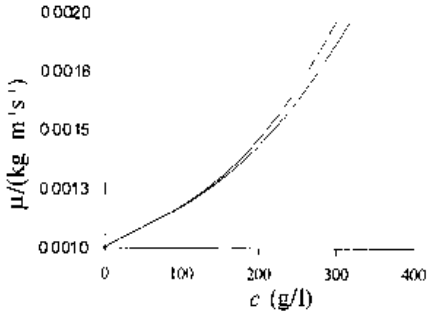


图 1 8　粘滞系数与浓度的关系

性状符合 Newton 粘滞定律的流体称为 Newton 流体，所有的气体和简单的液体都是 Newton 流体，切应力和速度梯度成线性关系。在非 Newton 流体中有 Bingham 塑性流体、假塑性流体和胀塑性流体。根据处理问题要求不同，有时忽略流体的粘滞性，这时的流体成为理想流体。

1.2.1.3　压缩性

压缩性是流体的体积随着压强的增加而减少的性质，它是分子间距离的变化而引起的宏观体积变化。例如，水在温度不变的情况下，每增加一个大气压，它的体积比原来减少 0.005%左右。

在等温条件下，通常用压缩系数表示流体的压缩性。

$$\beta=-\frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}p}=\frac{1}{\rho}\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}p} \tag{1.2 26}$$

式中，β是流体的压缩系数，量纲是 $M^{-1}LT^2$。

压缩系数的倒数是流体的体积弹性模量，

$$E=\frac{1}{\beta}=\rho\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}\rho} \tag{1.2 27}$$

式中，E是流体的体积弹性模量，量纲是 $ML^{-1}T^{-2}$。

压缩系数是压强、温度和溶质浓度的函数。等温条件下，忽略溶质浓度的变化时，由式(1 2 26)得流体的状态方程为

$$\rho=\rho_0\exp[\beta(p-p_0)] \tag{1.2.28}$$

式中，p_0为参考值，ρ_0为参考条件$p=p_0$下的质量密度。将指数项用 Taylor 级数展开，当压强差不大时，忽略高次项得

$$\rho = \rho_0[1 + \beta(p - p_0)] \tag{1.2.29}$$

对于必须考虑浓度或温度影响下的流体，可以采用前面阐述的有关方程。

1.2.1.4 导热性

导热性是流体能够传导热的性质。在非平衡热力学体系中，大量具有不同能量的分子随机运动，导致热量迁移。

1882 年 Fourier 提出经验的热传导定律。表明单位时间通过单位面积的热量大小与液体的性质有关，与温度梯度成正比。

$$q = \lambda \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}n} \tag{1.2.30}$$

式中，q 为单位时间通过法线方向 n 的单位面积的热量，称为热通量，量纲是 MT^{-3}，常用单位 J/(cm²·s)；λ 是热传导系数，量纲是 $ML^{-1}T^{-3}\Theta^{-1}$，常用单位是 J/(cm·s·℃)。

对于一般的非平衡体系（庄礼贤，1991），

$$q_i = \lambda_{ij}^{(1)} \frac{\partial T}{\partial x_j} + \lambda_{ijk}^{(2)} \frac{\partial^2 T}{\partial x_j \partial x_k} + \qquad i, j, k = 1, 2, 3 \tag{1.2.31}$$

式中，q_i 是热通量矢量，$\lambda_{ij}^{(1)}, \lambda_{ijk}^{(2)}$，是取决于当地热力学状态的变量。对于接近平衡的非平衡体系，不考虑高次项，得

$$q_i = \lambda_{ij} \frac{\partial T}{\partial x_j} \tag{1.2.32}$$

式中，λ_{ij} 是二阶张量。对于各向同性介质，它是各向同性张量，

$$\lambda_{ij} = \lambda \delta_{ij} \tag{1.2.33}$$

理想气体的热传导系数可以通过统计物理方法得到（陈仁烈，1978；朱文浩，1983）。对于复杂液体有许多实验和理论公式（童景山，1996），例如 C．C．Li 提出的公式为

$$\lambda = \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \varphi_i \varphi_j \lambda_{ij} \tag{1.2.34}$$

$$\lambda_{ij} = 2(\lambda_i^{-1} + \lambda_j^{-1})^{-1} \tag{1.2.35}$$

$$\varphi_i = \frac{x_i V_{mi}}{\sum_{j=1}^{N} x_j V_{mj}} \tag{1.2.36}$$

式中，x_i 是组分 i 的摩尔分数，无量纲；φ_i 是组分 i 的体积分数，无量纲；V_{mi} 是纯组分 i 的液相摩尔体积，量纲是 L^3N^{-1}。

1.2.2 多孔介质的性质

对于多孔介质，孔隙的大小、多少和连通对流体运动有很大影响，本节将阐述与固体骨架有关的性质。

1.2.2.1 孔隙性

多孔介质具有孔隙的宏观性质称为孔隙性。多孔介质中相互连通的孔隙称为有效孔

隙，孔隙中的流体能自由运动；一端封闭的孔隙称为死端孔隙，孔隙中的流体相对停滞。

孔隙多少的指标是孔隙率，定义为

$$\varphi = \lim_{\Delta V \to \Delta V_0} \frac{\Delta V_v}{\Delta V} \tag{1 2 37}$$

式中，φ 是多孔介质的体积孔隙率，或称为总孔隙率，无量纲；ΔV 是以 P 点为中心的多孔介质的体积，量纲是 L^3；ΔV_v 是以 P 点为中心的多孔介质中孔隙体积，量纲是 L^3。

此外，仿照式(1 2.37)可以定义面积孔隙率和线孔隙率。当式(1 2 37)中孔隙体积是有效孔隙体积时，所定义的是有效孔隙率，记为 φ_e。

从流体运动角度来看，只有相互连通的孔隙才有意义，因此，一般流体运动研究中的孔隙率采用有效孔隙率。但是，在扩散和弥散等问题中，死端孔隙具有意义。

孔隙多少的另一指标是孔隙比，定义为

$$e = \lim_{\Delta V \to \Delta V_0} \frac{\Delta V_v}{\Delta V_r} \tag{1.2 38}$$

式中，e 是多孔介质的（体积）孔隙比，无量纲；ΔV_r 是以 P 点为中心的多孔介质中骨架的体积，量纲是 L^3。

由于

$$\Delta V = \Delta V_v + \Delta V_r \tag{1.2.39}$$

得

$$e = \frac{\varphi}{1-\varphi} \tag{1.2.40}$$

1.2.2.2 比面

多孔介质的比面是单位多孔介质体积内所有颗粒的总表面积，定义为

$$a = \frac{\Delta A_r}{\Delta V} \tag{1.2.41}$$

式中，a 是比面，量纲是 L^{-1}；ΔA_r 是体积 ΔV 内所有颗粒的总表面积，量纲是 L^2。

有时，比面是单位固体骨架体积内所有颗粒的总表面积，定义为

$$a_r = \frac{\Delta A_r}{\Delta V_r} \tag{1.2.42}$$

式中，a_r 是比面，量纲是 L^{-1}。

两种比面间的关系为

$$a = \frac{A_r}{V} = \frac{(1-\varphi)A_r}{V_r} = (1-\varphi)a_r \tag{1.2.43}$$

比面受孔隙率、颗粒排列方式、粒径和颗粒形状影响。在研究多孔介质从流体中吸收物质时，例如吸附、解吸、离子交换等，比面起重要的作用。

1.2.2.3 弯曲度

弯曲度表征了多孔介质中毛细管道的弯曲程度，定义为样品长度与流动路径长度之比的平方，即

$$\tau = (\frac{L}{L_e})^2 \qquad (1\ 2\ 44)$$

式中，τ 是多孔介质的弯曲度，无量纲；L_e 是流动路径长度，L_e 是样品长度，量纲是 L。

显然，$0<\tau<1$，弯曲度越高，τ 值越小。

实际上，在各向同性介质中，弯曲度是标量，在各向异性介质中，弯曲度是二秩张量，如图 1.9 中，在微观水平上各点对 x 方向弯曲度为 $\tau_{xx} = (\mathrm{d}x/\mathrm{d}s)^2$。

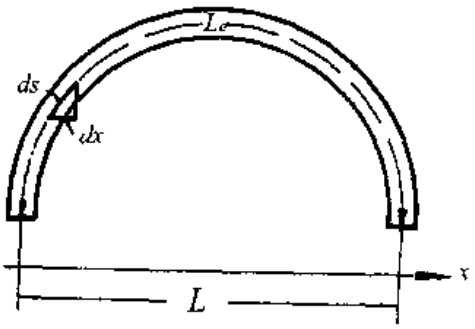


图1 9　弯曲度的几何解释

1.2.2.4　压缩性

压缩性是多孔介质的体积随着压强的增加而减少的性质。多孔介质承受着介质内部流体施加的内力和上覆介质本身施加的应力。一般情况下外力保持不变，所以采用与流体压强有关的压缩系数描述，即

$$\alpha = -\frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}p} \qquad (1.2.45)$$

式中，α 是多孔介质体积压缩系数，量纲是 $M^{-1}LT^2$。

多孔介质介质体积变化包括孔隙体积变化和固体颗粒体积变化，分别用孔隙压缩系数和骨架压缩系数描述，即

$$\alpha_p = -\frac{1}{V_v}\frac{\mathrm{d}V_v}{\mathrm{d}p},\quad \alpha_r = -\frac{1}{V_r}\frac{\mathrm{d}V_r}{\mathrm{d}p} \qquad (1.2.46)$$

式中，α_p 是骨架压缩系数，α_r 是孔隙压缩系数，二者的量纲是 $M^{-1}LT^2$。

由于，$V = V_v + V_r$，求导得

$$\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}p} = \frac{\mathrm{d}V_v}{\mathrm{d}p} + \frac{\mathrm{d}V_r}{\mathrm{d}p} \qquad (1\ 2.47)$$

并且，$V_v = \varphi V$，$V_r = (1-\varphi)V$，得

$$\alpha = (1-\varphi)\alpha_r + \varphi\alpha_p \qquad (1.2.48)$$

一般情况下，固体颗粒本身压缩很小，$(1-\varphi)\alpha_r << \varphi\alpha_p$，所以

$$\alpha \approx \varphi\alpha_p \qquad (1\ 2.49)$$

1.2.2.5　渗透性

渗透性是多孔介质传导流体的性能。流体的渗透性能不仅与骨架的性质（颗粒成分、颗粒分布、颗粒大小、颗粒充填、比面、弯曲度和孔隙率等）有关，还与流体的性质（流体的密度、粘滞性等）有关。

一般采用渗透系数（或称为水力传导系数）描述多孔介质输送流体的能力

$$K = \frac{k\rho g}{\mu} \qquad (1\ 2\ 50)$$

式中，K 是渗透系数，量纲是 LT^{-1}；k 是多孔介质的渗透率或内在渗透率，它仅与骨架性

质有关，量纲是 L^2。

在各向同性介质中，渗透系数和渗透率是标量；在各向异性介质中，渗透系数和渗透率是二秩对称张量，即 K_{ij} 和 k_{ij}，$i,j=1,2,3$。

渗透系数张量所对应的几何图形为一椭球体，三个主轴称为渗透系数主方向，相应的渗透系数为 K_i，主轴长度为 $K_i^{1/2}$。渗透系数张量 K_{ij} 和主渗透系数张量 K_i 关系可以利用附录 A 中式(A 3 7)、(A 3 14)确定，也可以用 Mohr 圆直观表示这种关系。

确定渗透率的公式各种各样，一类是经验公式，另一类是理论推导公式，但是公式中的系数同样需要实验确定。一般来说，渗透率不随时间变化；在特殊情况下，如外部载荷作用下发生骨架的沉降与固结作用、骨架的溶解作用、粘土的膨胀作用、生物活动堵塞孔隙作用等改变骨架结构可引起渗透率随时间变化。

1.3 运动流体的应力

流体在作用力的驱动下产生运动，运动的流体由于速度场的不均匀性而产生变形。流体的作用力和变形间的关系是流体运动分析的重要方面（G. K. 巴切勒，1997）。

1.3.1 运动流体的作用力

运动的流体受到两类作用力。一类是在没有任何直接接触的条件下施加于流体上的外力，例如地球对流体的引力，电磁场对带电流体的库伦力和洛伦兹力等。这种力的大小与流体微元体的体积成正比，称为体积力。一般地表示为

$$\mathbf{F}=\rho\mathbf{F}_v\delta V \tag{1.3.1}$$

式中，$\mathbf{F}$ 为体积力，量纲为 MLT^{-2}；ρ 是质量密度或电荷密度，量纲为 ML^{-3} 或 TIL^{-3}；$\mathbf{F}_v$ 是单位质量密度或电荷密度的作用力，量纲为 $ML^{-2}T^{-2}$；δV 是流体微元体积，量纲为 L^3。

另一类是流体与同它接触的周围物体之间的作用力，它是流体内部相邻部分之间由于分子力和热运动造成的动量交换所引起的。这种力的大小和分界面的面积成正比，称为面积力。一般表示式为

$$\mathbf{F}=\mathbf{F}_A\delta A \tag{1.3.2}$$

式中，$\mathbf{F}$ 为面积力，量纲为 MLT^{-2}；$\mathbf{F}_A$ 是单位面积的作用力，量纲为 $ML^{-1}T^{-2}$；δA 是分界面的面积，量纲为 L^2。

由于外力往往是已知的，所以内力是流体运动研究重点。

1.3.2 运动流体的应力

运动流体单位面积所受的作用力称为应力。

$$\mathbf{p}_n=\lim_{\Delta A\to 0}\frac{\Delta\mathbf{F}}{\Delta A}=\frac{\mathrm{d}\mathbf{F}}{\mathrm{d}A} \tag{1.3.3}$$

式中，$\mathbf{p}_n$ 是面积元上固定点处的应力矢量，量纲为 $ML^{-1}T^{-2}$；ΔA 是面积元，量纲为 L^2；$\mathbf{n}$ 是面积元 ΔA 的外法向量，规定 $\mathbf{n}$ 所指一侧为 ΔA 的正侧，另一侧为 ΔA 的负侧；$\Delta\mathbf{F}$ 是面积

元 ΔA 正侧流体对负侧流体上的作用力，量纲为 MLT^{-2}。

一般情况下，流体中方向为 $\mathbf{n}$ 的任意面元上的应力矢量 $\mathbf{p}_n$ 与方向 $\mathbf{n}$ 成一定角度，$\mathbf{p}_n$ 在方向 $\mathbf{n}$ 的投影称为法应力，在面元切平面内的投影称为切应力。

Euler-Cauler 应力原理主张：在流体内部任何一个想像的封闭曲面上，都存在一个应力矢量场，它对内部空间流体的作用，等价于外部物质对内部空间流体的作用。由此还可以推论：外部物质对内部流体作用的应力矢量等于内部流体对外部物质作用的应力矢量，即，$\mathbf{p}_n = \mathbf{p}_{-n}$。

应力矢量是对于确定某个方向的面元而言的，它可以用三个应力分量表示的矢量来确定。对于空间的固定点 $A(x_i)$，$i=1,2,3$ 可以作出许多方向的面元，从而对应许多应力矢量。实际上，由于各面元间的应力矢量存在着相互关系，它可以用九个应力分量的二阶张量 p_{ij} 来表示。双下标中的第一个下标表示与应力分量所作用的平面相垂直的轴向（应力所在平面的外法线方向），第二个下标表示应力分量所作用方向（应力所投影的方向）。当两个方向都是坐标轴的正向，则应力分量为正，否则为负。

例如，在一个正交笛卡尔坐标系中，以固定点 A 为中心的正方体微元，其三对底面分别平行于三个坐标轴。则六个表面元的应力矢量如图 1-10 所示，根据 Euler-Cauler 应力原理，得到九个应力分量 p_{ij}。可以证明，通过点 A 并具有任意方向的面积元上的应力矢量，可以由这九个数和该面元的法向单位矢量 $\mathbf{n}$ 唯一地确定。

下面证明上述结论。取四面体微元，如图 1-11 所示，三个侧面分别平行于三个坐标轴，底面方向 $\mathbf{n}$ 是任意的。设四面体三个侧面的面积为 $\mathrm{d}A_i$，$i=1,2,3$，底面面积为 $\mathrm{d}A$，顶点到底面的高是 h，四面体的体积为 $(h/3)\mathrm{d}A$。写出质心的运动方程为

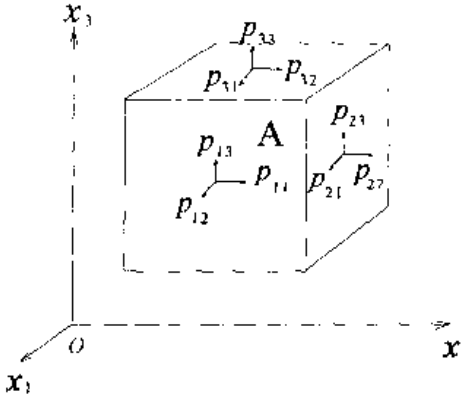


图 1-10　作用于微元体表面应力

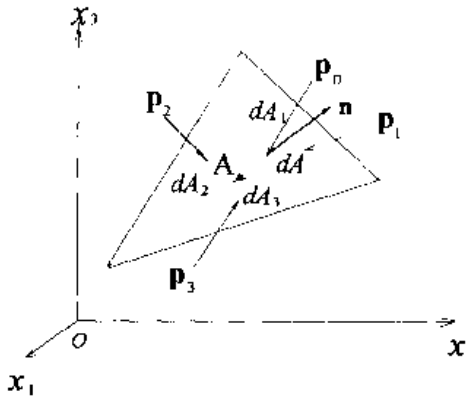


图 1-11　作用于四面体表面应力

$$\frac{\mathrm{d}\mathbf{v}}{\mathrm{d}t}\left(\rho\frac{1}{3}h\mathrm{d}A\right)=\mathbf{F}_v\left(\rho\frac{1}{3}h\mathrm{d}A\right)+\mathbf{p}_n\mathrm{d}A-(\mathbf{p}_1\mathrm{d}A_1+\mathbf{p}_2\mathrm{d}A_2+\mathbf{p}_3\mathrm{d}A_3) \tag{1.3.4}$$

式中，$\mathbf{p}_n$、$\mathbf{p}_i$ 是分别作用在面积元 $\mathrm{d}A$、$\mathrm{d}A_i$ 上的应力矢量。在面积元 $\mathrm{d}A_i$ 上的应力为

$$\mathbf{p}_i = p_{i1}\mathbf{e}_1 + p_{i2}\mathbf{e}_2 + p_{i3}\mathbf{e}_3 \qquad i=1,2,3 \tag{1.3.5}$$

在面积元 $\mathrm{d}A$ 上的应力为

$$\mathbf{p}_n = p_{n1}\mathbf{e}_1 + p_{n2}\mathbf{e}_2 + p_{n3}\mathbf{e}_3 \tag{1.3.6}$$

当 $\mathbf{n}$ 保持不变，对上式取极限，当 $\mathrm{d}A\to 0$ 时，$h\to 0$，得

$$\mathbf{p}_n\mathrm{d}A=\mathbf{p}_1\mathrm{d}A_1+\mathbf{p}_2\mathrm{d}A_2+\mathbf{p}_3\mathrm{d}A_3 \tag{1.3.7}$$

由于

$$\mathrm{d}A_i = n_i \mathrm{d}A, \quad \mathbf{n} = n_1\mathbf{e}_1 + n_2\mathbf{e}_2 + n_3\mathbf{e}_3 \tag{1.3.8}$$

代入式(1 3 7)，并整理得

$$\mathbf{p}_n = n_1\mathbf{p}_1 + n_2\mathbf{p}_2 + n_3\mathbf{p}_3 \tag{1.3.9}$$

将式(1 3 5)、(1 3 6)代入，并写成矩阵形式为

$$\begin{bmatrix} p_{n1} \\ p_{n2} \\ p_{n3} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} p_{11} & p_{21} & p_{31} \\ p_{12} & p_{22} & p_{32} \\ p_{13} & p_{23} & p_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} n_1 \\ n_2 \\ n_3 \end{bmatrix} \tag{1 3 10}$$

上式称为 Cauler 公式。可见，通过点 A 的应力矢量由九个数和法向单位矢量 $\mathbf{n}$ 唯一地确定。也就是说作用于任意法向单位矢量 $\mathbf{n}$ 的倾斜面积元上的应力矢量，可以表示为

$$\mathbf{p}_n = \mathbf{p}\ \mathbf{n}$$

式中，$\mathbf{p} = [p_{ij}]$，$i, j = 1, 2, 3$。写成指标形式为

$$p_{ni} = p_{ji}\, n_j \tag{1 3.11}$$

由于 p_{ni} 和 n_j 都是矢量或一阶张量，由张量的商法则，p_{ji} 是二阶张量，其矩阵形式为

$$p_{ji} = \begin{bmatrix} p_{11} & p_{21} & p_{31} \\ p_{12} & p_{22} & p_{32} \\ p_{13} & p_{23} & p_{33} \end{bmatrix} \tag{1.3.12}$$

在流体中的每一点处，只有一个应力张量 $\mathbf{p}$，它决定该点处的应力状态，张量 $\mathbf{p}$ 的分量依赖于坐标轴的选取，可是整个张量是一个物理量，不依赖与坐标的选取。但是，在该点处依赖于面积元的法向单位矢量 $\mathbf{n}$ 的选取，可以有无限多个应力矢量 $\mathbf{p}_n$。

对图 1 10 写出立方体的动量矩守恒方程。对 $\mathrm{d}V \to 0$ 时，$\mathrm{d}x_i \to 0$，取极限得

$$p_{ij} = p_{ji} \tag{1 3.13}$$

这说明应力张量为对称张量，只有六个独立的分量。

1.3.3 应力主轴和主应力

在流体内的每一点处存在这样的三个相互正交的方向，应力矢量 $\mathbf{p}_n$、面元法向 $\mathbf{n}$ 和这些方向一致，面元上切应力为零。这三个相互正交的方向称为应力主轴，与应力主轴正交的平面称为主平面，主平面上的应力称为主应力。这时，应力张量为

$$p_{ij} = \begin{bmatrix} p_1 & 0 & 0 \\ 0 & p_2 & 0 \\ 0 & 0 & p_3 \end{bmatrix} \tag{1.3.14}$$

如果 $\mathbf{n}$ 是应力主轴方向，与其正交的面元上的应力矢量为 $\mathbf{p}_n = p\mathbf{n}$，由式(1.3 11)得，

$$pn_i = p_{ji} n_j$$

由于 $n_i = \delta_{ij} n_j$，上式变化为

$$(p_{ji} - p\delta_{ij}) n_j = 0 \tag{1 3 15}$$

该齐次方程方程有非零解的条件是特征方程

$$|p_{ji} - p\delta_{ij}| = 0 \tag{1.3.16}$$

有实数根，特征矢量的方向就是应力主轴方向。

可以证明该方程有三个实根，当 $p_1 \neq p_2 \neq p_3$ 时，主应力轴相互垂直，当 $p_1 = p_2 \neq p_3$ 时，p_3 主应力轴不变，与其正交的 p_1、p_2 主应力轴可以任选，当 $p_1 = p_2 = p_3$ 时，任何正交的三个轴都可以选为主轴。主应力可以利用附录 A 中式(A.3.7)确定，也可以用 Mohr 圆直观确定。

因为张量进行旋转变换时，对角线元素之和不变。则

$$\bar{p} = -\frac{1}{3}(p_{11} + p_{22} + p_{33}) = -\frac{1}{3}(p_1 + p_2 + p_3) \tag{1.3.17}$$

式中，$\bar{p}$ 表示空间一点所有方向上法应力的平均值（反号）或平均应力，它是标量函数，通常称为流体的动力学压强，它与热力学压强不同，量纲是 $ML^{-1}T^{-2}$。

对于静止流体，不能承受切应力，任何方向都可以作为应力主轴方向，应力是标量函数，等于气体运动论中所定义的热力学压强的负值，即

$$p = -p_{11} = -p_{22} = -p_{33} \tag{1.3.18}$$

式中，p 称为流体的静压强，它与热力学压强相同。这时，应力张量可表示为

$$p_{ij} = -p\delta_{ij} \tag{1.3.19}$$

当流体运动时，应力张量相对静止流体的发生偏移，这样应力张量可以由两部分组成

$$p_{ij} = -p\delta_{ij} + \tau_{ij} \tag{1.3.20}$$

式中，τ_{ij} 是应力偏量，通常称为流体的粘滞应力张量，量纲是 $ML^{-1}T^{-2}$。

粘滞应力张量是流体运动后变形的结果，后面将建立应力与变形的关系。

1.3.4 总水头、位置水头和测压水头

对于理想流体，沿流线单位质量流体的总机械能保持不变，即 Bernoulli 方程表述

$$H = z + \frac{p}{\gamma} + \frac{u^2}{2g} \tag{1.3.21}$$

式中，H 是某点的总水头，z 是位置水头，它是该点相对于某一基准面的高度，p/γ 是压强水头，$u^2/2g$ 是速度水头，量纲是 L。

当流速很小时，流速水头可以忽略，见图 1.12，这时，压强与水头的关系为

$$h = z + \frac{p}{\gamma} \tag{1.3.22}$$

式中，h 是测压水头，量纲是 L。

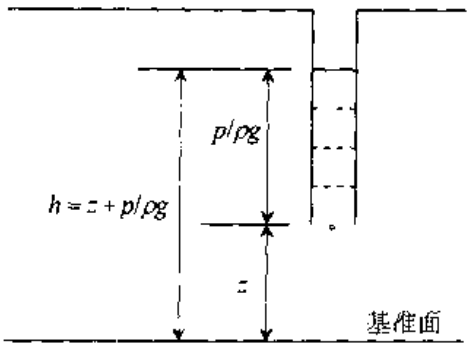


图1.12 水头分布示意图

1.3.5 界面张力和毛细压强

两种介质接触时，相互间的接触面称为分界面。一种流体与另一种不混溶物质（液体、气体和固体）相接触时，由于自由表面分子力场不平衡所产生的拉力称为界面张力，它与分子极性和温度有关。

液体与自身蒸气之间的界面张力称为表面张力，作用于表面上的长度为 l 线段上的表面

张力为 $\mathbf{F}=\alpha l$，α 是单位长度所受到的拉力，称为表面张力系数，量纲为 MT^{-2}；常用单位为 N/m；，表面张力方向垂直于 l 并与表面相切，量纲为 MLT^{-2}。

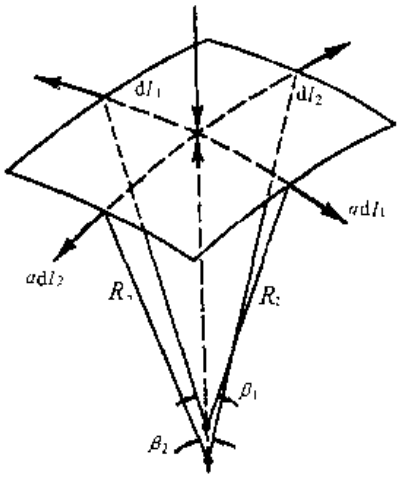


图1 13　面积单元上的表面张力

由于表面张力的作用，在弯曲的液面法线方向对液面内流体产生附加表面压强，见图 1.13，

$$p_c=\alpha\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right) \tag{1.3.23}$$

式中，p_c 是附加表面压强，或称为毛细压强，量纲为 MLT^{-2}；R_1，R_2 是弯液面的两个主曲率半径。毛细压强的方向指向弯液面的曲率中心，对于凸起的弯液面，毛细压强为正值，对于凹进的弯液面，毛细压强为负值。

在具有较大自由面的液体中，垂直插入两端开口的细圆管，细管内的液体将上升一定高度。有

$$p_c=\frac{2\alpha}{r}\cos\theta \tag{1.3.24}$$

式中，r 是圆管半径，量纲为 MLT^{-2}；θ 是自由液面与管壁的接触角，常用单位为弧度；为了应用方便，表面压强 p_c 可以换为水柱高度表示。

如果液体表面张力是逐点变化的，将产生与表面相切的附加力，

$$p_t=\nabla\alpha \tag{1.3.25}$$

它使液体从表面张力大的地方向小的地方运动，方向与切线相同。

1.3.6　多孔介质中的作用力

多孔介质中液相中的某一点的压强定义为表征体元内各点压强的平均值，即

$$\bar{p}=\frac{1}{\Delta V_v}\int_{\Delta V_v}p\mathrm{d}V_v \tag{1.3.26}$$



图1 14　多孔介质上的应力

式中，$\bar{p}$ 是多孔介质中的孔隙压强或流体平均压强，量纲是 $ML^{-1}T^{-2}$。p 是液相中的微观静压强，量纲是 $ML^{-1}T^{-2}$，在不致引起混乱的情况下，$\bar{p}$ 上的横短线可以略去。

多孔介质上的外加荷载同时作用于固体骨架和流体，见图 1.14。对于面积为 A 的水平面，施加上的总应力为 $A\sigma$，固体与固体接触部分面积为 mA，固体与流体接触面积为 $(1-m)A$。如果不考虑骨架之间的粘聚力，有

$$\sigma=m\sigma_s+(1-m)p \tag{1.3.27}$$

式中，σ 是多孔介质中的外加应力；σ_s 是骨架上的粒间应力；p 是流体静压强，量纲是 $ML^{-1}T^{-2}$；m 是固体与固体接触面积与总面积的比值。

由于 m 很小，$(1-m)p\approx p$，所以

$$\sigma=\sigma'+p \tag{1.3.28}$$

式中，$\sigma'=m\sigma_s$ 是骨架的有效应力。该式适用于弹性多孔介质，不适用于固结多孔介质。

对于三维情形，应力为二阶张量，这时式(1.3.28)表示为

$$\sigma_{ij} = \sigma'_{ij} + p\delta_{ij} \tag{1.3.29}$$

1.4 运动流体的热力学描述

实际流体和溶质的运动不仅包含流体运动学和流体动力学过程，有时还包含有化学热力学、电磁学和化学动力学等耦合的物理化学过程，所以有关化学热力学理论是深入研究流体和溶质运动的基础（S. R. 德格鲁脱，1983）。

1.4.1 平衡态和非平衡态

从经典热力学的研究对象出发，平衡态是指整个体系的热力学性质达到均匀状态，并且不随时间发生变化。一般来说，平衡应包括力平衡、热平衡、相平衡和化学平衡。当体系偏离这些平衡时，如果体系的温度和压强是均匀的，而且各相中的组成是均匀的，仍然可以作为平衡态处理（胡英，1982）。实际流体运动过程中温度、压强、密度和物质组成经常出现不均匀分布，而且随着时间发生变化，因此处于非平衡态。在流体运动问题研究中，流体的热力学状态接近平衡态，所以仍然可以采用经典热力学理论，当由于内摩擦、导热和耗散过程使非平衡态与平衡态偏离很大时，可以采用粘滞流动、热传导和扩散等有关理论进行修正。

在平衡体系中，体系的状态变量与时间和空间坐标无关。对于非平衡体系，流体微元体系内建立平衡的时间远远小于整个体系发生状态改变所需时间，所以可以视为局部的平衡状态，在流体微元内，仍然用经典化学热力学关系描述流体中的热力学性质。应用连续介质理论，整个体系的热力学性质将是时间和空间坐标的分布函数，例如，质量密度等状态函数可表示为 $\psi(\mathbf{r},t)$。这时，整个体系的状态变量的分布特征可以用局部微元体系的流体热力学方程描述。对于均匀体系，

$$f(p,\rho,t) = 0 \tag{1.4.1}$$

只有两个独立的热力学变量，其它的可以表示为这两个变量的函数。对于非均匀体系，

$$f(p,\rho,\omega,,t) = 0 \tag{1.4.2}$$

体系中的物质组成也是独立的热力学变量。

1.4.2 热力学基本定律

热力学以两个基本定律为基础，即热力学第一定律或称能量守恒定律，热力学第二律或称熵定律。前者阐述了能量转换的定量关系，后者阐述了过程进行的方向和程度。

1.4.2.1 热力学第一定律

热力学第一定律指出，自然界一切物质都具有能量，能量能够从一种形式转变成另一种形式，或从一种物质传递给另一种物质，能量总和保持不变。这实质是热力学体系与环境发生作用时的能量守恒定律。数学表达式的微分形式为

$$\mathrm{d}U = \delta Q + \delta W \tag{1.4.3}$$

式中，dU 是微元内体系的内能变化；δW 是该微元外界对体系所做的功（体系对外界做功为正，外界对体系做功为负）；δQ 是该微元所吸收或放出的热量（吸热为正，放热为负），三者的量纲都是 L^2MT^{-2}，常用单位是 J 或 Cal。注意，由于具备状态函数性质的物理量才具有全微分，而 δW 和 δQ 不是体系的性质或者说不是状态函数，所以它们变化的微小量用 δ 表示，而不用 d 表示。

体系的能量由三部分组成，它包括与体系整体的动能、体系整体的势能和体系内部储存的内能。前两者与体系内物体的整体宏观运动相联系，其影响将在后面章节叙述；后者是静止体系内分子、原子、电子、…等运动的动能，它们之间相互作用的势能，是热力学研究的内能。体系的热是物质间温度不同而传递的能量。体系的功是除热以外其它形式传递的能量，从广义概念出发，它是广义力和广义位移的乘积（B Γ 列维奇，1965）。即

$$W = \sum_{i=1}^{N} W_i = \sum_{i=1}^{N} X_i \mathrm{d}x_i$$

式中，X_i 是广义力，x_i 是与能量有关的广义坐标，N 是所参考体系的外参量数（陈仁烈，1978）。对于机械功、体积功、表面功和电功，广义力分别为力、压强、表面张力和电压，广义坐标分别为距离、体积、面积和电量。

如果体系只做无摩擦、无限慢的膨胀功，不做有用功，体系处于可逆过程，而且 $\delta W = -p\mathrm{d}V$，则

$$\mathrm{d}U = \delta Q - p\mathrm{d}V \tag{1.4.4}$$

引出热力学函数——焓

$$H = U + pV \tag{1.4.5}$$

式中，H 是焓，它是体系的状态函数，量纲是 ML^2T^{-2}，常用单位是 J。

对于恒压的可逆过程，式(1.4.4)变为

$$\mathrm{d}H = \delta Q \tag{1.4.6}$$

上式说明恒压的可逆过程体系吸收的热量等于焓的变化量。

体系热量可以通过温度的测定而确定。物质温度升高 1K 所需的热量称为热容。在恒压和恒容条件下，

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p, \quad C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \tag{1.4.7}$$

式中，C_p 是恒压热容，C_V 是恒容热容，量纲是 $ML^2T^{-2}\Theta^{-1}$，常用单位是 J/℃；单位质量物质的热容称为比热容，分别用 c_p、c_V 表示，量纲是 $L^2T^{-2}\Theta^{-1}$，常用单位是 J/(℃·kg)；单位摩尔物质的热容称为摩尔热容，量纲是 $ML^2T^{-2}\Theta^{-1}N^{-1}$，常用单位是 J/(℃·mol)。热容与温度的关系大多数来自实验。

由于流体运动是考察局部的微元体系，当整个流体状态用分布函数表示时，热力学第一定律的形式为

$$\mathrm{d}u = \delta q - p\mathrm{d}\upsilon \tag{1.4.8}$$

式中，u 是单位质量流体的内能，称为比内能；q 是单位质量流体吸收的热量，二者的量纲是 L^2T^{-2}，常用单位是 J/kg；υ 是单位质量流体的体积，称为比容，量纲是 L^3M^{-1}，常用

单位是 m^3/kg。

对于恒压的可逆过程，

$$dh = \delta q \tag{1.4.9}$$

式中，h 是单位质量流体的焓，称为比焓，量纲是 L^2T^{-2}，常用单位是 J/kg。并且

$$h = u + p\upsilon \tag{1.4.10}$$

1.4.2.2 热力学第二定律

热力学第二定律指出，一切自动过程都是有方向和程度的，并且最终达到平衡状态。对于有些过程可以用明显的物理量判断过程进行的方向和程度，例如热传导、物质扩散和水流可以分别用温度、浓度和水位等判断，而对于大多数过程，难以找到明显的物理量。为此，热力学提出具有普遍意义的物理量——熵（entropy），它的微分是可逆过程中体系所吸收的热和体系绝对温度的商，即

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \tag{1.4.11}$$

式中，S 是熵，量纲是 $L^2MT^{-2}\Theta^{-1}$，常用单位是 J/℃。

熵是体系的状态函数，不管是可逆过程还是不可逆过程，只要它们的初态和终态一样，则它们的熵变就是一个固定的数值。对于不可逆过程，

$$dS > \frac{\delta Q}{T} \tag{1.4.12}$$

上述两式组成热力学第二定律的一般形式，称为 Clausius 不等式。它说明体系的熵变大于不可逆过程的热温商。

特别地，对于绝热孤立体系，熵总是增加的，称为熵增加原理，即

$$dS \geqslant 0 \tag{1.4.13}$$

对非绝热孤立体系，必须将环境和体系结合成为一个大的孤立体系，这时

$$dS = dS_e + dS_i \geqslant 0 \tag{1.4.14}$$

式中，dS_e 是外界供给（external supply）的熵，dS_i 是内部增长的熵（internal exchange）。

当体系处于可逆变化（或平衡）时，$dS_i = 0$，处于不可逆变化时，$dS_i \geqslant 0$。对于没有物质和能量交换的绝热孤立体系，$dS_e = 0$，则 $dS \geqslant 0$。对于只有能量交换、没有物质交换闭合体系，根据Carnot-Clausius定理，$dS_e = \delta Q/T$，则 $dS \geqslant \delta Q/T$。

1.4.2.3 热力学函数间的基本关系式

通过对热力学第一定律和热力学第二定律结合，可以引出判断恒温恒压和恒温恒容过程的方向和限度的热力学函数，即 Gibbs 自由能和 Hemholtz 自由能。

Gibbs 自由能定义为

$$G = H - TS = U + pV - TS \ , \quad g = h - Ts = u + p\upsilon - Ts \tag{1.4.15}$$

式中，G 是体系的 Gibbs 自由能，量纲是 ML^2T^{-2}，常用单位是 J；g 是单位质量流体的 Gibbs 自由能，即比 Gibbs 自由能，量纲是 L^2T^{-2}，常用单位是 J/kg；s 是单位质量流体的熵，即比熵，量纲是 $L^2T^{-2}\Theta^{-1}$。

Hemholtz 自由能定义为

$$A = U - TS = H - pV - TS \ , \ a = u - Ts = h - p\upsilon - Ts \tag{1.4.16}$$

式中，A 是体系的 Hemholtz 自由能，量纲是 ML^2T^{-2}，常用单位是 J；a 是单位质量流体的 Hemholtz 自由能，即比 Hemholtz 自由能，量纲是 L^2T^{-2}，常用单位是 J/kg。

可逆过程中，各热力学函数的基本关系有

$$\begin{aligned} \mathrm{d}u &= T\mathrm{d}s - p\mathrm{d}\upsilon , \quad \mathrm{d}h = T\mathrm{d}s + \upsilon\mathrm{d}p \\ \mathrm{d}a &= -s\mathrm{d}T - p\mathrm{d}\upsilon , \quad \mathrm{d}g = -s\mathrm{d}T + \upsilon\mathrm{d}p \end{aligned} \tag{1.4.17}$$

对于纯物质的单相封闭体系，任一物理量可以视为其它两个独立变量的函数，一个独立变量可以表示为恒定过程（恒温、恒压、恒容）时函数对另一个变量的偏微分，例如，$(\partial g/\partial T)_p = -s$，$(\partial g/\partial p)_T = \upsilon$ 等，由此得 Maxwell 关系，

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial \upsilon}\right)_s &= -\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_\upsilon , \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s = \left(\frac{\partial \upsilon}{\partial s}\right)_p \\ \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_\upsilon &= \left(\frac{\partial s}{\partial \upsilon}\right)_T , \quad \left(\frac{\partial \upsilon}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T \end{aligned} \tag{1.4.18}$$

1.4.3 分比热力学量和外延函数间的关系

对于由纯物质组成的封闭体系，描述体系状态需要两个状态函数（如 T 和 p），其它热力学量可以用这两个状态函数来表示。对于多组分体系，除了受上述两个状态函数控制外，还受到各组分相对含量的影响。因此，某个热力学函数可以表示为

$$\Psi = f(T, p, m_1, m_2, \cdots, m_N) \tag{1.4.19}$$

式中，Ψ 是具有外延性质的状态函数，即外延函数；$m_i(i = 1, 2, \cdots, N)$ 是组分 i 的质量，注意，一般热力学中采用摩尔数 $n_i(i = 1, 2, \cdots, N)$ 表示组分组成。并且

$$m = \sum_{i=1}^{N} m_i \tag{1.4.20}$$

式中，m 是全部组分的总质量。

对式(1.4.19)按 Taylor 公式展开，有

$$\mathrm{d}\Psi = \left(\frac{\partial \Psi}{\partial T}\right)_{p\, m_1 \cdots m_N} \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial \Psi}{\partial p}\right)_{T\, p\, m_1 \cdots m_N} \mathrm{d}p + \sum_{i=1}^{N}\left(\frac{\partial \Psi}{\partial m_i}\right)_{p\, T} \mathrm{d}m_i \tag{1.4.21}$$

定义与 Ψ 相应的分比量 ψ_i 为

$$\psi_i = \left(\frac{\partial \Psi}{\partial m_i}\right)_{p\, T} \tag{1.4.22}$$

则

$$\mathrm{d}\Psi = \left(\frac{\partial \Psi}{\partial T}\right)_{p\, m_1 \cdots m_N} \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial \Psi}{\partial p}\right)_{T\, p\, m_1 \cdots m_N} \mathrm{d}p + \sum_{i=1}^{N} \psi_i \mathrm{d}m_i \tag{1.4.23}$$

在温度和压强恒定时，可以确定分比量与总量的关系，这时由于

$$(\mathrm{d}\Psi)_{p\,T} = \sum_{i=1}^{N} \psi_i \mathrm{d}m_i \tag{1.4.24}$$

得

$$\Psi = \sum_{i=1}^{N} \psi_i m_i \tag{1.4.25}$$

由式(1 4 22)可见，体系的外延函数ψ_i的分比量与该组分质量m_i有关，而与体系的总质量m无关。由式(1.4.25)可见，体系的外延函数Ψ是组分m_i的线性函数，等于体系中各组分的分比量ψ_i与该组分质量m_i的乘积的和。

在热力学函数中，Gibbs 自由能函数最为重要。当外延函数是 Gibbs 自由能函数时，

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p + \sum_{i=1}^{N} \mu_i \mathrm{d}m_i \tag{1.4.26}$$

这时，μ_i称为组分i的分比 Gibbs 函数（partial specific Gibbs function），也称为化学势，量纲是$\mathrm{L}^2\mathrm{T}^{-2}$。

由式(1 4 5)、(1.4 15)和(1.4.25)，可得

$$\sum_{i=1}^{N} \mu_i m_i = U - TS + Vp \tag{1.4.27}$$

对上式微分，得多组分体系外延函数的 Gibbs 关系

$$T\mathrm{d}S = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V - \sum_{i=1}^{N} \mu_i \mathrm{d}m_i \tag{1.4.28}$$

在流体运动中关心的是微元的热力学函数，为此定义Ψ的比量ψ为

$$\psi = \frac{\Psi}{m} \tag{1.4.29}$$

则有

$$(\mathrm{d}\psi)_{T\,p} = \sum_{i=1}^{N} \psi_i \mathrm{d}\omega_i \tag{1 4.30}$$

由式(1.2.8)，有

$$(\mathrm{d}\psi)_{T\,p} = \sum_{i=1}^{N-1} (\psi_i - \psi_n)\mathrm{d}\omega_i \tag{1.4.31}$$

这时，分比量和比量的关系为

$$\psi_i - \psi_n = \left(\frac{\partial \psi}{\partial \omega_k}\right)_{p,T} \qquad i = 1, 2, \cdots, N-1 \tag{1.4.32}$$

这样，上述 Gibbs 关系为

$$\sum_{i=1}^{N} \mu_i \omega_i = u - Ts + p\upsilon \tag{1.4.33}$$

和

$$T\mathrm{d}s = \mathrm{d}u + p\mathrm{d}\upsilon - \sum_{i=1}^{N} \mu_i \mathrm{d}\omega_i \tag{1.4.34}$$

该式可变化为

$$\mathrm{d}g = -s\mathrm{d}T + \upsilon\mathrm{d}p + \sum_{k=1}^{N} \mu_k \mathrm{d}\omega_k \tag{1.4.35}$$

由式(1.4 25)，有$g = \sum_{i=1}^{N} \mu_i \omega_i$，利用微分法则，得 Gibbs-Duhem 关系

$$\sum_{k=1}^{N}\rho_k \mathrm{d}\mu_k = -\rho s \mathrm{d}T + \mathrm{d}p \qquad (1\ 4\ 36)$$

或写成

$$\sum_{k=1}^{N}\rho_k (\nabla\mu_k)_T = \nabla p \qquad (1.4.37)$$

第二章　流体运动学

本章以连续介质假设为基础，建立描述流体运动的一般数学方法。

2.1　流体运动的描述

描述流体运动的基本方法主要采用数学物理方法。将流体的运动状态及其演化由一组连续函数来描述，并用数学方法进行分析。这里将阐述 Euler 方法和 Lagrange 方法。

2.1.1　Euler方法

Euler 方法着眼于流场空间各个固定点，将各个时刻不同质点流过空间任一固定点的流体的某些物理量，表示为该点固定坐标和时间的函数。

$$\psi_i = \psi_i(\mathbf{r},t) \qquad i=1,2,\cdots,N \tag{2.1.1}$$

式中，N 是描述流体运动状态的特性函数的个数；ψ_i 是描述流体运动状态的物理量，它可以是速度等力学量，温度、压强等热力学量，组分浓度等化学量；t 是时间，量纲是 T；$\mathbf{r}$ 是质点在笛卡尔空间坐标系（Euler 空间坐标系）中的位置矢量，量纲是 L。

$$\mathbf{r} = x_k \qquad k=1,2,3 \tag{2.1.2}$$

式中，x_k 是笛卡尔空间坐标系中的固定坐标。

Euler 方法实质上给出了各个时刻流场的瞬间图像。采用流线的形象概念将流动的数学描述转化为流动图像。流线是某一瞬时流场中的一族空间曲线，每条曲线上所有质点的瞬时速度都和该曲线相切，见图 2.1。

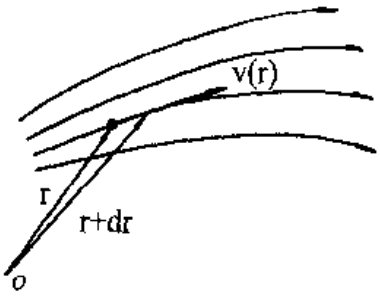


图 2.1　流线

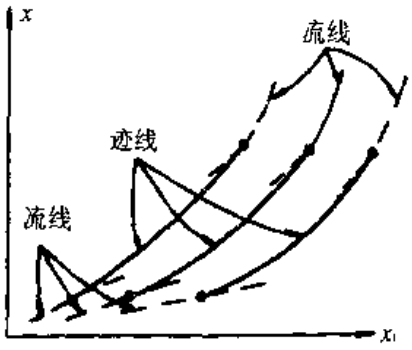


图 2.2　迹线

流线方程的矢量形式为

$$\mathrm{d}\mathbf{r}\times\mathbf{v}=0 \tag{2.1.3}$$

式中，$\mathbf{v}$ 是瞬时速度，量纲是 LT^{-1}。等价的数量形式为

$$\frac{\mathrm{d}x_1}{v_1}=\frac{\mathrm{d}x_2}{v_2}=\frac{\mathrm{d}x_3}{v_3} \tag{2.1.4}$$

上述方程是时间为常参数的两个常微分方程组成的方程组，其通解是流场空间的一组

双参数曲线。

2.1.2 Lagrange方法

Lagrange 方法着眼于确定的流体质点，将任一质点运动过程的某些物理量，表示为该流体质点的流动坐标（Lagrange 坐标）和时间的函数。

$$\psi_i = \psi_i(\xi, t) \qquad i=1, 2, \cdots, N \tag{2.1.5}$$

式中，ξ 是流体质点的矢量变数，量纲是 L。它可以取为某一初始时刻 $t = t_0$ 时质点所在位置坐标 (ξ_1, ξ_2, ξ_3)，因此

$$\xi = [\xi_k] \qquad k=1, 2, 3 \tag{2.1.6}$$

这样，任何质点的空间位置都是初始坐标 (ξ_1, ξ_2, ξ_3) 和时间 t 的函数。

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}(\xi, t) \tag{2.1.7}$$

或

$$x_k = x_k(\xi_K, t) \qquad k, K=1, 2, 3 \tag{2.1.8}$$

式中，大写字母、小写字母分别表示在流动坐标系、固定坐标系。显然，$\xi = \mathbf{r}(\xi, 0)$。

Lagrange 方法实质上给出了流场中所有流体质点运动过程中相应物理量变化的历史。采用迹线的形象概念描述流体质点的运动图像。迹线是初始坐标处的流体质点在不同时刻所处的位置，也就是流体质点在时间过程中运动的轨迹，见图 2.2。

对于给定的流速场 $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$，迹线方程的矢量形式为

$$\frac{\mathrm{d}\mathbf{r}}{\mathrm{d}t} = \mathbf{v}(\mathbf{r}, t) \tag{2.1.9}$$

上述方程是时间为自变量的三个独立的微分方程组成的常微分方程组，其通解是流场空间的一组三参数曲线。

对于定常流动，流线和迹线相重合。

2.1.3 两种方法的相互关系

描述流体运动的两种方法是完全等效的，两种表达式可以唯一地相互转换。

首先，假设给出了流体运动的 Lagrange 方法表述式(2.1.5)。Aris（1962）指出：如果流体运动是连续的，方程(2.1.7)存在反函数的条件是 Jacobi 行列式

$$J = \frac{\partial(x_1, x_2, x_3)}{\partial(\xi_1, \xi_2, \xi_3)} \tag{2.1.10}$$

不等于零。通过高等数学推导，Jacobi 行列式为流体微元在单位时间的体积相对变化率，

$$J = \frac{\Delta V}{\Delta V_0} \tag{2.1.11}$$

式中，ΔV_0 为初始时刻流体的体积，因而存在一个有限大的数，方程(2.1.7)存在反函数，

$$\xi = \xi(\mathbf{r}, t) \tag{2.1.12}$$

或

$$\xi_K = \xi_K(x_k, t) \qquad k, K=1, 2, 3 \tag{2.1.13}$$

下面考虑任意物理量的 Lagrange 方法形式，例如流体质点的速度为

$$\mathbf{v}=\left(\frac{\partial \mathbf{r}}{\partial t}\right)_{\xi}=\mathbf{v}(\xi,t) \tag{2.1.14}$$

将式(2.1.12)代入，得

$$\mathbf{v}=\mathbf{v}[\xi(\mathbf{r},t),t]=\mathbf{v}(\mathbf{r},t) \tag{2.1.15}$$

这就是在 Euler 方法下流体质点的速度形式。

其次，假设给出了流体运动的 Euler 方法表述式(2.1.1)。将式(2.1.7)代入式(2.1.1)，即可得到流体运动的 Lagrange 方法表达式(2.1.5)。

可见，两种表达式是完全等价的。

2.1.4 物质导数和局部导数

流体运动中经常出现物理量随时间变化的性质。

Euler 表述下物理量在固定空间点对时间的偏导数，即某物理量在固定空间点对时间的变化率，称为该物理量的局部导数或当地导数，记作 $\partial/\partial t$。例如，物理量 $\psi_t=\psi_t(\mathbf{r},t)$ 的局部导数为 $\partial\psi_t/\partial t$。

Lagrange 方法跟踪流体质点时，物理量对于确定质点在固定 ξ 值时对时间的偏导数，即某流体质点的物理量对时间的变化率，称为该物理量的物质导数或全导数，记作 $(\partial/\partial t)_{\xi}$ 或 $\mathrm{d}/\mathrm{d}t$，有时为强调起见记作 $\mathrm{D}/\mathrm{D}t$。例如物理量 $\psi_t=\psi_t(\xi,t)$ 的物质导数为 $\mathrm{d}\psi_t/\mathrm{d}t=(\partial\psi_t/\partial t)_{\xi}$

利用 Lagrange 方法和 Euler 方法之间的变换关系，可以确定物质导数的数学和物理意义。对于流体质点的某一性质，由于

$$\psi_t=\psi_t(\mathbf{r},t)=\psi_t[\mathbf{r}(\xi,t),t] \tag{2.1.16}$$

利用求偏导数规则，有

$$\frac{\mathrm{D}\psi_t}{\mathrm{D}t}=\left(\frac{\partial\psi_t}{\partial t}\right)_{\xi}=\left(\frac{\partial\psi_t}{\partial t}\right)_{\mathbf{r}}+\left(\frac{\partial\psi_t}{\partial\mathbf{r}}\right)_t\cdot\left(\frac{\partial\mathbf{r}}{\partial t}\right)_{\xi} \tag{2.1.17}$$

由式(2.1.14)，有

$$\frac{\mathrm{D}\psi_t}{\mathrm{D}t}=\frac{\partial\psi_t}{\partial t}+(\mathbf{v}\cdot\nabla)\psi_t \tag{2.1.18}$$

可见，物理量的物质导数由两部分组成：

右端第一项是局部导数，表示流体质点在空间固定点上物理量随时间的变化率，反映了流场的非稳定状态。如果流场中各点的任意物理量不随时间变化，即 $\partial\psi_t/\partial t=0$，这种流动称为稳态流，否则称为非稳态流，有的学科称为定常流动和非定常流动，稳定流和非稳定流。

右端第二项是迁移导数，表示流体质点移动空间位置所引起的物理量的变化率，反映了流场的非均匀性质。如果流场中各点的某一物理量是均匀分布的，即 $(\mathbf{v}\cdot\nabla)\psi_t=0$，这种流动称为均匀流，否则称为非均匀流。

物质导数采用算子符号记为

$$\frac{\mathrm{D}}{\mathrm{D}t}=\frac{\partial}{\partial t}+\mathbf{v}\cdot\nabla \tag{2.1.19}$$

当外延性质ψ,在某一时刻、某一位置采用不同的对流速度$\mathbf{v}^{\alpha}$时，跟随微团a的物质导数记为，

$$\frac{\mathrm{D}^{\alpha}}{\mathrm{D}t}=\frac{\partial^{\alpha}}{\partial t}+\mathbf{v}^{\alpha}\ \nabla \tag{2 1.20}$$

式中，$\mathbf{v}^{\alpha}$是不同的对流速度，上角标$a=\mathrm{r},\mathrm{f},\alpha$等分别表示固相、液相和组分。在难以混淆情况下，上标可以去掉。

2.1.5 物质面

物质面是由相同的一些质点组成的面，又称为流动面。方程为

$$F(\mathbf{r},t)=0 \tag{2.1 21}$$

由式(2 1 18)，显然有

$$\frac{\mathrm{D}F}{\mathrm{D}t}=\frac{\partial F}{\partial t}+(\mathbf{v}\cdot\nabla)F=0 \tag{2.1.22}$$

式中，$\mathbf{v}$是物质面上流体质点的运动速度。

对于两种介质的分界面，如果界面两侧的物质在界面上不发生蒸发、凝结、渗透和互溶等现象，分界面就是一个物质面。

2.2 物质运动速度和通量

2.2.1 速度和质量通量

2.2.1.1 速度

速度是运动物质任意一点的质点的位移矢量与相应的时间间隔之比。对于由岩石骨架和多组分流体组成的多相体系，岩石颗粒和多组分的运动是相互独立的。

考虑固相、液相组分的表征体元，在初始时刻$t=0$时的位置为$\boldsymbol{\xi}^{\alpha}$，在时刻$t$时运动到位置为$\mathbf{r}^{\alpha}$。由式(2 1.7)，固相和液相组分的运动可以用下述方程描述：

$$\mathbf{r}^{\alpha}=\mathbf{r}^{\alpha}(\boldsymbol{\xi}^{\alpha},t) \tag{2.2 1}$$

或

$$x_k^{\alpha}=x_k^{\alpha}(\xi_K^{\alpha},t)\qquad k,K=1,2,3 \tag{2.2.2}$$

固相和液相组分的运动速度，采用以任意一点为中心的微元内物质的各个质点的统计平均速度，由式(2.1.9)和(2.1.14)，有

$$\mathbf{v}^{\alpha}=\frac{\mathrm{D}\mathbf{r}^{\alpha}}{\mathrm{D}t}=\left.\frac{\partial \mathbf{r}^{\alpha}}{\partial t}\right|_{\xi^{\alpha}} \tag{2.2.3}$$

式中，$\mathbf{v}^{\alpha}$是速度矢量，或记为$\mathbf{v}_{\alpha}$，当$a=\mathrm{r},\alpha$时，$\mathbf{v}^{\mathrm{r}}$、$\mathbf{v}^{\alpha}$分别为固相、液相组分α的速度矢量，量纲是LT^{-1}。

多组分体系流体的运动是流体中各个组分运动的综合表现，流体速度有各种定义。一般地，以各个组分运动速度为基础，定义的质量平均速度为

$$\mathbf{v}^{a}=\sum_{k=1}^{N}\rho_{a}^{k}\mathbf{v}_{a}^{k}/\sum_{k=1}^{N}\rho_{a}^{k}=\sum_{k=1}^{N}\rho_{a}^{k}\mathbf{v}_{a}^{k}/\rho^{a}=\sum_{k=1}^{N}\omega_{a}^{k}\mathbf{v}_{a}^{k} \tag{2.2.4}$$

体积平均速度为

$$\mathbf{v}^{\prime a}=\sum_{k=1}^{N}\upsilon_{a}^{k}\mathbf{v}_{a}/\sum_{k=1}^{N}\upsilon_{a}^{k} \tag{2.2.5}$$

式中，υ_{a}^{k} 是 a 相中组分 α 的分比容，$\upsilon_{a}^{k}=1/\rho_{a}^{k}$。

相似地，多相体系以各个相运动速度为基础，定义的质量平均速度为

$$\mathbf{v}^{\mathrm{m}}=\sum_{a=1}^{N}\rho^{a}\mathbf{v}^{a}/\sum_{a=1}^{N}\rho^{a} \tag{2.2.6}$$

式中，$a=1,2,\cdots,N$ 分别表示 N 个相，这 N 个相可以由固相、液相或气相组成。

更广泛地，对于具有 N 个相（或组分）的多相体系（或多组分体系），体系中某种外延性质 Ψ 运动的平均速度定义

$$\mathbf{v}_{\Psi}=\sum_{k=1}^{N}\psi_{k}\mathbf{v}_{\psi_{k}}/\sum_{k=1}^{N}\psi_{k}=\sum_{k=1}^{N}a_{\psi_{k}}\mathbf{v}_{\psi_{k}} \tag{2.2.7}$$

其中，

$$a_{\psi_{k}}=\psi_{k}/\sum_{k=1}^{N}\psi_{k},\quad\sum_{k=1}^{N}a_{\psi_{k}}=1$$

式中，$\mathbf{v}_{\psi}$ 是 Ψ 的平均速度，$\mathbf{v}_{\psi_{k}}$ 是相（或组分）k 中 Ψ 的速度，二者量纲是 LT^{-1}；ψ_{k} 是相（或组分）k 中单位体积中 Ψ 的数量，量纲是取决于外延性质；$a_{\psi_{k}}$ 是权重。

2.2.1.2 质量通量

组分 k 的质量通量定义为单位时间内通过与流动方向垂直的单位面积的组分 k 质量，

$$\mathbf{i}_{k}=\rho_{k}\mathbf{v}_{k} \tag{2.2.8}$$

式中，$\mathbf{i}_{k}$ 是组分 k 的质量通量，量纲是 $\mathrm{ML}^{-2}\mathrm{T}^{-1}$。

流体体系的质量通量，定义为单位时间内通过与流动方向垂直的单位面积的各组分 α 的质量之和。由式(2.2.7)，有

$$\mathbf{i}=\rho\mathbf{v}=\sum_{k=1}^{N}\rho_{k}\mathbf{v}_{k} \tag{2.2.9}$$

式中，$\mathbf{i}$ 是流体的质量通量，量纲是 $\mathrm{ML}^{-2}\mathrm{T}^{-1}$。

2.2.2 扩散速度和扩散通量

2.2.2.1 扩散速度

对于具有 N 种组分的多组分体系，在浓度梯度、压强梯度、温度梯度和外力作用下引起的组分趋向均匀的扩散现象统称为分子扩散。一般将温度梯度引起的扩散称为热扩散，由压强梯度和使各组分产生不同加速度的外力引起的扩散称为强迫扩散。

扩散现象是各组分运动速度与流体平均速度差异，引起的各组分相对流体平均速度的运动。同样，对于各个相和组分之间也存在速度差异，导致它们之间的相对运动。这里，将两种速度之差称为扩散速度。显然，在多相体系中存在各种扩散速度。

由式(2 1 20)，可以定义有关扩散速度，并得到固相、液相和组分的物质导数和局部导数间关系式。

将液相组分、固相的方程相减，得

$$\frac{\mathrm{D}^k\psi}{\mathrm{D}t}=\frac{\mathrm{D}^r\psi}{\mathrm{D}t}+\mathbf{u}^{kr}\frac{\partial\psi}{\partial\mathbf{r}} \tag{2.2.10}$$

其中，

$$\mathbf{u}^{kr}=\mathbf{v}^k-\mathbf{v}^r \tag{2.2.11}$$

式中，$\mathbf{u}^{kr}$ 为液相组分 k 相对固相的扩散速度，量纲是 LT^{-1}。

将液相组分、液相的方程相减，得

$$\frac{\mathrm{D}^k\psi}{\mathrm{D}t}=\frac{\mathrm{D}^f\psi}{\mathrm{D}t}+\mathbf{u}^{kf}\frac{\partial\psi}{\partial\mathbf{r}} \tag{2.2.12}$$

其中，

$$\mathbf{u}^{kf}=\mathbf{v}^k-\mathbf{v}^f \tag{2.2.13}$$

式中，$\mathbf{u}^{kf}$ 为液相组分 k 相对液相的扩散速度。显然有

$$\sum_{k=1}^{N}\mathbf{u}^{kf}\omega_f^k=0 \tag{2.2.14}$$

或写成

$$\sum_{k=1}^{N}\mathbf{u}^{kf}\rho_f^k=0 \tag{2.2.15}$$

将液相、固相的方程相减，得

$$\frac{\mathrm{D}^f\psi}{\mathrm{D}t}=\frac{\mathrm{D}^r\psi}{\mathrm{D}t}+\mathbf{u}^{fr}\frac{\partial\psi}{\partial\mathbf{r}} \tag{2.2.16}$$

其中，

$$\mathbf{u}^{fr}=\mathbf{v}^f-\mathbf{v}^r \tag{2.2.17}$$

式中，$\mathbf{u}^{fr}$ 为液相相对固相的扩散速度。

将 a 相与混合物的方程相减，得

$$\frac{\mathrm{D}^a\psi}{\mathrm{D}t}=\frac{\mathrm{D}^m\psi}{\mathrm{D}t}+\mathbf{u}^{am}\frac{\partial\psi}{\partial\mathbf{r}} \tag{2.2.18}$$

其中，

$$\mathbf{u}^{am}=\mathbf{v}^a-\mathbf{v}^m \tag{2 2.19}$$

式中，$\mathbf{u}^{am}$ 为 a 相相对混合物的扩散速度。

由式(2.2 11)、(2 2 13)、(2 2 17)，得各种扩散速度间的关系，

$$\mathbf{u}^{kf}=\mathbf{u}^{kr}-\mathbf{u}^{fr} \tag{2.2.20}$$

2.2.2.2 扩散通量（diffusion flow）

忽略压强扩散、热扩散和浓度梯度的二阶以上项的影响，扩散质量通量与质量运动的驱动力之间为线性关系。

多组分体系中组分 k 的相对质量平均速度的质量扩散通量定义为

$$\mathbf{J}_k=\rho\mathbf{u}_k=\rho_k(\mathbf{v}_k-\mathbf{v}) \tag{2.2.21}$$

式中，$\mathbf{J}_k$ 是组分 k 的质量扩散通量，量纲是 $ML^{-2}T^{-1}$。显然

$$\sum_{k=1}^{N}\mathbf{J}_k = 0 \tag{2.2.22}$$

多相体系流体混合物中，a 相中组分 k 的相对质量平均速度的质量扩散通量定义为

$$\mathbf{J}_a^k = \rho_k \mathbf{u}^{ka} = \rho_k(\mathbf{v}^k - \mathbf{v}^a) \tag{2.2.23}$$

式中，$\mathbf{J}_a^k$ 是 a 相中组分 k 的质量扩散通量，量纲是 $ML^{-2}T^{-1}$。显然

$$\sum_{k=1}^{N}\mathbf{J}_a^k = 0 \tag{2 2.24}$$

对于任意组分 k 的某种外延性质相对体系质量平均速度的扩散通量，定义为

$$\mathbf{J}_\Psi^k = \psi_k(\mathbf{v}_{\psi_k} - \mathbf{v}_\psi) \tag{2.2.25}$$

式中，$\mathbf{J}_\Psi^k$ 是组分 k 的外延性质的扩散通量。

2.2.3 多孔介质中的实际速度和渗透速度

运动流体在多孔介质的孔隙中运动，孔隙内流体质点的方向和大小各不相同的速度矢量称为微观速度。

实际速度是表征体元内微观速度在孔隙空间的平均值。通过 P 点为中心的表征体元的平均速度为（薛禹群，1986）

$$\mathbf{u} = \frac{1}{\Delta V_v}\int_{\Delta V_v}\mathbf{v}_k \mathrm{d}V_v \tag{2.2.26}$$

式中，$\mathbf{u}$ 是孔隙中 P 点的实际速度，$\mathbf{v}_k$ 是孔隙中 P 点的微观速度。

渗透速度是表征体元内微观速度在多孔介质空间的平均值。通过 P 点为中心的表征体元的平均速度为

$$\mathbf{v} = \frac{1}{\Delta V}\int_{\Delta V_v}\mathbf{v}_k \mathrm{d}V_v \tag{2.2.27}$$

式中，$\mathbf{v}$ 是孔隙中 P 点的渗透速度，量纲是 LT^{-1}。

由上述两式，注意 $\varphi = \Delta V_v / \Delta V$，有

$$\mathbf{v} = \varphi\mathbf{u} \tag{2.2.28}$$

该式称为 Dupuit-Forcheimer 关系式。

通过表征体元中法向为 $\mathbf{n}$ 的所有表征面元的平均流量为（Bear，1983）

$$\mathbf{Q} = \frac{1}{L}\int_L\int_{\Delta A_v}\mathbf{v}_k \mathrm{d}A_v \mathrm{d}s = \frac{1}{L}\int_{\Delta V_v}\mathbf{v}_k \mathrm{d}V_v \tag{2.2.29}$$

式中，$\mathbf{Q}$ 是 $\mathbf{n}$ 方向的平均流量，称为表征流量，量纲是 L^3T^{-1}。

利用 $\Delta V_v = \Delta A_v L$，$\Delta V = \Delta A L$，则有，

$$\mathbf{u} = \frac{\mathbf{Q}}{\Delta A_v}，\quad \mathbf{v} = \frac{\mathbf{Q}}{\Delta A} \tag{2.2.30}$$

可见，实际速度是单位时间通过单位横截面上孔隙面积的流量；渗透速度是单位时间通过单位多孔介质横截面积的流量，又称为比流量。

2.3 运动流体的变形

2.3.1 变形和应变

运动着的流体由于速度场的不均匀性而产生位置和形状的变化。从数学角度看，变形是质点位置的变化，其变形前后位置的相互关系可以用方程 $\mathbf{r}=\mathbf{r}(\xi,t)$ 和 $\xi=\xi(\mathbf{r},t)$ 来描述，见图 2.3。

在笛卡尔坐标系中，原来坐标为 (ξ_1,ξ_2,ξ_3) 的 P 点与邻近的坐标为 $(\xi_1+\mathrm{d}\xi_1$、$\xi_2+\mathrm{d}\xi_2$、$\xi_3+\mathrm{d}\xi_3)$ 的 P' 点处的质点，变形后分别移动到坐标为 (x_1,x_2,x_3) 的 Q 点与邻近的坐标为 $(x_1+\mathrm{d}x_1$、$x_2+\mathrm{d}x_2$、$x_3+\mathrm{d}x_3)$ 的 Q' 点处。

下面从任意两个质点距离的变化确定应变。初始位形中 PP' 和变形后位形中 QQ' 长度的平方分别为

$$\mathrm{d}s_0^2=\delta_{ij}\mathrm{d}\xi_i\mathrm{d}\xi_j \tag{2.3.1}$$

$$\mathrm{d}s^2=\delta_{ij}\mathrm{d}x_i\mathrm{d}x_j \tag{2.3.2}$$

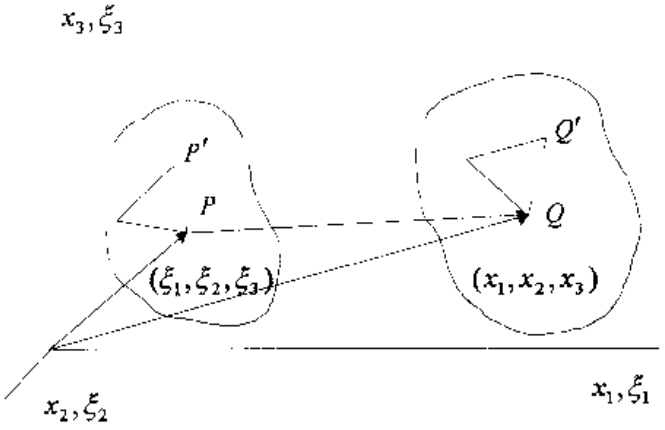


图 2.3 物体的变形

由式(2.1.7)和(2.1.12)，利用 Taylor 公式，有

$$\mathrm{d}x_i=\frac{\partial x_i}{\partial\xi_j}\mathrm{d}\xi_j \tag{2.3.3}$$

$$\mathrm{d}\xi_i=\frac{\partial\xi_i}{\partial x_j}\mathrm{d}x_j \tag{2.3.4}$$

代入式(2.3.1)、(2.3.2)，得

$$\mathrm{d}s_0^2=\delta_{ij}\frac{\partial\xi_i}{\partial x_l}\frac{\partial\xi_j}{\partial x_m}\mathrm{d}x_l\mathrm{d}x_m \tag{2.3.5}$$

$$\mathrm{d}s^2=\delta_{ij}\frac{\partial x_i}{\partial\xi_l}\frac{\partial x_j}{\partial\xi_m}\mathrm{d}\xi_l\mathrm{d}\xi_m \tag{2.3.6}$$

变形前后长度的相对变化为

$$\mathrm{d}s^2-\mathrm{d}s_0^2=(\delta_{ij}-\delta_{\alpha\beta}\frac{\partial\xi_\alpha}{\partial x_i}\frac{\partial\xi_\beta}{\partial x_j})\mathrm{d}x_i\mathrm{d}x_j=E_{ij}\mathrm{d}x_i\mathrm{d}x_j \tag{2.3.7}$$

$$ds_0^2 - ds^2 = (\delta_{\alpha\beta}\frac{\partial x_\alpha}{\partial \xi_i}\frac{\partial x_\beta}{\partial \xi_j} - \delta_{ij})d\xi_i d\xi_j = e_{ij}d\xi_i d\xi_j \tag{2.3.8}$$

其中，

$$E_{ij} = \frac{1}{2}(\delta_{\alpha\beta}\frac{\partial x_\alpha}{\partial \xi_i}\frac{\partial x_\beta}{\partial \xi_j} - \delta_{ij}) \tag{2.3.9}$$

$$e_{ij} = \frac{1}{2}(\delta_{ij} - \delta_{\alpha\beta}\frac{\partial \xi_\alpha}{\partial x_i}\frac{\partial \xi_\beta}{\partial x_j}) \tag{2.3.10}$$

显然，变形受 E_{ij}、e_{ij} 控制。因此定义 E_{ij} 为 Green 应变张量，常称为 Lagrange 应变张量；定义 e_{ij} 为 Cauler 应变张量，常称为 Euler 应变张量，二者无量纲。

由于位移矢量 **u** 为

$$u_\alpha = x_\alpha - \xi_\alpha \qquad \alpha = 1, 2, 3 \tag{2.3.11}$$

求偏导数，得

$$\frac{\partial x_\alpha}{\partial \xi_i} = \frac{\partial u_\alpha}{\partial \xi_i} + \delta_{\alpha\alpha} \tag{2.3.12}$$

$$\frac{\partial \xi_\alpha}{\partial x_i} = \delta_{\alpha\alpha} - \frac{\partial u_\alpha}{\partial x_i} \tag{2.3.13}$$

代入式(2.3.9)、(2.3.9)，得到应变张量的简单形式

$$E_{ij} = \frac{1}{2}(\frac{\partial u_j}{\partial \xi_i} + \frac{\partial u_i}{\partial \xi_j} + \frac{\partial u_\alpha}{\partial \xi_i}\frac{\partial u_\alpha}{\partial \xi_j}) \tag{2.3.14}$$

$$e_{ij} = \frac{1}{2}(\frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_\alpha}{\partial x_i}\frac{\partial u_\alpha}{\partial x_j}) \tag{2.3.15}$$

在无限小位移情况下，**u** 的一阶导数的乘积可以忽略，这时两种应变张量形式相同，定义为 Cauler 应变张量

$$e_{ij} = \frac{1}{2}(\frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_j}) \tag{2.3.16}$$

应变张量反映流体的变形，与刚体运动相似，流体还存在平移和转动。式(2.3.7)、(2.3.8)表明，如果物体不发生变形，或者说物体作刚体式转动，应变张量等于零。

2.3.2 应变的时间导数

对 Lagrange 应变张量的式(2.3.9)求物质导数，并利用求导公式，得

$$\frac{DE_{ij}}{Dt} = \frac{1}{2}[\frac{\partial x_\alpha}{\partial \xi_i}\frac{D}{Dt}(\frac{\partial x_\alpha}{\partial \xi_j}) + \frac{\partial x_\alpha}{\partial \xi_j}\frac{D}{Dt}(\frac{\partial x_\alpha}{\partial \xi_i})]$$

由式(2.1.14)，并注意 **v** 是 **r** 的函数，有

$$\frac{DE_{ij}}{Dt} = \frac{1}{2}[\frac{\partial x_\alpha}{\partial \xi_i}\frac{\partial v_\alpha}{\partial \xi_j} + \frac{\partial x_\alpha}{\partial \xi_j}\frac{\partial v_\alpha}{\partial \xi_i}] = \frac{1}{2}\frac{\partial v_\alpha}{\partial x_\beta}[\frac{\partial x_\alpha}{\partial \xi_i}\frac{\partial x_\beta}{\partial \xi_j} + \frac{\partial x_\alpha}{\partial \xi_j}\frac{\partial x_\beta}{\partial \xi_i}]$$

显然，右边项的方括号内为对称张量，并且为 $\frac{\partial x_\alpha}{\partial \xi_i}\frac{\partial x_\beta}{\partial \xi_j}$ 的对称部分，记为

$$(F_{\alpha i}F_{\beta j})^{s}=\frac{1}{2}(F_{\alpha i}F_{\beta j}+F_{\alpha j}F_{\beta i}) \tag{2.3.17}$$

其中

$$F_{\alpha i}=\frac{\partial x_\alpha}{\partial \xi_i} \tag{2.3.18}$$

由于 $\frac{\partial v_\alpha}{\partial x_\beta}$ 可以分解为对称张量和反对称张量之和，对称张量记为

$$d_{\alpha\beta}=\frac{1}{2}\left(\frac{\partial v_\alpha}{\partial x_\beta}+\frac{\partial v_\beta}{\partial x_\alpha}\right) \tag{2.3.19}$$

注意反对称张量与对称张量乘积等于零，得

$$\frac{\mathrm{D}E_{ij}}{\mathrm{D}t}=d_{\alpha\beta}(F_{\alpha i}F_{\beta j})^{s} \qquad i,j,\alpha,\beta=1,2,3 \tag{2.3.20}$$

由于 $F_{\alpha i}$ 是 Jacobi 行列式(2.1.10)的元素，即

$$J=F_{\alpha i} \tag{2.3.21}$$

对于流量保持不变体系，对 Jacobi 行列式求导，得

$$\frac{\mathrm{D}J}{\mathrm{D}t}=J\,d_{\alpha\alpha}=J(\nabla\cdot\mathbf{v}) \tag{2.3.22}$$

式(2.3.17)～(2.3.22)建立了 Lagrange 应变张量、应变速率张量、形变梯度和 Jacobi 行列式之间的关系。

2.3.3 Hemholtz速度分解定理

Hemholtz 速度分解定理确定了变形和速度场的关系。设流场中流体质点 P 的流速为 $\mathbf{v}_0$，该点附近任一流体质点 Q 的流速为 $\mathbf{v}$。两个质点运动速度和位置关系是

$$\mathrm{d}\mathbf{v}=\mathbf{v}-\mathbf{v}_0,\quad \mathrm{d}\mathbf{r}=\mathbf{r}-\mathbf{r}_0 \tag{2.3.23}$$

式中，$\mathbf{r}_0$、$\mathbf{r}$ 分别是流体质点 P、Q 的位置矢量。

由 Taylor 公式

$$\mathrm{d}v_i=\left(\sum_{j=1}^{3}\frac{\partial}{\partial x_j}\mathrm{d}x_j\right)v_i+\frac{1}{2!}\left(\sum_{j=1}^{3}\frac{\partial}{\partial x_j}\mathrm{d}x_j\right)^2 v_i+\quad ,i=1,2,3 \tag{2.3.24}$$

式中，$\mathrm{d}v_i$、$\mathrm{d}x_j$ 分别是 $\mathrm{d}\mathbf{v}$、$\mathrm{d}\mathbf{r}$ 的分量。取一阶近似，有

$$\mathrm{d}v_i=\sum_{j=1}^{3}\frac{\partial v_i}{\partial x_j}\mathrm{d}x_j \tag{2.3.25}$$

偏导数 $\partial v_i/\partial x_j$ 是矢量的梯度，为一个二阶张量，它可以分解为对称张量和反对称张量。

对称张量为

$$d_{ij}=\frac{1}{2}\left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j}+\frac{\partial v_j}{\partial x_i}\right) \qquad i,j=1,2,3 \tag{2.3.26}$$

它是式(2 3 16)中应变张量e_{ij}的时间导数，与式(2.3.19)相同，称为应变速率张量，量纲是T^{-1}。

反对称张量

$$a_{ij}=\frac{1}{2}\left(\frac{\partial v_j}{\partial x_i}-\frac{\partial v_i}{\partial x_j}\right)\qquad i,j=1,2,3 \tag{2.3.27}$$

由于$a_{ij}=-a_{ij}$的性质，可知$a_{11}=a_{22}=a_{33}=0$，$a_{12}=-a_{21}=\Omega_1$，$a_{23}=-a_{32}=\Omega_2$，$a_{13}=-a_{31}=\Omega_3$，只有三个独立的分量，构成一个对偶矢量

$$\boldsymbol{\Omega}=\Omega_1\mathbf{e}_1+\Omega_2\mathbf{e}_2+\Omega_3\mathbf{e}_3 \tag{2.3.28}$$

显然，$\boldsymbol{\Omega}=\frac{1}{2}\mathrm{rot}\,\mathbf{v}$是角速度矢量，$a_{ij}=\varepsilon_{ijk}\Omega_k$定义为旋转张量。

将式(2.3.26)~(2.3.28)代入式(2.3.25)，得

$$\begin{aligned}
\mathrm{d}v_1&=d_{11}\mathrm{d}x_1+d_{12}\mathrm{d}x_2+d_{13}\mathrm{d}x_3+\Omega_2\mathrm{d}x_3-\Omega_3\mathrm{d}x_2\\
\mathrm{d}v_2&=d_{21}\mathrm{d}x_1+d_{22}\mathrm{d}x_2+d_{23}\mathrm{d}x_3+\Omega_3\mathrm{d}x_1-\Omega_1\mathrm{d}x_3\\
\mathrm{d}v_3&=d_{31}\mathrm{d}x_1+d_{32}\mathrm{d}x_3+d_{33}\mathrm{d}x_i+\Omega_1\mathrm{d}x_2-\Omega_2\mathrm{d}x_1
\end{aligned} \tag{2.3.29}$$

该式称为 Hemholtz 速度分解定理。写成矢量形式为

$$\mathrm{d}\mathbf{v}=\mathbf{d}\cdot\mathrm{d}\mathbf{r}+\boldsymbol{\Omega}\times\mathrm{d}\mathbf{r} \tag{2.3.30}$$

2.3.4 速度与变形

将式(2.3.23)化为流体运动速度形式，得

$$\mathbf{v}=\mathbf{v}_0+\boldsymbol{\Omega}\times(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0)+\mathbf{d}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0) \tag{2.3.31}$$

回顾刚体运动公式，右端第一项和第二项对应刚体运动的微元形状不变的的平移、微元整体的转动，见图 2.4，第三项对应边长伸长和缩短的线变形、相邻两边夹角变化的角变形，因此，流体运动是这四种运动的组合。

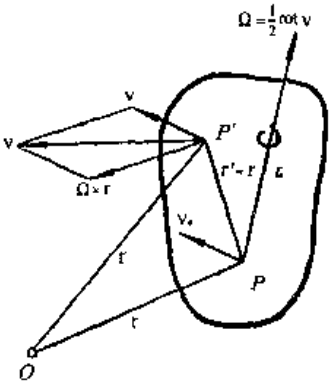


图2 4 刚体的运动

图 2.5 给出了正交六面体微元的变形情况在 x-y 平面的投影。微元经过 dt 时间后位置发生移动，形状也发生改变。下面结合图形阐述式(2.3.31)中各项的几何意义。

1. $\mathbf{v}_0$项，是熟知的平移速度。

2. $\boldsymbol{\Omega}$项，是绕x_j轴作刚体式旋转的角速度，规定角速度逆时针转动为正，顺时针转动为正，得

$$\Omega_3=\frac{1}{2}(\omega_1+\omega_2)=\frac{1}{2}\left(\frac{\partial v_2}{\partial x_1}-\frac{\partial v_1}{\partial x_2}\right) \tag{2.3.32}$$

所以，$\boldsymbol{\Omega}$反映了流体的转动现象。

3. $\mathbf{d}$项的对角线分量，是与x_i轴平行的线元在单位时间的相对伸长率，例如

$$d_{11}=\frac{\partial v_1}{\partial x_1} \tag{2.3.33}$$

因此，$\mathbf{d}$的三个对角线分量称为正应变速率分量。

4. $\mathbf{d}$的非对角线分量，是过P点平行于x_i、x_j轴的线元夹角在单位时间内减少

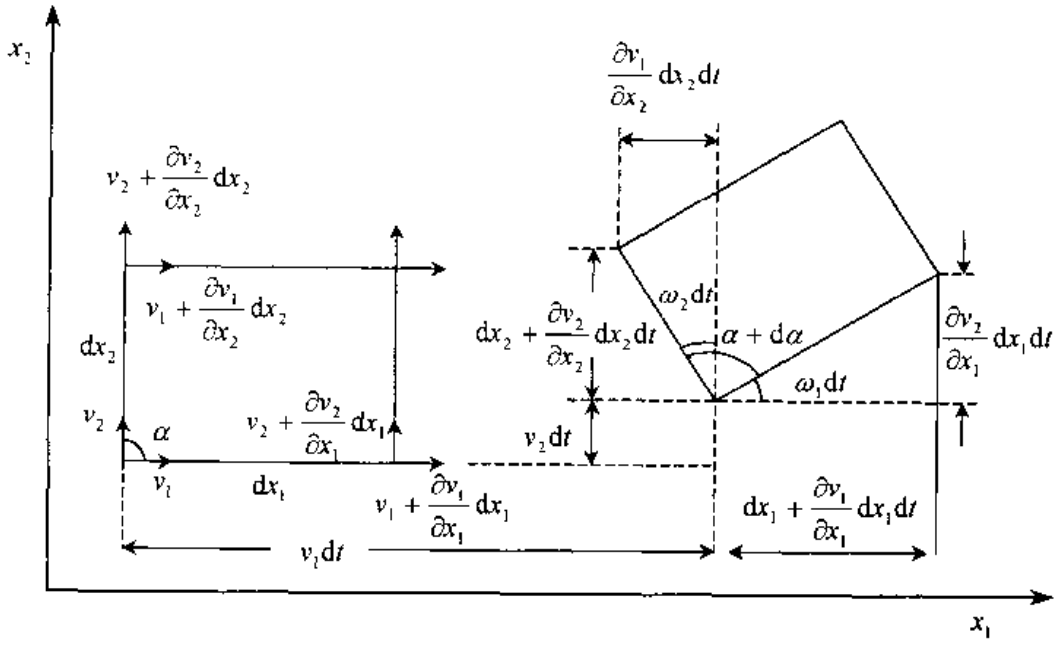


图 2 5　流体微元运动分解

值的一半，例如

$$d_{12}=\frac{1}{2}(\omega_1-\omega_2)=\frac{1}{2}\left(\frac{\partial v_1}{\partial x_2}+\frac{\partial v_2}{\partial x_1}\right) \tag{2 3.34}$$

因此，d 的非对角线分量称为剪切应变速率分量。

5. d 的三个对角线分量之和。由式(2.3.22)、(2.1.11)得

$$\sum_{i=1}^{3}d_{ii}=\nabla\cdot\mathbf{v}=\frac{1}{\Delta V}\frac{\mathrm{d}(\Delta V)}{\mathrm{d}t} \tag{2 3.35}$$

可见，流体的变形与流场中相邻质点速度变化具有紧密关系。

第三章　流体运动基本方程

流体运动包括两类基本方程。一类是反映运动形式的普遍守恒方程，主要有连续性方程、运动方程和能量方程（S. R. 德格鲁脱，1983）。连续性方程描述运动流体的质量守恒关系；运动方程描述运动流体动量转换规律；能量方程描述非等温条件下内部能量守恒和转换规律。另一类是反映物质性质的物性方程，包括状态方程和本构方程。状态方程联系物质各种热力学状态参数的关系，即平衡态热力学性质的方程；本构方程描述依赖于特定物质内部结构的固有反应的关系，即非平衡态热力学性质的方程（孔祥言，1999）。

3.1　普遍的守恒方程

在包含 N 种组分的运动流体中取封闭体系，在时刻 t 所占的体积 $V(t)$，边界为 $A(t)$。体系中某种外延量为

$$\Psi_k(t)=\int_{V(t)}\psi_k(\mathbf{r},t)\mathrm{d}V \qquad k=1,2,\cdots,N \tag{3.1.1}$$

式中，$\Psi_k(t)$ 是体系中某种性质的外延量；$\psi_k(\mathbf{r},t)$ 是体系中某种性质的强度量，数值上为单位体积上外延量 Ψ_k 的数量。下面计算流体运动过程中 $\Psi_k(t)$ 的时间变化率 $\mathrm{D}\Psi_k(t)/\mathrm{D}t$。

由于体系 V 是随时间变化的区域，计算 $\mathrm{D}\Psi_k(t)/\mathrm{D}t$ 时不能交换积分和微分的顺序。为此，将Euler坐标系 $\mathbf{r}$ 变换到Lagrange坐标系 $\mathbf{r}=\mathbf{r}(\xi,t)$ 中，相应的体系 V_0 是不随时间变化的初始时刻 t_0 的区域，即

$$\frac{\mathrm{D}\Psi_k}{\mathrm{D}t}=\frac{\mathrm{D}}{\mathrm{D}t}\int_{V(t)}\psi_k(\mathbf{r},t)\mathrm{d}V=\frac{\mathrm{D}}{\mathrm{D}t}\int_{V_0}\psi_k[\mathbf{r}(\xi,t),t]J\mathrm{d}V_0 \tag{3.1.2}$$

这时，$\Psi_k(t)$ 是固定区域 V_0 上的普通积分，被积函数中的 t 可视为参数，所以

$$\frac{\mathrm{D}\Psi_k}{\mathrm{D}t}=\int_{V_0}\left(J\frac{\mathrm{D}\psi_k}{\mathrm{D}t}+\psi_k\frac{\mathrm{D}J}{\mathrm{D}t}\right)\mathrm{d}V_0$$

由式(2.3.22)，得

$$\frac{\mathrm{D}\Psi_k}{\mathrm{D}t}=\int_{V_0}\left(\frac{\mathrm{D}\psi_k}{\mathrm{D}t}+\psi_k\nabla\cdot\mathbf{v}_{\Psi_k}\right)J\mathrm{d}V_0=\int_{V(t)}\left(\frac{\mathrm{D}\psi_k}{\mathrm{D}t}+\psi_k\nabla\cdot\mathbf{v}_{\Psi_k}\right)\mathrm{d}V$$

式中，$\mathbf{v}_{\Psi_k}$ 是关于性质 Ψ_k 的速度，量纲是 LT^{-1}。该式表明：求物质导数的运算和空间积分的运算是不能够交换的。

由式(1 3.20)，得

$$\frac{\mathrm{D}}{\mathrm{D}t}\int_{V(t)}\psi_k\mathrm{d}V=\int_{V(t)}\left[\frac{\partial\psi_k}{\partial t}+\nabla\cdot(\psi_k\mathbf{v}_{\Psi_k})\right]\mathrm{d}V$$

利用Gauss定理，得

$$\frac{\mathrm{D}}{\mathrm{D}t}\int_{V(t)}\psi_k\mathrm{d}V=\int_{V(t)}\frac{\partial\psi_k}{\partial t}\mathrm{d}V+\int_{A(t)}\psi_k\mathbf{v}_{\Psi_k}\cdot\mathbf{n}\mathrm{d}A \tag{3.1.3}$$

式中，$\mathbf{n}$ 是体系边界的外法向量；$\mathrm{d}\boldsymbol{A}=\mathbf{n}\cdot\mathrm{d}A$ 是大小为 $\mathrm{d}A$ 而方向与表面垂直并指向体积外

为正的矢量。

式(3 1.3)称为Reynolds输运定理，它表明体系内某种外延量的时间变化率，等于体系内该外延量的时间变化率，加上单位时间内通过区域边界流入的该外延量的总通量。

当体系有内部化学作用和外界供给时，某种外延量在体系内不断产生或消失，这时

$$\int_t \frac{\partial \psi_k}{\partial t} \mathrm{d}V + \int_t \psi_k \mathbf{v}_{\psi_k} \cdot \mathbf{n} \mathrm{d}V = \int_V I_{\psi_k} \mathrm{d}V \tag{3.1.4}$$

其中

$$I_{\psi_k} = f_{\psi_k} + G_{\psi_k} \tag{3 1.5}$$

式中，I_{ψ_k} 是单位体积内组分 k 的外延性质 Ψ_k 的产生速度，f_{ψ_k} 是外界供给速度，G_{ψ_k} 内部化学作用产生速度，量纲决定于性质 Ψ_k。如果 I_{ψ_k} 使体系内外延性质 Ψ_k 增加，称为源，反之称为汇。

式(3 1 4)对任何体积都成立，因此，得到普遍的守恒方程：

$$\frac{\partial \psi_k}{\partial t} + \nabla \cdot (\psi_k \mathbf{v}_{\psi_k}) = I_{\psi_k} \tag{3.1.6}$$

3.2 质量守恒方程

3.2.1 组分的质量守恒方程

利用普遍守恒方程(3.1.6)，取外延性质为质量，即 $\psi_k = \rho_k$，并取 $\mathbf{v}_{\psi_k} = \mathbf{v}_k$，得组分的质量守恒方程

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho_k \mathbf{v}_k) + I_k \qquad k = 1, 2, \cdots, N \tag{3 2.1}$$

或写作

$$\frac{\mathrm{D}^k \rho_k}{\mathrm{D}t} = -\rho_k (\nabla \cdot \mathbf{v}_k) + I_k \tag{3.2.2}$$

式中，ρ_k 是组分 k 的质量密度，量纲是 ML^{-3}。I_k 是单位体积内组分 k 的质量产生速度，量纲是 $\mathrm{ML}^{-3}\mathrm{T}^{-1}$。

式(3 2 1)是组分 k 的连续性方程。该式表明，在指定体积 V 内，第 k 种组分的质量变化率，等于通过表面 A 流入体积 V 的组分 k 的质量和体积 V 内由各种化学反应与外界供给产生的组分 k 的质量之和。

当组分之间有 r 种化学反应产生的源汇时，

$$I_k = \sum_{j=1}^{r} \nu_{kj} J_j \tag{3.2.3}$$

式中，J_j 是化学反应 j 的反应率，即单位时间单位体积内的反应质量，量纲是 $\mathrm{ML}^{-3}\mathrm{T}^{-1}$。$\nu_{kj}$ 是系数，无量纲，数值上与组分 k 在化学反应 j 中出现的纯淬化学计量系数（stoichiometric coefficient）成正比、与摩尔质量 M_k 成反比。当 k 在化学反应右方或左方出现时，ν_{kj} 分别取正号或负号。由于化学反应内质量守恒，则

$$\sum_{k=1}^{N}\nu_{kj}=0 \qquad j=1,2,\cdots,r \tag{3.2.4}$$

由式(2.2.4)、(2.2.23)，将式(3.2.1)改写为对流—扩散方程形式

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial t}=-\nabla\ (\rho_k \mathbf{v})-\nabla\ \mathbf{J}_k+I_k \tag{3.2.5}$$

其中

$$\mathbf{v}=\sum_{k=1}^{N}\rho_k\mathbf{v}_k/\rho\ ,\quad \rho=\sum_{k=1}^{N}\rho_k \tag{3.2.6}$$

式中，$\mathbf{v}$ 是流体的质量平均速度，量纲是LT^{-1}；ρ 是流体的质量密度，量纲是ML^{-3}。

该式反映出组分是以对流和扩散两种方式输运的，$\rho_k\mathbf{v}$ 是组分 k 的对流质量通量；$\mathbf{J}_k$ 是组分 k 相对流体运动的扩散质量通量，量纲是$ML^{-2}T^{-1}$。

式(3.2.5)可写作

$$\frac{\mathrm{D}^{\mathrm{f}}\rho_k}{\mathrm{D}t}=-\rho_k\nabla\ \mathbf{v}-\nabla\ \mathbf{J}_k+I_k \tag{3.2.7}$$

应用组分 k 的质量分数定义式(1.2.7)，将式(3.2.7)改写为

$$\rho\frac{\mathrm{D}^{\mathrm{f}}\omega_k}{\mathrm{D}t}=-\nabla\cdot\mathbf{J}_k+I_k \tag{3.2.8}$$

由于式(2.2.24)的存在，在 N 个扩散方程中，只有 $N-1$ 个方程是相互独立的。

3.2.2 流体的质量守恒方程

利用普遍守恒方程(3.1.6)，取外延性质为质量，即 $\psi_k=\rho$，并取 $\mathbf{v}_{\psi_k}=\mathbf{v}$，或者将式(3.2.1)对所有组分 k 求和，得质量守恒定律

$$\frac{\partial \rho}{\partial t}=-\nabla\cdot(\rho\mathbf{v})+I \tag{3.2.9}$$

其中，

$$I=\sum_{k=1}^{N}I_k \tag{3.2.10}$$

式中，I 是单位体积内流体质量的产生速度，量纲是$ML^{-3}T^{-1}$。

式(3.2.9)是流体的连续性方程。该式说明，如果不存在源汇，由质量的流入或流出引起任一体积单元内总质量的变化。

对于只有化学反应产生的源汇时，由式(3.2.3)、(3.2.4)，得

$$I=0 \tag{3.2.11}$$

将式(3.2.9)改写为

$$\frac{\mathrm{D}^{\mathrm{f}}\rho}{\mathrm{D}t}=-\rho\nabla\ \mathbf{v} \tag{3.2.12}$$

引入比容，$\upsilon=1/\rho$，式(3.2.12)可以写为

$$\nabla\ \mathbf{v}=\rho\frac{\partial \upsilon}{\partial t}=\frac{1}{\upsilon}\frac{\partial \upsilon}{\partial t} \tag{3.2.13}$$

可见，在体系内总质量保持不变情况下，即在没有其它源汇时，$\nabla \cdot \mathbf{v}$ 是流体运动时体积的变化率，对不可压缩流体，$\nabla \cdot \mathbf{v}=0$。

3.3 运动方程

3.3.1 组分的动量守恒方程

由普遍守恒方程(3.1.6)，取外延性质为动量，即 $\psi_k = \rho_k \mathbf{v}_k$，并取 $\mathbf{v}_{\psi_k} = \mathbf{v}_{mk}$，得到组分的运动方程为

$$\frac{\partial(\rho_k \mathbf{v}_k)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_k \mathbf{v}_k \mathbf{v}_{mk}) = I_{mk} \tag{3.3.1}$$

式中，$\mathbf{v}_{mk}$ 是组分 k 的动量质点运动速度；$\rho_k \mathbf{v}_k \mathbf{v}_{mk}$ 是组分 k 相对固定坐标系的动量通量密度张量，量纲是$ML^{-1}T^{-2}$；I_{mk} 是组分 k 的动量密度产生速度，量纲是$ML^{-2}T^{-2}$，可以表示为

$$I_{mk} = \rho_k \mathbf{F}_k \tag{3.3.2}$$

$\mathbf{F}_k$ 是作用于组分 k 的单位质量上的力，反映体系内长程力和外力作用，量纲是LT^{-2}。

仅考虑保守力情况，$\mathbf{F}_k$ 可以从与时间无关的势导出

$$\mathbf{F}_k = -\nabla \Omega_k, \quad \frac{\partial \Omega_k}{\partial t} = 0 \tag{3.3.3}$$

式中，Ω_k 是单位质量上的势，量纲是L^2T^{-2}。

由式(2.2.7)、(2.2.25)，可得

$$\frac{\partial(\rho_k \mathbf{v}_k)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_k \mathbf{v}_k \mathbf{v}_k) - \nabla \cdot \mathbf{p}_k = I_{mk} \tag{3.3.4}$$

其中

$$-\mathbf{p}_k = \rho_k \mathbf{v}_k (\mathbf{v}_{mk} - \mathbf{v}_k) \tag{3.3.5}$$

式中，$\rho_k \mathbf{v}_k \mathbf{v}_k$ 是组分 k 的质量通量所携带的动量；$\mathbf{p}_k$ 是组分 k 相对流体分子运动引起的动量扩散的负值，定义为作用于组分 k 的应力张量，所以组分 k 的动量通量为

$$\mathbf{J}_{mk} = \rho_k \mathbf{v}_k \mathbf{v}_k - \mathbf{p}_k \tag{3.3.6}$$

由式(3.2.1)，当 $I_k = 0$ 时，式(3.3.4)可以改写成

$$\rho_k \frac{\mathrm{D}^k \mathbf{v}}{\mathrm{D}t} = \nabla \cdot \mathbf{p}_k + \rho_k \mathbf{F}_k \tag{3.3.7}$$

3.3.2 流体的动量守恒方程

由普遍守恒方程(3.1.6)，取外延性质为动量，即 $\psi_k = \rho \mathbf{v}$，并取 $\mathbf{v}_{\psi_t} = \mathbf{v}_m$，或者将式(3.3.1)对所有组分 k 求和，得到体系的运动方程为

$$\frac{\partial(\rho \mathbf{v})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} \mathbf{v}_m) = I_m \tag{3.3.8}$$

式中，$\mathbf{v}_m$ 是动量质点的运动速度；$\rho \mathbf{v} \mathbf{v}_m$ 是流体相对固定坐标系的动量通量密度张量，量纲是$ML^{-1}T^{-2}$；I_m 是体系动量密度的产生速度，它等于所有外力的合力，量纲是$ML^{-2}T^{-2}$，

可以表示为

$$I_m = \sum_k \rho_k \mathbf{F}_k = \rho \mathbf{F} \tag{3.3.9}$$

式中，$\mathbf{F}$ 是单位质量外力的合力，量纲是LT^{-2}。

由式(2.2.7)、(2.2.25)，可得

$$\frac{\partial(\rho \boldsymbol{v})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \boldsymbol{v}\boldsymbol{v}) - \nabla \cdot \mathsf{p} = I_m \tag{3.3.10}$$

其中

$$-\mathsf{p} = \rho \boldsymbol{v}(\mathbf{v}_m - \mathbf{v}) \tag{3.3.11}$$

式中，$\rho \boldsymbol{v}\boldsymbol{v}$ 是相对于固定坐标系的动量通量，它是流体总体对流运动所引起的；p 是相对于质量平均速度的动量通量，它是流体分子运动引起的扩散动量通量 $\rho \boldsymbol{v}(\mathbf{v}_m - \mathbf{v})$ 的负值，反映体系内粒子之间的短程相互作用，定义为作用于流体的应力张量（刘大有，1993）。

由式(2.2.7)，可以确定

$$\mathsf{p} = \sum_k [\mathsf{p}_k + \rho_k (\mathbf{v}_k - \mathbf{v})^2] \tag{3.3.12}$$

应力张量包含两部分，一个是标量的流体静压强 $p\mathsf{U}$，另一个是粘滞应力张量 $\boldsymbol{\tau}$，由式(1.3.20)知道

$$\mathsf{p} = -p\mathsf{U} + \boldsymbol{\tau} \tag{3.3.13}$$

由式(3.3.10)的推导过程，结合式(3.3.13)，得知流体的动量通量为

$$\mathbf{J}_m = \rho \boldsymbol{v}\boldsymbol{v} + p\mathsf{U} - \boldsymbol{\tau} \tag{3.3.14}$$

式(3.3.10)可以改写成

$$\rho \frac{\mathrm{D}^{\mathrm{f}} \mathbf{v}}{\mathrm{D}t} = \nabla \cdot \mathsf{p} + \sum_k \rho_k \mathbf{F}_k \tag{3.3.15}$$

式中，$\mathrm{D}\mathbf{v}/\mathrm{D}t$ 是质心运动加速度矢量。该式称为Cauchy运动方程，在没有粘滞力的情况下，$\nabla \cdot \mathsf{p} = \nabla p$，称为Euler运动方程。

体系加速度等于零的状态称为力学平衡状态，即 $\mathrm{d}\mathbf{v}/\mathrm{d}t = 0$。这时，体系处于静止或作刚体式运动，通过选择适当的坐标系，满足 $\mathbf{v} = 0$。显然，静止流体中粘滞应力可以忽略。由式(3.3.13)、(3.3.15)，得流体的平衡方程

$$\nabla p + \sum_k \rho_k \mathbf{F}_k = 0 \tag{3.3.16}$$

如果没有外力，得到热力学中的力学平衡条件：$\nabla p = 0$。

3.4 能量守恒方程

3.4.1 总内能平衡方程

流体运动中，不断发生各种能量形式之间的交换和各部分能量之间的转换，这里主要考虑流体运动机械能和内能形式之间的转换，各部分之间的能量交换通过相互作功和传热方式来实现。

由普遍守恒方程(3.1.6)，封闭体系中流体能量的增加等于外力对体系所作的功，加上从体系边界传入体系内的热量，即

$$\frac{\partial \rho e}{\partial t} = -\nabla\ (\rho e \mathbf{v}) + \nabla\ (\mathbf{p}\ \mathbf{v}) - \nabla\ \mathbf{q} - \nabla\ \sum_k \Omega_k \mathbf{J}_k \tag{3.4.1}$$

式中，右端是总能量通量；$\rho e\mathbf{v}$ 是能量的对流，即单位时间内通过单位面积流入的能量；$\mathbf{p}\ \mathbf{v}$ 是作用于机械功引起的能量通量；$\Omega_k \mathbf{J}_k$ 是各种组分扩散引起的势能通量；$\mathbf{q}$ 是热流，量纲是MT^{-3}。左端是总内能变化，e 是单位质量所含能量，称为总比能，它反映体系中所有形式的能量，包括所有组分的比内能、比势能、比动能，即

$$e = u + \Omega + \frac{1}{2}v^2 \tag{3.4.2}$$

量纲是L^2T^{-2}。其中，比势能定义为

$$\Omega = \sum_k \rho_k \Omega_k / \rho \tag{3.4.3}$$

内能定义为

$$u = u^* + \sum_k \frac{1}{2}\omega_k (v_k - v)^2 \tag{3.4.4}$$

式中，u^* 是纯粹的比内能，反映热骚动和短程分子相互作用。

$$u^* = \sum_k \rho_k u_k \tag{3.4.5}$$

显然，比内能 u 中还包括组分相对重心运动的宏观动能，即动能扩散。当动能的扩散相对重心动能可以忽略不计时，$u = u^*$。

3.4.2 动能和势能平衡方程

用 $\mathbf{v}$ 点乘式(3.3.10)，并利用附录B中式(B.2.7)，得到动能平衡方程

$$\frac{\partial(\frac{1}{2}\rho v^2)}{\partial t} = -\nabla\ (\frac{1}{2}\rho v^2 \mathbf{v} - \mathbf{p}\ \mathbf{v}) - \mathbf{p} : \nabla \mathbf{v} + \sum_k \rho_k \mathbf{F}_k\ \mathbf{v} \tag{3.4.6}$$

用 Ω_k 乘式(3.2.1)，由式(2.2.23)、(3.4.3)、(3.3.3)，如果化学反应中势能守恒，

$$\sum_{k=1}^{N} \Omega_k \nu_{kj} = 0 \qquad j=1,2,\cdots,r \tag{3.4.7}$$

则，得到势能平衡方程

$$\frac{\partial \rho \Omega}{\partial t} = -\nabla\ (\rho \Omega \mathbf{v} + \sum_k \Omega_k \mathbf{J}_k) - \sum_k \rho_k \mathbf{F}_k\ \mathbf{v} - \sum_k \mathbf{J}_k\ \mathbf{F}_k \tag{3.4.8}$$

3.4.3 内能平衡方程

由式(3.4.1)总内能平衡方程中减去式(3.4.8)的势能部分，得

$$\frac{\partial \rho(u + \frac{1}{2}v^2)}{\partial t} = -\nabla \cdot [\rho(u + \frac{1}{2}v^2)\mathbf{v}] + \nabla\ (\mathbf{p} \cdot \mathbf{v}) - \nabla\ \mathbf{q} + \sum_k \rho_k \mathbf{F}_k\ \mathbf{v} + \sum_k \mathbf{J}_k\ \mathbf{F}_k \tag{3.4.9}$$

再减去动能部分，得内能平衡方程

$$\frac{\partial \rho u}{\partial t} = -\nabla\ (\rho u \mathbf{v}) + \mathsf{p} : \nabla \mathbf{v} - \nabla\ \mathbf{q} + \sum_k \mathbf{J}_k\ \mathbf{F}_k \tag{3.4.10}$$

改写为

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} = \mathsf{p} : \nabla \mathbf{v} - \nabla\ \mathbf{q} + \sum_k \mathbf{J}_k\ \mathbf{F}_k \tag{3.4.11}$$

由式(3.3.13)，并注意$\mathsf{U} . \nabla \mathbf{v} = \nabla\ \mathbf{v}$，得

$$\rho \frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}t} = -p \nabla\ \mathbf{v} + \boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{v} - \nabla\ \mathbf{q} + \sum_k \mathbf{J}_k\ \mathbf{F}_k \tag{3.4.12}$$

式中，右边第一项表示流体体积变化时，外（热力学）压强在单位时间内对单位体积流体时所作的功，它引起机械能向内能的转变，这种转变是可逆的；右边第二项表示流体变形时，外部通过粘滞应力对流体所作的功，这部分摩擦生热过程是不可逆的（庄礼贤，1991），称为Rayleigh耗散函数，

$$\Phi = \boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{v} \tag{3.4.13}$$

由式(3.2.13)，写成热力学第一定律形式

$$\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}t} - p \frac{\mathrm{d}\upsilon}{\mathrm{d}t} + \upsilon\ \boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{v} + \upsilon \sum_k \mathbf{J}_k \cdot \mathbf{F}_k \tag{3.4.14}$$

其中，

$$-\nabla\ \mathbf{q} = \rho \frac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}t} \tag{3.4.15}$$

3.5 熵平衡方程

熵平衡方程反映热力学过程进行的方向和耗散效应。这种效应是在质量、动量和能量等宏观物理量的输运过程中产生的。

3.5.1 熵密度平衡方程

由普遍守恒方程(3.1.6)，对于有物质和能量交换的微观开放体系（open system），熵的变化等于外界供给的熵和体系内部增长的熵之和，即

$$\frac{\partial \rho s}{\partial t} = -\nabla\ (\boldsymbol{\varphi} + \rho s \mathbf{v}) + \Gamma \tag{3.5.1}$$

或

$$\rho \frac{\mathrm{d}s}{\mathrm{d}t} = -\nabla\ \boldsymbol{\varphi} + \Gamma \tag{3.5.2}$$

式中，s是比熵，它是内能u、体积度υ和质量分数ω_k等宏观状态参量的确定函数。

$$s = s(u, \upsilon, \omega_k) \tag{3.5.3}$$

$\boldsymbol{\varphi} + \rho s \mathbf{v}$是单位时间流过单位面积的总熵流；$\boldsymbol{\varphi}$是熵通量，$\rho s \mathbf{v}$是对流熵通量，二者的量纲是$\mathrm{MT^{-3}\Theta^{-1}}$；$\Gamma$是单位时间在单位体积中所增长的熵，即熵源强度，量纲是$\mathrm{ML^{-1}T^{-3}\Theta^{-1}}$。

热力学第二定律形式为

$$\Gamma \geqslant 0 \tag{3.5.4}$$

3.5.2 非平衡态熵平衡方程

虽然整个体系并不处于平衡态，但是假定微小质量单元内的体系处于局部平衡态，并且式(3.5 5)对于随质心运动的质量元仍然有效。则

$$T\frac{\mathrm{d}s}{\mathrm{d}t}=\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}t}+p\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t}+\sum_k \mu_k\frac{\mathrm{d}\omega_k}{\mathrm{d}t} \tag{3.5.5}$$

式中，μ_k是组分k的热力势或化学势。

将式(3 4 14)、(3 4 15)代入，得熵平衡方程的明显形式：

$$\rho\frac{\mathrm{d}s}{\mathrm{d}t}=-\nabla\left(\frac{\mathbf{q}-\sum_{k=1}^{n}\mu_k\mathbf{J}_k}{T}\right)-\frac{1}{T^2}\mathbf{q}\cdot(\nabla T)-\frac{1}{T}\sum_{k=1}^{n}\mathbf{J}_k\cdot\left[T\nabla\left(\frac{\mu_k}{T}\right)-\mathbf{F}_k\right]$$
$$+\frac{1}{T}\boldsymbol{\tau}:\nabla\mathbf{v}-\frac{1}{T}\sum_{j=1}^{r}J_jA_j \tag{3.5.6}$$

式中，A_j是反应j的单位质量化学亲合势（chemical affinities），

$$A_j=\sum_k \nu_{kj}\mu_k \qquad j=1,2,\cdots,r \tag{3.5.7}$$

量纲是L^2T^{-2}。

与式(3.5.2)对比，得熵通量方程：

$$\varphi=\frac{1}{T}\left(\mathbf{q}-\sum_k \mu_k\mathbf{J}_k\right) \tag{3 5.8}$$

该式说明，开放体系的熵流由两部分组成，即“温比”热流$\mathbf{q}/T$和扩散流$\mathbf{J}_k$。

同样，可得熵增长（entropy production）方程：

$$\Gamma=-\frac{1}{T^2}\mathbf{q}\cdot\nabla T-\frac{1}{T}\sum_{k=1}^{n}\mathbf{J}_k\cdot\left(T\nabla\frac{\mu_k}{T}-\mathbf{F}_k\right)+\frac{1}{T}\boldsymbol{\tau}:\nabla\mathbf{v}-\frac{1}{T}\sum_{j=1}^{r}J_jA_j\geqslant 0 \tag{3.5.9}$$

该式说明，开放体系的熵增长由四部分组成，右边第一项热传导，第二项扩散，第三项与粘滞流动的速度场梯度有关，第四项化学反应。

Γ表达式结构具有双线性形式，它由二个因子的乘积组成：在每一项中，一个是通量（热流$\mathbf{q}$、扩散流$\mathbf{J}_k$、粘滞应力张量$\boldsymbol{\tau}$和化学反应率J_j）；另一个是与内涵性状态变量的梯度（温度梯度∇T、化学势梯度$\nabla\mu_k$、速度梯度$\nabla\mathbf{v}$）有关，还可以包括外力$\mathbf{F}_k$和热力学状态变量的差即化学亲合势A_j。这些与通量相乘的量统称为热力学力。

当体系处于平衡状态时，所有通量和热力学力同时等于零，即$\Gamma=0$，$\varphi=0$时，对应$\mathbf{q}=0$，$\mathbf{J}_k=0$，$\boldsymbol{\tau}=0$，…，此时$\mathsf{p}=-p\mathsf{U}$，p为热力学压强。如果$\Gamma\neq 0$，$\varphi\neq 0$时，发生不可逆过程。

熵增长方程可以变化为其它形式，引入热流

$$\mathbf{q}'=\mathbf{q}-\sum_k h_k\mathbf{J}_k \tag{3.5.10}$$

式中，h_k 是组分 k 的分比焓（partial specific enthalpy），量纲为L^2T^{-2}。

由热力学关系，$T\mathrm{d}(\frac{\mu_k}{T})=(\mathrm{d}\mu_k)_T-\frac{h_k}{T}\mathrm{d}T$，得

$$\Gamma=-\frac{1}{T^2}\mathbf{q}'\cdot\nabla T-\frac{1}{T}\sum_{k=1}^{n}\mathbf{J}_k\cdot[(\nabla\mu_k)_T-\mathbf{F}_k]+\frac{1}{T}\tau:(\nabla\mathbf{v})-\frac{1}{T}\sum_{j=1}^{r}J_jA_j\geqslant 0 \qquad (3.5.11)$$

该式中与扩散流$\mathbf{J}_k$相共轭的力中不包含∇T项；热流$\mathbf{q}'$中不包含扩散引起的热传递。

3.6 本构方程

3.6.1 基本原则

本构方程是描述物质特征的数学表示式（冯元桢，1984），本构方程依赖于特定物质的内部结构。数学上定义的本构方程需要通过经验和试验予以验证，依赖于观测和试验数据，又称为唯象方程。例如热能的通量是温度梯度的线性函数，$\mathbf{q}=\lambda\nabla T$，分子扩散引起的某一组分的质量通量与该组分的密度梯度成正比，$\mathbf{J}_k=D\nabla\rho_k$。

一般情况下，不能单纯依赖于试验确定本构方程，而需要采用连续介质方法，通过简化和抽象研究现象，概化为理想模型，并且不损害研究现象的基本特征，然后应用物理学的基本原理和数学方法，导出描述现象的理论方程。

根据理想模型分析推导本构方程时，包含一个必须用试验方法才能确定的系数。显然，由于所描述的现象是分子水平的，例如分子扩散、动量输运和热输运，分子水平的现象是无法描述的；而连续介质在微观水平描述它们的分子扩散系数、粘滞系数和热传导系数，必须通过试验方法才能确定（Bear，1983）。

建立本构方程必须应用下列准则：

1．相容性原理，即本构方程与物理学的守恒方程相容。

2．坐标不变性原理，即本构方程所描述的物理现象不受坐标系选择的影响。

3．物质客观性原理，即一种材料的内在反应与观测者无关。

4．共存性原理，即物理过程中质量、动量和能量是同时存在的，不同类变量是相互作用的，出现在一个本构方程中的变量也必须出现在其它的本构方程中。

5．量纲不变性原理，即任何本构方程在量纲上是同一的。

3.6.2 线性定律

本构方程的建立通常采用的形式是（广义的）通量和驱动力之间关系式。最简单是采用线性关系，以及一个与通量和驱动力二者无关的系数。对于必须用非线性关系描述的，在接近平衡态的微小范围内，线性关系仍然适用。实际问题中，热传导、电导和扩散等广泛符合线性关系，化学反应常为非线性关系。

Onsager理论指出，通量J_i和热力学力X_k之间的关系为

$$\mathrm{J}_i=\sum_{k=1}^{N}L_{ik}\mathrm{X}_k \qquad i=1,2,\cdots,N \qquad (3.6.1)$$

式中，J_i、X_k是在形式为熵增长方程

$$\Gamma = \sum_i \mathsf{J}_i \mathsf{X}_i \tag{3 6 2}$$

中的各个独立通量、各个热力学力的任一笛卡尔坐标分量。L_{ik} 是与各个独立通量和热力学力二者都无关的唯象系数，L_{ik} $(i \neq k)$ 为耦合系数，L_{ii} $(i=k)$ 为直线系数。

根据微观可逆性原理（时间反演不变性原理），可以得出宏观体系的Onsager互易关系，假如适当地选择通量 J_i 和热力力学 X_k，则唯象系数矩阵是对称的。

$$L_{ik} = L_{ki} \qquad i, k=1, 2, \cdots, N;\ i \neq k \tag{3 6 3}$$

它反映出同时发生相互干扰而引起的任何一对互易现象之间的关系。例如热传导和分子扩散过程相互干扰，发生温度梯度引起的热扩散现象（Soret效应）和浓度梯度引起的热通量（Dufour效应）之间的关系。

一般来说，通量和热力学力可以为零级（J_i、X_k 是标量）、一级（J_i、X_k 是矢量）和二级（J_i、X_k 是张量）张量。根据Curie对称原理（symmetry principle），各个通量的分量并不与热力学力的所有分量有关。特别地，在各向同性体系中，仅当热力学力 X_k 是同阶张量或相差为偶数时，通量才能表达成为热力学力的线性组合。Curie对称原理使唯象方程大大简化，我们可以分别考虑标量、矢量和张量，并分别对每种类型写出形式为式(3.6.1)的方程。

在各向同性体系中，将本构方程引入熵增长 $\Gamma = \sum \mathsf{J}_i \mathsf{X}_i$ 表示式，得到 $\Gamma = \sum L_{ik} \mathsf{X}_i \mathsf{X}_k$ 的二次型表示式。由于 $\Gamma \geqslant 0$，所以二次型必须为正定或非负的，利用线性代数理论，容易得出系数之间限制关系，

$$L_{ii} \geqslant 0 \qquad i=1, 2, \cdots, N \tag{3.6.4}$$

$$L_{ii} L_{kk} \geqslant \frac{1}{4}(L_{ik} + L_{ki})^2 \qquad i, k=1, 2, \cdots, N \tag{3.6.5}$$

3.6.3 各向同性体系的本构方程

对熵增长方程式(3.6.11)进一步变化。首先将 $\boldsymbol{\tau}$ 和 $\nabla \mathbf{v}$ 分解

$$\boldsymbol{\tau} = \frac{1}{3}(\boldsymbol{\tau}:\mathsf{U})\mathsf{U} + \boldsymbol{\tau}'' = \tau' \mathsf{U} + \boldsymbol{\tau}'' \tag{3.6.6}$$

$$\nabla \mathbf{v} = \frac{1}{3}(\nabla \cdot \mathbf{v})\mathsf{U} + \nabla \mathbf{v}'^{s} + \nabla \mathbf{v}^{a} \tag{3.6.7}$$

式中，标量 τ' 是粘滞应力张量迹的三分之一；标量 $\nabla \cdot \mathbf{v}$ 是 $\nabla \mathbf{v}$ 的迹。上角标 s、a 表示对称张量和反对称张量。并且

$$\nabla \mathbf{v}'^{s} = \frac{1}{2}(\nabla \mathbf{v} + \nabla \mathbf{v}^{\mathrm{T}}) - \frac{1}{3}(\nabla \cdot \mathbf{v})\mathsf{U} \tag{3.6.8}$$

$$\nabla \mathbf{v}^{a} = \frac{1}{2}(\nabla \mathbf{v} - \nabla \mathbf{v}^{\mathrm{T}}) \tag{3.6.9}$$

其次，展开 $\boldsymbol{\tau}:\nabla \mathbf{v}$。由式(3.6.6)、(3.6.7)得，$\boldsymbol{\tau}'':\mathsf{U} = 0$ 和 $(\nabla \mathbf{v}'^{s} + \nabla \mathbf{v}^{a}):\mathsf{U} = 0$。注意对称张量和反对称张量并缩乘积等于零，即 $\boldsymbol{\tau}'' \cdot \nabla \mathbf{v}^{a} = 0$，得

$$\boldsymbol{\tau}:\nabla\mathbf{v}=\boldsymbol{\tau}'(\nabla\cdot\mathbf{v})+\boldsymbol{\tau}'':\nabla\mathbf{v}''^{s} \tag{3.6.10}$$

最后，代入式(3.5.11)，并由式(2.2.24)消去$\mathbf{J}_n$，

$$\Gamma=-\frac{1}{T^2}\mathbf{q}'\cdot\nabla T-\frac{1}{T}\sum_{k=1}^{n-1}\mathbf{J}_k\cdot\{[\nabla(\mu_k-\mu_n)]_T-\mathbf{F}_k+\mathbf{F}_n\}$$

$$+\frac{1}{T}\boldsymbol{\tau}'(\nabla\cdot\mathbf{v})+\frac{1}{T}\boldsymbol{\tau}'':\nabla\mathbf{v}''^{s}-\frac{1}{T}\sum_{j=1}^{r}J_jA_j\geqslant 0 \tag{3.6.11}$$

可见，粘滞现象对熵增长的贡献分为二个部分，第一部分$(1/T)\boldsymbol{\tau}'':\nabla\mathbf{v}''^{s}$，与剪切应变变化有关，由剪切粘滞性引起的；第二部分$(1/T)\boldsymbol{\tau}'(\nabla\cdot\mathbf{v})$，与体积度变化有关，由体积粘滞性引起的。

在方程中的通量和热力学力存在零级（标量）、一级（矢量）和二级（张量）张量。对于各向同性体系，根据Onsager理论和Curie对称原理，得出本构方程为

$$\mathbf{q}'=-\frac{L_{qq}}{T^2}\cdot\nabla T-\frac{1}{T}\sum_{k=1}^{n-1}L_{qk}\cdot\{[\nabla\cdot(\mu_k-\mu_n)]_T-\mathbf{F}_k+\mathbf{F}_n\} \tag{3.6.12}$$

$$\mathbf{J}_i=-\frac{L_{iq}}{T^2}\cdot\nabla T-\frac{1}{T}\sum_{k=1}^{n-1}L_{ik}\cdot\{[\nabla\cdot(\mu_k-\mu_n)]_T-\mathbf{F}_k+\mathbf{F}_n\} \tag{3.6.13}$$

$$\boldsymbol{\tau}''=\frac{L}{T}\nabla\mathbf{v}''^{s} \tag{3.6.14}$$

$$\boldsymbol{\tau}'=\frac{l_{vv}}{T}\nabla\cdot\mathbf{v}-\frac{1}{T}\sum_{m=1}^{r}l_{vm}A_m \tag{3.6.15}$$

$$J_j=\frac{l_{jv}}{T}\nabla\cdot\mathbf{v}-\frac{1}{T}\sum_{m=1}^{r}l_{jm}A_m \tag{3.6.16}$$

根据Onsager互易关系，得系数之间的相互关系，

$$L_{qi}=L_{iq}\qquad i=1,2,\cdots,N \tag{3.6.17a}$$

$$L_{ik}=L_{ki}\qquad i,k=1,2,\cdots,N-1 \tag{3.6.17b}$$

$$l_{vj}=l_{jv}\qquad j=1,2,\cdots,r \tag{3.6.17c}$$

$$l_{jm}=l_{mj}\qquad j,m=1,2,\cdots,r \tag{3.6.17d}$$

方程(3.6.12)和(3.6.13)描述了热传导、扩散与相互之间交叉效应的矢量现象。对于各向同性体系，系数L_{qq}、L_{iq}、L_{qk}、L_{ik}为标量；对于各向异性体系，系数L_{qq}、L_{iq}、L_{qk}、L_{ik}为张量。

一般定义：$\mu=L/2T$为切变粘滞系数，即通常的粘滞系数；$\mu_v=l_{vv}/2T$为体积粘滞系数；$\lambda=L_{qq}/T^2$为热传导系数；l_{jm}为化学曳力系数。这些系数是已知量。

方程(3.6.14)描述了应力张量$\boldsymbol{\tau}''$的分量与对称张量$\nabla\mathbf{v}''^{s}$的分量之间的联系。对于各向同性体系，只有对应张量分量才通过同样的系数L彼此线性相关，这样确定了剪切粘滞应力与剪切变形率之间的联系。

方程(3.6.15)和(3.6.16)描述了体积粘滞性、化学性质以及与它们的交叉效应的标量

过程，这样确定了体积粘滞应力与体积变形率之间的联系。

3.6.4 应力张量的本构方程

考虑单一组分的各向同性流体。由式(3 3 13)的 $\tau=\tau'\mathsf{U}+\tau''$，将式(3 6.14)、(3 6 15)代入，得到粘滞应力张量的本构方程

$$\tau=\mu_v(\nabla\ \mathbf{v})\mathsf{U}+\mu[\nabla\mathbf{v}+(\nabla\mathbf{v})^{\mathrm{T}}-\frac{2}{3}(\nabla\ \mathbf{v})\mathsf{U}] \tag{3.6.18}$$

由(3 3.13)的 $\mathsf{p}=-p\mathsf{U}+\tau$，并考虑(3.6.18)，得到应力张量的本构方程

$$\mathsf{p}=-p\mathsf{U}+\mu_v(\nabla\ \mathbf{v})\mathsf{U}+\mu[\nabla\mathbf{v}+(\nabla\mathbf{v})^{\mathrm{T}}-\frac{2}{3}(\nabla\ \mathbf{v})\mathsf{U}] \tag{3.6.19}$$

$$\mathsf{p}=-p\mathsf{U}+2\mu\mathsf{e}+\mu_\lambda\mathsf{e}\mathsf{U} \tag{3.6.20}$$

式中，$\mu_\lambda=\mu_v-\frac{2}{3}\mu$ 称为第二粘滞系数。

满足 $\mu_v=0$ 的流体称为Stokes流体，这时

$$\mathsf{p}=-p\mathsf{U}+\mu[\nabla\mathbf{v}+(\nabla\mathbf{v})^{\mathrm{T}}-\frac{2}{3}(\nabla\ \mathbf{v})\mathsf{U}] \tag{3.6.21}$$

对于不可压缩流体，$\rho=\text{const}$，$\nabla\cdot\mathbf{v}=0$

$$\mathsf{p}=-p\mathsf{U}+\mu[\nabla\mathbf{v}+(\nabla\mathbf{v})^{\mathrm{T}}] \tag{3.6.22}$$

对于无粘性流体，$\mu=0$ 或 $\nabla\mathbf{v}=0$

$$\mathsf{p}=-p\mathsf{U} \tag{3.6 23}$$

3.7 微分方程和边界条件

3.7.1 微分方程

将守恒方程式(3.2.9)、(3.3 15)、(3.4.9)和(3.5.2)统一表示为Euler形式为，

$$\frac{\partial(\rho\psi)}{\partial t}+\nabla\cdot(\rho\mathbf{v}\psi)-\nabla\ \mathbf{i}-\rho f=\rho G \tag{3.7.1}$$

式中，ψ 是热力学性质；ρ 是物质在任一点 $\mathbf{r}$ 的质量密度函数，量纲是 ML^{-3}；$\mathbf{v}$ 是物质在任一点 $\mathbf{r}$ 的速度矢量，量纲是 LT^{-1}；$\mathbf{i}$ 是表面通量矢量；f 是外部补给项；G 是净产生率；后三者的量纲取决于 ψ。

对于质量、动量、能量和熵的微观方程，物理量 ψ 分别为1、$\mathbf{v}$、$E+v^2/2$ 和 S，$\mathbf{i}$ 分别为0、p、$\mathsf{p}\ \mathbf{v}+\mathbf{q}$ 和 φ，f 分别为0、$\mathbf{g}$、$\mathbf{g}\ \mathbf{v}+h$ 和 b，G 分别为0、0、0和 Γ，其中，$\mathbf{g}$ 是外部动量（由重力或电磁引力引起的）供给；h 是外部能量供给；b 是外部熵供给。

式(3 7.1)对于多组分流体中某组分仍然适用，但是，此时净产生率 G 要考虑体系内组分之间的化学作用质量、动量、能量和熵的产生率。

将本构方程(3.6.12)～(3.6.16)代入守恒方程(3.7.1)，并考虑式(2 2.24)，得到对应于 $n+4$ 个独立变量的 $n+4$ 个偏微分方程。独立变量是质量密度、浓度、速度和温度，即

$$\rho,\ \omega_k,\ \mathbf{v},\ T$$
$$1\quad n-1\quad 3\quad 1$$

偏微分方程中出现的能量u、平衡压强p和化学势μ_k是非独立变量，通过体系的状态方程，可以用独立变量来表示它们。

对单一组分的各向同性流体。由式(3.2.9)，质量守恒方程为

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -(\nabla\ \rho\mathbf{v}) \tag{3.7 2}$$

由式(3.2.9)、(3.6.18)，考虑单位质量流体的外力为$\mathbf{F}$，如重力，这时，动量方程为

$$\rho\frac{\mathrm{d}\mathbf{v}}{\mathrm{d}t} = -\nabla p + \mu\Delta\mathbf{v} + (\frac{1}{3}\mu + \mu_v)\nabla(\nabla\cdot\mathbf{v}) + \rho\mathbf{F} \tag{3.7.3}$$

实际上，式(3.7.3)是Navier-Stokes方程。

由式(3.4.12)、(3.4.13)、(3.6.18)，并注意式(2.2.24)，并考虑通过体作用给予单位质量流体的热量h，如热辐射，得能量方程为

$$\rho\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}t} = -\nabla\ \mathbf{q} - p(\nabla\ \mathbf{v}) + \Phi + h \tag{3.7.3}$$

并且

$$\Phi = 2\mu(\nabla\mathbf{v}''^{s} : \nabla\mathbf{v}''^{s}) + \mu_v(\nabla\cdot\mathbf{v})^2 \tag{3.7.4}$$

利用式(3.5.9)、(3.6.8)，可得，$\mu \geqslant 0$，$\mu_v \geqslant 0$。

当流速足够缓慢，温差足够大时，粘性耗散流体中造成的温差与已有的温度降相比很小，耗散项可以忽略。如果$\mathbf{v}=0$时，$\Phi=0$，静止流体中温度变化仅由温度变化引起。

3.7.2 状态方程

状态方程是描述流体平衡态热力学特征的方程，这里的状态方程是

$$p = p(\rho, T) \tag{3.7.5}$$

$$u = u(\rho, T) \tag{3.7.6}$$

在等温和等熵情况下，压强是仅仅是密度的函数，流体的状态方程为式(1.2.28)，这时流体运动只需要质量、动量平衡方程和压强状态方程控制。

3.7.3 初始条件和边界条件

考虑曲面A包围的有限空间区域V，由分界面A^*分割成两部分组成，$A = A_1 + A_2$，$V = V_1 + V_2$。边界A的外法向量为$\mathbf{n}$，分界面A^*在V_1、V_2内的外法向量为$\mathbf{n}_1$、$\mathbf{n}_2$，并且$\mathbf{n}_1 = -\mathbf{n}_2$。

一般的边界条件是通过任何边界的某种外延量$\psi(\mathbf{r},t)$的总通量连续（Bear，1979；Hassanizadeh，1979），即

$$[\rho\psi(\mathbf{u}-\mathbf{v}) + \mathbf{i}]\big|_{A^*}\cdot\mathbf{n}_1 + [\rho\psi(\mathbf{u}-\mathbf{v}) + \mathbf{i}]\big|_{A^*}\cdot\mathbf{n}_2 = 0 \tag{3.7.7}$$

式中，$\mathbf{u}$是分界面的运动速度矢量，量纲是LT^{-1}；$\mathbf{v}$是分界面附近流体的运动速度矢量；$\mathbf{i}$是表面通量矢量，量纲取决于ψ。该式可写成

$$\sum_{t}[\rho_{(t)}\psi_{(t)}(\mathbf{u}-\mathbf{v}_{(t)})+\mathbf{i}]\cdot\mathbf{n}_t=0 \tag{3.7.8}$$

式中，下标 t 表示区域 t 侧分界面附近的值，例如 $\rho_{(t)}$、$\mathbf{v}_{(t)}$ 分别是区域 t 侧分界面附近的密度和速度。

当分界面是物质面时，应考虑物质面方程

$$\frac{\partial F}{\partial t}+\mathbf{v}\cdot\nabla F=0 \tag{3.7.9}$$

上述一般的边界条件对于具体外延量 ψ，表述内容不同。例如，对于一般的流体运动，当分界面两侧为不同介质时。第一，满足运动学条件：液面法向 $\mathbf{n}_t$ 上、切向 $\mathbf{n}'_t$ 上的速度分量保持连续，称为无滑移条件。即

$$\mathbf{v}_{(1)}\cdot\mathbf{n}_t=\mathbf{v}_{(2)}\cdot\mathbf{n}_t \qquad t=1\text{或}t=2 \tag{3.7.10}$$

和

$$\mathbf{v}_{(1)}\cdot\mathbf{n}'_t=\mathbf{v}_{(2)}\cdot\mathbf{n}'_t \qquad t=1\text{或}t=2 \tag{3.7.11}$$

第二，满足液面动力学条件：液面上应力张量的法向分量、切向分量保持连续，即

$$(\mathsf{p}_{(1)}-\mathsf{p}_{(2)})\cdot\mathbf{n}_t+p_c=0 \qquad t=1\text{或}t=2 \tag{3.7.12}$$

和

$$(\mathsf{p}_{(1)}-\mathsf{p}_{(2)})\ \mathbf{n}'_t=0 \qquad t=1\text{或}t=2 \tag{3.7.13}$$

对于分界面是液体和自由大气的接触面时，由于气体的密度和粘滞性较低，不会对液体运动产生影响，因此可以忽略速度条件和气体粘滞应力。

对于固壁边界，由于只研究界面一侧流体的运动，方程数减少一半，可以放弃应力条件，只考虑速度条件。某种外延量的边界条件包括三种类型：

第一类边界条件，给定边界上某种外延量分布的条件

$$\psi(\mathbf{r},t)\big|_A=f(\mathbf{r},t) \tag{3.7.14}$$

第二类边界条件，给定边界上某种外延量的通量或外延量导数分布的条件

$$\frac{\partial\psi(\mathbf{r},t)}{\partial\mathbf{n}}\bigg|_A=f(\mathbf{r},t) \tag{3.7.15}$$

第三类边界条件，给定边界上某种外延量及其通量组合分布的条件

$$\left[\lambda_p(\mathbf{r},t)\psi(\mathbf{r},t)+\frac{\partial\psi(\mathbf{r},t)}{\partial\mathbf{n}}\right]_A=f(\mathbf{r},t) \tag{3.7.16}$$

初始条件，是给定初始时刻 $t=0$ 时某种外延量在整个体系的分布，

$$\psi(\mathbf{r},t)_{t=0}=\psi_0(\mathbf{r}) \tag{3.7.17}$$

综上所述，由偏微分方程、初始条件和边界条件构成完备的流体热力学方程组。在该方程组中，包含两个标量方程和一个矢量方程，因而是由五个偏微分方程组成的方程组。

对于有扩散发生的多组分体系，需要考虑热传导、扩散和粘滞流等方程，求解复杂的方程组。

第四章　流体中化学反应、热传导、扩散和交叉作用

4.1　化学反应

4.1.1　一种化学反应

考虑没有体积粘滞性的N种组分的均匀体系，体系中只有一种化学反应。

4.1.1.1　化学反应的线性本构方程

由式(3.5.11)，熵增长方程为

$$\Gamma = -\frac{1}{T}JA \geqslant 0 \tag{4.1.1}$$

由式(3.6.16)，化学反应的线性本构方程为

$$J = -l\frac{A}{T} \tag{4.1.2}$$

进一步由式(3.2.8)、(3.2.3)，得到质量守恒方程为

$$\rho\frac{\partial \omega_i}{\partial t} = \nu_i J \qquad i=1,2,\cdots,N \tag{4.1.3}$$

式中，J是化学反应速率，A是化学反应亲合势（affinity），

$$A = \sum_{i=1}^{N}\nu_i\mu_i \tag{4.1.4}$$

其中，$\sum_{i=1}^{N}\nu_i = 0$，对于产物$\sum_{i=1}^{q}\nu_i = -1$，对于反应物$\sum_{i=q+1}^{N}\nu_i = 1$。

采用摩尔浓度，考虑等容条件，质量密度ρ不随时间改变，质量守恒方程形式为

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \bar{\nu}_i\tilde{J} \qquad i=1,2,\cdots,N \tag{4.1.5}$$

其中，

$$c_i = \frac{\rho_i}{M_i} = \frac{\rho\omega_i}{M_i} \qquad i=1,2,\cdots,N \tag{4.1.6}$$

$$\bar{\nu}_i = \frac{a}{M_i}\nu_i \qquad i=1,2,\cdots,N \tag{4.1.7}$$

$$\tilde{J} = \frac{J}{a} = -\tilde{l}\frac{\overline{A}}{T}, \qquad \tilde{l} = \frac{l}{a^2} \tag{4.1.8}$$

式中，c_i是组分i的摩尔浓度；M_i是组分i的摩尔质量；$\bar{\nu}_i$是纯淬化学计量系数（true stoichiometric coefficient），无量纲；$\tilde{J}$是摩尔浓度和纯淬化学计量系数描述的化学反应率，量纲是$NL^{-3}T^{-1}$；$\overline{A}$是习惯的化学反应亲合势，量纲是$ML^{-2}T^{-2}N^{-1}$，常用单位是J/mol。

$$\bar{A} = aA = a\sum_{i=1}^{N} \nu_i \mu_i = \sum_{i=1}^{N} \bar{\nu}_i \bar{\mu}_i \tag{4.1.9}$$

其中，

$$\bar{\mu}_i = M_i \mu_i \qquad i = 1, 2, \cdots, N \tag{4.1.10}$$

$$a = -\sum_{i=1}^{q} \bar{\nu}_i M_i = \sum_{i=q+1}^{N} \nu_i M_i \tag{4.1.11}$$

式中，μ_i 是摩尔亲合势，a为常量。

4.1.1.2 非线性化学反应率方程及其线性化

对于没有溶剂参加反应的稀薄溶液的理想体系，质量作用定律为

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \nu_i \left(k_f \prod_{j=1}^{q} c_j^{-\bar{\nu}_j} - k_r \prod_{j=q+1}^{N} c_j^{\bar{\nu}_j} \right) \qquad i = 1, 2, \cdots, N \tag{4.1.12}$$

或

$$\bar{J} = k_f \prod_{j=1}^{q} c_j^{-\bar{\nu}_j} - k_r \prod_{j=q+1}^{N} c_j^{\bar{\nu}_j} \tag{4.1.13}$$

式中，k_f 是正反应的反应速率常数；k_r 是逆反应的反应速率常数。

将微观可逆性原理应用于元反应的宏观体系，得出“一个元反应的逆反应，必然也是一个元反应，而且正逆反应通过同样的过渡态”。在平衡体系中，得出精细平衡原理，即“每一个分子过程在正向和逆向上进行的的速率平均来说是相等（韩德刚，1987）”，$\bar{J} = 0$，则化学平衡常数为

$$K = \frac{k_f}{k_r} = \prod_{j=1}^{N} (c_j^{eq})^{\bar{\nu}_j} \tag{4.1.14}$$

由式(4.1.13)、(4.1.14)，得

$$\bar{J} = k_r \prod_{j=q+1}^{N} c_j^{\bar{\nu}_j} \left(K \prod_{i=1}^{q} c_i^{-\bar{\nu}_i} - 1 \right) \tag{4.1.15}$$

上式为理想体系中质量作用定律的非线性形式。

现在，进行方程的线性化。为此将式(4.1.15)改写成关于化学亲和势的形式，

$$\bar{J} = k_r \prod_{j=q+1}^{N} c_j^{\bar{\nu}_j} \{ e^{(-\bar{A}/RT)} - 1 \} \tag{4.1.16}$$

在接近平衡状态时，即 $\bar{A} << RT$，将式(4.1.16)按 $\bar{A}$ 的幂展开，仅保留线性项，则

$$\bar{J} = -k_r \prod_{j=q+1}^{N} (c_j^{eq})^{\bar{\nu}_j} \frac{\bar{A}}{RT} \tag{4.1.17}$$

令

$$\bar{l} = k_r \prod_{j=q+1}^{N} \frac{(c_j^{eq})^{\bar{\nu}_j}}{R} = k_f \prod_{j=1}^{q} \frac{(c_j^{eq})^{-\bar{\nu}_j}}{R} \tag{4.1.18}$$

式(4.1.17)是线性化的质量作用定律，它与式(4.1.8)形式相同。

可见，对于化学反应，当$A \ll RT$时，不可逆过程热力学的线性唯象关系成立。一般来说，该条件在反应的最后阶段才能满足。实际上，只要反应对质量作用定律(4.1.16)成立，那么熵增长方程仍然成立。

化学反应的进展变量（extent of reaction）$\xi(t)$和驰豫时间$\tau_{p,T}$分析证明，线性近似的偏离程度，在接近平衡和在v与T不变时，ξ以简单的指数衰减趋于其平衡值ξ^{∞}。

4.1.2 耦合化学反应

考虑均匀体系N种组分中r种化学反应。

由式(3.5.11)，熵增长方程为

$$\Gamma = -\frac{1}{T}\sum_{j=1}^{r} J_j A_j \geqslant 0 \tag{4.1.19}$$

进一步由式(3.2.8)、(3.2.3)，得到质量守恒方程

$$\rho \frac{\partial \omega_i}{\partial t} = \sum_{j=1}^{r} \nu_{ij} J_j \qquad i=1,2,\cdots,N \tag{4.1.20}$$

式中，J_j是化学反应速率常数，A_j是化学反应亲合势，

$$A_j = \sum_{k=1}^{N} \nu_{kj} \mu_k \qquad j=1,2,\cdots,r \tag{4.1.21}$$

其中，$\sum_{i=1}^{N} \nu_{ij} = 0$，对于产物$\sum_{i=1}^{q_j} \nu_{ij} = -1$，对于反应物$\sum_{i=q_j+1}^{N} \nu_{ij} = 1$，$j=1,2,\cdots,r$。

采用摩尔浓度，并考虑定常体积条件下，质量守恒方程形式为

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \sum_{j=1}^{r} \bar{\nu}_{ij} J_j \qquad i=1,2,\cdots,N \tag{4.1.22}$$

式中，$\bar{\nu}_{ij}$是纯淬化学计量系数，并且

$$\bar{\nu}_{ij} = \frac{a_j}{M_i} \nu_{ij} \qquad i=1,2,\cdots,N;\quad j=1,2,\cdots,r \tag{4.1.23}$$

$\bar{J}_j$是用摩尔浓度和纯淬化学计量系数描述的化学反应率，

$$\bar{J}_j = \frac{J_j}{a_j} \qquad j=1,2,\cdots,r \tag{4.1.24}$$

常量a_j为

$$a_j = -\sum_{i=1}^{q_j} \bar{\nu}_{ij} M_i = \sum_{i=q_j+1}^{N} \bar{\nu}_{ij} M_i \qquad j=1,2,\cdots,r \tag{4.1.25}$$

当$r \leqslant N-1$时，如果各种化学反应均独立，由式(3.6.16)，各个热力学力是独立的。化学反应的线性本构方程为

$$J_j = -\frac{1}{T}\sum_{m=1}^{r} l_{jm} A_m \qquad j=1,2,\cdots,r \tag{4.1.26}$$

其中，l_{jm}是正定对称矩阵。

利用式(4.1.22)～(4.1.25)的习惯表示方法，

$$J_j = -\frac{1}{T}\sum_{m=1}^{r} l_{jm} A_m \qquad j=1,2,\cdots,r \tag{4.1.27}$$

其中，

$$l_{jm} = \frac{l_{jm}}{a_j a_m}, \quad l_{jm} = l_{mj} \qquad j=1,2,\cdots,r \tag{4.1.28}$$

$$A_m = a_m A_m = a_m \sum_{i=1}^{N} \nu_{im}\mu_i = \sum_{i=1}^{N} \nu_{im}\mu_i \qquad m=1,2,\cdots,r \tag{4.1.29}$$

当$r \leqslant N-1$时，并且只有$r-1$种化学反应独立时。显然化学计量系数间存在关系

$$\nu_{ir} = \sum_{j=1}^{r-1} \nu_{ij} b_{jr} \qquad i=1,2,\cdots,N \tag{4.1.30}$$

式中，b_{jr}均为整数。通过

$$A_r = \sum_{j=1}^{r-1}\sum_{i=1}^{N} \mu_i \nu_{ij} b_{jr} = \sum_{j=1}^{r-1} A_j b_{jr} \qquad i=1,2,\cdots,N \tag{4.1.31}$$

可见，r个热力学力间线性相关，只有$r-1$个独立的热力学力。这时，由熵增长方程或将式(4.1.30)代入式(4.1.22)，都可以得到

$$J_r = J_j + b_{jr}\bar{J}_r \qquad j=1,2,\cdots,r-1 \tag{4.1.32}$$

则

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \sum_{j=1}^{r-1} \bar{\nu}_{ij} J_j \qquad i=1,2,\cdots,N \tag{4.1.33}$$

当$r > N-1$时，反应中至少有$r-N+1$种化学反应非独立，化学计量系数间存在关系，

$$\nu_{il} = \sum_{j=1}^{N-1} \nu_{ij} b_{jl} \qquad i=1,2,\cdots,N;\ l=N,N+1,\cdots,r \tag{4.1.34}$$

则$r-N+1$个非独立化学势为

$$A_l = \sum_{j=1}^{N-1}\sum_{i=1}^{N} \mu_i \nu_{ij} b_{jl} = \sum_{j=1}^{N-1} \bar{A}_j b_{jl} \qquad l=N,N+1,\cdots,r \tag{4.1.35}$$

可见，存在$N-1$个独立的热力学力。由熵增长方程，

$$\bar{J}_r = J_j + \sum_{l=n}^{r} b_{jl}\bar{J}_l \qquad j=1,2,\cdots,N-1 \tag{4.1.36}$$

则质量守恒方程为

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \sum_{j=1}^{N-1} \bar{\nu}_{ij} J_j \qquad i=1,2,\cdots,N \tag{4.1.37}$$

4.2 热传导

考虑仅仅发生热传导的体系，没有扩散和粘滞应力。由式(3.5.11)，熵增长方程为

$$\Gamma = \frac{1}{T^2}\mathbf{q}' \cdot \nabla T \geqslant 0 \tag{4.2.1}$$

由于$\mathbf{q}' = \mathbf{q}$，本构方程形式为

$$\mathbf{q} = \frac{L_{qq}}{T^2}\nabla T \tag{4.2.2}$$

在各向异性体系的情况下，由定义的热传导系数张量，该式写为Fourier定律形式，

$$\mathbf{q} = \lambda\nabla T \tag{4.2.3}$$

由于流速为零的介质密度变化为零，由式(3.7.6)求偏导数，并将式(4.2.3)代入式(3.4.14)，得Fourier方程

$$\rho c_v \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla(\lambda\nabla T) \tag{4 2 4}$$

或写成

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \kappa\Delta T \tag{4.2.5}$$

其中

$$\kappa = \frac{\lambda}{\rho c_v} \tag{4.2.6}$$

式中，κ称为热扩散率或导温系数，量纲为L^2T^{-1}。

4.3 扩散

4.3.1 一般的扩散方程

考虑各向同性、无化学反应、无外力的混合物内的等温扩散现象。这时体系处于力学平衡状态，当速度梯度很小时，粘滞应力张量可以忽略，整个体系压强是均匀的。

利用Gibbs-Duhem关系式(1.4.37)、力学平衡方程(3.3.16)、扩散通量式(2.2.23)和熵增长方程(3.5.9)，导出Prigogine定理：扩散通量方程中的重心速度可以用任意参考速度代替，即

$$\Gamma = -\frac{1}{T}\sum_{k=1}^{N}\rho_k(\mathbf{v}_k - \mathbf{v}^a)\ [(\nabla\mu_k)_T - \mathbf{F}_k] \tag{4.3.1}$$

扩散通量变为

$$\mathbf{J}_i^a = \rho_i(\mathbf{v}_i - \mathbf{v}^a) \tag{4.3.2}$$

并且，

$$\sum_{i=1}^{N}\frac{a_i}{\omega_i}\mathbf{J}_i^a = 0 \qquad i = 1, 2, \cdots, N$$

式中，$\mathbf{v}^a$是任意参考速度，它为式(2 2.7)确定的各组分速度$\mathbf{v}_i$的加权平均。常用的权重、参考速度、扩散流量见表4.1。

利用熵增长方程(4.3.1)可以确定本构方程。但是，由式(2 2.23)、(4.3.2)确定熵通量之间关系，由式(1.4.37)、(3.3.16)确定热力学力间关系，可见N个通量和热力学力不是独立的，只有$N-1$个通量和热力学力是独立的。利用这两个关系，将熵增长方程化为

$$\Gamma = \sum_{i=1}^{N-1}\mathbf{J}_i^a\ \mathbf{X}_i^a \tag{4.3 3}$$

表4 1　　权重(a_i)、参考速度($\mathbf{v}^a$)、扩散流量($\mathbf{J}_i^a$)对应关系

a_i	$\mathbf{v}^a=\sum_i a_i\mathbf{v}_i$	$\mathbf{J}_i^a=\rho_i(\mathbf{v}_i-\mathbf{v}^a)$
$\omega_i=\rho_i/\rho$	$\mathbf{v}=\sum_i \omega_i\mathbf{v}_i$	$\mathbf{J}_i=\rho_i(\mathbf{v}_i-\mathbf{v})$
$x_i=c_i/c$	$\mathbf{v}^m=\sum_i x\mathbf{v}_i$	$\mathbf{J}_i^m=\rho_i(\mathbf{v}_i-\mathbf{v}^m)$
$\rho_i\upsilon=c\,\overline{\upsilon}$	$\mathbf{v}^0=\sum_i \rho_i\upsilon_i\mathbf{v}_i$	$\mathbf{J}_i^0=\rho_i(\mathbf{v}_i-\mathbf{v}^0)$
δ_{iN}	$\mathbf{v}_N=\sum_i \delta_{iN}\mathbf{v}$	$\mathbf{J}_i^r=\rho_i(\mathbf{v}_i-\mathbf{v}_N)$

式中　$\mathbf{v}$ 是质量平均速度，$\mathbf{v}^m$ 是摩尔平均速度，$\mathbf{v}^0$ 是体积平均速度，$\mathbf{v}_N$ 是第 N 种组分速度　x_i 是摩尔分数，υ_i 是第 i 种组分的分比体积（Partial specific volume）　$\overline{\upsilon}_i$ 是第 i 种组分的摩尔分比体积（Moler partial specific volume），显然有

$$c=\sum c\ ,\quad \overline{\upsilon}_i=M\upsilon$$

可见，本构方程为

$$\mathbf{J}^a=L^a\mathbf{X}^a \tag{4 3 4}$$

式中，$\mathbf{J}^a=[\mathbf{J}_i^a]$ 是 $N-1$ 维矢量；$i=1,2,\cdots,N-1$。

热力学力为

$$\mathbf{X}^a=-A^a\frac{\nabla\mu}{T} \tag{4 3 5}$$

其中，$\mathbf{X}^a=[\mathbf{X}_i^a]$ 是 $N-1$ 维矢量；$A_{ik}^a=[A_{ik}^a]$ 是 $N-1$ 维张量；$i,k=1,2,\cdots,N-1$。

$$A_{ik}^a=\delta_{ik}+\frac{a_i}{a_N}\frac{\omega_k}{\omega_i}\qquad i,k=1,2,\cdots,N-1 \tag{4.3.6}$$

将本构方程(4.3.4)写成对应于参考速度 $\mathbf{v}^a$ 的扩散通量，

$$\mathbf{J}^a=-D^{az}\ \nabla\mathbf{z} \tag{4.3.7}$$

式中，$\nabla\mathbf{z}=[\nabla z_i]$ 为 $N-1$ 维矢量；$\mathbf{z}=[\mathbf{z}_i]$ 为表征混合物成分的某种量，如 ρ_i、ω_i、c_i 或 n_i 等，D^{az} 为与参考速度 $\mathbf{v}^a$ 和成分参量相对应的 $(N-1)^2$ 个扩散系数张量。

通过建立与参考速度 $\mathbf{v}^b$ 的扩散通量关系，得出实际应用的扩散定律的一般形式为

$$\mathbf{J}^a=-B^{ab}\ D^{bz}\ \frac{\partial\mathbf{z}}{\partial\mathbf{y}}\ (\nabla\mathbf{y}) \tag{4.3.8}$$

式中，B^{ab} 为与 $\mathbf{z}$ 选择无关的 $N-1$ 维张量，其元素为

$$B_{ik}^{ab}=\delta_{ik}+(a_N\frac{b_k}{b_N}-a_k)\frac{b_i}{b_k}\qquad i,k=1,2,\cdots,N-1 \tag{4.3.9}$$

其中，b_i 是式(2.2.7)中的权重。

对比线性定律和熵源强度方程，得系数间的关系

$$D^{bx}=T^{-1}\cdot B^{ab}\cdot L^a\cdot A^a\cdot\mu^z \tag{4.3.10}$$

式中，μ^z 是 $N-1$ 维对称矩阵，其元素为

$$\mu_{ik}=\left(\frac{\partial\mu_i}{\partial z_k}\right)_{pTz_j}\qquad i,k=1,2,\cdots,N-1,\ i\neq k \tag{4.3.11}$$

式(4.3.8)反映出，选定一个确切的“基本”速度 $\mathbf{v}^b$ 和“基本”成分参量 $\mathbf{z}$，做出扩散

系数 D^{bz} 的确定选择。但是扩散流量 $\mathbf{J}^a$ 中仍然可以自由选用别种参考速度 $\mathbf{v}^a$ 和别种成分参量 $\mathbf{y}$。这里扩散系数 D^{bz} 与可自由选择的速度 $\mathbf{v}^a$ 和成分参量 $\mathbf{y}$ 无关。

4.3.2 二元体系中的扩散

对于二种化学组分($N=2$)的混合。扩散过程的本构方程为

$$\mathbf{J}_1^a = -\frac{a_2}{b_2} D^{bz} \frac{\partial z_1}{\partial y_1} (\nabla y_1) \tag{4.3.12}$$

首先，选择 b 和 z，z_1 选择为 ρ_1，b_2 选择为 ω_2，x_2，$\rho_2 v_2$ 和 δ_{22} 等。其次，选择 a 和 y，a_2 选择为 ω_2，x_2，$\rho_2 v_2$ 和 δ_{22} 等，y_1 选择为 ρ_1，ω_1，c_1 或 x_1 等。对于 $\partial\rho_1/\partial y_1$（$\omega_1$，$c_1$ 或 x_1）可以用式(1.4.32)、(1.2.7)、(4.1.6)等导出。将结果代入式(4.3.12)，得本构方程的形式见表4.2。

表4 2　二种化学组分的混合物的扩散方程

$\frac{a_2}{b_2}\frac{\partial\rho_1}{\partial y_1}\nabla y_1$	$a_2=\omega_2$	$a_2=x_2$	$a_2=\rho_2 v_2$	$a_2=\delta_{22}=1$
$b_2=\omega_2$	$\nabla\rho_1$ $=M_1\nabla c_1$	$\rho(M_2 c)^{-1}\nabla\rho_1$	$v_2\rho\nabla\rho_1$ $=M_1 v_2\rho\nabla c_1$	$\omega_2^{-1}\nabla\rho_1$
$b_2=x_2$	$M_2 c\rho^{-1}\nabla\rho_1$ $=M_1 M_2 c\rho^{-1}\nabla c_1$	$\nabla\rho_1$ $=M_1\nabla c_1$	$M_2 v_2 c\nabla\rho_1$ $=M_1 M_2 v_2 c\nabla c_1$	$x_2^{-1}\nabla\rho_1$
$b_2=\rho_2 v_2$	$\rho\nabla\omega_1$ $=M_1 M_2 c^2\rho^{-1}\nabla c_1$	$M_1 c\nabla x_1$	$\nabla\rho_1$ $=M_1\nabla c_1$	$\omega_2\rho^{-1}\nabla\omega_1$ $=M_1 c x_2^{-1}\nabla x_1$
$b_2=\delta_{22}=1$	$\omega_2\nabla\rho_1$ $=M_1\omega_2\nabla c_1$	$x_2\nabla\rho_1$ $=M_1 x_2\nabla c_1$	$\rho_2 v_2\nabla\rho_1$ $=M_1\rho_2 v_2\nabla c_1$	$\nabla\rho_1$ $=M_1\nabla c_1$

可见，在 $b_2=\rho_2 v_2$ 和 $z_1=\rho_1$ 时，扩散定律形式最为简单，相应的二元扩散系数 D^{bz} 简写为 D，量纲为 $\mathrm{L^2T^{-1}}$。

对于置于封闭容器中的体系，通常有某个平均速度 $\mathbf{v}^a$ 等于零，这种情况下，由式(3.2.8)、(4.3.2)，得到扩散方程，

$$\frac{\partial\rho_1}{\partial t} = -\nabla\cdot\mathbf{v}_1 = -\nabla\cdot\mathbf{J}_1^a \tag{4.3.13}$$

在特殊情况下，方程可以简化。

1．密度不随时间变化的均匀体系，这种现象发生在分子质量差别不大的混合物（$\rho_1\approx\rho_2$）或质量稀薄体系（$\omega_1\ll 1$，$\omega_2\approx 1$）的扩散过程中，

$$\frac{\partial\omega_1}{\partial t} = -D\Delta\omega_1 \tag{4.3.14}$$

2．分比体积不依赖于浓度（与压强）或不随时间变化的均匀体系，这种现象发生在液体体系和理想气体混合物体系的扩散过程中。

$$\frac{\partial\rho_1}{\partial t} = -D\Delta\rho_1 \tag{4.3.15}$$

唯象系数与扩散系数的关系。选择 $b_2=\rho_2 v_2$ 和 $z_1=\rho_1$，由式(4.3.10)，得，

$$D^{hz} = L^a \frac{\rho_2 v_2}{a_2^2 T} \frac{\partial \mu_1}{\partial \rho_1} = L^a \frac{\omega_2}{a_2^2 \rho T} \frac{\partial \mu_1}{\partial c_1} = L^a \frac{x_1 x_2}{a_2^2 \rho_1 T} \frac{\partial \mu_1}{\partial n_1} \tag{4.3.16}$$

由化学势，

$$\mu_1 = \frac{RT}{M_1} \ln(f_1 x_1) + \text{const} \tag{4.3.17}$$

其中，f_1为活度系数（Activity coefficient），得

$$D^{hx} = L^a \frac{R x_2}{a_2^2 M_1 \rho_1} \left(1 + \frac{\partial \ln f_1}{\partial \ln n_1}\right) \tag{4.3.18}$$

对于理想混合物，$f_1=1$，式中最后的项不出现。

4.3.3 多元体系中的扩散

对于N种化学组分的混合物。扩散过程的本构方程为

$$\mathbf{J}^a = -\mathbf{D}^a \quad \mathbf{Y}^a \tag{4.3.19}$$

并且

$$\mathbf{Y}_i^a = \nabla \rho_i - \omega_i \sum_{j=1}^{N} \frac{a_j}{\omega_j} \nabla \rho_j \tag{4.3.20}$$

由扩散定律(4.3.7)。首先，选择z_k为ρ_k，b_k选择为$\rho_k v_k$。其次，选择a_k为ω_k，x_k，$\rho_k v_k$和δ_{kN}等，本构方程的形式见表4.3。

表4.3　　N种化学组分的混合物的扩散方程

Y^a	$a_k=\omega_k$	$a_k=x_k$	$a_k=\rho_k v_k$	$a_k=\delta_{kN}$
$b_k=\rho_k v_k$	$\rho\nabla\omega$	$M_i c\nabla x_i$	$\nabla\rho_i = M_i \nabla c_i$	$\nabla\rho - \omega\omega_N^{-1}\nabla\rho_N = M_i\{\nabla c_i - x\, x_N^{-1}\nabla c_N\}$

与j元体系相似，可以得到扩散方程，在特殊情况下，方程形式可以简化。

1. 具有恒定密度体系，这种现象发生在质量稀薄体系（$\omega_k \ll 1$, $\omega_N \approx 1$）的扩散过程中。

$$\frac{\partial \omega_i}{\partial t} = -\sum_{k=1}^{N-1} D_{ik} \Delta \omega_k \qquad i=1, 2, \cdots, N-1 \tag{4.3.21}$$

式中，$\mathbf{D}_{ik} = \rho^{-1} D_{ik}^{\omega\omega}$。

2. 分比体积不依赖于浓度体系，这种现象发生在液体体系和理想气体混合物体系的扩散过程中。

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = -\sum_{k=1}^{N-1} D_{ik} \Delta \rho_k \qquad i=1, 2, \cdots, N-1 \tag{4.3.22}$$

式中，$\mathbf{D}_{ik} = D_{ik}$。

4.4 Soret效应和Dufour效应

在浓度和温度都是非均匀的混合物体系，体系内为各向同性流体，没有粘滞性和无外力作用，力学平衡迅速建立。

由式(3.6.11)、(1.4.37)、(3.3.16)、(4.3.6)和(4.3.11)得唯象方程

$$\mathbf{q}' = -\frac{L_{qq}}{T^2}\nabla T - \sum_{k\ m\ j=1}^{N-1}\frac{L_{qk}A_{km}\mu_{mj}^{\omega}}{T}\nabla\omega_j \qquad i=1,2,\cdots,N-1 \tag{4.4.1}$$

$$\mathbf{J}_i = -\frac{L_{iq}}{T^2}\cdot\nabla T - \sum_{k=1}^{N-1}\frac{L_{ik}A_{km}\mu_{mj}^{\omega}}{T}\nabla\omega_j \qquad i=1,2,\cdots,N-1 \tag{4.4.2}$$

其中

$$A_{km} = \delta_{km} + \frac{\omega_m}{\omega_n} \qquad k,m=1,2,\cdots,N-1 \tag{4.4.3}$$

式中，系数L_{iq}描述了由温度梯度所引起的物质流动的热扩散现象，在液体中称为Soret效应（Soret effect）；系数L_{qk}描述了由浓度梯度所引起的热流动现象，称为Dufour效应（Dufour effect）。对于二元混合物，定义

$$D'' = \frac{L_{1q}}{\rho\omega_1\omega_2 T},\quad D' = \frac{L_{q1}}{\rho\omega_1\omega_2 T},\quad \lambda = \frac{L_{qq}}{2T},\quad D = \frac{L_{11}\mu_{11}^{\omega}}{\rho\omega_2 T} \tag{4.4.4}$$

式中，D'是热扩散系数，D''是Dufour系数，显然，$D'=D''$，量纲为$L^2T^{-1}\Theta^{-1}$。λ是热传导系数，D是扩散系数，量纲为L^2T^{-1}。则

$$\mathbf{q}' = -\lambda\nabla T - \rho_1\mu_{11}^{\omega}TD''\nabla\omega_1 \tag{4.4.5}$$

$$\mathbf{J}_1 = -\rho\omega_1\omega_2 D'\nabla T - \rho D\nabla\omega_1 \tag{4.4.6}$$

热扩散系数D'实验确定。固定封闭容器的二个器壁之间的温度差，在热流微分方程(4.4.5)中$\nabla\omega_1$可以忽略，由此确定温度分布。利用T的分布，由组分微分方程(4.4.6)确定浓度分布。当初始时刻浓度是均匀的，达到恒定状态时，扩散通量为零，得Soret系数，

$$\frac{D'}{D} = -\frac{1}{\omega_1\omega_2}\frac{\nabla\omega_1}{\nabla T} \tag{4.4.7}$$

由已知的扩散系数值，即可求得热扩散系数值。在气体中D为$10^{-1}cm^2/s$，得到D'为10^{-4}至$10^{-6}cm^2/(s\cdot℃)$；在液体中的D为$10^{-5}cm^2/s$，得到D'为10^{-8}至$10^{-10}cm^2/(s\cdot℃)$。

Dufour系数D''实验确定。将两种不同液体混合并测定随之产生的温度梯度。在组分微分方程(4.4.6)中的∇T项可以忽略，由此确定浓度分布。利用ω_1的分布，由热流微分方程(4.4.5)确定温度分布。最后达到最大温差，这时温差和相应浓度差关系为

$$\frac{D''}{\lambda} \cong -\frac{1}{T\rho_1\mu_{11}^{\omega}}\frac{\Delta T}{\Delta\omega_1} \tag{4.4.8}$$

由已知的热传导系数值，即可求得Dufour系数值。在气体中温度差为1℃，因此容易实验获得Dufour系数，它等于与此相应的热扩散系数值。在液体中$D''=D'$比气体中小10^4倍，λ比气体中大10^2倍，ρ_1比气体中大10^3倍，其它量与气体中的数量级相同，由此得温度差为10^{-4}℃，因此难以通过实验观测Dufour系数。

4.5 化学反应体系的热传导和热扩散

在N种组分的混合物间发生r种独立化学反应的非均匀温度分布体系。体系内为各向

同性流体，没有粘滞性和无外力作用。

由式(3 5.9)，熵增长方程为

$$\Gamma=\mathbf{q}\ (\nabla\frac{1}{T})-\sum_{i=1}^{N}\mathbf{J}_i\ (\nabla\frac{\mu_i}{T})-\frac{1}{T}\sum_{j=1}^{r}J_jA_j\geqslant 0 \tag{4.5 1}$$

由式(1 4 37)、(3.3.16)、(1 4 15)，得熵增长方程(4 5 1)化为

$$\Gamma=-\sum_{i=1}^{N}\mathbf{K}_i\ (\nabla\frac{\mu_i}{T})-\frac{1}{T}\sum_{j=1}^{r}J_jA_j\geqslant 0 \tag{4 5.2}$$

根据各向同性体系的Curie原理，通量和热力学力间的本构方程为

$$\mathbf{K}_i=-\sum_{k=1}^{N}a_{ik}(\nabla\frac{\mu_k}{T}) \tag{4.5.3}$$

$$J_i=-\sum_{j=1}^{r}l_{ij}\frac{A_j}{T} \tag{4.5.4}$$

式中，$\mathbf{K}_i$是约化热流量，a_{ik}、l_{ij}是对称矩阵。

由于$N+1$个矢量通量$\boldsymbol{J}_1$、$\boldsymbol{J}_2$、…、$\boldsymbol{J}_N$和$\mathbf{q}$中仅N个是独立的，用N个独立的通量$\mathbf{K}_i$来表示：

$$\boldsymbol{J}_i=\mathbf{K}_i-\omega_i\sum_{k=1}^{N}\mathbf{K}_k \tag{4.5.5}$$

$$\mathbf{q}=-h\sum_{i=1}^{N}\mathbf{K}_i \tag{4.5.6}$$

第五章　多相体系中流体运动方程

多相体系中物质运动一直是人们关心的问题，由于多相体系中物质运动的复杂性，实践中发展了多种研究方法（Hassanizadeh，1979）。

起初是通过经验方法对物质运动的物理过程进行直观描述，并提出了相应的刻画模型（Soo，1967）。它是把多相体系看作各相是相互分开并且占据空间的不同范围。因此，模型局限于特定的多相体系，应用的有效范围较窄。

随后采用混合连续介质理论方法获得多相体系的流体运动方程（Muller，1967）。它是把多相体系看作是各相互重叠的连续介质，各相同时存在并分布在整个空间。连续域的量取决于各相组成和各相化学反应所决定的热力学特征，具有连续性、客观性和有界性。平衡方程直接采用经典单相体系关系的微分和积分形式。

最后人们采用局部体积平均化方法推导多相体系方程。它是把多相体系看作是各相相互穿叉的连续介质，各相分别占据空间的各部分，并且由极不规则的界面所分割。经典热力学量在每一相所在空间中是连续的，但在整个多相体系空间是不连续的。这时体系状态用经典连续介质平衡方程和初始条件及边界条件描述时，由于内部界面的几何形状是十分复杂的，许多微观量是不能测定的，在这种微观水平的尺度上难以求解该方程组，因此，体系刻画尺度采用在局部表征体元上对各个方程平均化。这时得到的方程称为对应于宏观热力学量的宏观方程。这种平均化技术普遍应用于不混溶流体运动（Trapp，1976）、多孔介质中流体运动（Slattery，1967）、固-液混合运动（Ahmadi，1974）等问题研究。

在上述三种方法中，平均化方法提供了描述多相流体运动的最好方式。但是，早期的平均化方法有两个根本缺陷。第一，这些研究直接着眼于特定的多相体系，有关的微观连续性假设及相应的导出方程只能局限于特定条件，例如，不可压缩、稳定流、一维流等等。第二，在特定情况下定义的平均量或宏观量有时没有物理意义，换句话说，不能从实验过程得到确定的数值。

这里，首先系统地给出具有相间突变界面的、多相体系的、宏观平衡方程的平均化方法（刘大有，1993）。利用普遍的微观守恒方程，在满足一系列基于物理规律的准则的要求下，获得能够实际测定的平均量和相应的方程，该方程甚至考虑了极性和表面张力影响，将各相微观化学反应方程转化为宏观形式。其次给出质量、动量、能量和与热力学第二定律有关的熵等特定的宏观性质的平衡方程。

5.1　微观特征和微观平衡方程

5.1.1　多相体系的微观特征

考虑由 N 个相组成的非均质体系 B，物质被包围在边界为 A、体积为 V 的空间内。图5.1所示的为三相体系，各相分布在不同的区域，每一相是由许多相互分离的亚区所组成，亚区内的相是连续性。各亚区之间由界面分割，如固体-固体界面、液体-固体界面和液体-

液体界面，界面两侧的物质性质（和热力学性质）是不连续的，假如界面不具有热力学性质，就可以不必考虑表面张力等作用。显然，该模型不适用于混溶体系。

5.1.2 多相体系的微观平衡方程

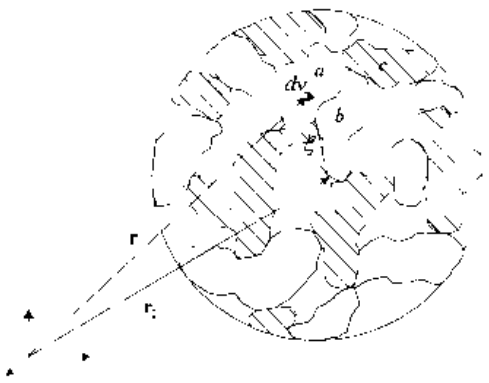


图5 1 三相体系的平均化方法

在微观状态下，每一个相的控制方程是经典连续介质的平衡方程。对于热力学性质ψ，有

$$\frac{\partial(\rho\psi)}{\partial t}+\nabla\cdot(\rho\mathbf{v}\psi)-\nabla\cdot\mathbf{i}-\rho f=\rho G \qquad (5\ 1\ 1)$$

式中，ρ是任一点$\mathbf{r}$的质量密度，量纲是ML^{-3}；$\mathbf{v}$是任一点$\mathbf{r}$的速度矢量，量纲是LT^{-1}；$\mathbf{i}$是表面通量矢量；f是外部补给项；G是净产生率；后二者的量纲取决于ψ。

对于非极性物质，普遍的微观平衡方程的各物理量的具体形式如表5 1所示。

表5 1 普遍的微观平衡方程的各物理量的具体形式

物理量	ψ	$\mathbf{i}$	f	G
质量	1	0	0	0
线动量	$\mathbf{v}$	$\mathbf{p}$	$\mathbf{g}$	0
角动量	$\mathbf{r}\times\mathbf{v}$	$\mathbf{r}\times$	$\mathbf{r}\times\mathbf{g}$	0
能量	$E+\frac{1}{2}v^2$	$\mathbf{p}\cdot\mathbf{v}+\mathbf{q}$	$\mathbf{g}\cdot\mathbf{v}+h$	0
熵	S	φ	b	Γ

式中 $\mathbf{p}$是应力张量 $\mathbf{g}$是外部动量（由重力或电磁引力引起的）供给 $\mathbf{q}$是α相的宏观热流矢量 h是外部能量供给 S是熵 φ是熵流矢量 b是外部熵供给 Γ是熵的净产率。

在上述物理量的守恒方程中，对于单一连续介质，质量、动量和能量是守恒量，总产率等于零；熵是非守恒量，总产率不等于零。

在两相界面上，如果不存在表面热力学性质，那么守恒方程为

$$[\rho\psi(\mathbf{w}-\mathbf{v})+\mathbf{i}]\big|_a\,\mathbf{n}^{ab}+[\rho\psi(\mathbf{w}-\mathbf{v})+\mathbf{i}]\big|_b\,\mathbf{n}^{ba}=0 \qquad (5\ 1.2)$$

式中，$\mathbf{w}$是内部界面运动的速度矢量，量纲是LT^{-1}；$\mathbf{n}^{ab}$、$\mathbf{n}^{ba}$分别是a相、b相界面的外法向单位矢量，$\mathbf{n}^{ab}=-\mathbf{n}^{ba}$，竖线的下角标$a$、$b$分别代表$a$相、$b$相。

如果两相界面存在表面热力学性质，那么边界方程右端不等于零。

5.2 相分布函数和平均化参数

5.2.1 相分布函数

采用连续介质方法。体系中的任一点用表征体元的平均体积或者说是宏观域中的无限小的体积元表示，记为dV；表面上的任一点用表征面元的平均面积或者说是宏观域中的无限小的面积元表示，记为dA。

体系中的某种性质的平均值采用该性质的微观量的体积积分或面积积分，为了获得有意义的平均值，特征长度必须满足条件

$$l \ll D \ll L \tag{5.2.1}$$

式中，D是表征体元（或表征面元）特征长度；l是微观作用影响区的上限；L是区域非均质影响区的下限。

在固定坐标系中，表征体元内任意点的位置矢量为

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_0 + \boldsymbol{\xi} \tag{5.2.2}$$

式中，$\mathbf{r}$为表征体元内微观域任意点的位置矢量，笛卡尔分量为x_i，$i=1,2,3$；$\mathbf{r}_0$为宏观域中表征体元的质心的位置矢量；$\boldsymbol{\xi}$为表征体元内微观域任意点相对质心的位置矢量。

相的分布特征用相分布函数表示，定义为

$$\gamma_a = \gamma_a(\mathbf{r},t) = \begin{cases} 1 & \mathbf{r} = V_a \\ 0 & \mathbf{r} = V_b \end{cases} \qquad a,b = 1,2,\cdots,N;\ a \neq b \tag{5.2.3}$$

式中，$\gamma_a(\mathbf{r},t)$为a相的相分布函数，在内部界面上没有定义，但是在界面两侧有定义。

5.2.2 平均体积和平均面积

根据分布函数，在表征体元$\mathrm{d}V$中a相的体积$\mathrm{d}V_a$为

$$\mathrm{d}V_a(\mathbf{r},t) = \int_{\mathrm{d}V} \gamma_a(\mathbf{r}_0 + \boldsymbol{\xi},t)\mathrm{d}v \tag{5.2.4}$$

式中，$\mathrm{d}v$是微观域内无限小的体积元；$\mathrm{d}V_a$是表征体元内的a相的体积。显然，体积$\mathrm{d}V_a$可以在局部坐标系$\boldsymbol{\xi}$中积分求出。

同样，在表征面元$\mathrm{d}A$中a相的体积$\mathrm{d}A_a$，

$$\mathrm{d}A_a(\mathbf{r},t) = \int_{\mathrm{d}A} \gamma_a(\mathbf{r}_0 + \boldsymbol{\xi},t)\mathrm{d}a \tag{5.2.5}$$

式中，$\mathrm{d}a$是微观域内无限小的面积元；$\mathrm{d}A_a$是表征面元内a相的面积。

这里$\mathrm{d}V$、$\mathrm{d}A$是单连通域，$\mathrm{d}V_a$、$\mathrm{d}A_a$是孤立的单连通域之和。而在混合连续介质方法中，不仅$\mathrm{d}V$、$\mathrm{d}A$是单连通域，而且$\mathrm{d}V_a$、$\mathrm{d}A_a$也是单连通域。显然，平均化方法更加接近多相体系的真实特征。

利用分布函数式(5.2.3)，并利用积分的性质，函数f在$\mathrm{d}V_a$上的积分，可以用函数$f\gamma_a$在$\mathrm{d}V$上的积分替代，即

$$\int_{\mathrm{d}V_a} f\mathrm{d}v = \int_{\mathrm{d}V} f\gamma_a \mathrm{d}v \tag{5.2.6}$$

5.2.3 体积分数、面积分数和比表面

在平均体积和平均面积的基础上，可以进一步定义：

1. a相的体积分数，它是表征体元内a相的体积$\mathrm{d}V_a$与表征体元体积$\mathrm{d}V$之比。即

$$\varepsilon_a(\mathbf{r}_0,t) = \frac{\mathrm{d}V_a}{\mathrm{d}V} = \frac{1}{\mathrm{d}V}\int_{\mathrm{d}V} \gamma_a(\mathbf{r},t)\mathrm{d}v \tag{5.2.7}$$

显然

$$\sum \varepsilon_a = 1,\ 0 \leqslant \varepsilon_a \leqslant 1 \tag{5 2 8}$$

式中，ε_a 是 a 相的体积分数，无量纲。

显然，多孔介质中非固相的体积分数就是空隙度，即 $\varphi = \varepsilon_a$。

2 a 相的面积分数，它是表征面元内 a 相的面积 $\mathrm{d}A_a$ 与表征体元面积$\mathrm{d}A$之比。即

$$\varepsilon_a(\mathbf{r}_0,t) = \frac{\mathrm{d}A_a}{\mathrm{d}A} = \frac{1}{\mathrm{d}A}\int_{\mathrm{d}A}\gamma_a(\mathbf{r},t)\mathrm{d}a \tag{5 2.9}$$

显然

$$\sum \bar{\varepsilon}_a = 1,\ 0 \leqslant \varepsilon_a \leqslant 1 \tag{5.2 10}$$

式中，ε_a 是 a 相的面积分数，无量纲。

一般情况下，体积分数 ε_a 和面积分数 ε_a 是不相等的，但对于均质各向同性体系，

$$\bar{\varepsilon}_a = \varepsilon_a \tag{5 2 11}$$

3 a 相的比表面，它是表征体元内 a 相的表面积总和 $\sum_{b\neq a} A_{ab}$ 与表征体元体积$\mathrm{d}V$之比。即

$$a_a(\mathbf{r}_0,t) = \frac{1}{\mathrm{d}V}\sum_{b\neq a} A_{ab} = \frac{1}{\mathrm{d}V}\sum_{b\neq a}\int_{\mathrm{d}A_e}\mathrm{d}A \tag{5 2 12}$$

式中，$a_a(\mathbf{r}_0,t)$ 是 a 相的比表面，量纲为L^{-1}。

5.3 平均化准则、平均化算子和平均量

5.3.1 平均化准则

微观量的平均值是通过平均化算子进行计算的。在给定的平均体积空间可以定义许多平均化算子。对于给定的热力学性质定义平均化算子，必须考虑该性质的的本身特征，例如，某一点处平均压强当然可以通过平均内能导出，但是前者是单位面积上的平均化，后者是单位质量上的平均化，二者是采用不同的平均化算子。而在许多研究中并没有注意到必须采用不同的算子。因此，从物理方面考虑，热力学量的平均化必须满足以下准则。

1．当平均化与积分有关时，被积函数和体积元的乘积必须具有加和性。例如，由于内能密度函数 E 是定义在单位质量上的，不具加和性，所以 $E\mathrm{d}V$ 不具加和性，而且没有物理意义；但是，总内能却具有加和性，并且相应的平均值也具有物理意义。

2．宏观量必须和微观量的总量相等。例如，通过给定边界的总动量流必须等于该边界微观动量流的总和。

3．经过适当的定义，宏观量的基本涵义和经典连续介质中的物理量必须保持一致。例如，热是通过边界的能量传递的一种方式，不同于功；因此宏观的热流的定义必须是能量传递的一种方式，不同于宏观的功。

4．微观量的平均值在野外和实验室内各种各样的条件下所观测和测量的结果必须是相同的函数。例如，速度在野外确定经常采用质量平均值，因此宏观速度必须是质量平均值，当然，如果密度是常数，那么质量平均值和体积平均值是一致的。

5.3.2 平均化算子

一般平均方法中，主要采用三种不同的平均化算子。

1．体积平均化算子和内在体积平均化算子，分别定义为

$$\hat{f}_a(\mathbf{r}_0,t)=\frac{1}{\mathrm{d}V}\int_{\mathrm{d}V}f(\mathbf{r},t)\gamma_a(\mathbf{r},t)\mathrm{d}v \tag{5 3.1}$$

和

$$\hat{f}_a^a(\mathbf{r}_0,t)=\frac{1}{\mathrm{d}V_a(\mathbf{r}_0,t)}\int_{\mathrm{d}V}f(\mathbf{r},t)\gamma_a(\mathbf{r},t)\mathrm{d}v \tag{5.3.2}$$

式中，$\hat{f}_a(\mathbf{r}_0,t)$、$\hat{f}_a^a(\mathbf{r}_0,t)$分别是$a$相的体积平均化算子和内在体积平均化算子。

由体积分数的定义(5.2.7)，有

$$\hat{f}_a=\varepsilon_a\hat{f}_a^a \tag{5 3.3}$$

2．质量平均化算子，定义为

$$\tilde{f}^a(\mathbf{r}_0,t)=\frac{\int_{\mathrm{d}V}\rho(\mathbf{r},t)f(\mathbf{r},t)\gamma_a(\mathbf{r},t)\mathrm{d}v}{\int_{\mathrm{d}V}\rho(\mathbf{r},t)\gamma_a(\mathbf{r},t)\mathrm{d}v} \tag{5.3.4}$$

结合式(5.3.1)，有

$$f^a(\mathbf{r}_0,t)=\frac{1}{\hat{\rho}_a(\mathbf{r}_0,t)\mathrm{d}V}\int_{\mathrm{d}V}\rho(\mathbf{r},t)f(\mathbf{r},t)\gamma_a(\mathbf{r},t)\mathrm{d}v \tag{5.3.5}$$

式中，$f^a(\mathbf{r}_0,t)$是a相的质量平均化算子。

3．面积平均化算子，定义为

$$\tilde{f}^a(\mathbf{r}_0,t)=\frac{1}{\mathrm{d}A}\int_{\mathrm{d}A}\mathbf{f}(\mathbf{r},t)\cdot\mathbf{n}\gamma_a(\mathbf{r},t)\mathrm{d}a \tag{5.3.6}$$

式中，$\tilde{f}^a(\mathbf{r}_0,t)$是$a$相的面积平均化算子；$\mathbf{f}$是张量函数；$\mathbf{n}$是垂直于微元面积的$\mathrm{d}a$单位矢量。应当注意，面积平均化使张量函数减少一阶。

5.3.3 平均量

由上述方程，可以定义有关的平均量。

例如，宏观平均质量密度函数定义为微观密度函数的体积平均值，即

$$\hat{\rho}_a=\frac{1}{\mathrm{d}V}\int_{\mathrm{d}V}\rho\gamma_a\mathrm{d}v \tag{5.3.7}$$

式中，$\hat{\rho}_a$是a相的宏观质量密度函数，量纲是ML^{-3}。

内在（体积）平均质量密度函数，即，

$$\hat{\rho}_a^a=\frac{1}{\mathrm{d}V_a}\int_{\mathrm{d}v}\rho\gamma_a\mathrm{d}v \tag{5.3.8}$$

式中，$\hat{\rho}_a^a$是a相的内在体积平均质量密度函数，量纲是ML^{-3}。

由式(5.2.7)和(5.3.7)得

$$\hat{\rho}_a^a = \frac{1}{\varepsilon_a}\hat{\rho}_a \tag{5.3 9}$$

只有 a 相的微观质量密度是常数时，内在体积平均质量密度与微观质量密度相同，即

$$\hat{\rho}_a^a = \rho_a \tag{5.3 10}$$

同样，速度、外部物体施加的作用力、内能、外部热补给、内熵、外部熵补给和熵的总产率等的平均值可以由质量平均算子确定。应当注意，由于这些函数只有在 $\rho\psi \mathrm{d}v$ 形式才能累加，所以体积平均算子不能用于这些密度函数的平均化，事实上，像 $\mathbf{v}\mathrm{d}v$ 这样的组合是不存在而且没有任何物理意义。

此外，面积平均算子主要用于通量的平均值，例如应力矢量、热通量和熵通量等等。许多前人用体积平均算子所得到的平均通量是与平均化准则a和b相矛盾的。

最后，值得指出的是，宏观量值不必精确地等于相应的微观量的平均值。

5.4 平均化理论

5.4.1 空间上的积分

为了获得 a 相平衡方程的平均化方程，必须在整个空间 V 上对微观方程进行积分。这个过程首先在表征体元对 a 相平衡方程进行积分，结果除以表征体元的体积，然后对空间 V 上的所有表征体元积分。其数学表示为

$$\int_V [\frac{1}{\mathrm{d}V}\int_{\mathrm{d}V} f(\mathbf{r}_0+\xi,t)\mathrm{d}v_\xi]\mathrm{d}V_x$$

式中，$\mathrm{d}v_\xi$、$\mathrm{d}V_x$ 指示相应的积分是在 ξ 坐标系和 x 坐标系中积分。

由式(5 2 6)，上式可表示为

$$\int_V [\frac{1}{\mathrm{d}V}\int_{\mathrm{d}V} f\gamma_\xi \mathrm{d}v_\xi]\mathrm{d}V_x$$

为了书写方便，简记为

$$\int_V\int_{\mathrm{d}V} f\gamma_a \mathrm{d}v \equiv \int_V [\frac{1}{\mathrm{d}V}\int_{\mathrm{d}V} f\gamma_a \mathrm{d}v_\xi]\mathrm{d}V_x \tag{5.4.1}$$

同理，导出在边界 A 的积分形式为

$$\int_A [\frac{1}{\mathrm{d}A}\int_{\mathrm{d}A} f\gamma_\xi \mathrm{d}a_\xi]\mathrm{d}A_x$$

或

$$\int_A [\frac{1}{\mathrm{d}A}\int_{\mathrm{d}A} \mathbf{f}\ \mathbf{n}\gamma_\xi \mathrm{d}a_\xi]\mathrm{d}A_x$$

简记为

$$\int_A\int_{\mathrm{d}A} \mathbf{f}\ \mathbf{n}\gamma_a \mathrm{d}a \equiv \int_A [\frac{1}{\mathrm{d}A}\int_{\mathrm{d}A} \mathbf{f}\ \mathbf{n}\gamma_a \mathrm{d}a_\xi]\mathrm{d}A_x \tag{5.4 2}$$

此外，导出在多相体系的 a 相和 b 相界面的积分形式，并记为

$$\int_V \sum_{b\neq a} \int_{dA_{ab}} f\mathbf{w}\ \mathbf{n}^{ab} da \equiv \int_V \left[\frac{1}{dV} \sum_{b\neq a} \int_{dA_{ab}} f\mathbf{w}\ \mathbf{n}^{ab} da_\xi\right] dV_x \tag{5.4 3}$$

式中，dA_{ab} 是表征体元 dV 内 a-b 界面的面积，dA_{ab}、$\mathbf{n}^{ab}$ 中前面的 a 指示在 a-b 界面的 a 侧积分。

利用式(5.3.1)和(5.3.6)得

$$\iint_{V dV} f\gamma_a dv = \int_V \hat{f}_a(\mathbf{r}_0, t) dV \tag{5.4.4}$$

和

$$\iint_{A dA} \mathbf{f}\cdot\mathbf{n}\gamma_a da = \int_A \tilde{f}^a(\mathbf{r}_0, t) dA \tag{5.4.5}$$

5.4.2 偏导数积分的关系

在平均化理论中，Slattery、Whitaker、Bachmat和Gray等很多学者给出了在空间 dV_a 上函数偏导数的积分与函数积分的偏导数之间关系。

函数在 dV_a 上对时间 t 的偏导数与该函数导数的积分关系为

$$\iint_{V dV} \frac{\partial f}{\partial t}\gamma_a dv = \int_V \frac{\partial}{\partial t}\int_{dV} f\gamma_a dv - \int_V \sum_{b\neq a} \int_{dA_{ab}} f\mathbf{w}\cdot\mathbf{n}^{ab} da \tag{5.4.6}$$

函数在 dV_a 上对空间的偏导数与该函数导数的积分关系为

$$\iint_{V dV} (\nabla\ \mathbf{f})\gamma_a dv = \iint_{V dV} \nabla\cdot(\mathbf{f}\gamma_a) dv + \int_V \sum_{b\neq a} \int_{dA_{ab}} \mathbf{f}\ \mathbf{n}^{ab} da \tag{5.4.7}$$

如果**n**是微元面da的单位外法向量，而且函数在dA的法线方向上连续。可以导出，

$$\int_V \nabla\cdot \int_{dV} \mathbf{f} dv = \iint_{V dV} \nabla\ \mathbf{f} dv = \iint_{A dA} \mathbf{f}\ \mathbf{n} da \tag{5.4.8}$$

将上式中的**f** 用 $\mathbf{f}\gamma_a$ 代替，并代入式(5 4.7)，有

$$\iint_{V dV} (\nabla\ \mathbf{f})\gamma_a dv = \iint_{A dA} \mathbf{f}\ \mathbf{n}\gamma_a da + \int_V \sum_{b\neq a} \int_{dA_{ab}} \mathbf{f}\ \mathbf{n}^{ab} da \tag{5.4.9}$$

5.4.3 空间平均的几个性质

在平均化理论中，有关恒等式是十分有用的。

在点**r** 处的微观量 f 与在点 $\mathbf{r}_0$ 处 a 相的质量平均值 f 之间的偏差 $\tilde{f}$ 定义为

$$\tilde{f}(\mathbf{r}_0, \xi, t) = f(\mathbf{r}_0 + \xi, t) - f^a(\mathbf{r}_0, t) \tag{5.4.10}$$

或

$$f = f^a + \tilde{f}^a \tag{5.4.11}$$

由于在积分域dV和dA上 f^a 是常数，经过推导，得

$$\overline{\tilde{f}^a}^a = \frac{1}{\hat{\rho}_a dV}\int_{dV} \rho(f - \bar{f}^a)\gamma_a dV = 0 \tag{5.4.12}$$

$$\overline{\tilde{f}^{a}\tilde{g}^{a}}^{a}=\overline{\tilde{f}^{a}}^{a}\,\overline{\tilde{g}^{a}}^{a}=0 \tag{5.4.13}$$

$$\overline{fg}^{a}=\overline{(\bar{f}^{a}+\tilde{f}^{a})(\bar{g}^{a}+\tilde{g}^{a})}^{a}=\bar{f}^{a}\bar{g}^{a}+\overline{\tilde{f}^{a}\tilde{g}^{a}}^{a} \tag{5 4 14}$$

$$\int_{A}\overrightarrow{\rho\tilde{f}^{a}}^{a}\,\mathrm{d}A=\iint_{A\mathrm{d}A}(\rho\tilde{\mathbf{f}}^{a})\cdot\mathbf{n}\gamma_{a}\mathrm{d}a=\int_{V}\nabla\cdot\int_{\mathrm{d}V}\rho\tilde{\mathbf{f}}^{a}\gamma_{a}\mathrm{d}v=\int_{V}\nabla\cdot(\hat{\rho}_{a}\tilde{\mathbf{f}}^{a}{}^{a})\mathrm{d}v=0 \tag{5 4 15}$$

$$\int_{A}\overrightarrow{(\rho\tilde{f}^{a}g^{a})}^{a}\,\mathrm{d}A=\iint_{A\mathrm{d}A}(\rho\tilde{\mathbf{f}}^{a}g^{a})\cdot\mathbf{n}\gamma_{a}\mathrm{d}a=\int_{V}\nabla\cdot\int_{\mathrm{d}V}\hat{\rho}\tilde{\mathbf{f}}^{a}g^{a}\mathrm{d}V=\int_{V}\nabla\cdot\hat{\rho}_{a}\tilde{\mathbf{f}}^{a}{}^{a}\bar{g}^{a}\mathrm{d}V=0 \tag{5 4 16}$$

式中，g（或$\mathbf{g}$）是张量函数。

5.5 一般平衡方程的平均化

5.5.1 微观平衡方程的平均化

本节将对多相体系中a相的微观平衡方程进行平均化。

在平衡方程(5 1.1)上式乘以γ_a，然后在表征体元$\mathrm{d}V$和整个空间V上进行积分。得

$$\iint_{V\mathrm{d}V}\frac{\partial(\rho\psi)}{\partial t}\gamma_{a}\mathrm{d}v+\iint_{V\mathrm{d}V}\nabla\cdot(\rho\mathbf{v}\psi)\gamma_{a}\mathrm{d}v-\iint_{V\mathrm{d}V}(\nabla\cdot\mathbf{i})\gamma_{a}\mathrm{d}v-\iint_{V\mathrm{d}V}\rho f\gamma_{a}\mathrm{d}v=\iint_{V\mathrm{d}V}\rho G\gamma_{a}\mathrm{d}v \tag{5.5 1}$$

下面分别确定上式中各项的具体形式。

1. 对左端第一项。在式(5.4 6)中取$f=\rho\psi$，得

$$\iint_{V\mathrm{d}V}\frac{\partial(\rho\psi)}{\partial t}\gamma_{a}\mathrm{d}v=\int_{V}\frac{\partial}{\partial t}\int_{\mathrm{d}V}\rho\psi\gamma_{a}\mathrm{d}v-\int_{V}\sum_{b\neq a}\int_{\mathrm{d}A_{ab}}\rho\psi\mathbf{w}\cdot\mathbf{n}^{ab}\mathrm{d}a$$

对上式右端第一项在式(5.3.5)取$f=\psi$后，上式变为

$$\iint_{V\mathrm{d}V}\frac{\partial(\rho\psi)}{\partial t}\gamma_{a}\mathrm{d}v=\int_{V}\frac{\partial}{\partial t}(\hat{\rho}_{a}\bar{\psi}^{a})\mathrm{d}V-\int_{V}\sum_{b\neq a}\int_{\mathrm{d}A_{ab}}\rho\psi\mathbf{w}\cdot\mathbf{n}^{ab}\mathrm{d}a \tag{5.5.2}$$

式中，ψ^{a}是a相性质ψ的宏观平均值。

2. 对左端第二项。在式(5.4.9)中取$f=\rho\psi\mathbf{v}$，得

$$\iint_{V\mathrm{d}V}\nabla\cdot(\rho\mathbf{v}\psi)\gamma_{a}\mathrm{d}v=\iint_{A\mathrm{d}A}\rho\psi\mathbf{v}\cdot\mathbf{n}\gamma_{a}\mathrm{d}a+\int_{V}\sum_{b\neq a}\int_{\mathrm{d}A_{ab}}\rho\psi\mathbf{v}\cdot\mathbf{n}^{ab}\mathrm{d}a$$

在式(5.4.10)中取$f=\mathbf{v}$和$f=\psi$，则$\mathbf{v}\psi$的变为

$$\psi\mathbf{v}=\bar{\psi}^{a}\bar{\mathbf{v}}^{a}+\tilde{\psi}^{a}\bar{\mathbf{v}}^{a}+\bar{\psi}^{a}\tilde{\mathbf{v}}^{a}+\tilde{\psi}^{a}\tilde{\mathbf{v}}^{a} \tag{5 5 3}$$

式中，$\mathbf{v}^{a}$、$\tilde{\mathbf{v}}^{a}$分别是a相的质量平均速度和速度偏差。由上述两式，得

$$\begin{aligned}\iint_{V\mathrm{d}V}\nabla\cdot(\rho\mathbf{v}\psi)\gamma_{a}\mathrm{d}v=&\iint_{A\mathrm{d}A}\rho\bar{\psi}^{a}\bar{\mathbf{v}}^{a}\cdot\mathbf{n}\gamma_{a}\mathrm{d}a+\iint_{A\mathrm{d}A}\rho\bar{\psi}^{a}\tilde{\mathbf{v}}^{a}\cdot\mathbf{n}\gamma_{a}\mathrm{d}a\\&+\iint_{A\mathrm{d}A}\rho\tilde{\psi}^{a}\mathbf{v}^{a}\cdot\mathbf{n}\gamma_{a}\mathrm{d}a+\iint_{A\mathrm{d}A}\rho\tilde{\psi}^{a}\tilde{\mathbf{v}}^{a}\cdot\mathbf{n}\gamma_{a}\mathrm{d}a+\int_{V}\sum_{b\neq a}\int_{\mathrm{d}A_{ab}}\rho\psi\mathbf{v}\cdot\mathbf{n}^{ab}\mathrm{d}a\end{aligned} \tag{5.5.4}$$

对上式右端第二项和第三项，在恒等式(5.4.16)中分别取$f=\mathbf{v}$、$g=\psi$和$g=\mathbf{v}$、$f=\psi$，则这两式等于零。对上式右端第一项，在恒等式(5.4.8)中取$f=\rho\bar{\psi}^{a}\mathbf{v}^{a}\gamma_{a}$，所得结果中在恒等式(5 3.1)中取$f=\rho$，并注意$\bar{\psi}^{a}$、$\bar{\mathbf{v}}^{a}$在表征体元内为常数，有

$$\iint_{V\mathrm{d}V}\nabla\cdot(\rho\boldsymbol{v}\psi)\gamma_a\mathrm{d}v=\int_V\nabla\cdot(\hat{\rho}_a\bar{\boldsymbol{v}}^a\bar{\psi}^a)\mathrm{d}V+\iint_{A\mathrm{d}A}\rho\tilde{\psi}^a\tilde{\boldsymbol{v}}^a\cdot\mathbf{n}\gamma_a\mathrm{d}a+\int_V\sum_{b\neq a}\int_{\mathrm{d}A_{ab}}\rho\psi\boldsymbol{v}\cdot\mathbf{n}^{ab}\mathrm{d}a \tag{5.5.5}$$

3．对左端第三项。在式(5.4.9)中取$\mathbf{f}=\mathbf{i}$，得

$$\iint_{V\mathrm{d}V}(\nabla\cdot\mathbf{i})\gamma_a\mathrm{d}v=\iint_{A\mathrm{d}A}\mathbf{i}\cdot\mathbf{n}\gamma_a\mathrm{d}a+\int_V\sum_{b\neq a}\int_{\mathrm{d}A_{ab}}\mathbf{i}\cdot\mathbf{n}^{ab}\mathrm{d}a \tag{5.5.6}$$

4．对左端第四项。由式(5.3.5)，得

$$\iint_{V\mathrm{d}V}\rho f\gamma_a\mathrm{d}v=\int_V\hat{\rho}_a\bar{f}_a\mathrm{d}V \tag{5.5.7}$$

式中，$\bar{f}_a$是性质$\bar{\psi}^a$的外部补给。

5．对右端第一项。由式(5.3.5)，得

$$\iint_{V\mathrm{d}V}\rho G\gamma_a\mathrm{d}v=\int_V\hat{\rho}_a\bar{G}_a\mathrm{d}V \tag{5.5.8}$$

式中，$\bar{G}_a$是性质$\bar{\psi}^a$的净产生率。

将式(5.5.2)～(5.5.8)代入式(5.5.1)，并整理得

$$\int_V[\frac{\partial}{\partial t}(\hat{\rho}_a\bar{\psi}^a)+\nabla\cdot(\hat{\rho}_a\bar{\boldsymbol{v}}^a\bar{\psi}^a)]\mathrm{d}V-\int_V\sum_{b\neq a}\int_{\mathrm{d}A_{ab}}\rho\psi(\mathbf{w}-\mathbf{v})\cdot\mathbf{n}^{ab}\mathrm{d}a$$

$$-\int_V\sum_{b\neq a}\int_{\mathrm{d}A_{ab}}\mathbf{i}\cdot\mathbf{n}^{ab}\mathrm{d}a-\iint_{A\mathrm{d}A}[\mathbf{i}-\rho\tilde{\psi}^a\tilde{\boldsymbol{v}}^a]\cdot\mathbf{n}\gamma_a\mathrm{d}a-\int_V\hat{\rho}_a\bar{f}_a\mathrm{d}V=\int_V\hat{\rho}_a\bar{G}_a\mathrm{d}V \tag{5.5 9}$$

5.5.2 微观量积分的宏观物理意义

经过推导获得的积分形式，反映在宏观域上具有明确的物理意义。

1．式(5.5.9)右端第二项，是$a-b$相之间的相变导致的性质ψ的总交换量，相变包括相的传输和状态变化等。如果$a-b$相之间是物质面，没有物质穿过界面，$(\mathbf{w}-\mathbf{v})\cdot\mathbf{n}^{ab}$为零，那么该项积分等于零。

a–b相之间相变（化学作用）导致的性质ψ的交换密度函数为

$$\bar{e}^a(\rho\psi)=\frac{1}{\hat{\rho}_a\mathrm{d}V}\sum_{b\neq a}\int_{\mathrm{d}A_{ab}}\rho\psi(\mathbf{w}-\mathbf{v})\cdot\mathbf{n}^{ab}\mathrm{d}a \tag{5.5.10}$$

式中，$\hat{e}^a(\rho\psi)$是性质ψ的相交换密度函数。它与$\rho\psi$具有相同的张量特征，例如，$\hat{e}^a(\rho\boldsymbol{v})$是矢量。

2．式(5.5.9)右端第三项，是$a-b$相之间的机械作用导致的性质ψ的总交换量。

机械作用（热力学作用）导致的性质ψ的交换密度函数为

$$\hat{I}^a=\frac{1}{\hat{\rho}_a\mathrm{d}V}\sum_{b\neq a}\int_{\mathrm{d}A_{ab}}\mathbf{n}^{ab}\cdot\mathrm{i}\mathrm{d}a \tag{5.5.11}$$

式中，$\hat{I}^a$是性质ψ的机械作用（热力学作用）交换密度函数。

3．在式(5.5.9)中右端第四项，是性质ψ宏观非对流通量总和。

非对流通量导致的性质ψ的平均通量密度函数为

$$\bar{I}^a=\frac{1}{\mathrm{d}A}\int_{\mathrm{d}A}[\mathbf{i}-\rho\tilde{\psi}^a\tilde{\boldsymbol{v}}^a]\cdot\mathbf{n}\gamma_a\mathrm{d}a \tag{5.5.12}$$

式中，$\hat{i}^a$是性质ψ的平均通量密度函数。

由式(5.2.6)，式(5.5.12)可以写成

$$\hat{i}^a_{(N)} = \frac{1}{dA}\int_{dA_a}[\mathbf{i} - \rho\tilde{\psi}^a\tilde{\mathbf{v}}^a]\ \mathbf{n}da \tag{5 5.12A}$$

并且

$$\hat{i}^a = \hat{i}^a_{(N)} \tag{5.5.12B}$$

研究证明，通过给定表面的平均通量$\hat{i}^a$与该表面的单位法向量**N**成正比，即

$$\hat{i}^a = \mathbf{N}\cdot\hat{\mathbf{i}}^a \tag{5.5.13}$$

或

$$\hat{i}^a_{(N)} = \mathbf{N}\ \hat{\mathbf{i}}^a \tag{5.5.13A}$$

式中，$\hat{\mathbf{i}}^a$是性质ψ^a的表面通量，可以是标量、矢量或张量；**N**是宏观边界的单位矢量。

5.5.3 各相的宏观平衡方程

将式(5 5 10)～(5 5.13)代入式(6 5 9)，并整理得

$$\int_V\frac{\partial}{\partial t}(\hat{\rho}_a\bar{\psi}^a)dV + \int_A\hat{\rho}_a\bar{\psi}^a\tilde{\mathbf{v}}^a\ \mathbf{N}dV - \int_A\hat{\mathbf{i}}^a\ \mathbf{N}dA - \int_V\hat{\rho}_a f^a dV$$
$$-\int_V[\hat{\rho}_a\hat{e}^a(\rho\psi)+\hat{\rho}_a\hat{I}^a]dV = \int_V\hat{\rho}_a\bar{G}^a dV \tag{5.5.14}$$

应用奥氏公式，有

$$\int_V[\frac{\partial}{\partial t}(\hat{\rho}_a\bar{\psi}^a)+\nabla\ \hat{\rho}_a\psi^a\mathbf{v}^a - \nabla\ \hat{\mathbf{i}}^a - \hat{\rho}_a f^a - \hat{\rho}_a\hat{e}^a(\rho\psi) - \hat{\rho}_a\hat{I}^a]dV = \int_V\hat{\rho}_a\bar{G}^a dV \tag{5.5.15}$$

化为微分形式

$$\frac{\partial}{\partial t}(\hat{\rho}_a\bar{\psi}^a)+\nabla\cdot\hat{\rho}_a\bar{\psi}^a\tilde{\mathbf{v}}^a - \nabla\ \hat{\mathbf{i}}^a - \hat{\rho}_a\bar{f}^a - \hat{\rho}_a\hat{e}^a(\rho\psi) - \hat{\rho}_a\hat{I}^a = \hat{\rho}_a\bar{G}^a \tag{5.5.16}$$

由于相间交换项$\hat{e}^a(\rho\psi)$、$\hat{I}^a$与界面条件有关。对界面方程(5.1.2)在dA_{ba}上积分，然后在V上积分。得

$$\int_V\int_{dA_{ab}}\rho\psi(\mathbf{w}-\mathbf{v})\ \mathbf{n}^{ab}da + \int_V\int_{dA_{ba}}\rho\psi(\mathbf{w}-\mathbf{v})\ \mathbf{n}^{ba}da + \int_V\int_{dA_{ab}}\mathbf{i}\ \mathbf{n}^{ab}da + \int_V\int_{dA_{ba}}\mathbf{i}\ \mathbf{n}^{ba}da = 0 \tag{5 5 17}$$

由于相间交换总量为零，所以将式(5.5.10)和(5.5.11)对所有的a相和b相求和，得

$$\int_V\sum_a\hat{\rho}_a[\hat{e}^a(\rho\psi)+\hat{I}^a]dV = 0 \tag{5.5.18}$$

应用奥氏公式，有

$$\sum_a\hat{\rho}_a[\hat{e}^a(\rho\psi)+\hat{I}^a] = 0 \tag{5.5.19}$$

综上所述，在由表面边界A包围的体积为V的多相体系，而且体系内部没有宏观不连续界面，则a相的宏观性质ψ遵循普遍的宏观平衡方程式(5.5.15)和式(5.5.18)。

5.5.4 体系的宏观平衡方程

由微观界面条件导出的方程(5.5.18)说明整个体系的热力学性质ψ是守恒的。下面定

义整个体系的热力学性质来说明这点。将式(5.5.17)对所有 a 相求和，得

$$\int_V \frac{\partial}{\partial t}(\rho_m \psi_m)\mathrm{d}V + \int_A \rho_m \psi_m \mathbf{v}_m \cdot \mathbf{N}\mathrm{d}A - \int_A \mathbf{i}_m \cdot \mathbf{N}\mathrm{d}A - \int_V \rho_m f_m \mathrm{d}V$$
$$- \int_V \sum_a \hat{\rho}_a [\tilde{e}^a(\rho\psi) + \tilde{I}^a]\mathrm{d}V = \int_V \rho_m G_m \mathrm{d}V \qquad (5.5.20)$$

其中，

$$\rho_m = \sum_a \hat{\rho}_a \qquad (5.5.21)$$

对于 ψ_m、$\mathbf{v}_m$、f_m、G_m 等，由下式确定

$$K_m = \frac{1}{\rho_m}\sum_a \hat{\rho}_a \overline{K}^a \qquad (5.5.22)$$

对于 $\mathbf{i}_m$，由下式确定

$$\mathbf{i}_m = \sum_a [\hat{\mathbf{i}}^a - \hat{\rho}_a(\overline{\psi}^a - \psi_m)(\mathbf{v}^a - \mathbf{v}_m)] \qquad (5.5.23)$$

由式(5.5.18)，方程(5.5.20)左端最后一项等于零，它与单相连续介质的方程相同。

5.6 具有不连续界面的普遍的宏观平衡方程

考虑体积为 V 的 N 相体系，它由表面边界 A 所包围，体系内部具有宏观不连续界面 Σ，不连续界面 Σ 在体系内部以速度 $\mathbf{u}$ 运动，见图5.2，那么体系的宏观性质在该界面是不连续的，在一定的条件下，界面 Σ 将体系 V 划分成两部分 V^+ 和 V^-，将表面边界 A 划分成两部分 A^+ 和 A^-。则在每一个部分 a 相的宏观性质 ψ 仍然遵循平衡方程(5.5.14)，因此，在 V^+ 内有

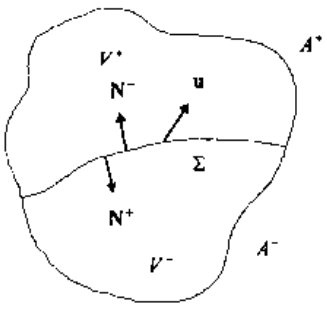


图5 2 内部具有宏观不连续界面的多相体系

$$\int_{V^+} \frac{\partial}{\partial t}(\hat{\rho}_a \overline{\psi}^a)\mathrm{d}V + \int_{A^+} \hat{\rho}_a \overline{\psi}^a \overline{\mathbf{v}}^a \cdot \mathbf{N}\mathrm{d}V - \int_\Sigma \hat{\rho}_a \overline{\psi}^a \overline{\mathbf{v}}^a \cdot \mathbf{N}^+ \mathrm{d}V - \int_{A^+} \hat{\mathbf{i}}^a \cdot \mathbf{N}\mathrm{d}A - \int_\Sigma \hat{\mathbf{i}}^a \cdot \mathbf{N}^+ \mathrm{d}A$$
$$- \int_{V^+} \hat{\rho}_a \overline{f}^a \mathrm{d}V - \int_{V^+} \hat{\rho}_a \tilde{e}^a(\rho\psi)\mathrm{d}V - \int_{V^+} \hat{\rho}_a \tilde{I}^a \mathrm{d}V = \int_{V^+} \hat{\rho}_a \overline{G}^a \mathrm{d}V \qquad (5.6.1)$$

同样，在 V^- 内有相似的方程。将这两个方程相加，注意在 Σ 上有

$$\mathbf{N}^+ = -\mathbf{N}^- \qquad \mathbf{r}_0 \in \Sigma \qquad (5.6.2)$$

并且对被积函数的差，采用记号（Bear，1979）

$$[\varphi_a]_\pm = \varphi_a^- - \varphi_a^+ \qquad \mathbf{r}_0 \in \Sigma \qquad (5.6.3)$$

得

$$\int_{V^+ + V^-} \frac{\partial}{\partial t}(\hat{\rho}_a \overline{\psi}^a)\mathrm{d}V + \int_{A^+ + A^-} \hat{\rho}_a \overline{\psi}^a \overline{\mathbf{v}}^a \cdot \mathbf{N}\mathrm{d}V - \int_\Sigma [\hat{\rho}_a \overline{\psi}^a \overline{\mathbf{v}}^a]_\pm \cdot \mathbf{N}^- \mathrm{d}V - \int_{A^+ + A^-} \hat{\mathbf{i}}^a \cdot \mathbf{N}\mathrm{d}A$$
$$- \int_\Sigma [\hat{\mathbf{i}}^a]_\pm \cdot \mathbf{N}^- \mathrm{d}A - \int_{V^+ + V^-} \hat{\rho}_a [\tilde{f}^a + \tilde{e}^a(\rho\psi) + \tilde{I}^a]\mathrm{d}V = \int_{V^+ + V^-} \hat{\rho}_a \overline{G}^a \mathrm{d}V \qquad (5.6.4)$$

利用物质导数，得

$$\int_{V^++V^-}\frac{\mathrm{D}}{\mathrm{D}t}(\hat{\rho}_a\overline{\psi}^a)\mathrm{d}V-\int_{A^++A^-}\hat{\mathbf{i}}^a\cdot\mathbf{N}\mathrm{d}A-\int_{V^++V^-}\hat{\rho}_a[\bar{f}^a+\hat{e}^a(\rho\psi)+\hat{I}^a]\mathrm{d}V-\int_{V^++V^-}\hat{\rho}_a\overline{G}^a\mathrm{d}V$$

$$=\int_{\Sigma}[\hat{\rho}_a\overline{\psi}^a(\overline{\mathbf{v}}^a-\mathbf{u})-\hat{\mathbf{i}}^a]_{\pm}\cdot\mathbf{N}\,\mathrm{d}A \tag{5.6 5}$$

注意，由于V^++V^-和Σ可以独立变化，因此当方程(5.6 5)右侧保持不变时，方程左侧可以变化。显然，只有两侧等于零时才有可能。因此，有

$$\int_{V^++V^-}\frac{\mathrm{D}}{\mathrm{D}t}(\hat{\rho}_a\overline{\psi}^a)\mathrm{d}V-\int_{A^++A^-}\hat{\mathbf{i}}^a\cdot\mathbf{N}\mathrm{d}A-\int_{V^++V^-}\hat{\rho}_a[\bar{f}^a+\hat{e}^a(\rho\psi)+\hat{I}^a]\mathrm{d}V=\int_{V^++V^-}\hat{\rho}_a\overline{G}^a\mathrm{d}V \tag{5 6 6}$$

和

$$\int_{\Sigma}[\hat{\rho}_a\overline{\psi}^a(\overline{\mathbf{v}}^a-\mathbf{u})-\hat{\mathbf{i}}^a]_{\pm}\cdot\mathbf{N}^-\mathrm{d}A=0 \tag{5.6 7}$$

方程(5.6 6)是对于包括存在内部不连续界面等任何体系都是适用的普遍的守恒方程。

与式(3.1.4)和式(3 1.6)对比，式(5.6 6)可以化为式(3.1.6)形式。由于Σ可以是任意尺寸和形状的，方程(5.6 7)也可以化为

$$[\hat{\rho}_a\overline{\psi}^a(\overline{\mathbf{v}}^a-\mathbf{u})-\hat{\mathbf{i}}^a]_{\pm}\cdot\mathbf{N}^-=0 \tag{5.6.8}$$

该式是不连续界面的总的守恒方程。

综上所述，对于由表面A包围的体积为V的N相体系，可以视为相变和反应产生热力学性质交换的N相连续体系。在体系内的每一点$\mathbf{r}_0$处，热力学性质ψ^a是守恒的，并且遵循普遍的平衡方程。

$$\frac{\partial}{\partial t}(\hat{\rho}_a\overline{\psi}^a)+\nabla\cdot\hat{\rho}_a\overline{\psi}^a\overline{\mathbf{v}}^a-\nabla\cdot\hat{\mathbf{i}}^a-\hat{\rho}_a[\bar{f}^a+\hat{e}^a(\rho\psi)+\hat{I}^a]=\hat{\rho}_a\overline{G}^a\qquad\mathbf{r}_0\in V^++V^- \tag{5.6 9}$$

并且

$$\sum_a\hat{\rho}_a[\hat{e}^a(\rho\psi)+\hat{I}^a]=0\qquad\mathbf{r}_0\in V^++V^- \tag{5 6 10}$$

和

$$[\hat{\rho}_a\overline{\psi}^a(\overline{\mathbf{v}}^a-\mathbf{u})-\hat{\mathbf{i}}^a]_{\pm}\cdot\mathbf{N}=0\qquad\mathbf{r}_0\in\Sigma \tag{5.6.11}$$

如果不连续表面具有热力学性质，可以采用方程

$$[\hat{\rho}_a\overline{\psi}^a(\overline{\mathbf{v}}^a-\mathbf{u})-\hat{\mathbf{i}}^a]_{\pm}\cdot\mathbf{N}^-=f_s^a\qquad\mathbf{r}_0\in\Sigma \tag{5.6.12}$$

式中，f_s^a是a相的表面供给项（源或汇）。

5.7 宏观质量、动量、能量和熵守恒方程

本节将给出宏观的质量、动量、能量和熵守恒方程。将表5.1中各量代入普遍的宏观平衡方程，就可以得到各个物理量的宏观量和宏观的守恒方程。

5.7.1 宏观质量守恒方程

由表5.1和式(5.3.4)、(5.5.10)～(5.5.12)，得相应的宏观量的形式为

$$\psi^a = 1 \tag{5.7 1}$$

$$\hat{i}^a = 0 \tag{5.7.2}$$

$$f^a = 0 \tag{5.7.3}$$

$$\hat{e}^a(\rho\psi) - \hat{e}^a(\rho) = \frac{1}{\hat{\rho}_a \mathrm{d}V} \sum_{b \neq a} \int_{\mathrm{d}A_{ab}} \rho(\mathbf{w} - \mathbf{v}) \cdot \mathbf{n}^{ab} \mathrm{d}a \tag{5 7 4}$$

$$\hat{I}^a = 0 \tag{5.7.5}$$

$$\hat{G}^a = 0 \tag{5.7.6}$$

从(5.7.4)可见，由于 ρ、$(\mathbf{w}-\mathbf{v})$ 是有界的和客观的，而且 $\mathrm{d}A_{ab}$ 是有界的，所以 $\hat{e}^a(\rho)$ 是有界的和客观的。该式清晰地揭示了质量交换项的来源及其与微观量的关系。

将式(5.7 1)～(5.7.6)代入式(5.5.16)，得宏观质量 $\hat{\rho}_a$ 的守恒方程

$$\frac{\partial}{\partial t}(\hat{\rho}_a) + \nabla \cdot \hat{\rho}_a \bar{\mathbf{v}}^a = \hat{\rho}_a \hat{e}^a(\rho) \qquad \mathbf{r}_0 \in V^+ + V^- \tag{5 7.7}$$

并且，

$$[\hat{\rho}_a(\bar{\mathbf{v}}^a - \mathbf{u})]_{\pm} \cdot \mathbf{N}^- = 0 \qquad \mathbf{r}_0 \in \sum \tag{5.7.8}$$

和

$$\sum_a \hat{\rho}_a \hat{e}^a(\rho) = 0 \qquad \mathbf{r}_0 \in V^+ + V^- \tag{5.7 9}$$

方程中 $\hat{\rho}_a$、$\hat{e}^a(\rho\psi)$ 都是有界的和客观的。方程(5.7.7)还可以写成

$$\frac{\mathrm{D}^a}{\mathrm{D}t}(\hat{\rho}_a) + \hat{\rho}_a \nabla \cdot \mathbf{v}^a = \hat{\rho}_a \hat{e}^a(\rho) \qquad \mathbf{r}_0 \in V^+ + V^- \tag{5.7.10}$$

5.7.2 宏观线动量守恒方程

由表5.1和式(5.3.4)、(5 3 10)～(5 5 12)，得相应的宏观量的形式为

$$\psi^a = \bar{\mathbf{v}}^a \tag{5.7 11}$$

$$\hat{i}^a = \hat{\mathbf{p}}^a = \frac{1}{\mathrm{d}A} \int_{\mathrm{d}A} [\mathrm{p} - \rho \tilde{\mathbf{v}}^a \tilde{\mathbf{v}}^a] \ \mathbf{n}\gamma_a \mathrm{d}a \tag{5.7.12}$$

$$f^a = \bar{\mathbf{g}}^a = \frac{1}{\hat{\rho}_a \mathrm{d}V} \int_{\mathrm{d}l} \rho \mathbf{g} \gamma_a \mathrm{d}v \tag{5.7.13}$$

$$\hat{e}^a(\rho\psi) = \hat{e}^a(\rho\mathbf{v}) = \frac{1}{\hat{\rho}_a \mathrm{d}V} \sum_{b \neq a} \int_{\mathrm{d}A_{ab}} \rho\mathbf{v}(\mathbf{w} - \mathbf{v}) \ \mathbf{n}^{ab} \mathrm{d}a \tag{5.7.14}$$

$$\hat{I}^a = \hat{\mathbf{P}}^a = \frac{1}{\hat{\rho}_a \mathrm{d}V} \sum_{b \neq a} \int_{\mathrm{d}A_{ab}} \mathbf{n}^{ab} \cdot \mathrm{p} \mathrm{d}a \tag{5.7.15}$$

$$\hat{G}^a = 0 \tag{5.7.16}$$

式中，$\hat{\mathbf{p}}^a$ 是应力矢量面积平均值；$\bar{\mathbf{g}}^a$ 是外部动量供给；$\hat{e}^a(\rho\mathbf{v})$ 和 $\hat{\mathbf{P}}^a$ 是相变和机械作用导致的动量交换。

根据式(5 5 13)，存在应力张量，而且

$$\hat{\mathbf{p}}^a = \mathbf{N}\ \hat{\mathrm{p}}^a \tag{5.7 17}$$

式中，$\hat{\mathrm{p}}^a$ 是应力张量。

由分布函数的定义，式(5 7 12)可以写为

$$\hat{\mathbf{p}}^a_{(\mathrm{N})} = \frac{1}{\mathrm{d}A}\int_{\mathrm{d}A}[\mathrm{p} - \rho\tilde{\mathbf{v}}^a\tilde{\mathbf{v}}^a]\cdot\mathbf{n}\mathrm{d}a \tag{5.7.18}$$

可见，应力矢量与经典连续介质力学的定义相一致。

由于 $\mathbf{v} = \mathbf{v}^a + \tilde{\mathbf{v}}^a$，代入式(5.7 14)，得

$$\hat{e}^a(\rho\mathbf{v}) = \hat{e}^a(\rho)\mathbf{v}^a + \hat{e}^a(\rho\tilde{\mathbf{v}}) \tag{5.7 19}$$

$$\hat{e}^a(\rho\tilde{\mathbf{v}}) = \frac{1}{\hat{\rho}_a\mathrm{d}V}\sum_{b\neq a}\int_{\mathrm{d}A_{ab}}\rho\tilde{\mathbf{v}}^a(\mathbf{w}-\mathbf{v})\ \mathbf{n}^{ab}\mathrm{d}a \tag{5 7 20}$$

上式说明由 $\hat{e}^a(\rho\mathbf{v})$ 两部分组成，一部分是相变中质量产生的动量 $\hat{e}^a(\rho)\bar{\mathbf{v}}^a$，另一部分是相变的局部动量 $\hat{e}^a(\rho\tilde{\mathbf{v}})$。

将式(5 7 11)～(5 7 20)代入式(5 5 16)，得宏观动量 $\hat{\rho}_a\mathbf{v}^a$ 的守恒方程

$$\frac{\hat{c}}{\partial t}(\hat{\rho}_a\mathbf{v}^a) + \nabla\cdot\hat{\rho}_a\mathbf{v}^a\mathbf{v}^a - \nabla\cdot\hat{\mathrm{p}}^a - \hat{\rho}_a\mathbf{g}^a - \hat{\rho}_a\hat{e}^a(\rho\tilde{\mathbf{v}}) - \hat{\rho}_a\hat{e}^a(\rho)\bar{\mathbf{v}}^a - \hat{\rho}_a\hat{\mathbf{P}}^a = 0 \quad \mathbf{r}_0 \in V^+ + V^- \tag{5.7 21}$$

并且，

$$[\hat{\rho}_a\bar{\mathbf{v}}^a(\mathbf{v}^a - \mathbf{u})]_+\ \mathbf{N}^- = 0 \qquad \mathbf{r}_0 \in \Sigma \tag{5.7.22}$$

和，

$$\sum\hat{\rho}_a[\hat{e}^a(\rho\tilde{\mathbf{v}}) + \hat{e}^a(\mathbf{v}^a) + \hat{\mathbf{P}}^a] = 0 \qquad \mathbf{r}_0 \in V^+ + V^- \tag{5.7 23}$$

方程中所有的项都是有界的，除了 $\mathbf{g}^a$ 项外，其它项都是客观的。

由式(5.7 7)和物质导数定义，方程还可以写成

$$\hat{\rho}_a\frac{\mathrm{D}^a}{\mathrm{D}t}(\bar{\mathbf{v}}^a) - \nabla\cdot\hat{\mathrm{p}}^\alpha - \hat{\rho}_a\bar{\mathbf{g}}^a - \hat{\rho}_a\hat{e}^a(\rho\tilde{\mathbf{v}}) - \hat{\rho}_a\hat{\mathbf{P}}^a = 0 \qquad \mathbf{r}_0 \in V^+ + V^- \tag{5.7.24}$$

5.7.3 宏观角动量守恒方程

由表5 1、式(5.2 2)、平均化算了和矢量计算有关公式，得相应的角动量形式为

$$\bar{\psi}^a = \overline{(\mathbf{r}\times\mathbf{v})}^a = \mathbf{r}_0\times\bar{\mathbf{v}}^a + \overline{\xi\times\mathbf{v}^a} \tag{5.7 25}$$

$$\hat{I}^a = \mathbf{r}_0\times\hat{\mathbf{p}}^a_{(\mathrm{N})} + \frac{1}{\mathrm{d}A}\int_{\mathrm{d}A}\xi\times[\mathrm{p} - \rho\tilde{\mathbf{v}}^a\tilde{\mathbf{v}}^a]\ \mathbf{n}\gamma_a\mathrm{d}a \tag{5 7 26}$$

$$f^a = \overline{\mathbf{r}\times\mathbf{g}^a} = \mathbf{r}_0\times\mathbf{g}^a + \overline{\xi\times\mathbf{g}^a} \tag{5.7 27}$$

$$\hat{e}^a(\rho\psi) = \hat{e}^a(\rho\mathbf{r}\times\mathbf{v}) = \mathbf{r}_0\times\hat{e}^a(\rho\tilde{\mathbf{v}}) + \mathbf{r}_0\times\hat{e}^a(\rho)\bar{\mathbf{v}}^a + \hat{e}^a(\rho\,\xi\times\mathbf{v}) \tag{5.7.28}$$

$$\hat{I}^a = \frac{1}{\hat{\rho}_a\mathrm{d}V}\sum_{b\neq a}\int_{\mathrm{d}A_{ab}}\mathbf{r}\times\mathrm{p}\ \mathbf{n}^{ab}\mathrm{d}a = \mathbf{r}_0\times\hat{\mathbf{P}}^a + \frac{1}{\hat{\rho}_a\mathrm{d}V}\sum_{b\neq a}\int_{\mathrm{d}A_{ab}}\xi\times\mathrm{p}\cdot\mathbf{n}^{ab}\mathrm{d}a \tag{5 7 29}$$

$$\hat{G}^a = 0 \tag{5.7.30}$$

将式(5.7 25)～(5.7.30)等式最后一项分别记为

$$ {}_{a}\hat{\mathbf{S}}^{a} = \overline{\xi \times \mathbf{v}^{a}} \tag{5.7.31} $$

$$ {}_{a}\hat{\mathbf{m}}^{a}_{(\mathrm{N})} = \frac{1}{\mathrm{d}A}\int_{\mathrm{d}A} \xi \times [\mathbf{p} - \rho \widetilde{\mathbf{v}}^{a}\widetilde{\mathbf{v}}^{a}] \cdot \mathbf{n}\gamma_{a}\mathrm{d}a \tag{5.7.32} $$

$$ {}_{a}\hat{\mathbf{g}}^{a} = \overline{\xi} \times \overline{\mathbf{g}^{a}} \tag{5.7.33} $$

$$ {}_{a}\hat{\mathbf{e}}^{a}(\rho\mathbf{S}) = \hat{e}^{a}(\rho\,\xi \times \mathbf{v}) \tag{5.7.34} $$

$$ {}_{a}\hat{\mathbf{M}}^{a} = \frac{1}{\hat{\rho}_{a}\mathrm{d}V}\sum_{b\neq a}\int_{\mathrm{d}A_{ab}} \xi \times \mathbf{p}\cdot\mathbf{n}^{ab}\mathrm{d}a \tag{5.7.35} $$

式中，角标a代表表观（apparent）。${}_{a}\hat{\mathbf{S}}^{a}$是表观（宏观）内部角动量；${}_{a}\hat{\mathbf{m}}^{a}_{(\mathrm{N})}$为表观应力耦矢量；${}_{a}\hat{\mathbf{g}}^{a}$为表观外部角动量供给；${}_{a}\hat{\mathbf{e}}^{a}(\rho\mathbf{S})$为相变导致的内部角动量供给；${}_{a}\hat{\mathbf{M}}^{a}$为机械作用导致的内部角动量供给。

显然，总角动量是宏观（外部）角动量$\mathbf{r}_0 \times \bar{\mathbf{v}}^{a}$和（宏观）内在角动量${}_{a}\hat{\mathbf{S}}^{a}$之和。

由式(5.5.13)和(5.7.33)，存在应力耦张量

$$ {}_{a}\hat{\mathbf{m}}^{a}_{(\mathrm{N})} = \mathbf{N}\cdot{}_{a}\hat{\mathrm{m}}^{a} \tag{5.7.36} $$

式中，${}_{a}\hat{\mathrm{m}}^{a}$是应力耦张量。

由于$\widetilde{\mathbf{v}}^{a} = \mathbf{v} - \bar{\mathbf{v}}^{a}$、$\xi$和$\mathbf{p}$是客观的，所以${}_{a}\hat{\mathrm{m}}^{a}$和${}_{a}\hat{\mathbf{M}}^{a}$是客观的。

将式(5.7.25)～(5.7.36)代入式(5.5.16)，得宏观角动量$\mathbf{r}_0 \times \bar{\mathbf{v}}^{a}$的平衡方程

$$ \frac{\partial}{\partial t}(\hat{\rho}_{a}\mathbf{r}_0 \times \bar{\mathbf{v}}^{a}) + \nabla\cdot\hat{\rho}_{a}\bar{\mathbf{v}}^{a}(\mathbf{r}_0 \times \bar{\mathbf{v}}^{a}) - \nabla\cdot(\mathbf{r}_0 \times \hat{\mathbf{p}}^{a}) - \hat{\rho}_{a}\mathbf{r}_0 \times [\bar{\mathbf{g}}^{a} + \hat{e}^{a}(\rho\widetilde{\mathbf{v}}) + \hat{e}^{a}(\rho)\bar{\mathbf{v}}^{a} + \hat{\mathbf{P}}^{a}] $$

$$ + \frac{\partial}{\partial t}(\hat{\rho}_{a}\,{}_{a}\hat{\mathbf{S}}^{a}) + \nabla\cdot\hat{\rho}_{a}\bar{\mathbf{v}}^{a}\,{}_{a}\hat{\mathbf{S}}^{a} - \nabla\cdot{}_{a}\hat{\mathbf{m}}^{a}_{(\mathrm{N})} - \hat{\rho}_{a}[{}_{a}\hat{\mathbf{g}}^{a} + {}_{a}\hat{\mathbf{e}}^{a}(\rho\mathbf{S}) + {}_{a}\hat{\mathbf{M}}^{a}] = 0 \quad \mathbf{r}_0 \in V^{+} + V^{-} \tag{5.7.37} $$

并且

$$ \mathbf{r}_0 \times [\hat{\rho}_{a}\bar{\mathbf{v}}^{a}(\bar{\mathbf{v}}^{a} - \mathbf{u})]_{\pm}\ \mathbf{N}^{-} + [\hat{\rho}_{a}\,{}_{a}\hat{\mathbf{S}}^{a}(\bar{\mathbf{v}}^{a} - \mathbf{u}) - {}_{a}\hat{\mathrm{m}}^{a}]_{\pm}\cdot\mathbf{N}^{-} = 0 \qquad \mathbf{r}_0 \in \Sigma \tag{5.7.38} $$

和

$$ \sum_{a}\{\mathbf{r}_0 \times [\hat{\rho}_{a}(\hat{e}^{a}(\rho\widetilde{\mathbf{v}}) + \hat{e}^{a}(\rho)\bar{\mathbf{v}}^{a} + \hat{\rho}_{a}\hat{\mathbf{P}}^{a})] + [\hat{\rho}_{a}\,{}_{a}\hat{\mathbf{e}}^{a}(\rho\mathbf{S}) + {}_{a}\hat{\mathbf{M}}^{a}]\} = 0 \quad \mathbf{r}_0 \in V^{+} + V^{-} \tag{5.7.39} $$

由式(5.7.21)，并考虑$\mathbf{r}_0$与时间无关，

$$ \nabla\mathbf{r}_0 = \mathbf{U} \tag{5.7.40} $$

则式(5.7.37)简化为

$$ \frac{\partial}{\partial t}(\hat{\rho}_{a}\mathbf{r}_0 \times \bar{\mathbf{v}}^{a}) + \nabla\cdot\hat{\rho}_{a}\bar{\mathbf{v}}^{a}(\mathbf{r}_0 \times \bar{\mathbf{v}}^{a}) - \nabla\cdot(\mathbf{r}_0 \times \hat{\mathbf{p}}^{a}) $$

$$ - \hat{\rho}_{a}\mathbf{r}_0 \times [\mathbf{g}^{a} + \hat{e}^{a}(\rho\widetilde{\mathbf{v}}) + \hat{e}^{a}(\rho)\bar{\mathbf{v}}^{a} + \hat{\mathbf{P}}^{a}] = 2(\hat{\mathbf{p}}^{a})^{\mathrm{a}} \tag{5.7.40} $$

式中，$(\hat{\mathbf{p}}^{a})^{\mathrm{a}}$是张量$\hat{\mathbf{p}}^{a}$的反对称张量，$(\hat{\mathbf{p}}^{a})^{\mathrm{a}} = \varepsilon_{ijk}\hat{p}^{a}_{ij}$。

将式(5.7.40)代入式(5.7.37)，得（宏观）内在角动量${}_{a}\hat{\mathbf{S}}^{a}$的平衡方程

$$ \frac{\partial}{\partial t}(\hat{\rho}_{a}\,{}_{a}\hat{\mathbf{S}}^{a}) + \nabla\cdot\hat{\rho}_{a}\bar{\mathbf{v}}^{a}\,{}_{a}\hat{\mathbf{S}}^{a} - \nabla\cdot{}_{a}\hat{\mathbf{m}}^{a}_{(\mathrm{N})} - \hat{\rho}_{a}[{}_{a}\hat{\mathbf{g}}^{a} + {}_{a}\hat{\mathbf{e}}^{a}(\rho\mathbf{S}) + {}_{a}\hat{\mathbf{M}}^{a}] = 2(\hat{\mathbf{p}}^{a})^{\mathrm{a}} \quad \mathbf{r}_0 \in V^{+} + V^{-} \tag{5.7.41} $$

同样，式(5 7 38)化为

$$[\hat{\rho}_{a\,a}\hat{\mathbf{S}}^{a}(\mathbf{v}^{a}-\mathbf{u})-{}_{a}\hat{\mathbf{m}}^{a}]_{+}\ \mathbf{N}^{-}=0 \qquad \mathbf{r}_{0}\in\Sigma \tag{5.7 42}$$

式(5.7.39)化为

$$\sum_{a}[\hat{\rho}_{a\,a}\hat{\mathbf{e}}^{a}(\rho\mathbf{S})+{}_{a}\hat{\mathbf{M}}^{a}]=0 \qquad \mathbf{r}_{0}\in V^{+}+V^{-} \tag{5 7 43}$$

如果多相体系是微观非极性的，通过对局部角动量 $\xi\times\mathbf{v}$ 守恒方程的平均化，得反对称张量$(\hat{\mathbf{p}}^{a})^{a}=0$，这说明宏观应力张量是对称张量，即

$$\hat{p}^{a}_{ij}=\hat{p}^{a}_{ji} \tag{5.7.51}$$

这时，由式(5.7.40)和(5.7 41)可见，线动量方程和角动量方程线性相关的。

5.7.4 宏观能量守恒方程

由表5 1和平均化算子公式(5 4 14)，得

$$\psi^{a}\equiv\bar{E}+\frac{1}{2}\bar{v^{2}}^{a}=\bar{E}^{a}+\frac{1}{2}\bar{v}^{2\,a}=E^{a}+\frac{1}{2}\tilde{\bar{v}}^{2\,a}+\frac{1}{2}\bar{\tilde{v}}^{a2} \tag{5.7.56}$$

在宏观上，$\frac{1}{2}\tilde{\bar{v}}^{2\,a}$ 视为内能的一部分，所以宏观内能由两部分构成，即

$$\hat{E}^{a}=\bar{E}^{a}+\frac{1}{2}\overline{\tilde{v}^{2}}^{a} \tag{5.7.57}$$

式中，$\hat{E}^{a}$ 是宏观内能。

同样，由式(5 5.10)～(5.5.12)，及平均化算子公式(5.4.10)，得

$$\hat{i}^{a}\equiv\frac{1}{\mathrm{d}A}\int_{\mathrm{d}A}[\mathbf{p}\cdot\mathbf{v}+\mathbf{q}-\rho(E+\frac{1}{2}v^{2}-\bar{E}^{a}-\frac{1}{2}\bar{v}^{2\,a})\tilde{\mathbf{v}}^{a}]\cdot\mathbf{n}\gamma_{a}\mathrm{d}a$$

由于 $\mathbf{v}=\bar{\mathbf{v}}^{a}+\tilde{\mathbf{v}}^{a}$，上式为

$$\hat{i}^{a}=\frac{1}{\mathrm{d}A}\int_{\mathrm{d}A}[(\mathbf{p}-\rho\tilde{\mathbf{v}}^{a}\tilde{\mathbf{v}}^{a})\ \mathbf{n}\gamma_{a}\mathrm{d}a]\ \mathbf{v}^{a}+\frac{1}{\mathrm{d}A}\int_{\mathrm{d}A}[\mathbf{p}\ \tilde{\mathbf{v}}^{a}+\mathbf{q}-\rho(E+\frac{1}{2}\tilde{v}^{a})\tilde{\mathbf{v}}^{a}]\ \mathbf{n}\gamma_{a}\mathrm{d}a$$

$$-\frac{1}{\mathrm{d}A}\int_{\mathrm{d}A}\rho[E^{a}+\frac{1}{2}\tilde{\bar{v}}^{2\,a}]\tilde{\mathbf{v}}^{a}\ \mathbf{n}\gamma_{a}\mathrm{d}a \tag{5.7 58}$$

利用方程(5 7 18)对右端第一项简化，由式(5.4.15)使右端第三项为零，上式简化为

$$\hat{i}^{a}=\hat{\mathbf{p}}^{a}_{(\mathrm{N})}\cdot\bar{\mathbf{v}}^{a}+\hat{q}^{a} \tag{5.7.59}$$

其中，

$$\hat{q}^{a}=\frac{1}{\mathrm{d}A}\int_{\mathrm{d}A}[\mathbf{p}\ \tilde{\mathbf{v}}^{a}+\mathbf{q}-\rho(E+\frac{1}{2}\tilde{v}^{a})\tilde{\mathbf{v}}^{a}]\ \mathbf{n}\gamma_{a}\mathrm{d}a \tag{5.7.60}$$

由式(5.5 13)，有

$$\hat{q}^{a}=\hat{\mathbf{q}}^{a}\ \mathbf{N}=\hat{q}^{a}_{(\mathrm{N})} \tag{5.7.61}$$

式中，$\hat{\mathbf{q}}^{a}$ 是宏观热流矢量。它是宏观非对流的能量流，与一般的热流定义相一致。

由表5.1和式(5.4.14)，得

$$f^{a}=\overline{(\mathbf{v}\ \mathbf{g}+h)}^{a}=\bar{\mathbf{v}}^{a}\ \bar{\mathbf{g}}^{a}+\overline{\tilde{\mathbf{v}}\ \tilde{\mathbf{g}}}^{a}+h^{a} \tag{5 7 62}$$

从宏观域角度看，$\tilde{\mathbf{v}}\ \tilde{\mathbf{g}}^a$ 可以视为能量的外部供给，因此，总的宏观能量的外部供给，为

$$\hat{h}^a = \bar{h}^a + \overline{\tilde{\mathbf{v}}\ \tilde{\mathbf{g}}^a} \tag{5.7.63}$$

式中，$\hat{h}^a$ 是宏观热的外部供给。

由表5.1和式(5.5.10)，得

$$\hat{e}^a(\rho\psi) = \hat{e}^a(\rho E + \frac{1}{2}\rho v^2) \tag{5.7.64}$$

即

$$\hat{e}^a(\rho\psi) = \frac{1}{\hat{\rho}_a \mathrm{d}V}\sum_{b\neq a}\int_{\mathrm{d}A_{ab}} \rho(E+\frac{1}{2}v^2)(\mathbf{w}-\mathbf{v})\cdot\mathbf{n}^{ab}\mathrm{d}a \tag{5.7.65}$$

由式(5.4.10)、(5.7.56)，有

$$\hat{e}^a(\rho\psi) = \hat{e}^a(\rho E') + \hat{e}^a(\rho\tilde{\mathbf{v}})\bar{\mathbf{v}}^a + \frac{1}{2}\hat{e}^a(\rho)\bar{v}^{a2} \tag{5.7.66}$$

其中，

$$\hat{e}^a(\rho E') = \frac{1}{\hat{\rho}_a \mathrm{d}V}\sum_{b\neq a}\int_{\mathrm{d}A_{ab}} \rho(E+\frac{1}{2}\tilde{v}^2)(\mathbf{w}-\mathbf{v})\ \mathbf{n}^{ab}\mathrm{d}a \tag{5.7.67}$$

式中，$\hat{e}^a(\rho E')$ 是相变导致的能量交换。

由表5.1和式(5.5.11)，得

$$\hat{I}^a = \frac{1}{\hat{\rho}_a \mathrm{d}V}\sum_{b\neq a}\int_{\mathrm{d}A_{ab}}(\mathbf{p}\cdot\mathbf{v}+\mathbf{q})\cdot\mathbf{n}^{ab}\mathrm{d}a \tag{5.7 68}$$

由于 $\mathbf{v} = \bar{\mathbf{v}}^a + \tilde{\mathbf{v}}^a$，上式变为

$$\hat{I}^a = \hat{\mathbf{P}}^a\cdot\mathbf{v}^a + \hat{\mathbf{Q}}^a \tag{5.7.69}$$

其中，

$$\hat{\mathbf{Q}}^a = \frac{1}{\hat{\rho}_a \mathrm{d}V}\sum_{b\neq a}\int_{\mathrm{d}A_{ab}}\mathbf{n}^{ab}\cdot(\mathbf{p}\cdot\tilde{\mathbf{v}}^a+\mathbf{q})\mathrm{d}a \tag{5.7.70}$$

式中，$\hat{\mathbf{Q}}^a$ 是机械作用导致的能量交换。

由表5.1，得

$$\hat{G}^a = 0 \tag{5.7.71}$$

方程中 $\hat{E}^a$、$\tilde{\mathbf{q}}^a$、$\hat{h}^a$、$\hat{e}^a(\rho E')$、$\hat{\mathbf{Q}}^a$ 等项都是有界和客观的。

将式(5.7.56)～(5.7.71)代入式(5.5.16)，得

$$\begin{aligned}&\frac{\partial}{\partial t}[\hat{\rho}_a(\hat{E}^a+\frac{1}{2}\bar{v}^{a2})]+\nabla\ \{[\hat{\rho}_a(\hat{E}^a+\frac{1}{2}v^{a2})]\bar{\mathbf{v}}^a\}-\nabla\cdot(\bar{\mathbf{p}}^a\cdot\mathbf{v}^a+\tilde{\mathbf{q}}^a)\\&-\hat{\rho}_a\tilde{\mathbf{g}}^a\ \ \bar{\mathbf{v}}^a-\hat{\rho}_a\hat{h}^a-\hat{\rho}_a\hat{Q}^a-\hat{\rho}_a\hat{\mathbf{P}}^a\cdot\bar{\mathbf{v}}^a-\hat{\rho}_a\hat{e}^a(\rho E')-\hat{\rho}_a\hat{e}^a(\rho\tilde{\mathbf{v}})\cdot\bar{\mathbf{v}}^a\\&-\frac{1}{2}\hat{\rho}_a\tilde{e}^a(\rho)v^{a2}=0\qquad\mathbf{r}_0\in V^+ + V^-\end{aligned} \tag{5.7.72}$$

并且

$$[\hat{\rho}_a(\hat{E}^a+\frac{1}{2}v^{a2})(\bar{\mathbf{v}}^a-\mathbf{u})-(\mathbf{p}^a\cdot\bar{\mathbf{v}}^a+\mathbf{q}^a)]_{\pm}\ \mathbf{N}^-=0\qquad\mathbf{r}_0\in\Sigma \tag{5.7.73}$$

和

$$\sum_a \hat{\rho}_a[\hat{e}^a(\rho\hat{E})+\bar{e}^a(\rho\tilde{\mathbf{v}})\ \bar{\mathbf{v}}^a+\frac{1}{2}\bar{e}^a(\rho)\bar{v}^{a2}+\bar{\mathbf{P}}^a\ \bar{\mathbf{v}}^a+\hat{Q}^a]=0 \quad \mathbf{r}_0\in V^+ + V^- \tag{5.7.74}$$

由式(5 7 10)、(5.7 24)和物质导数定义，方程还可以写成

$$\hat{\rho}_a \frac{\mathrm{D}^a}{\mathrm{D}t}(\hat{E}^a)=\bar{\mathbf{p}}^a\ \mathbf{v}^a+\nabla\cdot\hat{\mathbf{q}}^a+\hat{\rho}_a\hat{h}^a+\hat{\rho}_a\hat{Q}^a+\hat{\rho}_a[\bar{e}^a(\rho E')-\bar{e}^a(\rho)\hat{E}^a] \quad \mathbf{r}_0\in V^+ + V^- \tag{5.7 75}$$

5.7.5 宏观熵平衡方程

由表5.1和式(5 3 4)、(5.3.10)～(5.5 12)，及平均化算子有关公式，得

$$\psi^a = S^a \tag{5.7.76}$$

$$\hat{i}^a=\bar{\varphi}^a=\frac{1}{\mathrm{d}A}\iint_{\mathrm{d}A}[\varphi-\rho\tilde{S}^a\tilde{\mathbf{v}}^a]\ \mathbf{n}\gamma_a\mathrm{d}a \tag{5.7 77}$$

$$f^a = b^a \tag{5.7.78}$$

$$\hat{e}^a(\rho\psi)=\hat{e}^a(\rho\varphi)=\frac{1}{\hat{\rho}_a\mathrm{d}V}\sum_{b\neq a}\int_{\mathrm{d}A_{ab}}\rho S(\mathbf{w}-\mathbf{v})\ \mathbf{n}^{ab}\mathrm{d}a \tag{5.7.79}$$

$$\hat{I}^a=\hat{\Phi}^a=\frac{1}{\hat{\rho}_a\mathrm{d}V}\sum_{b\neq a}\int_{\mathrm{d}A_{ab}}\varphi\ \mathbf{n}^{ab}\mathrm{d}a \tag{5.7.80}$$

$$\hat{G}^a=\bar{\Gamma}^a \tag{5.7.81}$$

式中，$\bar{S}^a$ 是内熵；$\bar{\varphi}^a$ 是熵流；b^a 是熵的外部供给；$\hat{e}^a(\rho\varphi)$ 是相变导致的熵交换；$\hat{\Phi}^a$ 是机械作用导致的熵交换；$\bar{\Gamma}^a$ 是熵的净产率。

由式(5.5 13)，得

$$\bar{\varphi}^a=\mathbf{N}\ \varphi^a=\varphi^a_{(\mathrm{N})} \tag{5.7.82}$$

由于 S、φ、$\tilde{\mathbf{v}}^a$、b、Γ 等项都是有界和客观的，方程中 $\mathrm{d}A$、$\mathrm{d}A_{ab}$ 等项都是有界的，所以方程中 $\bar{S}^a$、$\bar{\varphi}^a$、$\bar{b}^a$、$\hat{e}^a(\rho\varphi)$、$\hat{\Phi}^a$、Γ^a 等项都是有界和客观的。

将式(5.7 76)～(5.7.82)代入式(5.5.16)，得

$$\frac{\partial}{\partial t}(\hat{\rho}_a S^a)+\nabla\ (\hat{\rho}_a S^a\bar{\mathbf{v}}^a)-\nabla\ \varphi^a-\hat{\rho}_a[b^a+e^a(\rho S)+\hat{\Phi}^a]=\hat{\rho}_a\bar{\Gamma}^a \quad \mathbf{r}_0\in V^+ + V^- \tag{5.7.83}$$

并且

$$[\hat{\rho}_a S^a(\mathbf{v}^a-\mathbf{u})-\bar{\varphi}^a]_{\pm}\cdot\mathbf{N}^-=0 \qquad \mathbf{r}_0\in\Sigma \tag{5.7.84}$$

和

$$\sum_a \hat{\rho}_a[\hat{e}^a(\rho S)+\hat{\Phi}^a]=0 \qquad \mathbf{r}_0\in V^+ + V^- \tag{5.7 85}$$

由物质导数定义，方程还可以写成

$$\hat{\rho}_a\frac{\mathrm{D}^a}{\mathrm{D}t}(\hat{S}^a)=\nabla\ \bar{\varphi}^a+\hat{\rho}_a b^a+\hat{\rho}_a\hat{\Phi}^a+\hat{\rho}_a[\bar{e}^a(\rho S)-\hat{e}^a(\rho)\bar{S}^a]+\hat{\rho}_a\bar{\Gamma}^a$$
$$\mathbf{r}_0\in V^+ + V^- \tag{5.7.86}$$

5.7.6 热力学第二定律和温度函数

由热力学第二定律，体系中的熵的总产率大于零，即 $\int_V \rho\Gamma \mathrm{d}v \geqslant 0$。对于多相体系，由平均化算子有关公式，有

$$\int_V \sum_a (\hat{\rho}_a \bar{\Gamma}^a) \mathrm{d}V \geqslant 0 \tag{5.7.87}$$

写成局部形式

$$\sum_a (\hat{\rho}_a \bar{\Gamma}^a) \geqslant 0 \tag{5.7.88}$$

对于简单物质，假设该方程对体系的任何部分和任何独立过程都存在。那么，可以写成局部形式，$\rho\Gamma \geqslant 0$，对于多相体系，由平均化算子有关公式，有

$$\int_V (\hat{\rho}_a \bar{\Gamma}^a) \mathrm{d}V \geqslant 0 \tag{5.7.89}$$

写成局部形式

$$\hat{\rho}_a \bar{\Gamma}^a \geqslant 0 \tag{5.7.90}$$

由于式(5.7.90)假设在体系的微观任意点处熵不等式都存在，要求十分苛刻，所以式(5.7.88)比式(5.7.90)更具有广泛的适用性。

在连续介质力学中，能量的外部供给与熵的外部供给通过温度函数相联系，即

$$b = \frac{h}{\theta} \tag{5.7.91}$$

式中，θ 是绝对温度，可以由实验测定的温度函数确定。

在体系所受外力为常数时，对熵的没有贡献。在式(5.7.63)中 $\tilde{\mathbf{g}}^a = \mathbf{0}$，得

$$\hat{h}^a = \bar{h}^a \tag{5.7.92}$$

因此

$$\bar{b}^a = \frac{\bar{h}^a}{\theta^a} \tag{5.7.93}$$

热流和熵流也通过温度函数相联系，即

$$\varphi = \frac{\mathbf{q}}{\theta} \tag{5.7.94}$$

利用平均化方法，

$$\hat{\varphi}^a = \frac{\hat{\mathbf{q}}^a}{\theta^a} \tag{5.7.95}$$

由式(5.7.86)和式(5.7.88)，可以得到熵增长 Γ 的具体形式。

第六章　多孔介质中的物质运动方程

6.1　微观特征和微观平衡方程

6.1.1　微观特征

对于由边界 A 包围的体积为 V 的空间内体系 B，如图5.1所示。考虑由固相 r 和 M 个不混溶液相 f（$f=1,2,\cdots,M$）组成的 a（$a=1,2,\cdots,M+1$）相的多孔介质，每个相都由 N 种分子尺度上可混溶的组分 α（$\alpha=1,2,\cdots,N$）组成。实际上，N 是液相中所有组分数之和，在各个不混溶液相内的组分数是可以不同的，如果某个不混溶相内没有某种组分，只要使该相中这种组分的质量密度和其它热力学性质在任何时刻都等于零，实际上就表明不存在这种组分了。

一般问题中，体系 B 往往由非均质的固相和液相两相组成。固相介质由岩石颗粒集合体构成岩石骨架，所占据的空间记为 V_r。固相之间充满液相的部分组成空隙，所占据的空间记为 V_f。岩石颗粒集合体的边界称为固相—液相界面，界面两侧的物质性质（和热力学性质）是不连续的，界面不具有热力学性质，因此不必考虑表面张力等作用。但是，通过界面仍然存在固相和液相间的质量、动量和能量交换。如果必要的话，仍然可以考虑界面性质。

大多数实际情况下，颗粒集合体和空隙的特征长度远远大于固相和液相的分子平均自由程，由连续介质方法，在颗粒集合体空间 V_r 内的固相和空隙 V_f 内的液相都可以视为连续介质，并且用连续介质的控制方程来描述它们的运动规律。

当液相含有 N 种不同组分时，从分子角度看，可以视为是由 N 种组分组成的完全混溶流体，每一种组分都是具有独立运动的连续介质，各种组分之间可以发生化学反应、动量交换和能量交换。

6.1.2　微观平衡方程

在微观状态下，由于液相中的各种组分都是独立运动的，任意一点 $\mathbf{r}$ 处，组分 α（$\alpha=1,2,\cdots,N$）的热力学过程的控制方程可以采用经典的连续介质方程。对于某一热力学性质 ψ^α，有

$$\frac{\partial(\rho^\alpha\psi^\alpha)}{\partial t}+\nabla\cdot(\rho^\alpha\mathbf{v}^\alpha\psi^\alpha)-\nabla\cdot\mathbf{i}^\alpha-\rho^\alpha f^\alpha=\rho^\alpha G^\alpha \tag{6.1.1}$$

式中，ψ^α 是组分 α 在任一点 $\mathbf{r}$ 的热力学性质，量纲取决于具体物理量；ρ^α 是组分 α 的质量密度函数；$\mathbf{v}^\alpha$ 是组分 α 的速度矢量；$\mathbf{i}^\alpha$ 是组分 α 的表面通量矢量；f^α 是组分 α 的外部补给项；G^α 是组分 α 的内部补给项。后三者的量纲取决于 ψ^α。

对于非极性物质（即没有内部转动动量、体积力和表面力作用于物体），微观平衡方程各物理量的具体形式如表6.1所示。

表6 1　平衡方程中物理量的具体形式

物理量	ψ^α	$\mathbf{i}^\alpha$	f^α	G^α
质量	1	0	0	r^α
线动量	$\mathbf{v}^\alpha$	$\mathbf{p}^\alpha$	$\mathbf{g}^\alpha$	$r^\alpha\mathbf{v}^\alpha+\boldsymbol{\pi}^\alpha$
能量	$E^\alpha+\frac{1}{2}v^{\alpha 2}$	$\mathbf{p}^\alpha\ \mathbf{v}^\alpha+\mathbf{q}^\alpha$	$\mathbf{g}^\alpha\ \mathbf{v}^\alpha+h^\alpha$	$r^\alpha(E+\frac{1}{2}v^{\alpha 2})+\boldsymbol{\pi}^\alpha\ \mathbf{v}^\alpha+\lambda^\alpha$
熵	S^α	φ^α	b^α	$r^\alpha S^\alpha+\phi^\alpha+\Gamma^\alpha$

表中，r^α 是化学反应中单位质量 α 组分的净质量产生率，量纲为 T^{-1}；$\boldsymbol{\pi}^\alpha$ 是其他组分施加于单位质量 α 组分的内部体力，量纲为 LT^{-2}；λ^α 是 α 组分与其他组分的能量交换，ϕ^α 是 α 组分与其他组分的熵交换。

对比表6.1与表5.1可见，多组分流体与单组分流体平衡方程的主要差异是多组分间发生化学反应，使某种组分出现质量变化，并导致其它热力学性质的变化。由于反应是在液相内部进行，化学作用本身对液相的质量、动量、能量和熵平衡方程产生影响。并且有

$$\sum_\alpha \rho^\alpha r^\alpha = 0 \tag{6.1.2}$$

$$\sum_\alpha \rho^\alpha (r^\alpha \mathbf{v}^\alpha + \boldsymbol{\pi}^\alpha) = 0 \tag{6.1.3}$$

$$\sum_\alpha \rho^\alpha [r^\alpha (E + \frac{1}{2} v^{\alpha 2}) + \boldsymbol{\pi}^\alpha \cdot \mathbf{v}^\alpha + \lambda^\alpha] = 0 \tag{6.1.4}$$

$$\sum_\alpha \rho^\alpha (r^\alpha S^\alpha + \phi^\alpha) = 0 \tag{6.1.5}$$

在微观状态下，由组分性质的平均化方法，可以定义液相中相应的容积性质。通过所有组分的某种性质求和，容易得到液相中相应性质的平衡方程，相应的本构条件也可以由组分的本构条件确定，不必附加其他限制条件。

一般情况下，固相由多种组分组成，同液相中组分的描述相似，对某种性质可以采用各个组分的平衡方程来描述。但是，如果没有固相的扩散，也就是说除非固相与液相中某种组分发生相化学反应，使固相物质进入液相，否则固相颗粒始终聚集在一起，这时，对于某种性质 ψ 的平衡方程可以采用一个经典连续介质的平衡方程来描述，即

$$\frac{\partial(\rho\psi)}{\partial t} + \nabla\cdot(\rho\mathbf{v}\psi) + \nabla\ \mathbf{i} - \rho f = \rho G \tag{6.1.6}$$

式中，ψ 是任一点 $\mathbf{r}$ 的热力学性质；ρ 是质量密度函数；$\mathbf{v}$ 是速度矢量；$\mathbf{i}$ 是表面通量矢量；f 是外部补给项；G 是净产生率。后三者量纲取决于 ψ。

在固相－液相的两相界面上主要发生物理化学作用，例如吸附－解吸、溶解－沉淀、热交换、岩石－组分间的粘滞力等等。在两相界面上，如果不存在表面热力学性质，那么对于质量、动量和能量的守恒方程

$$\sum_\alpha (\rho^\alpha \psi^\alpha (\mathbf{w} - \mathbf{v}^\alpha) + \mathbf{i}^\alpha)\big|_{\mathrm{f}} \cdot \mathbf{n}^{\mathrm{fr}} + (\rho\psi(\mathbf{w} - \mathbf{v}) + \mathbf{i})\big|_{\mathrm{r}} \cdot \mathbf{n}^{\mathrm{rf}} = 0 \tag{6.1.7}$$

对于熵的守恒方程

$$\sum_\alpha (\rho^\alpha S^\alpha (\mathbf{w} - \mathbf{v}^\alpha) + \varphi^\alpha)\big|_{\mathrm{f}} \cdot \mathbf{n}^{\mathrm{fr}} + (\rho S(\mathbf{w} - \mathbf{v}) + \varphi)\big|_{\mathrm{r}} \cdot \mathbf{n}^{\mathrm{rf}} \geqslant 0 \tag{6.1.8}$$

式中，$\mathbf{n}^{\mathrm{fr}}$、$\mathbf{n}^{\mathrm{rf}}$ 分别是 f、r 相界面的外法向单位矢量，$\mathbf{n}^{\mathrm{fr}} = -\mathbf{n}^{\mathrm{rf}}$，竖线及下角标 f、r 分别是 f、r 相界面。

6.2 微观平衡方程的平均化

6.2.1 微观平衡方程的平均化

通过平均化过程推导，可以得到a相中组分α空间平均化的平衡方程。

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_a\hat{\rho}_a^\alpha\psi_a^\alpha)+\nabla\ \varepsilon_a\hat{\rho}_a^\alpha\overline{\psi}_a^\alpha\mathbf{v}_a^\alpha-\nabla\ \hat{\mathbf{i}}_a^\alpha-\varepsilon_a\hat{\rho}_a^\alpha f_a^\alpha-\varepsilon_a\hat{\rho}_a^\alpha\hat{I}_{ab}^\alpha=\varepsilon_a\hat{\rho}_a^\alpha G_a^\alpha \tag{6.2.1}$$

其中，f_a^α是性质ψ_a^α的外部补给、$\overline{G}_a^\alpha$是性质$\overline{\psi}_a^\alpha$的净产生率、$\mathbf{v}_a^\alpha$是a相α组分的质量平均速度。ψ_a^α、$\overline{\mathbf{v}}_a^\alpha$、$f_a^\alpha$、$\overline{G}_a^\alpha$是$a$相中组分$\alpha$的质量平均化算子

$$\psi_a^\alpha(\mathbf{x},t)=\frac{1}{\varepsilon_a\hat{\rho}_a^\alpha\mathrm{d}V}\int_{\mathrm{d}V}\rho^\alpha(\mathbf{r},t)\psi^\alpha(\mathbf{r},t)\gamma_a(\mathbf{r},t)\mathrm{d}v \tag{6 2 2}$$

定义的平均值。其中，a代表相，对于只有固相和一种液相体系，$a=\mathrm{f}$，r；α代表组分；对于只考虑液相中组分的情形，ψ_f^α简记为$\overline{\psi}^\alpha$；ε_a是式(5.2.7)定义的体积分数，显然，$\varepsilon_\mathrm{f}+\varepsilon_\mathrm{r}=1$，液相中各种组分具有相同的体积分数，即$\varepsilon_\alpha=\varepsilon_\mathrm{f}$；$\hat{\rho}_\mathrm{f}^\alpha$是由式(5.3.2)定义的液相中组分$\alpha$密度。

$$\hat{\mathbf{i}}_a^\alpha\ \ \mathbf{N}=\frac{1}{\mathrm{d}A}\int_{\mathrm{d}A}[\mathbf{i}^\alpha-\rho^\alpha\widetilde{\psi}_a^\alpha\widetilde{\mathbf{v}}_a^\alpha]\ \mathbf{n}\gamma_a^\alpha\mathrm{d}a \tag{6 2 3}$$

式中，$\hat{\mathbf{i}}_a^\alpha$是非对流通量导致的性质$\psi$的平均通量密度函数。

$$\hat{I}_{ab}^\alpha=\frac{1}{\varepsilon_a\hat{\rho}_a^\alpha\mathrm{d}V}\int_{\mathrm{d}A_{ab}}[\rho^\alpha\psi^\alpha(\mathbf{w}-\mathbf{v}^\alpha)+\mathbf{i}^\alpha]\cdot\mathbf{n}^{ab}\mathrm{d}a \tag{6.2.4}$$

式中，$\hat{I}_{ab}^\alpha$是a、b相之间相变、化学作用和机械作用导致的性质ψ的交换密度函数。

由式(6.1.2)及(5.5.17)，$a=b$时，$\mathrm{d}A_{ab}=0$，$\hat{I}_{ab}^\alpha=0$，限制条件中只有反应项，并且

$$\sum_\alpha\varepsilon_a\hat{\rho}_a^\alpha\overline{G}_a^\alpha=0 \tag{6.2 5}$$

$$\varepsilon_a\hat{\rho}_a^\alpha\hat{I}_{ab}^\alpha+\varepsilon_b\hat{\rho}_b^\alpha\hat{I}_{ba}^\alpha=0 \tag{6.2.6}$$

对于某相中容积性质的平衡方程，可以由式(6.2.1)对该相中所有组分的方程求和得到，这时液相和固相相变和化学作用导致的性质ψ的交换密度函数为

$$\hat{I}_\mathrm{e}^a=\frac{1}{\hat{\rho}^a\mathrm{d}V}\sum_\alpha\sum_b\hat{\rho}_a^\alpha\hat{I}_{ab}^\alpha \tag{6.2 7}$$

限制条件是

$$\sum_a\varepsilon_a\hat{\rho}^a\hat{I}_\mathrm{e}^a=0 \tag{6.2.8}$$

6.2.2 微观质量交换机制

6.2.2.1 组分的微观质量交换机制

对于质量平衡方程，$\psi=1$，并且$\varepsilon_a\hat{\rho}_a^\alpha(\hat{I}_{ab}^\alpha+\overline{G}_a^\alpha)$是性质$\overline{\psi}_a^\alpha$的外部补给和净产生率。对于只考虑液相中组分的情形，记为$\varepsilon_\mathrm{f}\hat{\rho}_\mathrm{f}^\alpha\hat{R}^\alpha$，它包括以下方面：

α 组分和其它组分之间发生的均质化学反应，这时

$$\hat{R}^{\alpha}=\sum_{i=1}^{r}\nu_{i\alpha}J_i \tag{6.2.9}$$

式中，r 是化学反应总数；$\nu_{i\alpha}$ 是第 i 个化学反应的化学计量系数，并且，$\sum_{i}\nu_{i\alpha}=0$；J_i 是第 i 个化学反应的质量产生率。

α 组分和固相之间发生的多相化学反应，这时

$$\hat{R}^{\alpha}=\varepsilon_{\mathrm{f}}\hat{\rho}^{\mathrm{f}}\hat{R}^{\alpha}_{\mathrm{het}} \tag{6.2.10}$$

式中，$\hat{R}^{\alpha}_{\mathrm{het}}$ 是单位质量液相中 α 组分的质量产生率。

固相上 α 组分溶解反应，这时

$$\hat{R}^{\alpha}=\varepsilon_{\mathrm{r}}\omega^{\alpha}_{\mathrm{r}}\hat{R}^{\mathrm{r}}_{\mathrm{dsl}} \tag{6.2.11}$$

式中，$\omega^{\alpha}_{\mathrm{r}}$ 是固相中 α 组分的质量分数，并且，$\sum_{\alpha}\omega^{\alpha}_{\mathrm{r}}=\omega^{\mathrm{r}}$；$\omega^{\mathrm{r}}$ 是单位质量固相中所有组分的总质量；$\hat{R}^{\mathrm{r}}_{\mathrm{dsl}}$ 是单位体积固相的溶解速率。

α 组分在固相上的沉淀反应，这时

$$\hat{R}^{\alpha}=-\varepsilon_{\mathrm{f}}\omega^{\alpha}_{\mathrm{f}}\hat{R}^{\mathrm{f}}_{\mathrm{pre}} \tag{6.2.12}$$

式中，$\hat{R}^{\mathrm{f}}_{\mathrm{pre}}$ 是单位体积液相的沉淀速率。

α 组分在固相上的吸附反应，这时

$$\hat{R}^{\alpha}=-a^{\mathrm{s}}\hat{R}^{\alpha}_{\mathrm{ads}} \tag{6.2.13}$$

式中，a^{s} 是多孔介质的比表面；$\hat{R}^{\alpha}_{\mathrm{ads}}$ 是单位面积多孔介质上的组分 α 的吸附速率。

固相上 α 组分的解吸反应，这时

$$\hat{R}^{\alpha}=a^{\mathrm{s}}\hat{R}^{\alpha}_{\mathrm{dsp}} \tag{6.2.14}$$

式中，$\hat{R}^{\alpha}_{\mathrm{dsp}}$ 是单位面积多孔介质上的组分 α 的解吸速率。

通过钻孔等注入流体到多孔介质中而导致 α 组分的增加，这时

$$\hat{R}^{\alpha}=\omega^{\prime *\alpha}_{\mathrm{f}}I^{\mathrm{f}}_{\mathrm{inj}} \tag{6.2.15}$$

式中，$\omega^{\prime *\alpha}_{\mathrm{f}}$ 是注入流体中 α 组分的质量分数，并且，$\sum_{\alpha}\omega^{\prime *\alpha}_{\mathrm{f}}=1$；$I^{\mathrm{f}}_{\mathrm{inj}}$ 是单位体积多孔介质中的流体注入速率。

通过钻孔等从多孔介质中抽出而导致的 α 组分的减少，这时

$$\hat{R}^{\alpha}=-\omega^{*\alpha}_{\mathrm{f}}I^{\mathrm{f}}_{\mathrm{wth}} \tag{6.2.16}$$

式中，$I^{\mathrm{f}}_{\mathrm{wth}}$ 是单位体积多孔介质中的流体抽出速率。

综上所述，有

$$\varepsilon_{\mathrm{f}}\hat{\rho}^{\alpha}_{\mathrm{f}}\hat{R}^{\alpha}=\varepsilon_{\mathrm{f}}\hat{\rho}^{\mathrm{f}}\omega^{\alpha}_{\mathrm{f}}\hat{R}^{\alpha}=\varepsilon_{\mathrm{f}}\hat{\rho}^{\mathrm{f}}\sum_{i=1}^{r}\nu_{i\alpha}J_i+\varepsilon_{\mathrm{f}}\hat{\rho}^{\mathrm{f}}\hat{R}^{\alpha}_{\mathrm{het}}+\varepsilon_{\mathrm{r}}\omega^{\alpha}_{\mathrm{r}}\hat{R}^{\mathrm{r}}_{\mathrm{dsl}}-\varepsilon_{\mathrm{f}}\omega^{\alpha}_{\mathrm{f}}\hat{R}^{\mathrm{f}}_{\mathrm{pre}}-a^{\mathrm{s}}\hat{R}^{\alpha}_{\mathrm{ads}}+a^{\mathrm{s}}\hat{R}^{\alpha}_{\mathrm{dsp}}$$
$$+\omega^{\prime *\alpha}_{\mathrm{f}}I^{\mathrm{f}}_{\mathrm{inj}}-\omega^{*\alpha}_{\mathrm{f}}I^{\mathrm{f}}_{\mathrm{wth}} \tag{6.2.17}$$

6.2.2.2 液相的微观质量交换机制

对式(6 2.17)求和，得到液相方程为

$$\varepsilon_{\mathrm{f}}\hat{\rho}^{\mathrm{f}}\hat{R}^{\mathrm{f}}=\varepsilon_{\mathrm{f}}\hat{\rho}^{\mathrm{f}}\hat{e}^{\mathrm{f}}+(\omega_{\mathrm{f}}^{\prime *\alpha}I_{\mathrm{inj}}^{\mathrm{f}}-\omega_{\mathrm{f}}^{*\alpha}I_{\mathrm{wth}}^{\mathrm{f}}) \tag{6 2 18}$$

其中，

$$\varepsilon_{\mathrm{f}}\hat{\rho}^{\mathrm{f}}\bar{e}^{\mathrm{f}}=\varepsilon_{\mathrm{f}}\hat{\rho}^{\mathrm{f}}\sum_{i=1}^{N_{\mathrm{r}}}\bar{R}_{\mathrm{het}}^{\alpha}+\varepsilon_{\mathrm{r}}\sum_{i=1}^{N_{\mathrm{r}}}\omega^{\mathrm{r}}\hat{R}_{\mathrm{dsl}}^{\mathrm{r}}-\varepsilon_{\mathrm{f}}\sum_{i=1}^{N_{\mathrm{f}}}\omega_{\mathrm{f}}^{\alpha}\bar{R}_{\mathrm{pre}}^{\mathrm{f}}-a^{\mathrm{s}}\sum_{i=1}^{N_{\mathrm{s}}}\bar{R}_{\mathrm{ads}}^{\alpha}-a^{\mathrm{s}}\sum_{i=1}^{N_{\mathrm{s}}}\hat{R}_{\mathrm{dsp}}^{\alpha} \tag{6 2 19}$$

式中，$\bar{e}^{\mathrm{f}}$是固相界面发生的所有组分的化学作用导致的净质量产生率。

6.3 宏观质量、动量、能量和熵守恒方程

6.3.1 液相中组分的宏观守恒方程

将表6 1中各量代入普遍的宏观平衡方程，就可以得到液体相中组分α的各个物理量的宏观量和宏观的守恒方程。

6.3.1.1 宏观质量守恒方程

在式(6 2.1)中，对$\bar{\psi}_a^{\alpha}$、$\mathbf{i}_a^{\alpha}$、f_a^{α}、$\bar{I}_{ab}^{a}$、$\bar{G}_a^{\alpha}$取a为液相f，b为固相r，相应的有关量用表6.1中的值代替，得组分α的方程为

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_{\mathrm{f}}\hat{\rho}_{\mathrm{f}}^{\alpha})+\nabla\cdot\varepsilon_{\mathrm{f}}\hat{\rho}_{\mathrm{f}}^{\alpha}\bar{\mathbf{v}}^{\alpha}=\varepsilon_{\mathrm{f}}\hat{\rho}_{\mathrm{f}}^{\alpha}(\bar{e}^{\alpha}+r^{\alpha})=\varepsilon_{\mathrm{f}}\hat{\rho}_{\mathrm{f}}^{\alpha}\hat{R}^{\alpha} \tag{6 3.1}$$

其中，$\hat{\rho}_{\mathrm{f}}^{\alpha}$、$r^{\alpha}$、$\mathbf{v}^{\alpha}$是由式(6.2.2)定义的平均值。

$$r^{\alpha}=\frac{1}{\varepsilon_{\mathrm{f}}\hat{\rho}_{\mathrm{f}}^{\alpha}\mathrm{d}V}\int_{\mathrm{d}V}\rho^{\alpha}(\mathbf{r},t)r^{\alpha}\gamma_{\mathrm{f}}(\mathbf{r},t)\mathrm{d}v \tag{6.3.2a}$$

$$\bar{e}^{\alpha}=\frac{1}{\varepsilon_{\mathrm{f}}\hat{\rho}_{\mathrm{f}}^{\alpha}\mathrm{d}V}\int_{\mathrm{d}A_{\mathrm{fr}}}[\rho^{\alpha}(\mathbf{w}-\mathbf{v}^{\alpha})]\cdot\mathbf{n}^{\mathrm{fr}}\mathrm{d}a \tag{6.3.2b}$$

$$\hat{R}^{\alpha}=(\bar{e}^{\alpha}+\bar{r}^{\alpha}) \tag{6.3.2c}$$

式中，r^{α}是化学反应中单位质量α组分的宏观净质量产生率；$\bar{e}^{\alpha}$是固相界面发生的α组分的吸附－解吸、溶解－沉淀等化学作用导致的宏观质量净产生率；$\hat{R}^{\alpha}$是由于内部和外部源汇项导致的宏观净质量供给，具体量由式(6.2.17)确定。

由式(6.1.2)、(6.2.5)，确定限制条件为

$$\sum_{\alpha}\varepsilon_{\mathrm{f}}\hat{\rho}_{\mathrm{f}}^{\alpha}\bar{r}^{\alpha}=0 \tag{6.3.3}$$

由物质导数公式，式(6.3.1)变为

$$\frac{\mathrm{D}^{\alpha}}{\mathrm{D}t}(\varepsilon_{\mathrm{f}}\hat{\rho}_{\mathrm{f}}^{\alpha})+\varepsilon_{\mathrm{f}}\hat{\rho}_{\mathrm{f}}^{\alpha}v_{k,k}^{\alpha}=\varepsilon_{\mathrm{f}}\hat{\rho}_{\mathrm{f}}^{\alpha}\hat{R}^{\alpha} \tag{6.3 4}$$

利用式(2.2.12)、(2.2.16)，及其(6.3.4)对所有组分求和的结果，将式(6.3.4)化为

用质量分数表示的对流—扩散方程形式

$$\varepsilon_{\mathrm{f}}\hat{\rho}_{\mathrm{f}}\frac{\mathrm{D}^{\mathrm{f}}\omega_{\mathrm{f}}^{\alpha}}{\mathrm{D}t}+J_{k\,k}^{\alpha}=\varepsilon_{\mathrm{f}}\hat{\rho}^{\mathrm{f}}\omega_{\mathrm{f}}^{\alpha}(\hat{R}^{\alpha}-\hat{R}^{\mathrm{f}}) \tag{6.3.5}$$

其中，J_k^{α} 是 α 组分的对流—扩散质量通量，定义为

$$J_k^{\alpha}=\varepsilon_{\mathrm{f}}\hat{\rho}^{\mathrm{f}}\omega_{\mathrm{f}}^{\alpha}u_k^{\alpha\mathrm{f}} \tag{6.3.6}$$

显然有

$$\sum_{\alpha}J_k^{\alpha}=0 \tag{6.3.7}$$

式中，

$$\hat{R}^{\mathrm{f}}=\frac{1}{\hat{\rho}^{\mathrm{f}}}\sum_{\alpha}\hat{\rho}_{\mathrm{f}}^{\alpha}\hat{R}^{\alpha}=\sum_{\alpha}\omega_{\mathrm{f}}^{\alpha}\hat{R}^{\alpha} \tag{6.3.8}$$

由式(6.3.2c)、(6.3.3)，上式变为

$$\hat{R}^{\mathrm{f}}=\sum_{\alpha}\omega_{\mathrm{f}}^{\alpha}\hat{e}^{\alpha} \tag{6.3.9}$$

6.3.1.2 宏观线动量守恒方程

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_{\mathrm{f}}\hat{\rho}_{\mathrm{f}}^{\alpha}\bar{\mathbf{v}}^{\alpha})+\nabla\cdot\varepsilon_{\mathrm{f}}\hat{\rho}_{\mathrm{f}}^{\alpha}\bar{\mathbf{v}}^{\alpha}\bar{\mathbf{v}}^{\alpha}-\nabla\cdot\hat{\mathbf{p}}^{\alpha}-\varepsilon_{\mathrm{f}}\hat{\rho}_{\mathrm{f}}^{\alpha}\bar{\mathbf{g}}^{\alpha}=\varepsilon_{\mathrm{f}}\hat{\rho}^{\mathrm{f}}(\bar{r}^{\alpha}\bar{\mathbf{v}}^{\alpha}+\hat{\boldsymbol{\pi}}^{\alpha}+\hat{e}^{\alpha}\bar{\mathbf{v}}^{\alpha}+\hat{\mathbf{m}}^{\alpha})$$

$$=\varepsilon_{\mathrm{f}}\hat{\rho}^{\mathrm{f}}(\hat{R}^{\alpha}\bar{\mathbf{v}}^{\alpha}+\hat{\mathbf{P}}^{\alpha}) \tag{6.3.10}$$

其中，

$$\hat{\mathbf{P}}^{\alpha}=(\hat{\boldsymbol{\pi}}^{\alpha}+\hat{\mathbf{m}}^{\alpha}) \tag{6.3.11a}$$

$$\hat{\mathbf{p}}^{\alpha}\cdot\mathbf{N}=\frac{1}{\mathrm{d}A}\int_{\mathrm{d}A}[\mathbf{p}^{\alpha}-\rho^{\alpha}\tilde{\mathbf{v}}^{\alpha}\tilde{\mathbf{v}}^{\alpha}]\cdot\mathbf{n}\gamma_{\mathrm{f}}\mathrm{d}a \tag{6.3.11b}$$

$$\hat{\mathbf{m}}^{\alpha}=\frac{1}{\varepsilon_{\mathrm{f}}\hat{\rho}_{\mathrm{f}}^{\alpha}\mathrm{d}V}\int_{\mathrm{d}A_{\mathrm{fr}}}[\rho^{\alpha}\tilde{\mathbf{v}}^{\alpha}(\mathbf{w}-\mathbf{v}^{\alpha})+\mathbf{p}^{\alpha}]\cdot\mathbf{n}^{\mathrm{fr}}\mathrm{d}a \tag{6.3.11c}$$

$$\hat{\boldsymbol{\pi}}^{\alpha}=\overline{\boldsymbol{\pi}^{\alpha}}^{\alpha}+\overline{r^{\alpha}\tilde{\mathbf{v}}^{\alpha}}^{\alpha} \tag{6.3.11d}$$

$$\tilde{\mathbf{v}}^{\alpha}(\mathbf{r},t)=\mathbf{v}^{\alpha}(\mathbf{r},t)-\bar{\mathbf{v}}^{\alpha}(\mathbf{r},t) \tag{6.3.11e}$$

式中，$\hat{\mathbf{p}}^{\alpha}$ 是 α 组分宏观应力张量；$\hat{\mathbf{m}}^{\alpha}$ 是机械和物理化学作用导致的 α 组分和固体之间的动量交换；$\hat{\boldsymbol{\pi}}^{\alpha}$ 是分子交换作用导致的 α 组分和其他组分之间的动量交换；$\hat{\mathbf{P}}^{\alpha}$ 是反应中 α 组分的总动量交换。

限制条件为

$$\sum_{\alpha}\varepsilon_{\alpha}\hat{\rho}_{\alpha}^{\alpha}(\bar{r}^{\alpha}\bar{\mathbf{v}}^{\alpha}+\hat{\boldsymbol{\pi}}^{\alpha})=0 \tag{6.3.12}$$

由物质导数公式、式(6.3.4)，则式(6.3.10)变为

$$\varepsilon_{\mathrm{f}}\hat{\rho}_{\mathrm{f}}^{\alpha}\frac{\mathrm{D}^{\alpha}\bar{v}_k^{\alpha}}{\mathrm{D}t}-\hat{p}_{kl,l}^{\alpha}-\varepsilon_{\mathrm{f}}\hat{\rho}_{\mathrm{f}}^{\alpha}\bar{g}_k^{\alpha}=\varepsilon_{\mathrm{f}}\hat{\rho}^{\mathrm{f}}\hat{P}_k^{\alpha} \tag{6.3.13}$$

利用式(1 2 7)，将式(6 3.10)对组分α和组分N相减，得式(6 3 13)用质量分数表示的方程：

$$\varepsilon_f\hat{\rho}^f\omega_f^\alpha\left(\frac{\mathrm{D}^\alpha v_k^\alpha}{\mathrm{D}t}-\frac{\mathrm{D}^N v_k^N}{\mathrm{D}t}\right)-\left[\hat{P}_{kl}^\alpha-\left(\frac{\omega_f^\alpha}{\omega_f^N}\right)\hat{P}_{kl}^N\right]-\varepsilon_f\hat{\rho}^f\omega_f^\alpha(g_k^\alpha-\bar{g}_k^N)$$
$$=\varepsilon_f\hat{\rho}^f\omega_f^\alpha(\hat{P}_k^\alpha-\hat{P}_k^N) \tag{6.3.14}$$

6.3.1.3 角动量守恒方程

$$\hat{\mathrm{p}}^\alpha=(\hat{\mathrm{p}}^\alpha)^{\mathrm{T}} \tag{6.3.15}$$

6.3.1.4 宏观能量守恒方程

$$\frac{\hat{\partial}}{\partial t}[\varepsilon_f\hat{\rho}_f^\alpha(\hat{E}^\alpha+\frac{1}{2}\bar{v}^{\alpha 2})]+\nabla\cdot[\varepsilon_f\hat{\rho}_f^\alpha(\hat{E}^\alpha+\frac{1}{2}\bar{v}^{\alpha 2})\mathbf{v}^\alpha]-\nabla\ (\hat{\mathrm{p}}^\alpha\cdot\mathbf{v}^\alpha+\hat{\mathbf{q}}^\alpha)-\varepsilon_f\hat{\rho}_f^\alpha(\mathbf{g}^\alpha\cdot\bar{\mathbf{v}}^\alpha+\hat{h}^\alpha)$$
$$=\varepsilon_f\hat{\rho}_f^\alpha[r^\alpha(\hat{E}^\alpha+\frac{1}{2}v^{\alpha 2})+\hat{\boldsymbol{\pi}}^\alpha\ \mathbf{v}^\alpha+\hat{\lambda}^\alpha+\hat{e}^\alpha(\hat{E}^\alpha+\frac{1}{2}v^{\alpha 2})+\hat{\mathbf{m}}^\alpha\ \mathbf{v}^\alpha+\hat{u}^\alpha]$$
$$=\varepsilon_f\hat{\rho}_f^\alpha[\hat{R}^\alpha(\hat{E}^\alpha+\frac{1}{2}\bar{v}^{\alpha 2})+\hat{\mathbf{P}}^\alpha\ \bar{\mathbf{v}}^\alpha+\hat{Q}^\alpha] \tag{6.3.16}$$

其中，

$$\hat{Q}^\alpha=(\hat{\lambda}^\alpha+\hat{u}^\alpha) \tag{6.3.17a}$$

$$\hat{E}^\alpha=\bar{E}^\alpha+\frac{1}{2}\widetilde{v^{\alpha 2}}^\alpha \tag{6.3.17b}$$

$$\hat{h}^\alpha=\bar{h}^\alpha+\frac{1}{2}\overline{\tilde{\mathbf{g}}^\alpha\ \tilde{\mathbf{v}}^\alpha}^\alpha \tag{6 3 17c}$$

$$\hat{\mathbf{q}}^\alpha\ \mathbf{N}=\frac{1}{\mathrm{d}A}\int_{\mathrm{d}A}[\mathbf{q}^\alpha+\mathrm{p}^\alpha\cdot\tilde{\mathbf{v}}^\alpha-\rho^\alpha(E^\alpha+\frac{1}{2}\tilde{v}^{\alpha 2})\tilde{\mathbf{v}}^\alpha]\cdot\mathbf{n}\gamma_f\mathrm{d}a \tag{6.3.17d}$$

$$\hat{\lambda}^\alpha=\overline{\bar{\lambda}^\alpha}^\alpha+\overline{\bar{\pi}^\alpha\cdot\tilde{\mathbf{v}}^\alpha}^\alpha+\overline{r^\alpha(\tilde{E}^\alpha+\frac{1}{2}\tilde{v}^{\alpha 2})}^\alpha \tag{6.3.17e}$$

$$\hat{u}^\alpha=\frac{1}{\varepsilon_f\hat{\rho}_f^\alpha\mathrm{d}V}\int_{\mathrm{d}A_{\mathrm{fr}}}[\rho^\alpha(\tilde{E}^\alpha+\frac{1}{2}v^{\alpha 2})(\mathbf{w}-\mathbf{v}^\alpha)+\mathbf{q}^\alpha+\mathrm{p}^\alpha\cdot\tilde{\mathbf{v}}^\alpha]\cdot\mathbf{n}^{\mathrm{fr}}\mathrm{d}a \tag{6.3.17f}$$

$$\tilde{E}^\alpha=E^\alpha-\hat{E}^\alpha \tag{6.3.17g}$$

式中，$\hat{E}^\alpha$是α组分宏观内能；$\hat{h}^\alpha$是α组分宏观能量供给；$\hat{\mathbf{q}}^\alpha$是α组分宏观热流矢量；$\hat{\lambda}^\alpha$是分子交换作用导致的α组分和其他组分之间的能量交换；$\hat{u}^\alpha$是机械和物理化学作用导致的α组分和固体之间的能量交换；$\hat{Q}^\alpha$是α组分和其他组分及固相之间的总能量交换。

限制条件为

$$\sum_\alpha\varepsilon_f\hat{\rho}_f^\alpha[r^\alpha(\hat{E}^\alpha+\frac{1}{2}v^{\alpha 2})+\hat{\boldsymbol{\pi}}^\alpha\ \bar{\mathbf{v}}^\alpha+\hat{\mathbf{q}}^\alpha]=0 \tag{6.3.18}$$

利用物质导数公式、式(6.3.10)和(6.3.4)，则式(6.3.16)变为

$$\varepsilon_{\mathrm{f}}\hat{\rho}_{\mathrm{f}}^{\alpha}\frac{\mathrm{D}^{\alpha}\hat{E}^{\alpha}}{\mathrm{D}t}-\hat{p}_{kl}^{\alpha}\bar{v}_{lk}^{\alpha}-\hat{q}_{kk}^{\alpha}-\varepsilon_{\alpha}\hat{\rho}_{\mathrm{f}}^{\alpha}\hat{h}^{\alpha}=\varepsilon_{\mathrm{f}}\hat{\rho}_{\mathrm{f}}^{\alpha}\hat{Q}^{\alpha} \tag{6.3.19}$$

6.3.1.5 宏观熵平衡方程

$$\begin{aligned}&\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_{\mathrm{f}}\hat{\rho}_{\mathrm{f}}^{\alpha}\bar{S}^{\alpha})+\nabla\cdot(\varepsilon_{\mathrm{f}}\hat{\rho}_{\mathrm{f}}^{\alpha}\bar{S}^{\alpha}\bar{\mathbf{v}}^{\alpha})-\nabla\cdot\hat{\boldsymbol{\varphi}}^{\alpha}-\varepsilon_{\mathrm{f}}\hat{\rho}_{\mathrm{f}}^{\alpha}\bar{b}^{\alpha}\\&=\varepsilon_{\mathrm{f}}\hat{\rho}_{\mathrm{f}}^{\alpha}(\bar{r}^{\alpha}\bar{S}^{\alpha}+\hat{\phi}^{\alpha}+\bar{e}^{\alpha}\bar{S}^{\alpha}+\hat{\eta}^{\alpha})+\varepsilon_{\mathrm{f}}\hat{\rho}_{\mathrm{f}}^{\alpha}\bar{\Gamma}^{\alpha}\\&=\varepsilon_{\mathrm{f}}\hat{\rho}_{\mathrm{f}}^{\alpha}(\hat{R}^{\alpha}S^{\alpha}+\hat{\Phi}^{\alpha})+\varepsilon_{\mathrm{f}}\hat{\rho}_{\mathrm{f}}^{\alpha}\bar{\Gamma}^{\alpha}\end{aligned} \tag{6.3.20}$$

其中，

$$\hat{\Phi}^{\alpha}=(\hat{\phi}^{\alpha}+\hat{\eta}^{\alpha}) \tag{6.3.21a}$$

$$\hat{\phi}^{\alpha}=\overline{\phi^{\alpha}}^{\alpha}+\overline{\overline{r}^{\alpha}\tilde{S}^{\alpha}}^{\alpha} \tag{6.3.21b}$$

$$\tilde{S}^{\alpha}=S^{\alpha}-\hat{S}^{\alpha} \tag{6.3.21c}$$

$$\hat{\boldsymbol{\varphi}}^{\alpha}\cdot\mathbf{N}=\frac{1}{\mathrm{d}A}\int_{\mathrm{d}A}(\boldsymbol{\varphi}^{\alpha}-\rho^{\alpha}S^{\alpha}\tilde{\mathbf{v}}^{\alpha})\cdot\mathbf{n}\gamma_{\mathrm{f}}\mathrm{d}a \tag{6.3.21d}$$

$$\hat{\eta}^{\alpha}=\frac{1}{\varepsilon_{\mathrm{f}}\hat{\rho}_{\mathrm{f}}^{\alpha}\mathrm{d}V}\int_{\mathrm{d}A_{\mathrm{fr}}}[\rho^{\alpha}\tilde{S}^{\alpha}(\mathbf{w}-\mathbf{v}^{\alpha})+\boldsymbol{\varphi}^{\alpha}]\cdot\mathbf{n}^{\mathrm{fr}}\mathrm{d}a \tag{6.3.21e}$$

式中，$\hat{\boldsymbol{\varphi}}^{\alpha}$ 是 α 组分宏观熵流矢量；$\hat{\phi}^{\alpha}$ 是分子交换作用导致的 α 组分和其他组分之间的熵交换；$\hat{\eta}^{\alpha}$ 是机械和物理化学作用导致的 α 组分和固体之间的熵交换；$\hat{\Phi}^{\alpha}$ 是 α 组分的总熵交换。

限制条件为

$$\sum_{\alpha}\varepsilon_{\mathrm{f}}\hat{\rho}_{\mathrm{f}}^{\alpha}(\bar{r}^{\alpha}\bar{S}^{\alpha}+\hat{\phi}^{\alpha})=0 \tag{6.3.22}$$

6.3.2 固相的宏观守恒方程

可以采用与液相组分中组分相似的平均化方法，得到相应平均化方程。

6.3.2.1 宏观质量守恒方程

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_{\mathrm{r}}\hat{\rho}^{\mathrm{r}})+\nabla\cdot\varepsilon_{\mathrm{r}}\hat{\rho}^{\mathrm{r}}\bar{\mathbf{v}}^{\mathrm{r}}=\varepsilon_{\mathrm{r}}\hat{\rho}^{\mathrm{r}}\hat{R}^{\mathrm{r}} \tag{6.3.23}$$

其中，$\hat{\rho}^{\mathrm{r}}$ 是由式(5.3.2)定义的平均值，$\bar{\mathbf{v}}^{\mathrm{r}}$ 是由式(5.3.5)定义的平均值，

$$\hat{R}^{r}=\frac{1}{\varepsilon_{\mathrm{r}}\hat{\rho}^{\mathrm{r}}\mathrm{d}V}\int_{\mathrm{d}A_{\mathrm{rf}}}[\rho^{r}(\mathbf{w}-\mathbf{v}^{r})]\ \mathbf{n}^{\mathrm{rf}}\mathrm{d}a \tag{6.3.24}$$

式中，$\hat{R}^{\mathrm{r}}$ 是固相界面发生的吸附—解吸、溶解—沉淀等化学作用导致的质量净产生率。

由式(6.1 7)，限制条件为

$$\varepsilon_f \hat{\rho}^f \hat{R}^f = \sum_\alpha \varepsilon_f \hat{\rho}_f^\alpha \hat{R}^\alpha = -\varepsilon_r \hat{\rho}^r \hat{R}^r \tag{6.3.25}$$

由式(6.3.3)，上式化为

$$\sum_\alpha \varepsilon_f \hat{\rho}_f^\alpha \hat{e}^\alpha = -\varepsilon_r \hat{\rho}^r \hat{R}^r \tag{6.3.26}$$

利用物质导数公式，将式(6.3.23)化为

$$\frac{\mathrm{D}^r}{\mathrm{D}t}(\varepsilon_r \hat{\rho}^r) + \varepsilon_r \hat{\rho}^r d_{kk}^r = \varepsilon_r \hat{\rho}^r \hat{R}^r \tag{6.3.27}$$

6.3.2.2 宏观线动量守恒方程

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_r \hat{\rho}^r \mathbf{v}^r) + \nabla \cdot \varepsilon_r \hat{\rho}^r \mathbf{v}^r \mathbf{v}^r - \nabla \cdot \hat{\mathbf{p}}^r - \varepsilon_r \hat{\rho}^r \mathbf{g}^r = \varepsilon_r \hat{\rho}^r (\hat{R}^r \mathbf{v}^r + \hat{\mathbf{P}}^r) \tag{6.3.28}$$

其中，

$$\hat{\mathbf{P}}^r = \frac{1}{\varepsilon_r \hat{\rho}_r \mathrm{d}V} \int_{\mathrm{d}A_{rf}} [\rho^r \tilde{\mathbf{v}}^r (\mathbf{w} - \mathbf{v}^r) + \mathbf{p}^r] \cdot \mathbf{n}^{rf} \mathrm{d}a \tag{6.3.29a}$$

$$\hat{\mathbf{p}}^r \cdot \mathbf{N} = \frac{1}{\mathrm{d}A} \int_{\mathrm{d}A} [\mathbf{p}^r - \rho^r \tilde{\mathbf{v}}^r \tilde{\mathbf{v}}^r] \cdot \mathbf{n} \gamma_r \mathrm{d}a \tag{6.3.29b}$$

$$\tilde{\mathbf{v}}^r(\mathbf{r},t) = \mathbf{v}^r(\mathbf{r},t) - \mathbf{v}^r(\mathbf{r},t) \tag{6.3.29c}$$

式中，$\hat{\mathbf{p}}^r$是固相宏观应力张量；$\hat{\mathbf{P}}^r$是机械和物理化学作用导致的α组分和固体之间的动量交换。

由式(6.1.7)，限制条件为

$$\sum_\alpha \varepsilon_\alpha \hat{\rho}_f^\alpha (\hat{R}^\alpha \bar{\mathbf{v}}^\alpha + \hat{\mathbf{P}}^\alpha) = -\varepsilon_r \hat{\rho}^r (\hat{R}^r \mathbf{v}^r + \hat{\mathbf{P}}^r) \tag{6.3.30}$$

由式(6.3.12)，上式化为

$$\sum_\alpha \varepsilon_\alpha \hat{\rho}_f^\alpha (r^\alpha \bar{\mathbf{v}}^\alpha + \bar{\mathbf{m}}^\alpha) = -\varepsilon_r \hat{\rho}^r (\hat{R}^r \mathbf{v}^r + \hat{\mathbf{P}}^r) \tag{6.3.31}$$

由式(6.3.25)、(2.2.11)、(2 2 17)，则式(6 3 30)可写成

$$-\varepsilon_r \hat{\rho}^r \hat{P}_k^r = \sum_\alpha \varepsilon_\alpha \hat{\rho}_f^\alpha (\hat{R}^\alpha u_k^{\alpha r} + \hat{P}_k^\alpha) = \varepsilon_f \hat{\rho}^f (\hat{R}^f u_k^{fr} + \hat{P}_k^f) \tag{6.3.32}$$

式中，

$$\hat{P}_k^f = \frac{1}{\hat{\rho}^f} \sum_\alpha \hat{\rho}_f^\alpha (\hat{R}^\alpha u_k^{\alpha f} + \hat{P}_k^\alpha) \tag{6.3.33}$$

由式(6.3.3)，上式变为

$$\hat{P}_k^f = \frac{1}{\hat{\rho}^f} \sum_\alpha \hat{\rho}^\alpha (\hat{e}^\alpha u_k^{\alpha f} + \hat{m}_k^\alpha) = \sum_\alpha \omega_f^\alpha (\hat{e}^\alpha u_k^{\alpha f} + \hat{m}_k^\alpha) \tag{6.3.34}$$

利用物质导数公式、式(6.3.27)，将式(6.3.28)化为

$$\varepsilon_r \hat{\rho}^r \frac{\mathrm{D}^r \bar{v}_k^r}{\mathrm{D}t} - \hat{p}_{kl}^r - \varepsilon_r \hat{\rho}^r g_k^r = \varepsilon_r \hat{\rho}^r \hat{P}_k^r \tag{6.3.35}$$

6.3.2.3 角动量守恒方程

$$\hat{\mathbf{p}}^{\mathrm{r}}=(\hat{\mathbf{p}}^{\mathrm{r}})^{\mathrm{T}} \tag{6.3.36}$$

6.3.2.4 宏观能量守恒方程

$$\frac{\partial}{\partial t}[\varepsilon_{\mathrm{r}}\hat{\rho}^{\mathrm{r}}(\hat{E}^{\mathrm{r}}+\frac{1}{2}\overline{v}^{\mathrm{r}2})]+\nabla\cdot[\varepsilon_{\mathrm{r}}\hat{\rho}^{\mathrm{r}}(\hat{E}^{\mathrm{r}}+\frac{1}{2}\overline{v}^{\mathrm{r}2})\overline{\mathbf{v}}^{\mathrm{r}}]-\nabla\ (\hat{\mathbf{p}}^{\mathrm{r}}\cdot\overline{\mathbf{v}}^{\mathrm{r}}+\hat{\mathbf{q}}^{\mathrm{r}})-\varepsilon_{\mathrm{r}}\hat{\rho}^{\mathrm{r}}(\overline{\mathbf{g}}^{\mathrm{r}}\ \overline{\mathbf{v}}^{\mathrm{r}}+\hat{h}^{\mathrm{r}})$$

$$=\varepsilon_{\mathrm{r}}\hat{\rho}^{\mathrm{r}}[\hat{R}^{\mathrm{r}}(\hat{E}^{\mathrm{r}}+\frac{1}{2}\overline{v}^{\mathrm{r}2})+\hat{\mathbf{P}}^{\mathrm{r}}\cdot\overline{\mathbf{v}}^{\mathrm{r}}+\hat{Q}^{\mathrm{r}}] \tag{6.3.37}$$

其中，

$$\hat{Q}^{\mathrm{r}}=\frac{1}{\varepsilon_{\mathrm{r}}\hat{\rho}^{\mathrm{r}}\mathrm{d}V}\int_{\mathrm{d}A_{\mathrm{rf}}}[\rho^{\mathrm{r}}(\tilde{E}^{\mathrm{r}}+\frac{1}{2}\tilde{v}^{\mathrm{r}2})(\mathbf{w}-\mathbf{v}^{\mathrm{r}})+\mathbf{q}^{\mathrm{r}}+\mathbf{p}^{\mathrm{r}}\cdot\tilde{\mathbf{v}}^{\mathrm{r}}]\cdot\mathbf{n}^{\mathrm{rf}}\mathrm{d}a \tag{6.3.38a}$$

$$\hat{E}^{\mathrm{r}}=\overline{E}^{\mathrm{r}}+\frac{1}{2}\overline{\tilde{v}^{\mathrm{r}2}}^{\mathrm{r}} \tag{6.3.38b}$$

$$\hat{h}^{\mathrm{r}}=\overline{h}^{\mathrm{r}}+\frac{1}{2}\overline{\tilde{\mathbf{g}}^{\mathrm{r}}\cdot\tilde{\mathbf{v}}^{\mathrm{r}}}^{\mathrm{r}} \tag{6.3.38c}$$

$$\hat{\mathbf{q}}^{\mathrm{r}}\cdot\mathbf{N}=\frac{1}{\mathrm{d}A}\int_{\mathrm{d}A}[\mathbf{q}^{\mathrm{r}}+\mathbf{p}^{\mathrm{r}}\cdot\tilde{\mathbf{v}}^{\mathrm{r}}-\rho^{\mathrm{r}}(\hat{E}^{\mathrm{r}}+\frac{1}{2}\tilde{v}^{\mathrm{r}2})\tilde{\mathbf{v}}^{\mathrm{r}}]\cdot\mathbf{n}\gamma_{\mathrm{r}}\mathrm{d}a \tag{6.3.38d}$$

$$\tilde{E}^{\mathrm{r}}=E^{\mathrm{r}}-\hat{E}^{\mathrm{r}} \tag{6.3.38e}$$

式中，$\hat{E}^{\mathrm{r}}$ 是固相宏观内能；$\hat{h}^{\mathrm{r}}$ 是固相宏观能量供给；$\hat{\mathbf{q}}^{\mathrm{r}}$ 是固相宏观热流矢量；$\hat{Q}^{\mathrm{r}}$ 是机械和物理化学作用导致的 α 组分和固体之间的能量交换。

由式(6.1.7)，限制条件为

$$\sum_{\alpha}\varepsilon_{\mathrm{f}}\hat{\rho}_{\mathrm{f}}^{\alpha}[\hat{R}^{\alpha}(\hat{E}^{\alpha}+\frac{1}{2}\overline{v}^{\alpha 2})+\hat{\mathbf{P}}^{\alpha}\cdot\overline{\mathbf{v}}^{\alpha}+\hat{Q}^{\alpha}]=-\varepsilon_{\mathrm{r}}\hat{\rho}^{\mathrm{r}}[\hat{R}^{\mathrm{r}}(\hat{E}^{\mathrm{r}}+\frac{1}{2}\overline{v}^{\mathrm{r}2})+\hat{\mathbf{P}}^{\mathrm{r}}\cdot\overline{\mathbf{v}}^{\mathrm{r}}+\hat{Q}^{\mathrm{r}}] \tag{6.3.39}$$

由式(6.3.18)，上式化为

$$\sum_{\alpha}\varepsilon_{\mathrm{f}}\hat{\rho}_{\mathrm{f}}^{\alpha}[\hat{e}^{\alpha}(\hat{E}^{\alpha}+\frac{1}{2}\overline{v}^{\alpha 2})+\hat{\mathbf{m}}^{\alpha}\cdot\overline{\mathbf{v}}^{\alpha}+\hat{u}^{\alpha}]=-\varepsilon_{\mathrm{r}}\hat{\rho}^{\mathrm{r}}[\hat{R}^{\mathrm{r}}(\hat{E}^{\mathrm{r}}+\frac{1}{2}\overline{v}^{\mathrm{r}2})+\hat{\mathbf{P}}^{\mathrm{r}}\ \overline{\mathbf{v}}^{\mathrm{r}}+\hat{Q}^{\mathrm{r}}] \tag{6.3.40}$$

由式(6.3.8)、(6.3.32)，则式(6.3.39)可写成

$$-\varepsilon_{\mathrm{r}}\hat{\rho}^{\mathrm{r}}\hat{Q}^{\mathrm{r}}=\sum_{\alpha}\varepsilon_{\alpha}\hat{\rho}_{\mathrm{f}}^{\alpha}[\hat{Q}^{\alpha}+\hat{P}_{k}^{\alpha}\overline{u}_{k}^{\alpha\mathrm{r}}+\hat{R}^{\alpha}(\hat{E}^{\alpha}-\hat{E}^{\mathrm{r}}+\frac{1}{2}\overline{u}_{k}^{\alpha\mathrm{r}}\overline{u}_{k}^{\alpha\mathrm{r}})]$$

$$=\varepsilon_{\mathrm{f}}\hat{\rho}^{\mathrm{f}}[\hat{Q}^{\alpha}+\hat{P}_{k}^{\mathrm{f}}\overline{u}_{k}^{\mathrm{fr}}+\hat{R}^{\mathrm{f}}(\hat{E}^{\mathrm{f}}-\hat{E}^{\mathrm{r}}+\frac{1}{2}\overline{u}_{k}^{\mathrm{fr}}\overline{u}_{k}^{\mathrm{fr}})] \tag{6.3.41}$$

式中

$$\hat{E}^{\mathrm{f}}=\frac{1}{\hat{\rho}^{\mathrm{f}}}\sum_{\alpha}\hat{\rho}_{\mathrm{f}}^{\alpha}[\hat{E}^{\alpha}+\frac{1}{2}(u_{k}^{\alpha\mathrm{f}})^{2}] \tag{6.3.42}$$

利用物质导数公式、式(6.3.27)和(6.3.35)，将式(6.3.37)化为

$$\varepsilon_r\hat{\rho}^r\frac{\mathrm{D}^r\bar{E}^r}{\mathrm{D}t}-\bar{p}^r_{kl}\bar{v}^r_{l\,k}-\bar{q}^r_{k\,k}-\varepsilon_r\hat{\rho}^r\hat{h}^r=\varepsilon_r\hat{\rho}^r\hat{Q}^r \tag{6.3 43}$$

6.3.2.5 宏观熵平衡方程

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_r\hat{\rho}^rS^r)+\nabla\cdot(\varepsilon_r\hat{\rho}^rS^r\mathbf{v}^r)-\nabla\cdot\bar{\varphi}^r-\varepsilon_r\hat{\rho}^rb^r=\varepsilon_r\hat{\rho}^r(\hat{R}^rS^r+\hat{\Phi}^r)+\varepsilon_r\hat{\rho}^r\Gamma^r \tag{6.3 44}$$

其中，

$$\bar{\varphi}^r\cdot\mathbf{N}=\frac{1}{\mathrm{d}A}\int_{\mathrm{d}A}(\varphi^r-\rho^rS^r\tilde{\mathbf{v}}^r)\cdot\mathbf{n}\gamma_r\mathrm{d}a \tag{6.3 45a}$$

$$\hat{\Phi}^r=\frac{1}{\varepsilon_r\hat{\rho}^r\mathrm{d}V}\int_{\mathrm{d}A_a}[\rho^r\tilde{S}^r(\mathbf{w}-\mathbf{v}^r)+\phi^r]\cdot\mathbf{n}^{rf}\mathrm{d}a \tag{6 3.45b}$$

$$\tilde{S}^r=S^r-\bar{S}^r \tag{6.3.45c}$$

式中，$\bar{\varphi}^\alpha$ 是固相宏观熵流矢量；$\hat{\Phi}^r$ 是机械和物理化学作用导致的 α 组分和固体之间的熵交换。

由式(6.1.8)，限制条件为

$$\sum_\alpha\varepsilon_f\hat{\rho}^\alpha_f(r^\alpha\bar{S}^\alpha+\hat{\eta}^\alpha)+\varepsilon_r\hat{\rho}^r(\hat{R}^r\bar{S}^r+\hat{\Phi}^r)\geqslant 0 \tag{6 3 46}$$

6.3.3 液相的宏观守恒方程

利用对式(6.2.1)液相中所有组分的平均化方程求和，可以得到相应的方程。

6.3.3.1 宏观质量守恒方程

在式(6.3.1)中，对所有组分 α 的方程求和，得

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_f\hat{\rho}^f)+\nabla\cdot\varepsilon_f\hat{\rho}^f\bar{\mathbf{v}}^f=\varepsilon_f\hat{\rho}^f\hat{R}^f \tag{6.3 47}$$

其中，

$$\bar{\mathbf{v}}^f=\frac{1}{\hat{\rho}^f}\sum_\alpha\hat{\rho}^\alpha_f\mathbf{v}^\alpha=\sum_\alpha\omega^\alpha_f\bar{\mathbf{v}}^\alpha \tag{6.3.48}$$

式中，$\hat{R}^f$ 是固相界面发生的所有组分的吸附—解吸、溶解—沉淀等化学作用导致的质量净产生率和外部补给量速率，由式(6 3 26)定义，具体量由式(6.2.19)确定。

利用物质导数公式，将式(6.3 47)化为

$$\frac{\mathrm{D}^f}{\mathrm{D}t}(\varepsilon_f\hat{\rho}^f)+\varepsilon_f\hat{\rho}^fd^f_{k\,k}=\varepsilon_f\hat{\rho}^f\hat{R}^f \tag{6.3.49}$$

6.3.3.2 宏观线动量守恒方程

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_f\hat{\rho}^f\bar{\mathbf{v}}^f)+\nabla\cdot\varepsilon_f\hat{\rho}^f\bar{\mathbf{v}}^f\mathbf{v}^f-\nabla\cdot\bar{\mathbf{p}}^f-\sum_\alpha\varepsilon_f\hat{\rho}^\alpha_f\mathbf{g}^\alpha=\varepsilon_f\hat{\rho}^f(\hat{R}^f\bar{\mathbf{v}}^f+\hat{\mathbf{P}}^f) \tag{6.3 50}$$

其中，

$$\hat{\mathbf{p}}^{\mathrm{f}}=\sum_{\alpha}(\hat{\mathbf{p}}^{\alpha}-\varepsilon_{\mathrm{f}}\hat{\rho}_{\mathrm{f}}^{\alpha}\mathbf{u}^{\alpha\mathrm{f}}\mathbf{u}^{\alpha\mathrm{f}}) \tag{6.3.51a}$$

$$\hat{\mathbf{P}}^{\mathrm{f}}=\frac{\mathbf{I}}{\hat{\rho}^{\mathrm{f}}}\sum_{\alpha}\hat{\rho}_{\mathrm{f}}^{\alpha}(\hat{e}^{\alpha}\mathbf{u}^{\alpha\mathrm{f}}+\hat{\mathbf{m}}^{\alpha}) \tag{6.3.51b}$$

式中，$\hat{\mathbf{p}}^{\mathrm{f}}$ 是液相宏观应力张量；$\hat{\mathbf{P}}^{\mathrm{f}}$ 是机械和物理化学作用导致的液相和固体之间的动量交换。

利用物质导数公式、式(6.3.49)，将式(6.3.50)化为

$$\varepsilon_{\mathrm{f}}\hat{\rho}^{\mathrm{f}}\frac{\mathrm{D}\bar{v}_{k}^{\mathrm{f}}}{\mathrm{D}t}-\hat{p}_{kl}^{\mathrm{f}}-\varepsilon_{\mathrm{f}}\hat{\rho}^{\mathrm{f}}\bar{g}_{k}^{\mathrm{f}}=\varepsilon_{\mathrm{f}}\hat{\rho}^{\mathrm{f}}\hat{P}_{k}^{\mathrm{f}} \tag{6.3.52}$$

其中，

$$\bar{g}_{k}^{\mathrm{f}}=\sum_{\alpha}\omega_{\mathrm{f}}^{\alpha}\bar{g}_{k}^{\alpha} \tag{6.3.53}$$

6.3.3.3 角动量守恒方程

$$\hat{\mathbf{p}}^{\mathrm{f}}=(\hat{\mathbf{p}}^{\mathrm{f}})^{\mathrm{T}} \tag{6.3.54}$$

6.3.3.4 宏观能量守恒方程

$$\frac{\partial}{\partial t}[\varepsilon_{\mathrm{f}}\hat{\rho}^{\mathrm{f}}(\hat{E}^{\mathrm{f}}+\frac{1}{2}\bar{v}^{\mathrm{f}2})]+\nabla\cdot[\varepsilon_{\mathrm{f}}\hat{\rho}^{\mathrm{f}}(\hat{E}^{\mathrm{f}}+\frac{1}{2}\bar{v}^{\mathrm{f}2})\bar{\mathbf{v}}^{\mathrm{f}}]-\nabla\cdot(\hat{\mathbf{p}}^{\mathrm{f}}\cdot\bar{\mathbf{v}}^{\mathrm{f}}+\hat{\mathbf{q}}^{\mathrm{f}})$$

$$-\sum_{\alpha}\varepsilon_{\mathrm{f}}\hat{\rho}_{\mathrm{f}}^{\alpha}(\bar{\mathbf{g}}^{\alpha}\ \bar{\mathbf{v}}^{\alpha}+\hat{h}^{\alpha})=\varepsilon_{\mathrm{f}}\hat{\rho}^{\mathrm{f}}[\hat{R}^{\mathrm{f}}(\hat{E}^{\mathrm{f}}+\frac{1}{2}\bar{v}^{\mathrm{f}2})+\hat{\mathbf{P}}^{\mathrm{f}}\cdot\bar{\mathbf{v}}^{\mathrm{f}}+\hat{Q}^{\mathrm{f}}] \tag{6.3.55}$$

其中，

$$\hat{\mathbf{q}}^{\mathrm{f}}=\sum_{\alpha}[\hat{\mathbf{q}}^{\alpha}+\hat{\mathbf{p}}^{\alpha}\cdot\mathbf{u}^{\alpha\mathrm{f}}-\varepsilon_{\mathrm{f}}\hat{\rho}^{\mathrm{f}}(\hat{E}^{\alpha}+\frac{1}{2}u^{\alpha\mathrm{f}2})\mathbf{u}^{\alpha\mathrm{f}}] \tag{6.3.56a}$$

$$\hat{Q}^{\mathrm{f}}=\frac{1}{\hat{\rho}^{\mathrm{f}}}\sum_{\alpha}\hat{\rho}_{\mathrm{f}}^{\alpha}\{\hat{u}^{\alpha}+\hat{\mathbf{m}}^{\alpha}\cdot\mathbf{u}^{\alpha\mathrm{f}}+\hat{e}^{\alpha}[(\hat{E}^{\alpha}-\hat{E}^{\mathrm{f}})+\frac{1}{2}u^{\alpha\mathrm{f}2}]\} \tag{6.3.56b}$$

式中，$\hat{E}^{\mathrm{f}}$ 是液相宏观内能；$\hat{h}^{\mathrm{f}}$ 是液相宏观能量供给；$\hat{\mathbf{q}}^{\mathrm{f}}$ 是液相宏观热流矢量；$\hat{Q}^{\mathrm{f}}$ 是机械和物理化学作用导致的液相和固体之间的能量交换。

利用物质导数公式、式(6.3.49)和(6.3.52)，将式(6.3.55)化为

$$\varepsilon_{\mathrm{f}}\hat{\rho}^{\mathrm{f}}\frac{\mathrm{D}^{\mathrm{f}}\hat{E}^{\mathrm{f}}}{\mathrm{D}t}-\hat{p}_{kl}^{\mathrm{f}}\bar{v}_{l,k}^{\mathrm{f}}-\bar{q}_{k,k}^{\mathrm{f}}-\sum_{\alpha}\varepsilon_{\mathrm{f}}\hat{\rho}_{\mathrm{f}}^{\alpha}\bar{g}_{k}^{\alpha}u_{k}^{\alpha\mathrm{f}}-\varepsilon_{\mathrm{f}}\hat{\rho}^{\mathrm{f}}\bar{h}^{\mathrm{f}}=\varepsilon_{\mathrm{f}}\hat{\rho}^{\mathrm{f}}\hat{Q}^{\mathrm{f}} \tag{6.3.57}$$

其中，

$$\hat{h}^{\mathrm{f}}=\sum_{\alpha}\omega_{\mathrm{f}}^{\alpha}\hat{h}^{\alpha} \tag{6.3.58}$$

6.3.3.5 宏观熵平衡方程

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_{\mathrm{f}}\hat{\rho}^{\mathrm{f}}\bar{S}^{\mathrm{f}})+\nabla\ (\varepsilon_{\mathrm{f}}\hat{\rho}^{\mathrm{f}}\bar{S}^{\mathrm{f}}\bar{\mathbf{v}}^{\mathrm{f}})-\nabla\cdot\hat{\varphi}^{\mathrm{f}}-\varepsilon_{\mathrm{f}}\sum_{\alpha}\hat{\rho}_{\mathrm{f}}^{\alpha}\bar{b}^{\alpha}$$

$$= \varepsilon_f \hat{\rho}^f (\hat{R}^f S^f + \hat{\Phi}^f) + \varepsilon_f \hat{\rho}^f \Gamma^f \tag{6.3.59}$$

其中，

$$\bar{S}^f = \frac{1}{\hat{\rho}^f} \sum_\alpha \hat{\rho}_f^\alpha \bar{S}^\alpha = \sum_\alpha \omega_f^\alpha \bar{S}^\alpha \tag{6.3.60a}$$

$$\bar{\varphi}^f = \sum_\alpha (\bar{\varphi}^\alpha - \varepsilon_f \hat{\rho}_f^\alpha \bar{S}^\alpha \mathbf{u}^{\alpha f}) \tag{6.3.60b}$$

$$\bar{\Phi}^f = \frac{1}{\hat{\rho}^f} \sum_\alpha \hat{\rho}_f^\alpha [\hat{\eta}^\alpha + \hat{e}^\alpha (S^\alpha - \bar{S}^f)] \tag{6.3.60c}$$

$$\bar{\Gamma}^f = \frac{1}{\hat{\rho}^f} \sum_\alpha \hat{\rho}_f^\alpha \bar{\Gamma}^\alpha = \sum_\alpha \omega_f^\alpha \Gamma^\alpha \tag{6.3.60d}$$

式中，$\bar{\varphi}^f$ 是液相宏观熵流矢量；$\bar{\Phi}^f$ 是机械和物理化学作用导致的液相和固体之间的熵交换；Γ^f 是单位质量液相的宏观净熵产生率。

在上述液相方程中，附加的限制方程可以由组分限制条件方程确定，不必独自给出。

6.4 热力学第二定律的宏观形式

6.4.1 热力学第二定律和温度函数的一般形式

多相体系包含三个净熵产生速率，即组分的 $\bar{\Gamma}^\alpha$、液相的 $\bar{\Gamma}^f$ 和固相的 $\bar{\Gamma}^r$。宏观的热力学第二定律取决于微观描述方程。在微观上，热力学第二定律可以由两种形式描述，一种是分别描述固相和液相体系，另一种是描述整个体系。显然，第二种描述方法比第一种描述方法更具有广泛的适用性。

$$\int_{V_r} \rho^r \Gamma \mathrm{d}v + \int_{V_f} \sum_\alpha (\rho^\alpha \Gamma^\alpha) \mathrm{d}v \geqslant 0 \tag{6.4.1}$$

应用平均化方法

$$\bar{\Gamma}^m = \varepsilon_r \hat{\rho}^r \bar{\Gamma}^r + \varepsilon_f \sum_\alpha (\hat{\rho}_f^\alpha \bar{\Gamma}^\alpha) \geqslant 0 \tag{6.4.2}$$

由能量源与熵的关系，定义的温度函数关系为

$$\theta^r = \frac{\hat{h}^r}{\bar{b}^r}, \quad \theta^f = \frac{\hat{h}^\alpha}{\bar{b}^\alpha} \tag{6.4.3}$$

式中，θ^r、θ^f 是绝对温度，可以由实验测定的温度函数确定。

6.4.2 热力学第二定律的明显形式

采用整个体系的描述方法，将式(6.3.56)分别代入式(6.3.16)、(6.3.20)消去液相组分中的 $\hat{h}^\alpha$，代入式(6.3.37)、(6.3.44)消去固相中的 $\hat{h}^r$，然后采用式(6 4.2)求和，得

$$\bar{\Gamma}^m = \frac{1}{\theta^f} \sum_\alpha [-\varepsilon_f \hat{\rho}_f^\alpha (\frac{\mathrm{D}^\alpha A^\alpha}{\mathrm{D}t} + \bar{S}^\alpha \frac{\mathrm{D}^\alpha \theta^f}{\mathrm{D}t}) + \theta^f \nabla \cdot (\frac{\hat{\mathbf{q}}^\alpha}{\theta^f} - \bar{\varphi}^\alpha) + \frac{\hat{\mathbf{q}}^\alpha}{\theta^f} \cdot \nabla \theta^f + \hat{\mathbf{p}}^\alpha : \bar{\mathbf{v}}^\alpha + \varepsilon_f \hat{\rho}_f^\alpha \hat{Q}^\alpha]$$

$$+\frac{1}{\theta^{\mathrm{r}}}[-\varepsilon_{\mathrm{r}}\hat{\rho}^{\mathrm{r}}(\frac{D^{\mathrm{r}}A^{\mathrm{r}}}{\mathrm{D}t}+\bar{S}^{\mathrm{r}}\frac{D^{\mathrm{r}}\theta^{\mathrm{r}}}{\mathrm{D}t})+\theta^{\mathrm{r}}\nabla\ (\frac{\hat{\mathbf{q}}^{\mathrm{r}}}{\theta^{\mathrm{r}}}-\hat{\varphi}^{\mathrm{r}})+\frac{\hat{\mathbf{q}}^{\mathrm{r}}}{\theta^{\mathrm{r}}}\ \nabla\theta^{\mathrm{r}}+\hat{\mathbf{p}}^{\mathrm{r}}:\bar{\mathbf{v}}^{\mathrm{r}}+\varepsilon_{\mathrm{r}}\hat{\rho}^{\mathrm{r}}\hat{Q}^{\mathrm{r}}]\geqslant 0 \quad (6.4.4)$$

式中，A^{α}、A^{r}是单位质量的组分α和固相的Hemholtz自由能密度函数，可以由实验测定的温度函数确定。

6.4.3 热力学第二定律的简化形式

方程(6.4.4)是十分全面的，但也是十分复杂的。针对具体的情况，方程可以简化。

首先假设熵流和热流成正比，则有

$$\hat{\varphi}_k^{\alpha}=\frac{\hat{q}_k^{\alpha}}{\theta^{\mathrm{f}}},\quad \hat{\varphi}_k^{\mathrm{r}}=\frac{\hat{q}_k^{\mathrm{r}}}{\theta^{\mathrm{r}}} \tag{6.4.5}$$

其次假设固相和液相达到局部平衡，那么体系中固相和液相的温度相同，即

$$\theta^{\mathrm{r}}=\theta^{\mathrm{f}}=\theta \tag{6.4.6}$$

在这些条件下，$\frac{\hat{\mathbf{q}}^{\alpha}}{\theta^{\mathrm{f}}}-\hat{\varphi}^{\alpha}$、$\frac{\hat{\mathbf{q}}^{\mathrm{r}}}{\theta^{\mathrm{r}}}-\hat{\varphi}^{\mathrm{r}}$等项为零。进一步简化熵平衡方程(6.4.4)。

对于$\frac{\mathrm{D}^{\alpha}A^{\alpha}}{\mathrm{D}t}$项。由微分学公式、式(1.2.7)，得

$$\sum_{\alpha}\hat{\rho}_{\mathrm{f}}^{\alpha}\frac{\mathrm{D}^{\alpha}A^{\alpha}}{\mathrm{D}t}=\hat{\rho}^{\mathrm{f}}\frac{\mathrm{D}^{\mathrm{f}}A^{\mathrm{f}}}{\mathrm{D}t}-\sum_{\alpha}\hat{\rho}^{\mathrm{f}}A^{\alpha}\frac{\mathrm{D}^{\mathrm{f}}\omega_{\mathrm{f}}^{\alpha}}{\mathrm{D}t} \tag{6.4.7}$$

式中，A^{f}是液相的Hemholtz自由能，定义为

$$A^{\mathrm{f}}=\sum_{\alpha}\omega_{\mathrm{f}}^{\alpha}A^{\alpha} \tag{6.4.8}$$

由式(6 3.5)、(6.3.6)，则式(6.4.7)变为

$$\sum_{\alpha}\hat{\rho}_{\mathrm{f}}^{\alpha}\frac{\mathrm{D}^{\mathrm{f}}A^{\alpha}}{\mathrm{D}t}=\sum_{\alpha}\hat{\rho}^{\mathrm{f}}\frac{\mathrm{D}^{\mathrm{f}}A^{\mathrm{f}}}{\mathrm{D}t}-\sum_{\alpha}(\hat{\rho}^{\mathrm{f}}\omega_{\mathrm{f}}^{\alpha}A^{\alpha}u_k^{\alpha\mathrm{f}})_{,k}-\sum_{\alpha}[\hat{\rho}^{\mathrm{f}}\omega_{\mathrm{f}}^{\alpha}A^{\alpha}(\hat{R}^{\alpha}-\hat{R}^{\mathrm{f}})]$$

由式(2.2.14)，上式为

$$\sum_{\alpha}\hat{\rho}_{\mathrm{f}}^{\alpha}\frac{\mathrm{D}^{\mathrm{f}}A^{\alpha}}{\mathrm{D}t}=\sum_{\alpha}\hat{\rho}^{\mathrm{f}}\frac{\mathrm{D}^{\mathrm{f}}A^{\mathrm{f}}}{\mathrm{D}t}-\sum_{\alpha=1}^{N-1}[\hat{\rho}^{\mathrm{f}}\omega_{\mathrm{f}}^{\alpha}(A^{\alpha}-A^{N})u_k^{\alpha\mathrm{f}}]_{,k}-\sum_{\alpha}[\hat{\rho}^{\mathrm{f}}\omega_{\mathrm{f}}^{\alpha}A^{\alpha}(\hat{R}^{\alpha}-\hat{R}^{\mathrm{f}})]$$

$$=\sum_{\alpha}\hat{\rho}^{\mathrm{f}}\frac{\mathrm{D}^{\mathrm{f}}A^{\mathrm{f}}}{\mathrm{D}t}-\sum_{\alpha=1}^{N-1}[\hat{\rho}^{\mathrm{f}}\omega_{\mathrm{f}}^{\alpha}(A^{\alpha}-A^{N})u_{k,k}^{\alpha\mathrm{f}}+\hat{\rho}^{\mathrm{f}}\omega_{\mathrm{f}}^{\alpha}(A^{\alpha}-A^{N})_{,k}u_k^{\alpha\mathrm{f}}+(\hat{\rho}^{\mathrm{f}}\omega_{\mathrm{f}}^{\alpha})_{,k}(A^{\alpha}-A^{N})u_k^{\alpha\mathrm{f}}]$$

$$-\sum_{\alpha}[\hat{\rho}^{\mathrm{f}}\omega_{\mathrm{f}}^{\alpha}A^{\alpha}(\hat{R}^{\alpha}-\hat{R}^{\mathrm{f}})] \tag{6.4.9}$$

对于$\frac{\mathrm{D}^{\alpha}\theta}{\mathrm{D}t}$、$\frac{\mathrm{D}^{\mathrm{r}}\theta}{\mathrm{D}t}$项。由式(2.2.10)，得

$$\sum_{\alpha}\hat{\rho}_{\mathrm{f}}^{\alpha}\bar{S}^{\alpha}\frac{\mathrm{D}^{\alpha}\theta}{\mathrm{D}t}=\sum_{\alpha}\hat{\rho}_{\mathrm{f}}^{\alpha}\bar{S}^{\alpha}[\frac{\mathrm{D}^{\mathrm{r}}\theta}{\mathrm{D}t}-u_k^{\alpha}\theta_{,k}] \tag{6.4.10}$$

由式(6.3.60a)、(1.2.7)，上式变为

$$\sum_{\alpha}\hat{\rho}_{\mathrm{f}}^{\alpha}\bar{S}^{\alpha}\frac{\mathrm{D}^{\alpha}\theta}{\mathrm{D}t}=-\hat{\rho}^{\mathrm{f}}\bar{S}^{\mathrm{f}}\frac{\mathrm{D}^{\mathrm{r}}\theta}{\mathrm{D}t}+\hat{\rho}^{\mathrm{f}}\sum_{\alpha}\omega_{\mathrm{f}}^{\alpha}S^{\alpha}u_k^{\alpha\mathrm{f}}\theta_{,k}\geqslant 0 \tag{6.4.11}$$

$$-\theta\sum_{\alpha}\hat{\rho}^{\mathrm{f}}\omega_{\mathrm{f}}^{\alpha}\bar{S}^{\alpha}\hat{R}^{\alpha}-\varepsilon_{\mathrm{f}}\hat{\rho}^{\mathrm{f}}\dot{S}^{\mathrm{r}}\hat{R}^{\mathrm{f}}-\frac{1}{2}\varepsilon_{\mathrm{f}}\hat{\rho}^{\mathrm{f}}\sum_{\alpha}\omega_{\mathrm{f}}^{\alpha}u_k^{\alpha\mathrm{f}}u_k^{\alpha\mathrm{f}}\hat{R}^{\alpha}$$

$$-\hat{\rho}^{\mathrm{m}}\dot{S}_{\mathrm{m}}\frac{\mathrm{D}^{\mathrm{r}}\theta^{\mathrm{r}}}{\mathrm{D}t}-(\frac{\hat{q}_k^{\mathrm{m}}}{\theta}-\varepsilon_{\mathrm{f}}\hat{\rho}^{\mathrm{f}}\sum_{\alpha}\omega_{\mathrm{f}}^{\alpha}\bar{S}^{\alpha}u_k^{\alpha\mathrm{r}})\theta_{,k}\geqslant 0 \tag{6.4.20}$$

由式(6.3.57)和(6.3.58)相加，得体系的能量方程

$$\hat{\rho}^{\mathrm{m}}\frac{\mathrm{D}^{\mathrm{r}}\hat{E}^{\mathrm{m}}}{\mathrm{D}t}+(\varepsilon_{\mathrm{f}}\hat{\rho}^{\mathrm{f}}\hat{E}^{\mathrm{f}}u_k^{\mathrm{fr}})_{,k}-\hat{p}_{kl}^{\mathrm{f}}\bar{v}_{l,k}^{\mathrm{f}}-\hat{p}_{kl}^{\mathrm{r}}\bar{v}_{l,k}^{\mathrm{r}}-\hat{q}_{k,k}^{\mathrm{m}}-\varepsilon_{\mathrm{f}}\hat{\rho}^{\mathrm{f}}\hat{h}^{\mathrm{f}}-\varepsilon_{\mathrm{r}}\hat{\rho}^{\mathrm{r}}\hat{h}^{\mathrm{r}}$$

$$=\varepsilon_{\mathrm{f}}\hat{\rho}^{\mathrm{f}}(\hat{P}_k^{\mathrm{f}}u_k^{\mathrm{fr}}+\frac{1}{2}\hat{R}^{\mathrm{f}}u_k^{\mathrm{fr}2}) \tag{6.4.21}$$

其中，

$$\hat{\rho}^{\mathrm{m}}\hat{E}^{\mathrm{m}}=\varepsilon_{\mathrm{f}}\hat{\rho}^{\mathrm{f}}\hat{E}^{\mathrm{f}}+\varepsilon_{\mathrm{r}}\hat{\rho}^{\mathrm{r}}\hat{E}^{\mathrm{r}} \tag{6.4.22}$$

式中，$\hat{E}^{\mathrm{m}}$ 是多孔介质的内能。

6.5 本构方程

由于以后涉及的相同字母表示的量不容易发生混淆，为了使方程形式更为简明，以后有关量的符号去掉上面的平均化标记。

6.5.1 本构假设

质量平衡方程(6.3.5)、(6.3.27)、(6.3.49)，动量平衡方程(6.3.14)、(6.3.35)、(6.3.52)，以及熵平衡方程(6.4.20)组成 $4N+5$ 个方程，考虑式(6.2.29)、(6.4.5)、(2.2.17)、(2.3.19)、(6.3.26)、(6.3.34)、(6.3.36)，有 $16N+17$ 个未知数，即

$$\underset{1}{\varepsilon_{\mathrm{f}}},\underset{1}{\theta},\underset{1}{\rho^{\mathrm{f}}},\underset{1}{\rho^{\mathrm{r}}},\underset{N-1}{\omega_{\mathrm{f}}^{\beta}},\underset{3}{v_k^{\mathrm{f}}},\underset{3N-3}{u_k^{\beta\mathrm{f}}},\underset{3}{\xi_k^{\mathrm{r}}},\underset{1}{A^{\mathrm{f}}},\underset{1}{A^{\mathrm{r}}},\underset{N-1}{(A^{\beta}-A^{N})},\underset{N}{S^{\alpha}},\underset{1}{S^{\mathrm{m}}}$$

$$\underset{6}{p_{kl}^{\mathrm{f}}},\underset{6}{p_{kl}^{\mathrm{r}}},\underset{6N-6}{[p_{kl}^{\beta}-(\omega_{\mathrm{f}}^{\beta}/\omega_{\mathrm{f}}^{N})p_{kl}^{N}]},\underset{3}{\hat{P}_k^{\mathrm{f}}},\underset{3N-3}{(\hat{P}_k^{\beta}-\hat{P}_k^{N})},\underset{N-1}{\hat{R}^{\beta}},\underset{1}{\hat{R}^{\mathrm{f}}},\underset{3}{q_k^{\mathrm{m}}} \tag{6.5.1}$$

为了确定体系特征的未知量，必须增加 $12N+12$ 个方程。这可以根据多孔介质骨架和液相组分的物质性质，给出多孔介质中骨架和流体性质的本构方程，来弥补方程的不足。

建立本构方程，首先是给定假设条件，然后利用熵不等式方程，结合客观性原则、相容性原则和物质的对称性原则等给出未知量的方程。为此，选定 $12N+12$ 个相互依赖的变量或非独立变量为

$$\{\Psi_{\Lambda}\}=\{A^{\mathrm{f}},A^{\mathrm{r}},(A^{\beta}-A^{N}),S^{\alpha},S^{\mathrm{m}},p_{kl}^{\mathrm{f}},p_{kl}^{\mathrm{r}},[p_{kl}^{\beta}-(\omega_{\mathrm{f}}^{\beta}/\omega_{\mathrm{f}}^{N})p_{kl}^{N}],\hat{P}_k^{\mathrm{f}},(\hat{P}_k^{\beta}-\hat{P}_k^{N}),\hat{R}^{\beta},\hat{R}^{\mathrm{f}},q_k^{\mathrm{m}}\}$$

$$\Lambda=1,\cdots,12N+12;\quad \alpha=1,\cdots,N;\quad \beta=1,\cdots,N-1 \tag{6.5.2}$$

这些变量不能直接测定，但是可以利用含有能够直接测定的独立变量的方程确定。独立变量的确定取决于液相中组分、液相和固相的性质，以及所发生的现象。

假设固体颗粒是微观上不可压缩的，液相中所有组分在宏观上是无粘滞性的，这时

$$\frac{\mathrm{D}^{\mathrm{r}}\rho^{\mathrm{r}}}{\mathrm{D}t}=0 \tag{6.5 3}$$

积分得

$$\rho^{\mathrm{r}}=\rho_0^{\mathrm{r}}(\xi_K^{\mathrm{r}}) \tag{6.5.4}$$

由式(6.3.27)、(6.5.3)，得

$$\frac{\mathrm{D}^{\mathrm{r}}\varepsilon_{\mathrm{f}}}{\mathrm{D}t}-(1-\varepsilon_{\mathrm{f}})d_{kk}^{\mathrm{r}}=\varepsilon_{\mathrm{f}}\frac{\rho^{\mathrm{f}}}{\rho_0^{\mathrm{r}}}\hat{R}^{\mathrm{f}} \tag{6.5 5}$$

该方程建立了 ε_{f}、d_{kk}^{r}、$\hat{R}^{\mathrm{f}}$ 之间的关系。由固相的 Jacobi 关系、式(2 3 20)、(2.3.19)，可以建立固相运动 d_{kk}^{r} 与 E_{KL}^{r} 的关系。因此当 ε_{f}、E_{KL}^{r}、$\hat{R}^{\mathrm{f}}$ 中的两个作为未知量时，剩下的一个就不必作为未知量了。例如当 E_{KL}^{r}、$\hat{R}^{\mathrm{f}}$ 是独立变量时，ε_{f} 可以由 E_{KL}^{r} 确定。这样，未知量有 $12N+11$ 个。

假设未知量的本构方程表达成为下述形式

$$A^{\mathrm{f}}=A^{\mathrm{f}}(\rho^{\mathrm{f}},\omega^{\alpha},E_{KL}^{\mathrm{r}},\theta) \tag{6.5.6a}$$

$$A^{\mathrm{r}}=A^{\mathrm{r}}(\rho^{\mathrm{f}},E_{KL}^{\mathrm{r}},\theta) \tag{6.5.6b}$$

$$A^{\beta}-A^{N}=A^{*\beta}(\rho^{\mathrm{f}},\omega^{\alpha},E_{KL}^{\mathrm{r}},\theta) \tag{6.5.6c}$$

$$\Psi_{\Lambda}=\Psi_{\Lambda}(\rho^{\mathrm{f}},\omega^{\alpha},\rho_k^{\mathrm{f}},\omega_k^{\alpha},\varepsilon_k^{\mathrm{f}},E_{KL}^{\mathrm{r}},\theta,\theta_k,u_k^{\alpha\mathrm{f}},u_k^{\mathrm{fr}})$$

$$\Lambda=N+1,\cdots,12N+11;\alpha,\beta=1,\cdots,N-1 \tag{6.5.6d}$$

方程中，$\rho_k^{\mathrm{f}},\omega_k^{\mathrm{f}},\varepsilon_k^{\mathrm{f}},u_k^{\alpha\mathrm{f}},u_k^{\mathrm{fr}}$ 等反映扩散的影响，E_{KL}^{r} 反映岩石弹性的影响，θ,θ_k 反映热和热流影响。

6.5.2 本构条件下熵不等式的展开

在上述条件下，确定熵不等式(6.4.20)中各项具体形式。对式(6.5.6a)、(6.5.6b)、(6.5.6c)求导，得

$$\frac{\mathrm{D}^{\mathrm{f}}A^{\mathrm{f}}}{\mathrm{D}t}=\frac{\partial A^{\mathrm{f}}}{\partial\rho^{\mathrm{f}}}\frac{\mathrm{D}^{\mathrm{f}}\rho^{\mathrm{f}}}{\mathrm{D}t}+\sum_{\beta}^{N-1}\frac{\partial A^{\mathrm{f}}}{\partial\omega_{\mathrm{f}}^{\beta}}\frac{\mathrm{D}^{\mathrm{f}}\omega_{\mathrm{f}}^{\beta}}{\mathrm{D}t}+\frac{\partial A^{\mathrm{f}}}{\partial E_{KL}^{\mathrm{r}}}\frac{\mathrm{D}^{\mathrm{f}}E_{KL}^{\mathrm{r}}}{\mathrm{D}t}+\frac{\partial A^{\mathrm{f}}}{\partial\theta}\frac{\mathrm{D}^{\mathrm{r}}\theta}{\mathrm{D}t} \tag{6.5.7}$$

$$\frac{\mathrm{D}^{\mathrm{r}}A^{\mathrm{r}}}{\mathrm{D}t}=\frac{\partial A^{\mathrm{r}}}{\partial\rho^{\mathrm{f}}}\frac{\mathrm{D}^{\mathrm{r}}\rho^{\mathrm{f}}}{\mathrm{D}t}+\frac{\partial A^{\mathrm{r}}}{\partial E_{KL}^{\mathrm{r}}}\frac{\mathrm{D}^{\mathrm{r}}E_{KL}^{\mathrm{r}}}{\mathrm{D}t}+\frac{\partial A^{\mathrm{r}}}{\partial\theta}\frac{\mathrm{D}^{\mathrm{r}}\theta}{\mathrm{D}t} \tag{6.5.8}$$

$$(A^{\beta}-A^{N})_k=\frac{\partial A^{*\beta}}{\partial\rho^{\mathrm{f}}}\rho_k^{\mathrm{f}}+\sum_{\alpha}^{N-1}\frac{\partial A^{*\beta}}{\partial\omega_{\mathrm{f}}^{\alpha}}\omega_{\mathrm{f}\,k}^{\alpha}+\frac{\partial A^{*\beta}}{\partial E_{KL}^{\mathrm{r}}}E_{KL\,k}^{\mathrm{r}}+\frac{\partial A^{*\beta}}{\partial\theta}\theta_k \tag{6.5.9}$$

式中

$$A^{*\beta}=(A^{\beta}-A^{N}) \tag{6.5.10}$$

对式(6.5.7)～(6.5.9)中有关项。由式(6.3.49)、(6.5.5)、(2.2.16)，得

$$\frac{\mathrm{D}^{\mathrm{f}}\rho^{\mathrm{f}}}{\mathrm{D}t}=-\frac{\rho^{\mathrm{f}}}{\varepsilon_{\mathrm{f}}}\frac{\mathrm{D}^{\mathrm{f}}\varepsilon_{\mathrm{f}}}{\mathrm{D}t}-\rho^{\mathrm{f}}d_{kk}^{\mathrm{f}}+\rho^{\mathrm{f}}\hat{R}^{\mathrm{f}}$$

$$=-\frac{1-\varepsilon_{\mathrm{f}}}{\varepsilon_{\mathrm{f}}}\rho^{\mathrm{f}}d_{kk}^{\mathrm{r}}-\rho^{\mathrm{f}}d_{kk}^{\mathrm{f}}-\frac{\rho^{\mathrm{f}}}{\varepsilon_{\mathrm{f}}}u_k^{\mathrm{fr}}\varepsilon_{\mathrm{f},k}+\rho^{\mathrm{f}}\left(\frac{1-\rho^{\mathrm{f}}}{\rho_0^{\mathrm{r}}}\right)\hat{R}^{\mathrm{f}} \tag{6.5.11}$$

由式(2.2.16)，得

$$\frac{\mathrm{D}^{\mathrm{r}}\rho^{\mathrm{f}}}{\mathrm{D}t}=\frac{\mathrm{D}^{\mathrm{f}}\rho^{\mathrm{f}}}{\mathrm{D}t}-u_k^{\mathrm{fr}}\rho_{,k}^{\mathrm{f}} \tag{6.5.12}$$

由式(2.2.16)、(2.3.20)，得

$$\frac{\mathrm{D}^{\mathrm{f}}E_{KL}^{\mathrm{r}}}{\mathrm{D}t}=(F_{kK}^{\mathrm{r}}F_{lL}^{\mathrm{r}})^{s}d_{kl}^{\mathrm{r}}-u_k^{\mathrm{fr}}E_{KL}^{\mathrm{r}} \tag{6.5.13}$$

由式(2.2.16)，得

$$\frac{\mathrm{D}^{\mathrm{f}}\theta}{\mathrm{D}t}=\frac{\mathrm{D}^{\mathrm{r}}\theta}{\mathrm{D}t}+u_k^{\mathrm{fr}}\theta_k \tag{6.5.14}$$

由式(6.3.5)，得

$$\frac{\mathrm{D}^{\mathrm{f}}\omega_{\mathrm{f}}^{\beta}}{\mathrm{D}t}=\omega_{\mathrm{f}}^{\beta}u_{k,l}^{\beta\mathrm{f}}+u_k^{\beta\mathrm{f}}\omega_{\mathrm{f},k}^{\beta}+\omega_{\mathrm{f}}^{\beta}(\hat{R}^{\beta}-\hat{R}^{\mathrm{f}}) \tag{6.5.15}$$

将式(6.5.7)～(6.5.13)代入式(6.4.20)，并考虑式(2.2.18)、(6.5.4)，得

$$\begin{aligned}
\theta\Gamma^{\mathrm{m}}=&[\varepsilon_{\mathrm{f}}(\rho^{\mathrm{f}})^2\frac{\partial A^{\mathrm{f}}}{\partial\rho^{\mathrm{f}}}\delta_{kl}+\varepsilon_{\mathrm{r}}\rho_0^{\mathrm{r}}\rho^{\mathrm{f}}\frac{\partial A^{\mathrm{r}}}{\partial\rho^{\mathrm{f}}}\delta_{kl}+\varepsilon_{\mathrm{f}}\rho^{\mathrm{f}}\sum_{\alpha}\omega_{\mathrm{f}}^{\alpha}u_k^{\alpha\mathrm{f}}u_l^{\alpha\mathrm{f}}+p_{kl}^{\mathrm{f}}]d_{kl}^{\mathrm{f}}\\
&+[\varepsilon_{\mathrm{r}}(\rho^{\mathrm{f}})^2\frac{\partial A^{\mathrm{f}}}{\partial\rho^{\mathrm{f}}}\delta_{kl}+\frac{\varepsilon_{\mathrm{r}}^2}{\varepsilon_{\mathrm{f}}}\rho^{\mathrm{f}}\rho_0^{\mathrm{r}}\frac{\partial A^{\mathrm{r}}}{\partial\rho^{\mathrm{f}}}\delta_{kl}-\varepsilon_{\mathrm{f}}\rho^{\mathrm{f}}\frac{\partial A^{\mathrm{f}}}{\partial E_{KL}^{\mathrm{r}}}(F_{kK}^{\mathrm{r}}F_{lL}^{\mathrm{r}})^{s}-\varepsilon_{\mathrm{r}}\rho_0^{\mathrm{r}}\frac{\partial A^{\mathrm{r}}}{\partial E_{KL}^{\mathrm{r}}}(F_{kK}^{\mathrm{r}}F_{lL}^{\mathrm{r}})^{s}+p_{kl}^{\mathrm{r}}]d_{kl}^{\mathrm{r}}\\
&+[\varepsilon_{\mathrm{f}}\rho^{\mathrm{f}}\frac{\partial A^{\mathrm{f}}}{\partial E_{KL}^{\mathrm{r}}}u_k^{\mathrm{fr}}+\varepsilon_{\mathrm{f}}\rho^{\mathrm{f}}\sum_{\beta}^{N-1}\omega_{\mathrm{f}}^{\beta}\frac{\partial A^{*\beta}}{\partial E_{KL}^{\mathrm{r}}}-u_k^{\beta\mathrm{f}}]E_{KL,k}^{\mathrm{r}}+[-\rho^{\mathrm{m}}S^{\mathrm{m}}-\varepsilon_{\mathrm{f}}\rho^{\mathrm{f}}\frac{\partial A^{\mathrm{f}}}{\partial\theta}+\varepsilon_{\mathrm{r}}\rho_0^{\mathrm{r}}\frac{\partial A^{\mathrm{r}}}{\partial\theta}]\cdot\frac{\mathrm{D}^{\mathrm{r}}\theta}{Dt}\\
&+\sum_{\beta}^{N-1}[\varepsilon_{\mathrm{f}}\rho^{\mathrm{f}}\omega_{\mathrm{f}}^{\beta}\frac{\partial A^{\mathrm{f}}}{\partial\omega_{\mathrm{f}}^{\beta}}\delta_{kl}+(p_{kl}^{\beta}-\frac{\omega_{\mathrm{f}}^{\beta}}{\omega_{\mathrm{f}}^{N}}p_{kl}^{N})-\varepsilon_{\mathrm{f}}\rho^{\mathrm{f}}\omega_{\mathrm{f}}^{\beta}A^{*\beta}\delta_{kl}]u_{k,l}^{\beta\mathrm{f}}\\
&+\{(\rho^{\mathrm{f}})^2\frac{\partial A^{\mathrm{f}}}{\partial\rho^{\mathrm{f}}}\varepsilon_{\mathrm{f},k}+\frac{\varepsilon_{\mathrm{r}}}{\varepsilon_{\mathrm{f}}}\rho^{\mathrm{f}}\rho_0^{\mathrm{r}}\frac{\partial A^{\mathrm{r}}}{\partial\rho^{\mathrm{f}}}\varepsilon_{\mathrm{f},k}+\varepsilon_{\mathrm{r}}\rho_0^{\mathrm{r}}\frac{\partial A^{\mathrm{r}}}{\partial\rho^{f}}\rho_{,k}^{\mathrm{f}}-\varepsilon_{\mathrm{f}}\rho^{\mathrm{f}}\hat{P}_k^{\mathrm{f}}\}u_k^{\mathrm{fr}}\\
&+\sum_{\beta=1}^{N-1}\{(\frac{\partial A^{\mathrm{f}}}{\partial\omega_{\mathrm{f}}^{\beta}}-A^{*\beta})(\varepsilon_{\mathrm{f}}\rho^{\mathrm{f}}\omega_{\mathrm{f}}^{\beta})_{,k}-\varepsilon_{\mathrm{f}}\rho^{\mathrm{f}}\omega_{\mathrm{f}}^{\beta}(\frac{\partial A^{*\beta}}{\partial\rho^{\mathrm{f}}}\rho_{,k}^{\mathrm{f}}+\sum_{\alpha}^{N-1}\frac{\partial A^{*\alpha}}{\partial\omega_{\mathrm{f}}^{\alpha}}\omega_{\mathrm{f},k}^{\alpha}+\frac{\partial A^{*\beta}}{\partial\theta}\theta_k)\\
&-\varepsilon_{\mathrm{f}}\rho^{\mathrm{f}}\omega_{\mathrm{f}}^{\beta}(\hat{P}_k^{\beta}-\hat{P}_k^{N})-p_{kl}^{N}(\frac{\omega_{\mathrm{f}}^{\beta}}{\omega_{\mathrm{f}}^{N}})_{,l}\}u_k^{\beta\mathrm{f}}-\sum_{\beta}^{N-1}\varepsilon_{\mathrm{f}}\rho_{\mathrm{f}}\omega_{\mathrm{f}}^{\beta}(\frac{\partial A^{\mathrm{f}}}{\partial\omega_{\mathrm{f}}^{\beta}}+\frac{1}{2}u_k^{\beta\mathrm{f}}u_l^{\beta\mathrm{f}}+\theta S_{\mathrm{f}}^{\beta})\hat{R}^{\beta}\\
&-\varepsilon_{\mathrm{f}}\rho^{\mathrm{f}}\{(1-\frac{\rho^{\mathrm{f}}}{\rho_0^{\mathrm{r}}})(\rho^{\mathrm{f}}\frac{\partial A^{\mathrm{f}}}{\partial\rho^{\mathrm{f}}}+\frac{1-\varepsilon_{\mathrm{f}}}{\varepsilon_{\mathrm{f}}}\rho_0^{\mathrm{r}}\frac{\partial A^{\mathrm{r}}}{\partial\rho^{\mathrm{f}}})-\sum_{\beta=1}^{N-1}\omega_{\mathrm{f}}^{\beta}\frac{\partial A^{\mathrm{f}}}{\partial\omega_{\mathrm{f}}^{\beta}}+(A^{\mathrm{f}}-A^{\mathrm{r}})+\frac{1}{2}u_k^{\mathrm{fr}}u_k^{\mathrm{fr}}+S^{\mathrm{r}}\}\hat{R}^{\mathrm{f}}\\
&+\{\frac{q_k^{\mathrm{m}}}{\theta}-\varepsilon_{\mathrm{f}}\rho^{\mathrm{f}}(S^{\mathrm{f}}+\frac{\partial A^{\mathrm{f}}}{\partial\theta})u_k^{\mathrm{fr}}-\varepsilon_{\mathrm{f}}\rho^{\mathrm{f}}\sum_{\alpha}\omega_{\mathrm{f}}^{\alpha}S^{\alpha}u_k^{\alpha\mathrm{f}}\}\theta_{,k}\geqslant 0
\end{aligned} \tag{6.5.16}$$

6.5.3 本构方程的确定

根据本构方程(6.5.6)，方程(6.5.16)中的d_{kl}^{f}、d_{kl}^{r}、$u_{k,l}^{\beta\mathrm{f}}$、$E_{KL,k}^{\mathrm{r}}$、$\mathrm{D}^{\mathrm{r}}\theta/\mathrm{D}t$等量与本构函数无关，由于$\theta\Gamma$是本构函数的线性函数，$\Gamma$对于所有独立热力学状态非负的必要和充分条件是上述各量的系数等于零，即上述方程中所有方括号内项等于零。

对于 $E^{r}_{KL,k}$ 项，有

$$\frac{\partial A^{f}}{\partial E^{r}_{KL}} u^{fr}_{k} + \sum_{\beta}^{N-1} \omega^{\beta}_{f} \frac{\partial A^{*\beta}}{\partial E^{r}_{KL}} u^{\beta f}_{k} = 0 \tag{6.5 17}$$

在 u^{fr}_{k}、$u^{\alpha f}_{k}$ 是各自独立的情况下，方程(6.5 17)中的系数必须等于零，即

$$\frac{\partial A^{f}}{\partial E^{r}_{KL}} = \frac{\partial A^{*\beta}}{\partial E^{r}_{KL}} = 0 \tag{6.5.18}$$

这说明 A^{f}、$A^{*\beta}$ 与 E^{r}_{KL} 无关

$$A^{f} = A^{f}(\rho^{f}, \omega^{\alpha}, \theta) \tag{6.5 19}$$

$$A^{*\beta} = A^{*\beta}(\rho^{f}, \omega^{\alpha}, \theta) \tag{6.5 20}$$

这时候，在式(6.5.16)中所有的 $\frac{\partial A^{f}}{\partial E^{r}_{KL}}$ 项都消失。

对于 d^{f}_{kl} 项，有

$$p^{f}_{kl} = -\varepsilon_{f} p^{f} \delta_{kl} - \varepsilon_{f} \rho^{f} \sum_{\alpha} \omega^{\alpha}_{f} u^{\alpha f}_{k} u^{\alpha f}_{l} \tag{6.5.21}$$

其中，

$$p^{f} = (\rho^{f})^{2} \frac{\partial A^{f}}{\partial \rho^{f}} + \frac{\varepsilon_{r}}{\varepsilon_{f}} \rho^{r}_{0} \rho^{f} \frac{\partial A^{r}}{\partial \rho^{f}} \tag{6.5.22}$$

式中，p^{f} 定义为液相的热力学压强。

对于 d^{r}_{kl} 项，有

$$p^{r}_{kl} = -\varepsilon_{r} p^{f} \delta_{kl} + \varepsilon_{f} \rho^{f} \frac{\partial A^{f}}{\partial E^{r}_{KL}} (F^{r}_{kK} F^{r}_{lL})^{s} + \varepsilon_{r} \rho^{r}_{0} \frac{\partial A^{r}}{\partial E^{r}_{KL}} (F^{r}_{kK} F^{r}_{lL})^{s} \tag{6.5.23}$$

考虑到式(6 5 22)，简化为

$$p^{r}_{kl} = -\varepsilon_{r} p^{f} \delta_{kl} + \varepsilon_{r} \rho^{r}_{0} \frac{\partial A^{r}}{\partial E^{r}_{KL}} (F^{r}_{kK} F^{r}_{lL})^{s} \tag{6.5.24}$$

对于 $\frac{\mathrm{D}^{r}\theta}{\mathrm{D}t}$ 项，有

$$\rho^{m} S^{m} = -\varepsilon_{f} \rho^{f} \frac{\partial A^{f}}{\partial \theta} - \varepsilon_{r} \rho^{r}_{0} \frac{\partial A^{r}}{\partial \theta} \tag{6.5.25}$$

对于 $u^{\beta f}_{k\,l}$ 项，有

$$p^{*\beta}_{kl} = p^{\beta}_{kl} - (\frac{\omega^{\beta}_{f}}{\omega^{N}_{f}}) p^{N}_{kl} = -\varepsilon_{f} \rho^{f} \omega^{\beta}_{f} \frac{\partial A^{f}}{\partial \omega^{\beta}_{f}} \delta_{kl} + \varepsilon_{f} \rho^{f} \omega^{\beta}_{f} A^{*\beta} \delta_{kl} \tag{6.5.26}$$

根据热力学理论，定义 μ^{β}_{kl} 为化学势张量，并且

$$\mu^{\beta}_{kl} - \mu^{N}_{kl} = \frac{\partial A^{r}}{\partial \omega^{\beta}_{k}} \delta_{kl} \tag{6.5.27}$$

则式(6.5.26)化为

$$p^{\beta}_{kl} = -\varepsilon_{f} \rho^{f} \omega^{\beta}_{f} (\mu^{\beta}_{kl} + A^{\beta} \delta_{kl}) \qquad \beta = 1, 2, \cdots, N \tag{6.5.28}$$

将式(6 5.28)代入式(6.3.51a)，得

$$\varepsilon_f \rho^f \mu_{kl}^N = \varepsilon_f p^f \delta_{kl} + \varepsilon_f \rho^f \sum_{\beta=1}^{N-1} \omega_f^\alpha (\mu_{kl}^\beta - \mu_{kl}^N) + \varepsilon_f \rho^f A^f \delta_{kl} \tag{6.5.29}$$

由式(6.5.28)、(6.5.27)，根据张量理论得知 μ_{kl}^β 是各向同性张量，而化学势是标量，因此式(6 5.27)可写为

$$\mu^{*\beta} = \mu^\beta - \mu^N = \frac{\partial A^f}{\partial \omega_f^\beta} = \mu^{*\beta}(\rho^f, \omega_f^\alpha, \theta) \qquad \alpha, \beta = 1, 2, \cdots, N-1 \tag{6.5.30}$$

式中，$\mu^{*\beta}$ 是组分 β 与参考组分（这里为 N）的相对化学势。

由式(6.5.29)、(1.2.8)，得

$$\mu^f = \sum_\beta^N \omega_f^\beta \mu^\beta = \frac{p^f}{\rho^f} + A^f \tag{6.5.31}$$

将上式与式(1.4.15)、(1.4.16)、(1.4.33)对比得

$$G^f = \frac{p^f}{\rho^f} + A^f \tag{6.5.32}$$

式中，G^f 是单位质量液相的 Gibbs 自由能函数。同样有

$$G^r = \frac{p^f}{\rho^r} + A^r \tag{6.5.33}$$

式中，G^r 是单位质量固相的 Gibbs 自由能函数。

将上述热力学方程代入(6.5.26)，简化为

$$p_{kl}^{*\beta} = p_{kl}^\beta - (\frac{\omega_f^\beta}{\omega_f^N}) p_{kl}^N = \varepsilon_f \rho^f \omega_f^\beta (\mu^{*\beta} - A^{*\beta}) \delta_{kl} \tag{6.5.34}$$

可见，流体组分的应力张量没有耗散部分，这是由于假设了流体组分之间没有粘滞力作用。由式(6.5.21)、(6.3.51a)还可以发现，

$$\sum_{\beta=1}^N p_f^\beta = \varepsilon_f p^f \delta_{kl} \tag{6.5.35}$$

说明所有组分偏应力之和等于流体热力学压强。这与经典混合流体热力学相一致。

定义 τ_k^f、$\tau_k^{*\beta}$ 分别是 $\hat{P}_k^f$、$(\hat{P}_k^\beta - \hat{P}_k^N)$ 的剪切耗散部分。

$$\varepsilon_f \rho^f \hat{P}_k^f = \varepsilon_f \rho^f \tau_k^f + p^f \varepsilon_{f,k} + \varepsilon_f \rho_0^f \frac{\partial A^r}{\partial \rho^f} \rho_{,k}^f \tag{6.5.36}$$

$$\varepsilon_f \rho^f \omega_f^\beta (\hat{P}_k^\alpha - \hat{P}_k^N) = \varepsilon_f \rho^f \omega_f^\beta \tau_k^{*\beta} + (\mu^{*\beta} - A^{*\beta})(\varepsilon_f \rho^f \omega_f^\beta)_{,k} - p_{kl}^N (\frac{\omega_f^\beta}{\omega_f^N})_{,l} - \varepsilon_f \rho^f \omega_f^\beta A_{,k}^{*\beta} \tag{6.5.37}$$

式中，μ^{*f} 是流体与参考组分（这里为 N）的相对化学势。

$$\mu^{*f} = \sum_{\beta=1}^{N-1} \omega_f^\beta \mu^{*\beta} \tag{6.5.38}$$

利用式(6.5.21)～(6.5.33)，熵不等式(6.5.16)简化形式为

$$\theta \Gamma^m = [\frac{q_k^m}{\theta} - \varepsilon_f \rho^f (S^f + \frac{\partial A^f}{\partial \theta}) u_k^{fr} - \varepsilon_f \rho^f \sum_\alpha \omega_f^\alpha S^\alpha u_k^{\alpha f}] \theta_{,k} - \varepsilon_f \rho^f \tau_k^f u_k^{fr}$$

$$-\varepsilon_{\mathrm{f}}\rho^{\mathrm{f}}\sum_{\beta=1}^{N-1}\tau_k^{*\beta}u_k^{\beta\mathrm{f}}-\sum_{\alpha}^{N-1}\varepsilon_{\mathrm{f}}\rho^{\mathrm{f}}\omega_{\mathrm{f}}^{\alpha}(\mu^{*\alpha}+\frac{1}{2}u_k^{\alpha\mathrm{f}}u_k^{\alpha\mathrm{f}}+\theta S_{\mathrm{f}}^{\alpha})\hat{R}^{\alpha}$$

$$-\varepsilon_{\mathrm{f}}\rho^{\mathrm{f}}[\mu^{*\mathrm{f}}+(G^{\mathrm{f}}-G^{\mathrm{r}})+\frac{1}{2}u_k^{\mathrm{fr}}u_k^{\mathrm{fr}}+S^{\mathrm{r}}]\hat{R}^{\mathrm{f}}\geqslant 0 \tag{6 5.39}$$

综上所述，方程(6 5.19)、(6 5.6b)、(6 5.20)、(6.5.21)、(6 5.24)、(6.5.25)、(6.5.34)、(6.5.36)、(6 5 37)构成基本的本构方程。其中定义的热力学量为(6.5.22)、(6.5 30)、(6.5.32)等式。

6.5.4 平衡条件下的本构方程

热力学平衡状态定义为下列独立变量等于零，即

$$\{Z_A\}=\{\theta_k,u_k^{\mathrm{fr}},u_k^{\gamma\mathrm{f}}\}\qquad A=1,2,\ \ ,3N+3,\quad \gamma=1,2,\ \ ,N-1 \tag{6.5.40}$$

并满足化学热力学条件

$$\mu^{*\beta}\big|_{\mathrm{e}}=0 \tag{6.5.41}$$

$$G^{\mathrm{f}}\big|_{\mathrm{e}}=G^{\mathrm{r}}\big|_{\mathrm{e}} \tag{6.5.42}$$

在上述条件下，熵增长等于零，这是它的最小值。该方程取得最小值的必要和充分条件是一阶导数等于零、二阶导数大于零，即

$$\frac{\partial\Gamma}{\partial Z_A}\Big|_{\mathrm{e}}=0\qquad A=1,3N-3 \tag{6.5.43}$$

$$\frac{\partial^2\Gamma}{\partial Z_A\partial Z_B}\Big|_{\mathrm{e}}>0\qquad A,\mathrm{B}=1,3N+3 \tag{6.5.44}$$

式中，竖线和e指示平衡状态。

利用式(6.5.43)和(6.5.39)，得

$$q_k^{\mathrm{m}}\big|_{\mathrm{e}}=0 \tag{6.5.45a}$$

$$\tau_k^{\mathrm{f}}\big|_{\mathrm{e}}=0 \tag{6.5.45b}$$

$$\dot{\tau}_k^{*\beta}\big|_{\mathrm{e}}=0 \tag{6.5.45c}$$

$$p_{kl}^{\mathrm{f}}\big|_{\mathrm{e}}=-\varepsilon_{\mathrm{f}}p^{\mathrm{f}}\delta_{kl} \tag{6.5.45d}$$

在平衡条件下，多孔介质中没有热流的流入和流出，动量交换$\hat{T}_k^{\mathrm{f}}$中只有固相弹性力引起的平衡部分，没有耗散部分，动量交换$\hat{T}_k^{\alpha}$中只有固相和其他组分弹性力引起的平衡部分，也没有耗散部分。例如对于单组分流体，将方程(6.5.21)表示为

$$p_{kl}^{\mathrm{f}}=-\varepsilon_{\mathrm{f}}p^{\mathrm{f}}\delta_{kl}+\tau_{kl}^{\mathrm{f}}(\rho^{\mathrm{f}},\varepsilon_{\mathrm{f}k},E_{KL}^{\mathrm{r}},d_{kl}^{\mathrm{r}},\theta,\theta_k,u_k^{\mathrm{fr}}) \tag{6.5.46}$$

式中，τ_{kl}^{f}是液相应力张量的耗散部分。在平衡条件下，有

$$\tau_{kl}^{\mathrm{f}}(p^{\mathrm{f}},\varepsilon_{\mathrm{f}k},E_{KL}^{\mathrm{r}},0,\theta,0,0)=0 \tag{6.5.47}$$

由本构函数(6.5 6)，质量平衡方程(6.3.5)、(6.3.27)、(6.3.49)，动量平衡方程(6 3.14)、(6.3.35)、(6.3.52)，熵平衡方程(6 4 20)，附属方程和平衡态方程(6.5.40)～(6.5.45)，给出$4N+5$个未知数$\varepsilon_{\mathrm{f}},\theta,p^{\mathrm{f}},\omega_{\mathrm{f}}^{\beta},v_k^{\mathrm{f}},u_k^{\beta\mathrm{f}},\xi_k^{\mathrm{r}}$的$4N+5$个方程。

6.5.5 本构方程的线性化

在许多问题中，没有必要采用一般性方程。事实上，采用线性化理论的简化方程，对就能得到令人满意的结果。这里仅推导流体的应力张量方程的线性化方程。

利用 Taylor 级数将本构方程在变量 $Z_A=0$（$A=1,\cdots,21$）附近展开，其中的变量为

$$\{Z_A\}=\{\varepsilon_{\mathrm{f}\,k},e^{\mathrm{r}}_{kl},d^{\mathrm{f}}_{kl},\theta_k,u^{\mathrm{fr}}_k\}\qquad A=1,\cdots,21 \tag{6.5.48}$$

式中，e^{r}_{kl} 是无限小应变张量，其形式为式(2.3.16)，在线性理论中是 E^{r}_{KL} 近似式。

本构方程(6.5.46)展开式中忽略二阶和二阶以上的项，应力张量的非平衡部分可以近似地表达为

$$\tau^{\mathrm{f}}_{kl}=\left(\tau^{\mathrm{f}}_{kl}\right)_0+\left(\frac{\partial\tau^{\mathrm{f}}_{kl}}{\partial e^{\mathrm{r}}_{mn}}\right)_0 e^{\mathrm{r}}_{mn}+\left(\frac{\partial\tau^{\mathrm{f}}_{kl}}{\partial\varepsilon_{\mathrm{f},m}}\right)_0\varepsilon_{\mathrm{f},m}+\left(\frac{\partial\tau^{\mathrm{f}}_{kl}}{\partial d^{\mathrm{r}}_{mn}}\right)_0 d^{\mathrm{r}}_{mn}+\left(\frac{\partial\tau^{\mathrm{f}}_{kl}}{\partial\theta_m}\right)_0\theta_m+\left(\frac{\partial\tau^{\mathrm{f}}_{kl}}{\partial u^{\mathrm{fr}}_m}\right)_0 u^{\mathrm{fr}}_m \tag{6.5.49}$$

该方程必须服从平衡条件(6.5.47)，所以右端前三项之和等于零，并且对 e^{r}_{mn}、$\varepsilon_{\mathrm{f}\,m}$ 的任何值都成立，得出其中的这三个系数项都必须为零。剩余部分为

$$\tau^{\mathrm{f}}_{kl}=\sigma^{\mathrm{f}}_{klmn}d^{\mathrm{f}}_{mn}+k^{\mathrm{f}}_{klm}\theta_{,m}+K^{\mathrm{f}}_{klm}u^{\mathrm{f}}_m \tag{6.5.50}$$

其中，

$$\sigma^{\mathrm{f}}_{klmn}=\left(\frac{\partial\tau^{\mathrm{f}}_{kl}}{\partial d^{\mathrm{s}}_{mn}}\right)_0,\quad k^{\mathrm{f}}_{klm}=\left(\frac{\partial\tau^{\mathrm{f}}_{kl}}{\partial\theta_{,m}}\right)_0,\quad K^{\mathrm{f}}_{klm}=\left(\frac{\partial\tau^{\mathrm{f}}_{kl}}{\partial u^{\mathrm{fr}}_m}\right)_0 \tag{6.5.51}$$

式中，$\sigma^{\mathrm{f}}_{klmn}$、$k^{\mathrm{f}}_{klm}$、$K^{\mathrm{f}}_{klm}$ 是物质系数。

由客观性要求，本构方程在流体中的是各向同性的，对于各向同性物质，相应的物质系数是各向同性张量。由张量公式，注意 $\sigma^{\mathrm{f}}_{klmn}=\sigma^{\mathrm{f}}_{lkmn}$、$\sigma^{\mathrm{f}}_{klmn}=\sigma^{\mathrm{f}}_{klnm}$，有

$$\sigma^{\mathrm{f}}_{klmn}=\lambda^{\mathrm{f}}\delta_{kl}\delta_{mn}+\mu^{\mathrm{f}}(\delta_{km}\delta_{ln}+\delta_{kn}\delta_{lm}) \tag{6.5.52}$$

$$k^{\mathrm{f}}_{klm}=K^{\mathrm{f}}_{klm}=0 \tag{6.5.53}$$

将上述系数方程代入式(6.5.50)，得到熟悉形式

$$\tau^{\mathrm{f}}_{kl}=\lambda^{\mathrm{f}}d^{\mathrm{f}}_{mm}\delta_{kl}+2\mu^{\mathrm{f}}d^{\mathrm{f}}_{kl} \tag{6.5.54}$$

式中，μ^{f}、λ^{f} 分别为第一粘滞系数、第二粘滞系数，它们是 ρ^{f}、ε_{f}、θ 的函数。并且有

$$\lambda^{\mathrm{f}}+\frac{2}{3}\mu^{\mathrm{f}}\geqslant 0 \tag{6.5.55}$$

$$\lambda^{\mathrm{f}}\geqslant 0 \tag{6.5.56}$$

6.6 一般性的Darcy方程和Fick方程

6.6.1 组分、液相和固相的Navier-Stokes方程

利用本构方程简化组分、液相和固相的动量平衡方程。将式(6.5.21)、(6.5.36)代入式(6.3.52)，得液相的运动方程

$$\rho^{\mathrm{f}}a^{\mathrm{f}}_k+\Big(\sum_{\alpha}^{N-1}\omega^{\alpha}_{\mathrm{f}}u^{\alpha\mathrm{f}}_k u^{\alpha\mathrm{f}}_l\Big)_{,l}+p^{\mathrm{f}}_{,k}-\rho^{\mathrm{f}}g^{\mathrm{f}}_k=\rho^{\mathrm{f}}\dot{\tau}^{\mathrm{f}}_k+\frac{\varepsilon_{\mathrm{r}}}{\varepsilon_{\mathrm{f}}}\rho^{\mathrm{r}}_0\frac{\partial A^{\mathrm{r}}}{\partial\rho^{\mathrm{f}}}\rho^{\mathrm{f}}_{,k} \tag{6.6.1}$$

相似地，得固相的运动方程

$$\rho_0^r a_k^r + p_k^f - \rho_0^r g_k^f \quad \varepsilon_r \rho_0^r \frac{\partial A^r}{\partial E_{KL}^r} (F_{kK}^r F_{lL}^r)^s = \frac{\varepsilon_f}{\varepsilon_r} (\tau_k^f + \hat{R}^f u_k^{fr}) \tag{6.6.2}$$

以及，得组分的运动方程

$$(a_k^\beta - a_k^N) + \mu_k^{*\beta} - (g_k^\beta - g_k^N) = \dot{\tau}_k^{*\beta} \tag{6.6.3}$$

方程(6 6 1)、(6 6 2)与经典 Navier-Stokes 方程对比，多出扩散引起的应力张量，方程(6.6.1)是针对多孔介质中液相组分的方程。

6.6.2 多孔介质中Navier-Stokes方程的线性化

利用 Taylor 级数将本构方程在下述变量的平衡点 $Z_A = 0$ 附近展开，其中的变量为

$$\{Z_A\} = \{\rho_k^f, \omega_{fk}^\gamma, \varepsilon_{fk}, e_{kl}^r, T, T_k, u_k^{fr}, u_k^{\gamma f}\} \quad A = 1, \quad ,6N+13, \quad \gamma = 1, \quad ,N-1 \tag{6.6.4}$$

式中，T 是温度 θ 与参考温度 T_0 的差值，即

$$T = \theta - T_0 \tag{6.6.5}$$

对于液相应力张量的非平衡部分，可以近似地表达为

$$\tau_k^f = \left(\frac{\partial \tau_k^f}{\partial \rho_l^f}\right)_0 \rho_l^f + \sum_{\gamma=1}^{N-1} \left(\frac{\partial \tau_k^f}{\partial \omega_{fl}^\gamma}\right)_0 \omega_{fl}^\gamma + \left(\frac{\partial \tau_k^f}{\partial \varepsilon_{fl}}\right)_0 \varepsilon_{fl} + \left(\frac{\partial \tau_k^f}{\partial e_{lm}^r}\right)_0 e_{lm}^r + \left(\frac{\partial \tau_k^f}{\partial \theta}\right)_0 T$$
$$+ \left(\frac{\partial \tau_k^f}{\partial \theta_l}\right)_0 T_l + \left(\frac{\partial \tau_k^f}{\partial u_l^{fr}}\right)_0 u_l^{fr} + \sum_{\gamma=1}^{N-1} \left(\frac{\partial \tau_k^f}{\partial u_l^{\gamma f}}\right)_0 u_l^{\gamma f} + o(\Delta^2) \tag{6.6.6}$$

假设误差 $o(\Delta^2)$ 可以忽略不计。由于平衡条件下，$\theta_{,k}$，u_k^{fr}，$u_k^{\gamma f}$ 为零，这时 τ_{kl}^f 等于零，而式中独立变量 ρ_k^f，ω_{fk}^β，ε_{fk}，e_{kl}^r，T 不为零，因此它们的系数必须等于零。这样有

$$\tau_k^f = R_{kl}^f u_l^{fr} + \sum_{\gamma=1}^{N-1} S_{kl}^{f\gamma} u_l^{\gamma f} + T_{kl}^f T_l \tag{6.6.7}$$

其中，

$$R_{kl}^f = \left(\frac{\partial \tau_k^f}{\partial u_l^{fr}}\right)_0, \quad S_{kl}^{f\gamma} = \left(\frac{\partial \tau_k^f}{\partial u_l^{\gamma f}}\right)_0, \quad T_{kl}^f = \left(\frac{\partial \dot{\tau}_k^f}{\partial \theta_l}\right)_0 \tag{6.6.8}$$

式中，R_{kl}^f，T_{kl}^f，$S_{kl}^{f\gamma}$ 是物质系数，并且是 ρ^f，ω_f^γ，ε_f，T_0 的函数。

方程(6 6 7)中 $u_k^{\gamma f}$、u_l^{fr} 的存在表明，流体运动的驱动力不仅与流体的平均运动有关，而且还与组分间的扩散速度有关。只有某种组分对流体运动影响远远小于其他组分时，该组分的影响才可以忽略。

相似地，可以得到

$$\tau_k^{*\beta} = R_{kl}^\beta u_l^{fr} + \sum_{\gamma=1}^{N-1} S_{kl}^{\beta\gamma} u_l^{\gamma f} + T_{kl}^\beta T_l \tag{6.6.9}$$

其中，

$$R_{kl}^\beta = \left(\frac{\partial \dot{\tau}_k^{*\beta}}{\partial u_l^{fr}}\right)_0, \quad S_{kl}^{\beta\gamma} = \left(\frac{\partial \dot{\tau}_k^{*\beta}}{\partial u_l^{\gamma f}}\right)_0, \quad T_{kl}^\beta = \left(\frac{\partial \dot{\tau}_{kl}^{*\beta}}{\partial \theta_l}\right)_0 \tag{6.6.10}$$

式中，R_{kl}^β、T_{kl}^β、$S_{kl}^{\beta\gamma}$ 是物质系数，并且是 ρ^f、ω_f^β、ε_f、T_0 的函数。

假设水流运动流速很小，这时式(6.6.1)～(6.6.3)中的惯性项可以忽略不计，即 $a_k^{\alpha}=0, a_k^{\mathrm{f}}=0, a_k^{\mathrm{r}}=0$，$u_k^{\alpha\mathrm{f}}u_l^{\alpha\mathrm{f}}$ 也可以忽略不计。假设固体的自由能不依赖于液相流体密度，即 $\frac{\partial A^{\mathrm{r}}}{\partial \rho^{\mathrm{f}}}=0$。将式(6 6 7)、(6.6.9)代入式中，得线性化方程

$$\frac{1}{\rho^{\mathrm{f}}}(p_k^{\mathrm{f}}-\rho^{\mathrm{f}}g_k^{\mathrm{f}})=-R_{kl}^{\mathrm{f}}u_l^{\mathrm{fr}}+\sum_{\gamma=1}^{N-1}S_{kl}^{\mathrm{f}\gamma}u_l^{\gamma\mathrm{f}}-T_{kl}^{\mathrm{f}}T_l \tag{6.6.11}$$

$$\mu_k^{*\beta}-(g_k^{\beta}-g_k^{N})=R_{kl}^{\beta}u_l^{\mathrm{fr}}-\sum_{\gamma=1}^{N-1}S_{kl}^{\beta\gamma}u_l^{\gamma\mathrm{f}}-T_{kl}^{\beta}T_l \tag{6.6.12}$$

6.6.3 一般性的Darcy方程和Fick方程

通过求解式(6.6.11)、(6.6.12)组成的方程组，可以把 $u_l^{\gamma\mathrm{f}}$、u_l^{fr} 表达成为 Darcy 方程和 Fick 方程形式。

假设张量 R_{kl}^{f}、R_{kl}^{β} 有逆张量，对式(6.6.11)、(6.6.12)分别乘以逆张量 $(R_{mn}^{\mathrm{f}})^{-1}$、$(R_{mn}^{\beta})^{-1}$，得

$$\frac{(R_{kl}^{\mathrm{f}})^{-1}}{\rho^{\mathrm{f}}}(p_l^{\mathrm{f}}-\rho^{\mathrm{f}}g_l^{\mathrm{f}})=-u_k^{\mathrm{fr}}+\sum_{\gamma=1}^{N-1}(R_{km}^{\mathrm{f}})^{-1}S_{ml}^{\mathrm{f}\gamma}u_l^{\gamma\mathrm{f}}+(R_{km}^{\mathrm{f}})^{-1}T_{ml}^{\mathrm{f}}T_l \tag{6.6.13}$$

$$(R_{kl}^{\beta})^{-1}[\mu_l^{*\beta}-(g_l^{\beta}-g_l^{N})]=u_k^{\mathrm{fr}}-\sum_{\gamma=1}^{N-1}(R_{km}^{\beta})^{-1}S_{ml}^{\beta\gamma}u_l^{\gamma\mathrm{f}}+(R_{km}^{\beta})^{-1}T_{ml}^{\beta}T_l \tag{6.6.14}$$

将上两式相加，得

$$-\frac{(R_{kl}^{\mathrm{f}})^{-1}}{\rho^{\mathrm{f}}}(p_l^{\mathrm{f}}-\rho^{\mathrm{f}}g_l^{\mathrm{f}})-(R_{kl}^{\beta})^{-1}[\mu_l^{*\beta}-(g_l^{\beta}-g_l^{N})]=\sum_{\gamma=1}^{N-1}[(R_{km}^{\beta})^{-1}S_{ml}^{\beta\gamma}-(R_{km}^{\mathrm{f}})^{-1}S_{ml}^{\mathrm{f}\gamma}]u_l^{\gamma\mathrm{f}}$$
$$+[(R_{km}^{\beta})^{-1}T_{ml}^{\beta}+(R_{km}^{\mathrm{f}})^{-1}T_{ml}^{\mathrm{f}}]T_l \tag{6.6.15}$$

假设张量 $R_{kl}^{*\beta\gamma}=(R_{km}^{\beta})^{-1}S_{ml}^{\beta\gamma}-(R_{km}^{\mathrm{f}})^{-1}S_{ml}^{\mathrm{f}\gamma}$ 有逆张量，记为 $\pi_{mk}^{\alpha\beta}$，并且

$$\sum_{\beta=1}^{N-1}\pi_{mk}^{\alpha\beta}R_{kl}^{*\beta\gamma}=\delta_{ml}^{\alpha\gamma}\quad\begin{cases}=\delta_{ml} & \alpha=\gamma\\ =0 & \alpha\neq\gamma\end{cases} \tag{6.6.16}$$

用 $\sum_{\beta=1}^{N-1}\pi_{mk}^{\alpha\beta}$ 乘以式(6.6.15)，并得到 $u_k^{\alpha\mathrm{f}}$ 形式为

$$u_k^{\alpha\mathrm{f}}=-\sum_{\beta=1}^{N-1}\pi_{km}^{\alpha\beta}\frac{(R_{ml}^{\mathrm{f}})^{-1}}{\rho^{\mathrm{f}}}(p_l^{\mathrm{f}}-\rho^{\mathrm{f}}g_l^{\mathrm{f}})-\sum_{\beta=1}^{N-1}\pi_{km}^{\alpha\beta}(R_{ml}^{\beta})^{-1}[\mu_l^{*\beta}-(g_l^{\beta}-g_l^{N})]$$
$$-\sum_{\beta=1}^{N-1}\pi_{km}^{\alpha\beta}[(R_{mn}^{\beta})^{-1}T_{nl}^{\beta}+(R_{mn}^{\mathrm{f}})^{-1}T_{nl}^{\mathrm{f}}]T_l \tag{6.6.17}$$

另外，由式(6.5.30)，将 $\mu_k^{*\beta}$ 化为

$$\mu_k^{*\beta}=\left(\frac{\partial\mu^{*\beta}}{\partial\rho^{\mathrm{f}}}\right)_{\omega_{\mathrm{f}}^{\gamma}T}\rho_k^{\mathrm{f}}+\sum_{\substack{\gamma=1\\ \gamma\neq\delta}}^{N-1}\left(\frac{\partial\mu^{*\beta}}{\partial\omega_{\mathrm{f}}^{\gamma}}\right)_{\rho^{\mathrm{f}}\ \omega_{\mathrm{f}}^{\delta}T}\omega_{\mathrm{f}\,k}^{\gamma}+\left(\frac{\partial\mu^{*\beta}}{\partial T}\right)_{\rho^{\mathrm{f}}\ \omega_{\mathrm{f}}^{\gamma}}T_k \tag{6.6.18}$$

将式(6.6.18)代入式(6.6.17)，整理得 $u_k^{\alpha\mathrm{f}}$，表示为通量形式

$$J_k^{\alpha}=\varepsilon_{\mathrm{f}}\rho^{\mathrm{f}}\omega_{\mathrm{f}}^{\alpha}u_k^{\alpha\mathrm{f}}=-K_{kl}^{\alpha}(p_l^{\mathrm{f}}-\rho^{\mathrm{f}}g_l^{\mathrm{f}})-[B_{kl}^{\alpha}\rho_l^{\mathrm{f}}+\sum_{\gamma=1}^{N-1}D_{kl}^{\alpha\gamma}\omega_{\mathrm{f}\,l}^{\gamma}]-\sum_{\beta=1}^{N-1}L_{kl}^{\alpha\beta}(g_l^{\beta}-g_l^{N})-M_{kl}^{\alpha}T_l \quad (6.6.19)$$

式中，

$$K_{kl}^{\alpha}=\varepsilon_{\mathrm{f}}\rho^{\mathrm{f}}\omega_{\mathrm{f}}^{\alpha}\sum_{\beta=1}^{N-1}\pi_{km}^{\alpha\beta}\frac{(R_{ml}^{\mathrm{f}})^{-1}}{\rho^{\mathrm{f}}} \quad (6.6.20a)$$

$$B_{kl}^{\alpha}=\sum_{\beta=1}^{N-1}L_{kl}^{\alpha\beta}\left(\frac{\partial\mu^{*\beta}}{\partial\rho^{\mathrm{f}}}\right)_{\omega_{\mathrm{f}}^{\gamma}\ T} \quad (6.6.20b)$$

$$D_{kl}^{\alpha\sigma}=\sum_{\beta=1}^{N-1}L_{kl}^{\alpha\beta}\left(\frac{\partial\mu^{*\beta}}{\partial\omega_{\mathrm{f}}^{\gamma}}\right)_{\rho^{\mathrm{f}}\ \omega_{\mathrm{f}}^{\delta}\ T(\gamma\neq\delta)} \quad (6.6.20c)$$

$$M_{kl}^{\alpha}=\varepsilon_{\mathrm{f}}\rho^{\mathrm{f}}\omega_{\mathrm{f}}^{\alpha}\sum_{\beta=1}^{N-1}\pi_{km}^{\alpha\beta}[(R_{mn}^{\beta})^{-1}T_{nl}^{*\beta}+(R_{mn}^{\mathrm{f}})^{-1}T_{nl}^{\mathrm{f}}+(R_{ml}^{\beta})^{-1}\left(\frac{\partial\mu^{*\beta}}{\partial T}\right)_{\rho^{\mathrm{f}}\ \omega_k^{\gamma}}] \quad (6.6.20d)$$

$$L_{kl}^{\alpha\beta}=\varepsilon_{\mathrm{f}}\rho^{\mathrm{f}}\omega_{\mathrm{f}}^{\alpha}\pi_{km}^{\alpha\beta}(R_{ml}^{\beta})^{-1} \quad (6.6.20e)$$

将式(6.6.19)代入式(6.6.13)，得u_l^{fr}表达式

$$u_k^{\mathrm{fr}}=-K_{kl}^{\mathrm{f}}(p_l^{\mathrm{f}}-\rho^{\mathrm{f}}g_l^{\mathrm{f}})-[B_{kl}^{\mathrm{f}}\rho_l^{\mathrm{f}}+\sum_{\gamma=1}^{N-1}D_{kl}^{\mathrm{f}\sigma}\omega_{\mathrm{f}\,l}^{\gamma}]-\sum_{\beta=1}^{N-1}L_{kl}^{\mathrm{f}\beta}(g_l^{\beta}-g_l^{N})-M_{kl}^{\mathrm{f}}T_l \quad (6.6.21)$$

式中，

$$K_{kl}^{\mathrm{f}}=\frac{(R_{kl}^{\mathrm{f}})^{-1}}{\rho^{\mathrm{f}}}+\sum_{\gamma=1}^{N-1}\sum_{\beta=1}^{N-1}(R_{km}^{\mathrm{f}})^{-1}S_{mn}^{\mathrm{f}\gamma}\pi_{ns}^{\alpha\beta}\frac{(R_{sl}^{\mathrm{f}})^{-1}}{\rho^{\mathrm{f}}} \quad (6.6.22a)$$

$$B_{kl}^{\mathrm{f}}=\sum_{\beta=1}^{N-1}L_{kl}^{\mathrm{f}\beta}\left(\frac{\partial\mu^{*\beta}}{\partial\rho^{\mathrm{f}}}\right)_{\omega_f^{\gamma}\ T} \quad (6.6.22b)$$

$$D_{kl}^{\mathrm{f}\gamma}=\sum_{\beta=1}^{N-1}L_{kl}^{\mathrm{f}\beta}\left(\frac{\partial\mu^{*\beta}}{\partial\omega_{\mathrm{f}}^{\gamma}}\right)_{\rho^{\mathrm{f}},\omega_k^{\delta}\ T(\lambda\neq\delta)} \quad (6.6.22c)$$

$$M_{kl}^{\mathrm{f}}=(R_{km}^{\mathrm{f}})^{-1}T_{ml}^{\mathrm{f}}+\sum_{\beta=1}^{N-1}\pi_{km}^{\alpha\beta}[(R_{mn}^{\beta})^{-1}T_{nl}^{*\beta}+(R_{mn}^{\mathrm{f}})^{-1}T_{nl}^{\mathrm{f}}+(R_{ml}^{\beta})^{-1}\left(\frac{\partial\mu^{*\beta}}{\partial T}\right)_{\rho^{\mathrm{f}}\ \omega_{\mathrm{f}}^{\gamma}}] \quad (6.6.22d)$$

$$L_{kl}^{\mathrm{f}\beta}=\sum_{\gamma=1}^{N-1}(R_{km}^{\mathrm{f}})^{-1}S_{mn}^{\mathrm{f}\gamma}\pi_{ns}^{\alpha\beta}(R_{sl}^{\beta})^{-1} \quad (6.6.22e)$$

方程(6.6.21)、(6.6.19)是 Darcy 定律和 Fick 定律的一般形式。系数K_{kl}^{f}、$D_{kl}^{\alpha\sigma}$定义为渗透系数和弥散系数，这些系数都可以通过实验和经验方法确定。

方程(6.6.21)、(6.6.19)作为 Darcy 定律和 Fick 定律的一般形式，只有在交叉作用存在时，才能存在所有各项。对于某一组分的运动，这些作用包括：

1．压强对流体的驱动作用，即第一项中由于压强和重力梯度对整个流体的作用，由于压强梯度可以展开为密度、空隙度和温度等的梯度形式，因此不是独立变量，但是当不考虑温度或密度梯度影响时，可以作为独立变量。

2．流体密度或组分浓度的驱动作用，即第二项中流体密度梯度对整个流体和组分浓度

梯度对某种组分的作用，表现为化学渗透作用。

3．外力对组分的驱动作用，即第三项中外力场对流体中某种组分的作用，在具有电磁力场的离子系统中十分重要。

4．温度驱动作用，即第四项中温度梯度对整个流体或某种组分的作用，与前述的单组分体系交义作用相同。

由于密度梯度与压强、浓度、温度等梯度有关，密度梯度不是独立变量。因此，方程(6.6.21)、(6.6.19)中密度梯度项合并到其它项。

6.6.4 不同条件下Darcy方程和Fick方程的表现形式

6.6.2.1 外力场只存在重力的情况下

一般情况下，假设外力场只存在重力，这时流体中宏观和微观上表现为电中性的，不存在电场。因此有

$$g_l^{\mathrm{f}}=g_l^{\mathrm{r}}=g_l^{\beta}=g_l \tag{6.6.23}$$

这时，式(6.6.19)、(6.6.21)简化为

$$u_k^{\mathrm{fr}}=-K_{kl}^{\mathrm{f}}(p_{,l}^{\mathrm{f}}-\rho^{\mathrm{f}}g_l^{\mathrm{f}})-[B_{kl}^{\mathrm{f}}\rho_{,l}^{\mathrm{f}}+\sum_{\gamma=1}^{N-1}D_{kl}^{\mathrm{f}\gamma}\omega_{\mathrm{f},l}^{\gamma}]-M_{kl}^{\mathrm{f}}T_{,l} \tag{6.6.24}$$

$$J_k^{\alpha}=-K_{kl}^{\alpha}(p_{,l}^{\mathrm{f}}-\rho^{\mathrm{f}}g_l^{\mathrm{f}})-[B_{kl}^{\alpha}\rho_{,l}^{\mathrm{f}}+\sum_{\gamma=1}^{N-1}D_{kl}^{\alpha\gamma}\omega_{f,l}^{\gamma}]-M_{kl}^{\alpha}T_{,l} \tag{6.6.25}$$

同典型方程对比，Darcy 定律中增加浓度梯度项，Fick 定律中增加压强梯度项。在高浓度和高压强的多孔介质中，这两种作用十分重要。

6.6.2.2 流体中组分浓度较低情况下

在许多情况下，流体中只有一种主要组分，通常为水，其它组分的浓度相当低。为此，考虑流体中N组分是主要组分，其它$N-1$组分浓度很小，这时

$$\rho_{\mathrm{f}}^{\beta}<<\rho^{\mathrm{f}}\quad 或\quad \omega_{\mathrm{f}}^{\beta}<<1\qquad \beta=1,2,\cdot,N-1 \tag{6.6.26}$$

$$\rho_{\mathrm{f}}^{N}\approx\rho^{\mathrm{f}}\quad 或\quad \omega_{\mathrm{f}}^{N}\approx 1 \tag{6.6.27}$$

假设p^{f}不依赖于$\omega_{\mathrm{f}}^{\gamma}$，$\mu^{*\beta}$依赖于除$\omega_{\mathrm{f}}^{\beta}$外所有的$\omega_{\mathrm{f}}^{\gamma}$。由(6.5.30)化学势的定义

$$\left(\frac{\partial\mu^{*\beta}}{\partial\rho^{\mathrm{f}}}\right)_{\omega_{\mathrm{f}}^{\gamma},T}=\left[\frac{\partial}{\partial\rho^{\mathrm{f}}}\left(\frac{\partial A^{\mathrm{f}}}{\partial\omega_{\mathrm{f}}^{\beta}}\right)_{\rho^{\mathrm{r}}\,\omega_{\mathrm{f}}^{\delta}\,T\atop(\delta\neq\beta)}\right]_{\omega_{\mathrm{f}}^{\gamma},T}=\left[\frac{\partial}{\partial\omega_{\mathrm{f}}^{\beta}}\left(\frac{\partial A^{\mathrm{f}}}{\partial\rho^{\mathrm{f}}}\right)_{\omega_{\mathrm{f}}^{\beta},T}\right]_{\rho^{\mathrm{f}},\omega_{\mathrm{f}}^{\delta}\,T,(\delta\neq\beta)}$$

由式(6.5.22)，上式为

$$\left(\frac{\partial\mu^{*\beta}}{\partial\rho^{\mathrm{f}}}\right)_{\omega_{\mathrm{f}}^{\gamma},T}=\left[\frac{\partial}{\partial\omega_{\mathrm{f}}^{\beta}}\left(\frac{p^{\mathrm{f}}}{\rho^{\mathrm{f}2}}\right)\right]_{\rho^{\mathrm{f}},\omega_{\mathrm{f}}^{\delta},T,\delta\neq\beta}\approx 0 \tag{6.6.28}$$

同样，由式(6.5.30)，可以得

$$\left(\frac{\partial\mu^{*\beta}}{\partial\omega_{\mathrm{f}}^{\gamma}}\right)_{\rho^{\mathrm{f}}\,\omega_{\mathrm{f}}^{\delta}\,T\,(\delta\neq\gamma)}\approx 0\qquad \beta\neq\gamma \tag{6.6.29}$$

将上两式代入系数方程，有

$$B_{kl}^{\mathrm{f}} = B_{kl}^{\alpha} \approx 0 \tag{6.6.30a}$$

$$D_{kl}^{f\beta} \approx L_{kl}^{f\beta}\left(\frac{\partial \mu^{*\beta}}{\partial \omega_{\mathrm{f}}^{\beta}}\right)_{\rho^{\mathrm{f}} T} \tag{6.6.30b}$$

$$D_{kl}^{\alpha\beta} \approx L_{kl}^{\alpha\beta}\left(\frac{\partial \mu^{*\beta}}{\partial \omega_{\mathrm{f}}^{\beta}}\right)_{\rho^{\mathrm{f}} T} \tag{6.6.30c}$$

这时，方程(6.6 25)简化为

$$u_k^{\mathrm{fr}} = -K_{kl}^{\mathrm{f}}(p_{,l}^{\mathrm{f}} - \rho^{\mathrm{f}} g_l^{\mathrm{f}}) - \sum_{\beta=1}^{N-1} D_{kl}^{f\beta}\omega_{f,l}^{\beta} - M_{kl}^{f} T_{,l} \tag{6.6.31}$$

$$J_k^{\alpha} = -\sum_{\beta=1}^{N-1} D_{kl}^{\alpha\beta}\omega_{\mathrm{f},l}^{\beta} - K_{kl}^{\alpha}(p_{,l}^{f} - \rho^{f} g_l^{f}) - M_{kl}^{\alpha} T_{,l} \tag{6.6.32}$$

如果假设固相对液相作用力远远大于固相对低组分 γ 的作用力，低组分同高组分间的作用力远远人于低组分之间相互阻力。由式(6 6.7)、(6 6.9)得

$$S_{kl}^{f\gamma} \approx 0 \tag{6.6.33}$$

$$S_{kl}^{\beta\gamma} \approx S_{kl}\delta_{\beta\gamma} \tag{6.6.34}$$

由式(6 6.22e)，得

$$L_{kl}^{f\beta} = 0 \tag{6.6.35}$$

由式(6 6.20e)，得

$$L_{kl}^{\alpha\beta} = \varepsilon_{\mathrm{f}}\rho^{\mathrm{f}}\omega_{\mathrm{f}}^{\alpha}(\pi_{km}\delta_{\alpha\beta})(R_{mn}^{\beta})^{-1} = L_{kl}^{\beta}\delta_{\alpha\beta} \tag{6.6.36}$$

将上两式代入系数方程，有

$$D_{kl}^{f\gamma} \approx 0 \tag{6.6.37}$$

$$D_{kl}^{\alpha\beta} \approx L_{kl}^{\alpha}\left(\frac{\partial \mu^{*\alpha}}{\partial \omega_{f}^{\alpha}}\right) = D_{kl}^{\alpha} \tag{6.6.38}$$

将上两式代入式(6.6.31)、(6.6.32)，得

$$u_k^{\mathrm{fr}} = -K_{kl}^{\mathrm{f}}(p_{,l}^{\mathrm{f}} - \rho^{\mathrm{f}} g_l^{\mathrm{f}}) - M_{kl}^{\mathrm{f}} T_{,l} \tag{6.6.39}$$

$$J_k^{\alpha} = -D_{kl}^{\alpha}\,\omega_{\mathrm{f},l}^{\alpha} - K_{kl}^{\alpha}(p_{,l}^{\mathrm{f}} - \rho^{\mathrm{f}} g_l^{\mathrm{f}}) - M_{kl}^{\alpha} T_{,l} \tag{6.6.40}$$

同典型的 Darcy 定律和 Fick 定律程对比，增加了热扩散和压强扩散作用。

6.6.2.3 流体中饱和卤水中组分浓度较低情况下

在卤水情况下，流体中有二种主要组分，通常为水和盐，这里用 s 表示盐，其它一种或多种组分的浓度相当低的。为此，考虑流体中 N、$N-1$ 组分是主要组分，其它 $N-2$ 组分浓度很小，这时

$$\rho_{\mathrm{f}}^{\beta} << \rho^{\mathrm{f}} \quad 或 \quad \omega_{\mathrm{f}}^{\beta} << 1,\ \beta = 1, 2, \cdots, N-2 \tag{6.6.41}$$

实际上，盐是由两种组分组成的，例如 Na^+、Cl^- 离子组成 NaCl 盐。这里假设两种组分宏观上总是相互结合和共同运动的。

这时，p^{f} 依赖于 ρ^{f} 和 $\omega_{\mathrm{f}}^{\mathrm{s}}$，$\mu^{*\beta}$ 依赖于 ρ^{f}、$\omega_{\mathrm{f}}^{\mathrm{s}}$ 和 $\omega_{\mathrm{f}}^{\beta}$，低组分对固相－液相作用力及低组分之间相互运动的阻力忽略不计。

由式(6.6.22)，得

$$u_k^{\mathrm{fr}} = -K_{kl}^{\mathrm{f}}(p_l^{\mathrm{f}} - \rho^{f} g_l^{\mathrm{f}}) - B_{kl}^{\mathrm{f}}\rho_l^{\mathrm{f}} - D_{kl}^{\mathrm{f}}\omega_{\mathrm{f},l}^{s} - M_{kl}^{\mathrm{f}}T_{,l} \tag{6.6.42}$$

$$J_k^{\mathrm{s}} = -K_{kl}^{\mathrm{s}}(p_l^{\mathrm{f}} - \rho^{\mathrm{f}} g_l^{\mathrm{f}}) - B_{kl}^{\mathrm{s}}\rho_l^{\mathrm{f}} - D_{kl}^{\mathrm{s}}\omega_{\mathrm{f},l}^{\mathrm{s}} - M_{kl}^{\mathrm{s}}T_{,l} \tag{6.6.43}$$

$$J_k^{\alpha} = -K_{kl}^{\alpha}(p_l^{\mathrm{f}} - \rho^{\mathrm{f}} g_l^{\mathrm{f}}) - B_{kl}^{\alpha}\rho_l^{\mathrm{f}} - (D_{kl}^{\alpha}\omega_{\mathrm{f},l}^{\alpha} + D_{kl}^{\infty}\omega_{\mathrm{f},l}^{\mathrm{s}}) - M_{kl}^{\alpha}T_{,l} \quad \alpha = 1,2,\cdots,N-2 \tag{6.6.44}$$

同典型的 Darcy 定律和 Fick 定律对比，增加了热扩散、压强扩散、密度和浓度扩散作用。

由于密度梯度表示为压强、浓度、温度等梯度形式

$$\rho_{,k}^{\mathrm{f}} = \frac{\partial\rho^{\mathrm{f}}}{\partial p^{\mathrm{f}}}p_{,k}^{\mathrm{f}} + \frac{\partial\rho^{\mathrm{f}}}{\partial\omega_{\mathrm{f}}^{s}}\omega_{\mathrm{f},k}^{s} + \frac{\partial\rho^{\mathrm{f}}}{\partial T}T_{,k} \tag{6.6.45}$$

代入式(6.6.24)、(6.6.25)，将密度梯度项合并到其他项中，由于 $\dfrac{\partial\rho^{\mathrm{f}}}{\partial p^{\mathrm{f}}}$ 很小，忽略对重力项的影响，整理得

$$u_k^{\mathrm{fr}} = -K_{kl}'^{\mathrm{f}}(p_{,l}^{\mathrm{f}} - \rho^{\mathrm{f}} g_l^{\mathrm{f}}) - D_{kl}'^{\mathrm{f}}\omega_{\mathrm{f},l}^{\mathrm{s}} - M_{kl}'^{\mathrm{f}}T_{,l} \tag{6.6.46}$$

$$J_k^{\mathrm{s}} = -K_{kl}'^{\mathrm{s}}(p_{,l}^{\mathrm{f}} - \rho^{\mathrm{f}} g_l^{\mathrm{f}}) - D_{kl}'^{\mathrm{s}}\omega_{\mathrm{f},l}^{\mathrm{s}} - M_{kl}'^{\mathrm{s}}T_{,l} \tag{6.6.47}$$

$$J_k^{\alpha} = -K_{kl}'^{\alpha}(p_{,l}^{\mathrm{f}} - \rho^{\mathrm{f}} g_l^{\mathrm{f}}) - (D_{kl}'^{\alpha}\omega_{\mathrm{f},l}^{\alpha} + D_{kl}'^{\infty}\omega_{\mathrm{f},l}^{\mathrm{s}}) - M_{kl}'^{\alpha}T_{,l} \quad \alpha = 1,2,\cdots,N-2 \tag{6.6.48}$$

式中，

$$K_{kl}'^{\mathrm{f}} = K_{kl}^{\mathrm{f}} + B_{kl}^{\mathrm{f}}\frac{\partial\rho^{\mathrm{f}}}{\partial p^{\mathrm{f}}},\quad D_{kl}'^{\mathrm{f}} = D_{kl}^{\mathrm{f}} + B_{kl}^{\mathrm{f}}\frac{\partial\rho^{\mathrm{f}}}{\partial\omega_{\mathrm{f}}^{\mathrm{s}}},\quad M_{kl}'^{\mathrm{f}} = M_{kl}^{\mathrm{f}} + B_{kl}^{\mathrm{f}}\frac{\partial\rho^{\mathrm{f}}}{\partial T} \tag{6.6.49a}$$

$$K_{kl}'^{\mathrm{s}} = K_{kl}^{\mathrm{s}} + B_{kl}^{\mathrm{s}}\frac{\partial\rho^{\mathrm{f}}}{\partial p^{\mathrm{f}}},\quad D_{kl}'^{\mathrm{s}} = D_{kl}^{\mathrm{s}} + B_{kl}^{\mathrm{s}}\frac{\partial\rho^{\mathrm{f}}}{\partial\omega_{\mathrm{f}}^{\mathrm{s}}},\quad M_{kl}'^{\mathrm{s}} = M_{kl}^{\mathrm{s}} + B_{kl}^{\mathrm{s}}\frac{\partial\rho^{\mathrm{f}}}{\partial T} \tag{6.6.49b}$$

$$K_{kl}'^{\alpha} = K_{kl}^{\alpha} + B_{kl}^{\alpha}\frac{\partial\rho^{\mathrm{f}}}{\partial p^{\mathrm{f}}},\quad D_{kl}'^{\alpha} = D_{kl}^{\alpha},\quad D_{kl}'^{\infty} = D_{kl}^{\infty} + B_{kl}^{\alpha}\frac{\partial\rho^{\mathrm{f}}}{\partial\omega_{\mathrm{f}}^{\mathrm{s}}},\quad M_{kl}'^{\alpha} = M_{kl}^{\alpha} + B_{kl}^{\alpha}\frac{\partial\rho^{\mathrm{f}}}{\partial T} \tag{6.6.49c}$$

6.6.2.4 单组分流体情况下

在这种情况下，$N=1$，$\mu^{*\gamma}=0$、$u_k^{\gamma f}=0$，则有 $B_{kl}^{\mathrm{f}}=0$、$D_{kl}^{\mathrm{fr}}=0$，$K_{kl}^{\alpha}=0$、$M_{kl}^{\alpha}=0$。由式(6.6.21)，得

$$u_k^{\mathrm{fr}} = -K_{kl}^{\mathrm{f}}(p_{,l}^{\mathrm{f}} - \rho^{\mathrm{f}} g_l^{\mathrm{f}}) - M_{kl}^{\mathrm{f}}T_{,l} \tag{6.6.50}$$

$$J_k^{\alpha} = -B_{kl}^{\alpha}\rho_l^{\mathrm{f}} - D_{kl}^{\alpha}\omega_{,l}^{\alpha} \tag{6.6.51}$$

表现为典型的 Darcy 定律和 Fick 定律形式。

第七章　含水层中水流及溶质运移数学模型

7.1　简述

人们在多相体系中物质运动的理论与实际研究过程中，对地下空隙中流体运动的描述最有代表性，典型的是多孔介质中流体运动的 Darcy 定律和组分运动的 Fick 第一定律，这两个定律已经广泛应用于地下水、环境工程和石油工程等领域。经过最近几十年的探索，以物理规律为基础的各种理论研究对这些经验规律有了更加深刻的认识。

对于多孔介质中的地下水流的运动，最初由实验得出的 Darcy 定律描述了孔隙砂柱中一维、单组分水流的运动，随后，该关系式被推广用于可变形的、各向异性介质的三维、饱和和非饱和、非等温的、可压缩流体的运动，但是 Darcy 定律中水流运动的驱动力还局限于压强梯度和重力的范围，没有把浓度梯度作为流体运动的驱动力。对于多孔介质中的组分运动，广泛应用的 Fick 定律中组分运动的驱动力局限于浓度梯度范围，没有把压强梯度等作为组分运动的驱动力。现在研究表明，流体和组分的运动的驱动力有浓度梯度、压强梯度、作用力差和温度梯度。在高浓度情况下和温度梯度存在的情况下，必须考虑这些作用。

众所周知，地下水密度是温度、压强和溶质浓度的函数。在一般含水层中，由于地下水中的溶质浓度较低，溶液浓度变化对流体密度几乎没有影响，所以地下水运动方程和水流方程都不考虑溶质浓度变化的影响，地下水运动方程、水流方程和对流-弥散方程只能适用于极稀溶液的地下水。

在海水入侵等含水层中，由于地下水中的溶质浓度较高，溶质浓度变化对流体密度产生影响，因此必须考虑溶质浓度变化对地下水运动的影响。Bear（1979）经过严密的数学推导提出了海水入侵含水层中水流方程和溶质运移对流-弥散方程，Huyakorn（1987）、薛禹群（1991）对这些方程进一步完善，提出了解决海水入侵问题的数值方法，并在海水入侵含水层中进行了实际应用。这些研究克服了以往地下水运动方程中将密度视为常数的局限性，不仅考虑了压强对地下水运动的影响，而且考虑了重力对地下水运动的影响，对地下水运动方程、水流方程和对流-弥散方程进行了较大改进。但是，由于海水入侵含水层中地下水中盐分含量小于 35g/l，地下水的密度小于 1.025g/cm^3，地下水密度的变化幅度较小，一般小于 5%，浓度和密度近似为线性关系；在卤水含水层中，一般情况下，地下水中盐分含量超过 200g/l，在含盐沉积的含水层中甚至达到 1 204g/l，卤水密度达到 1.208g/cm^3，卤水密度的变化幅度达到 20%，浓度和密度为非线性关系。这时，某些在海水入侵含水层中对地下水运动影响较小的因素变得十分明显了，例如，高浓度含水层中地下水的粘滞性对地下水运动的影响等。

近年来，人们开始了更完善的水流方程和溶质运移对流-弥散方程的研究工作。Herbert（1988）将密度和粘滞系数视为浓度的非线性函数，推导了水流方程和溶质运移对流-弥散方程。Hassanizadeh（1986）进一步考虑了粘滞性产生的切应力对水流运动的影响，将密度视为浓度和压强的非线性函数，将粘滞系数视为浓度的非线性函数，推导了多种因素（压强、浓度等）控制下的地下水运动 Darcy 方程和溶质运动 Fick 方程的改进形式，以及水流方程和对流-弥散方程的相应形式。

本文以多孔介质中物质运移方程为基础，讨论含水层中高浓度地下水运动 Darcy 方程和溶质运动 Fick 方程的改进形式，一般的水流方程和溶质运移对流-弥散方程的形式，以及有化学反应时的溶质运移对流-弥散方程形式，并给出含水层的潜水面方程形式。

7.2 水流运动方程

7.2.1 线性渗透定律——Darcy 方程

1856 年 Darcy 进行不可压缩流体通过均匀砂柱的实验研究，见图 7.1，得到著名的 Darcy 定律

$$v = K\frac{h_1 - h_2}{L} \tag{7.2.1}$$

式中 $\Delta h = h_1 - h_2$ 是水头损失，它反映流体运动过程中与颗粒发生摩擦，一部分机械能转化成热能，从而造成水头损失。

该式表明：流体的渗透速度于水头差成正比，与砂柱的长度成反比，所以又称为线性渗透定律。

对于非均质、各向异性介质中流体的三维运动，通过实验和理论推导都可以得出

$$v_i = -K_{ij}\frac{\partial h}{\partial x_j} \tag{7.2.2}$$

其中，

$$h = \frac{p}{\rho g} + x_3, \quad K_{ij} = \frac{\rho g k_{ij}}{\mu} \tag{7.2.3}$$

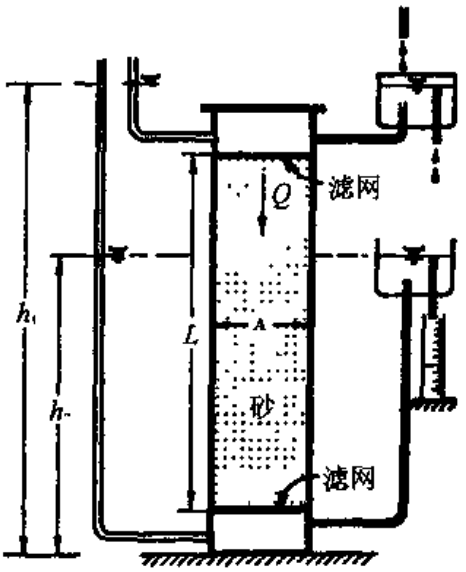


图 7.1 Darcy 实验装置示意图

式中，v_i 是地下水流的 Darcy 速度；h 是实际水头，量纲为 L；K_{ij} 是多孔介质的渗透系数张量；k_{ij} 是多孔介质的渗透率张量；μ 是液体的动力粘滞系数；x_i 是笛卡尔坐标，x_3 是重力方向上的坐标。

对不混溶流体，Darcy 定律形式为

$$v_i^a = -\frac{k_{ij}^a}{\mu}\left(\frac{\partial p^a}{\partial x_j} + \rho^a g\frac{\partial x_3}{\partial x_j}\right) \tag{7.2.4}$$

式中，a 是各不混溶流体，k_{ij}^a 是介质 a 对流体的有效渗透率。

方程(7.2.2)中密度和粘滞系数视为常量，适用于等温条件下均质流体和低浓度的水流运动。对于非牛顿流体、低密度气体渗流都不适用。分析表明，适用的上限值是 Reynolds 数 R_e 在 1~10 之间。在液体密度和粘滞系数变化对水流运动造成影响时，则超出了方程适用范围。

7.2.2 密度和粘滞性变化的运动方程

液体密度和粘滞系数变化对水流运动的影响在海水入侵问题中有所研究。Huyakorn（1987）提出的海水入侵含水层中地下水运动方程为

$$v_i = -\frac{k_{ij}\rho_0 g}{\mu}\left(\frac{\partial H}{\partial x_j} + \frac{\rho-\rho_0}{\rho_0}\mathbf{e}\right) \tag{7.2.5}$$

其中，

$$H = \frac{p}{\rho_0 g} + x_3 \tag{7.2.6}$$

式中，H 是参考水头（淡水水头），量纲为 L；ρ_0 是流体参考密度（淡水密度）；$\mathbf{e}_j$ 是重力方向上的单位矢量，$e_1 = e_2 = 0$, $e_3 = 1$。

方程(7.2.5)中密度、粘滞系数与浓度的关系为线性关系，适用于地下水浓度接近或低于海水、密度和粘滞系数变化较小的地下水运动。

实际上，在等温条件下，液体的状态方程(1.2.14)可简化为 $\rho = \rho(p,\omega)$，根据式(1.2.17)，用 Taylor 级数展开，取第一项时得近似表达式

$$\rho = \rho_{f0}[1 + r\omega + \beta(p - p_{f0})] \tag{7.2.7}$$

在图 1.5 中实线为式(1.2.17)的计算值，虚线为式(7.2.7)的计算值。由于 β 值很小，r 值很大，用式(7.2.7)近似估算时，ω值大时会产生很大的误差。所以，线性近似表达式只适用于低浓度情况，对高浓度情况就不适用了。

液体的粘滞系数是温度和浓度的函数。在含水层内地下水温度变化不大的情况下，地下水的粘滞系数随温度的变化也较小，见图 1.7，可视为等温条件。这时，粘滞系数仅与浓度有关，根据式(1.2.24)，随着浓度的增大，粘滞系数逐渐增高，当质量分数由 0 增至 0.035 时（对于 NaCl 溶液，浓度为 0 增至 35g/l）时，粘滞系数沿直线规律缓缓增大，当浓度进一步增大时，当质量分数超过 0.15（对 NaCl 溶液，浓度超过 160g/l）时，则按抛物线规律迅速增大。由于可溶盐成份的影响，高浓度时的粘滞系数曲线呈扇形束分布，见图 1.7，图 1.8。因此，在高浓度地下水中，当浓度超过海水浓度（35g/l），粘滞系数和浓度间的关系不能用线性关系来近似。

在高浓度情况下，密度和粘滞系数与浓度的关系已不是线性关系，同时粘滞性引起的切应力对水流运动的阻滞，使方程(7.2.5)超出适用范围。这时利用考虑温度、压强和浓度影响下的 Darcy 方程(6.6.46)，可以得到非均质各向异性介质中的地下水层流运动方程

$$v_i = -\frac{k_{ij}}{\mu}\left(\frac{\partial p}{\partial x_j} + \rho g \mathbf{e}_j\right) - D_{ij}^{f}\frac{\partial \omega}{\partial x_j} - T_{ij}^{f}\frac{\partial T}{\partial x_j} \tag{7.2.8}$$

其中，

$$\omega = \rho_\omega / \rho = \sum_{k=1}^{N} \omega_k \ , \quad \rho_\omega = \sum_{k=1}^{N} \rho_k \tag{7.2.9}$$

式中，ω 是流体中总溶质的质量分数；ρ_ω 是液体中总溶质的密度；ρ_k 是液体中溶质 k 的密度，N 是液体中溶质 k 的组分数；D_{ij}^{f} 是与流体的密度流有关的系数，量纲为 L^2T^{-1}；T_{ij}^{f} 是与流体的热流有关的系数，量纲为 $L^2T^{-1}\Theta^{-1}$；T 是温度。

定义参考水头为

$$H = \frac{p}{\rho_0 g} + x_3 \tag{7.2.10}$$

于是有

$$\frac{\partial p}{\partial x_j} = \rho_0 g \frac{\partial H}{\partial x_j} - \rho_0 g \mathbf{e}_j \tag{7.2.11}$$

把式(7.2.11)代入运动方程式(7.2.8)中，得

$$v_i = -\frac{\rho_0 g k_{ij}}{\mu}\left(\frac{\partial H}{\partial x_j} + \frac{\rho - \rho_0}{\rho_0}\mathbf{e}_j\right) - D_{ij}^{f}\frac{\partial \omega}{\partial x_j} - T_{ij}^{f}\frac{\partial T}{\partial x_j} \tag{7.2.12}$$

当含水层各点地下水温度变化不大的情况下，地下水的密度随温度的变化也较小，见图 1.4，可以视为等温条件，即假设 $\partial T / \partial x_j \approx 0$，则上式右端第三项可以忽略。

$$v_i = -\frac{\rho_0 g k_{ij}}{\mu}\left(\frac{\partial H}{\partial x_j} + \frac{\rho - \rho_0}{\rho_0}\mathbf{e}_j\right) - D_{ij}^{f}\frac{\partial \omega}{\partial x_j} \tag{7.2.13}$$

定义

$$\rho_r(p,\omega) = \frac{\rho(p,\omega) - \rho_0}{\rho_0} \tag{7.2.14}$$

$$\mu_r(\omega) = \frac{\mu}{\mu_0} \tag{7.2.15}$$

式中，$\rho_r(p,\omega)$ 为液体的密度差率；$\mu_r(\omega)$ 为粘滞系数比率，无量纲。

将式(7.2.14)、(7.2.15)代入式(7.2.13)，得

$$v_i = -\frac{K_{ij}^{0}}{\mu_r}\left(\frac{\partial H}{\partial x_j} + \rho_r \mathbf{e}_j\right) - D_{ij}^{f}\frac{\partial \omega}{\partial x_j} = -\frac{\rho_0 K_{ij}}{\rho}\left(\frac{\partial H}{\partial x_j} + \rho_r \mathbf{e}_j\right) - D_{ij}^{f}\frac{\partial \omega}{\partial x_j} \tag{7.2.16}$$

式中，$K_{ij}^{0} = \dfrac{\rho_0 g k_{ij}}{\mu_0}$ 为参考条件（淡水）下的渗透系数张量。

式(7.2.16)为考虑液体密度变化对地下水运动影响的运动方程。与一般运动方程式(7.2.2)相比，式(7.2.16)中出现的水头 H 为参考水头，而不是式(7.2.2)中的实际水头 h；渗透系数 K_{ij} 不是常数，而随浓度略有变化。另外，式(7.2.16)多出二项，即：$-K_{ij}^{0}(\rho_r \mathbf{e}_j)/\mu_r$ 和 $D_{ij}^{f}\partial\omega/\partial x_j$。第一项是由于密度差产生的重力差异引起的自然对流，第二项是由于流体内切应力引起的对水流运动的阻滞。在高浓度地下水中，地下水的流动是由水头梯度引起的强迫对流，密度差引起的自然自然对流以及粘滞性产生的切应力对水流运动的阻滞三者综合作用的结果，只有同时考虑这三种运动，才能反映地下水的真实流向。

单纯的实际水头和参考水头等值线都不能反映浓度变化带内地下水流向，地下水的真实流向只有通过转换水头等值线才能得出，转换水头ψ要求满足

$$v_i = -K_{ij}^0 \frac{\partial \psi}{\partial x_j} \tag{7.2.17}$$

其中

$$\psi = \frac{H + \rho_r x_3}{\mu_r} + \frac{\mu_r D_{ij}^f \omega}{K_{ij}^0} \tag{7.2.18}$$

当液体的密度和粘滞系数为常数时，则$\rho_r=0$，$\mu_r=1$，此时，运动方程(7.2.16)转化为一般的运动方程形式，转换水头ψ转化为实际水头h。

7.3 水流连续性方程

7.3.1 一般的水流连续性方程

利用普遍守恒方程(3.1.6)，传统的非均质各向异性含水层内地下水流的连续性方程为

$$\frac{\partial}{\partial x_i}[K_{ij}(\frac{\partial h}{\partial x_i})] + q = S_s \frac{\partial h}{\partial t} \tag{7.3.1}$$

式中，S_s是多孔介质的储水率，量纲为L^{-1}；q是单位体积多孔介质中源（或汇）的流量，量纲为T^{-1}；t是时间。

Huyakorn（1987）在海水入侵问题研究中，提出考虑液体密度和粘滞性变化的水流方程为

$$\frac{\partial}{\partial x_i}[K_{ij}(\frac{\partial H}{\partial x_i} + \eta \rho_\alpha \mathbf{e}_j)] = S_s \frac{\partial H}{\partial t} + \varphi \eta \frac{\partial \rho_\alpha}{\partial t} + \frac{\rho}{\rho_0} q \tag{7.3.2}$$

其中

$$\eta = \frac{\varepsilon}{\rho_{\alpha s}}, \quad \varepsilon = \frac{\rho_s - \rho_0}{\rho_0} \tag{7.3.3}$$

式中，η是流体密度耦合系数，量纲为$M^{-1}L^3$；ε是流体密度差率；ρ_s是盐分的最大质量浓度对应的流体密度；$\rho_{\alpha s}$是盐分的最大质量浓度；φ是含水介质的有效孔隙度。

方程(7.3.2)是地下水浓度接近或低于海水、密度和粘滞系数变化较小的水流连续性方程。在高浓度情况下，必须以水流运动方程(7.2.13)为基础推导相应的水流方程。

7.3.2 密度和粘滞性变化的水流连续性方程

在含水层内任取一无限小的平行六面均衡单元体，与坐标平行的三条边分别为Δx_i (i=1, 2, 3)。利用普遍守恒方程(3.1.6)，则渗流的连续性方程为

$$[-\frac{\partial}{\partial x_i}(\rho V_i) + \rho q]\Delta x_1 \Delta x_2 \Delta x_3 = \frac{\partial}{\partial t}(\rho \varphi \Delta x_1 \Delta x_2 \Delta x_3) \tag{7.3.4}$$

考虑到液体$\rho = \rho(p, T, \omega)$，同时假设含水层只存在垂向变形，即$\Delta x_1$和$\Delta x_2$为常量，有

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\varphi\Delta x_1\Delta x_2\Delta x_3)=[\rho\varphi\frac{\partial(\Delta x_3)}{\partial t}+\rho\Delta x_3\frac{\partial\varphi}{\partial p}\frac{\partial p}{\partial t}]\Delta x_1\Delta x_2$$

$$+[\varphi\Delta x_3(\frac{\partial\rho}{\partial p}\frac{\partial p}{\partial t}+\frac{\partial\rho}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial t}+\frac{\partial\rho}{\partial\omega}\frac{\partial\omega}{\partial t})]\Delta x_1\Delta x_2 \tag{7.3.5}$$

根据地下水动力学的有关公式

$$\mathrm{d}(\Delta x_3)=\alpha\Delta x_3\mathrm{d}p \tag{7.3.6}$$

$$\frac{\partial\varphi}{\partial p}=(1-\varphi)\alpha \tag{7.3.7}$$

$$\frac{\partial\rho}{\partial p}=\rho\beta \tag{7.3.8}$$

式中，α 是多孔介质的压缩系数；β 是液体的体积压缩系数。

把式(7.3.6)、(7.3.7)和(7.3.8)代入式(7.3.5)，整理后得

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\varphi\Delta x_1\Delta x_2\Delta x_3)=(\frac{S_s}{g}\frac{\partial p}{\partial t}+\varphi\frac{\partial\rho}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial t}+\varphi\frac{\partial\rho}{\partial\omega}\frac{\partial\omega}{\partial t})\Delta x_1\Delta x_2\Delta x_3 \tag{7.3.9}$$

式中，$s_s=\rho g(\alpha+\varphi\beta)$ 是储水率。

代入式(7.3.6)，并约去方程两边的$\Delta x_1\Delta x_2\Delta x_3$，得

$$-\frac{\partial}{\partial x_i}(\rho V_i)+\rho q=\frac{S_s}{g}\frac{\partial p}{\partial t}+\varphi\frac{\partial\rho}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial t}+\varphi\frac{\partial\rho}{\partial\omega}\frac{\partial\omega}{\partial t} \tag{7.3.10}$$

将式(7.2.8)代入上式，得

$$-\frac{\partial}{\partial x_i}[-\frac{\rho k_{ij}}{\mu}(\frac{\partial p}{\partial x_j}+\rho g\mathbf{e}_j)-\rho D_{ij}^f\frac{\partial\omega}{\partial x_j}-\rho T_{ij}^f\frac{\partial T}{\partial x_j}]+\rho q$$

$$=\frac{S_s}{g}\frac{\partial p}{\partial t}+\varphi\frac{\partial\rho}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial t}+\varphi\frac{\partial\rho}{\partial\omega}\frac{\partial\omega}{\partial t} \tag{7.3.11}$$

当含水层地下水视为等温条件时，$\partial T/\partial x_j\approx 0$ 和 $\partial T/\partial t\approx 0$。液体的状态方程可简化为式(1.2.17)，所以

$$\frac{\partial\rho}{\partial\omega}=r\rho \tag{7.3.12}$$

对式(7.2.10)求导，得

$$\frac{\partial p}{\partial t}=\rho_0 g\frac{\partial H}{\partial t} \tag{7.3.13}$$

将式(7.3.12)、(7.2.10)、(7.2.11)代入式(7.3.11)，并考虑等温条件，得

$$\frac{\partial}{\partial x_i}[\frac{\rho k_{ij}}{\mu}\rho_0 g(\frac{\partial H}{\partial x_j}+\frac{\rho-\rho_0}{\rho_0}\mathbf{e}_j)+\rho D_{ij}^f\frac{\partial\omega}{\partial x_j}]+\rho q=S_s\rho_0\frac{\partial H}{\partial t}+r\rho\varphi\frac{\partial\omega}{\partial t} \tag{7.3.14}$$

将式(7.2.14)代入上式，并注意 $K_{ij}=\rho g k_{ij}/\mu$，得

$$\frac{\partial}{\partial x_i}[K_{ij}(\frac{\partial H}{\partial x_j}+\rho_r\mathbf{e}_j)+\frac{\rho}{\rho_0}D_{ij}^f\frac{\partial\omega}{\partial x_j}]+\frac{\rho}{\rho_0}q=S_s\frac{\partial H}{\partial t}+r\varphi\frac{\rho}{\rho_0}\frac{\partial\omega}{\partial t} \tag{7.3.15}$$

上式可以用来描述液体密度随盐分浓度变化时的液体流动。与一般水流方程(7 3 1)相比，式(7 3 15)多了二项，即：$\frac{\partial}{\partial x_i}(\rho_i \mathbf{e}_j)$，$r\varphi\frac{\rho}{\rho_0}\frac{\partial\omega}{\partial t}$和$\frac{\partial}{\partial x_i}(\frac{\rho}{\rho_0}D_{ij}^{T}\frac{\partial\omega}{\partial x_j})$。第一项是由于垂向各点密度的差异所引起的自然对流，对于均质流体，该项为零；第二项是由于浓度随时间变化所引起的流体质量变化，当浓度不随时间变化时，该项为零；第三项是由于粘滞性产生的切应力所引起对水流运动的阻滞，当对流作用远远大于扩散作用时，该项可以忽略，如描述海水入侵问题的质量守恒方程。对于以对流为主的均质流体运动，这三项都为零，式(7 3 15)成为一般的水流方程(7 3.1)。

7.4 溶质运移方程

7.4.1 流体动力弥散现象

考虑通过多孔介质的饱和流动。在流动区域某点缓慢地连续注入含某种示踪剂浓度为c_0的水，则在注入点周围示踪物质逐渐散布开，并不断占有流动区域中越来越大的部分，超出了仅按平均流动所预期占据的范围。而且，示踪物质不仅有沿着流动方向的纵向扩展，还有垂直于流动方向的横向扩展，见图 7.2。

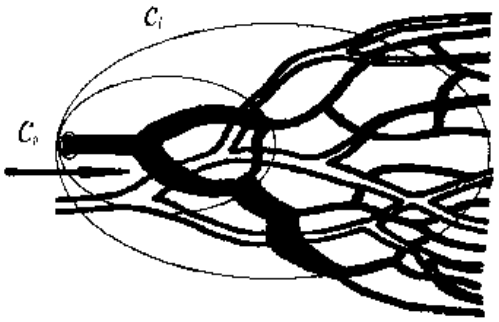


图 7 2 流体动力弥散现象

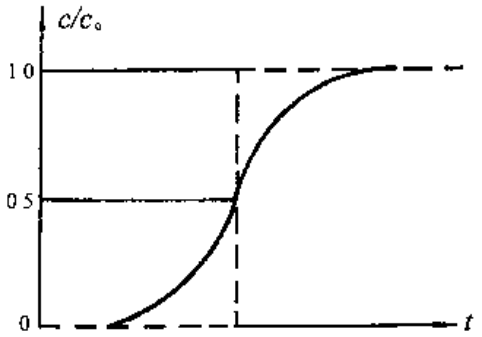


图 7 3 弥散过程的穿透曲线

在注入点下游某点测量示踪剂的浓度变化c_t，绘出示踪剂相对浓度c_t / c_0对时间t的曲线，称为穿透曲线，见图 7.3。假若不存在弥散现象，那么穿透曲线应呈现图中虚线所示的形式，即有一个以平均流速移动的直立锋面，但实际上观测到的穿透曲线具有图中实线所示的形式。含示踪剂的水超前于平均流速达到的位置，它们之间有一个流体动力弥散导致的示踪剂浓度渐变的过渡带。

流体动力弥散就是多孔介质中两种不同成分可溶混流体之间过渡带发生的非稳定、不可逆转过程。就是说，这一过程是随时间变化的，并且不可能用逆转流动来返回到初始分布。

流体动力弥散是一种宏观现象，但其根源却在于多孔介质的复杂微观结构与流体的非均一的微观运动。实际上，流体动力弥散是溶质在多孔介质中的机械弥散和分子扩散两种物质输运过程同时作用的结果。

由于孔隙系统的存在，使得流体的微观速度在孔隙中的分布无论其大小和方向都不均一，使得示踪剂质点群在流动过程中不断地被分细，逐渐散布开并占据多孔介质越来越多的体积，并超出了仅按平均流动所预期的扩展范围，这种物质输运现象称为机械弥散。

由于流体中所含示踪物质的浓度不均一，使得高浓度处的物质向低浓度处运移，以求浓度趋于均一，这种物质输运现象称为分子扩散。

当多孔介质中的流体流动时，机械弥散与分子扩散以不可分开的形式同时起作用，合起来就形成了流体动力弥散。机械弥散使得示踪剂质点沿着微观的流管运移，分子扩散不仅使一条流管中的浓度趋于均一，而且还可以使示踪剂质点从一个流管运移到另一个流管。在一般情形下，机械弥散在总的弥散中是主要的，当流速甚小时，分子扩散的作用将变得明显。使示踪物质沿平均流动方向扩展称为纵向弥散，沿垂直于平均流动的方向扩展称为横向弥散。

7.4.2 组分的扩散方程

传统的描述含水层内地下水中组分 k 的扩散运动是 Fick 方程，

$$J_i^k = -D_{ij}\frac{\partial \rho_k}{\partial x_j} \qquad i,j=1,2,3 \tag{7.4.1}$$

式中，J_i^k 是溶质的质量扩散通量；D_{ij} 是含水层的水动力弥散系数，量纲为 L^2T^{-1}。

流体动力弥散系数 D_{ij} 是描述流体动力弥散的重要参数，它是机械弥散系数张量 D'_{ij} 与分子扩散系数张量 D''_{ij} 之和，即

$$D_{ij} = D'_{ij} + D''_{ij} \tag{7.4.2}$$

Bear 和 Bachmat 利用相互连通的毛细管网络模型，采用空间平均法给出了多孔介质的分子扩散系数表达式为

$$D''_{ij} = D_d\overline{\tau_{ij}} \tag{7.4.3}$$

其中，D_d 是溶液中分子扩散系数，量纲为 L^2T^{-1}；τ_{ij} 是多孔介质的弯曲度，由于它总是小于 1，因此多孔介质的分子扩散系数小于溶液中的分子扩散系数，即由于骨架的存在阻挡了液相中分子扩散的进程。

Bear 和 Bachmat 还给出了机械弥散系数表达式为

$$D'_{ij} = \alpha_{ijmn}\frac{v_i v_j}{v} f(p_e,\delta) \tag{7.4.4}$$

式中，α_{ijmn} 是四秩张量的分量，它与管子的传导系数、平均长度以及多孔介质的弯曲率有关，称为多孔介质的弥散度，量纲为 L；v_i 是平均空隙流速的分量；函数

$$f(p_e,\delta) = \frac{p_e}{p_e + 4\delta^2 + 2} \tag{7.4.5}$$

式中，$p_e = \bar{L}v/D_d$ 为 Peclet 数；$\delta = \bar{L}/\bar{a}$ 是刻画管子形状的系数，$\bar{L}$ 是管子的平均长度 L，$\bar{a}$ 是管子横截面的特征长度。从式(7.4.4)、(7.4.5)可以看出 p_e 依赖于 D_d，所以 D''_{ij} 也依赖于 D_d，说明机械弥散系数与分子扩散系数不可分。一般可把 p_e 近似地取为 1。

三维空间中弥散度张量共包含 81 个分量，对各向同性介质只有 36 个非零的分量，并且全都可以和两个常数α_L、α_T联系起来。Scheidegger（1961）给出了下列表达式：

$$\alpha_{ijmn}=\alpha_T\delta_{ij}\delta_{mn}+\frac{\alpha_L-\alpha_T}{2}(\delta_{im}\delta_{jn}+\delta_{in}\delta_{jm}) \tag{7.4.6}$$

其中，α_L称为各向同性介质的纵向弥散度，α_T称为各向同性介质的横向弥散度。

把式(7.4.6)代入式(7.4.4)，并取$p_e=1$，得

$$D'_{ij}=\alpha_T v\delta_{ij}+(\alpha_L-\alpha_T)\frac{v_i v_j}{v} \tag{7.4.7}$$

显然，弥散系数不仅与多孔介质性质有关，还与流速有关。如果流场不是单向的，则各点处弥散的主方向将随流速场的变化而变化。因此，在各向同性介质中也是一个张量，其各点的主方向不决定于介质，而决定于平均流速的方向。

对于各向异性介质，目前还没有完整的理论，弥散系数的表达式还要复杂，Whitaker（1967）提出对介质各向异性的一个校正的三秩张量，这方面我们就不深入讨论了。

总的弥散系数是机械弥散系数与多孔介质中分子扩散系数的和。对于各向同性的多孔介质，弯曲率退化为一数量，于是有

$$D_{ij}=D'_{ij}+D''_{ij}=\alpha_T v\delta_{ij}+(\alpha_L-\alpha_T)\frac{v_i v_j}{v}+D_d\tau\delta_{ij} \tag{7.4.8}$$

为了研究弥散系数与速度分布和分子扩散之间的关系。人们曾做过大量的实验，得到了纵向弥散系数D_L和无量纲数D_L/D_d关系曲线，见图 7.4，有关横向弥散的实验得到了和纵向弥散类似的结果。按这条曲线的变化情况，可以大致分成五个区。

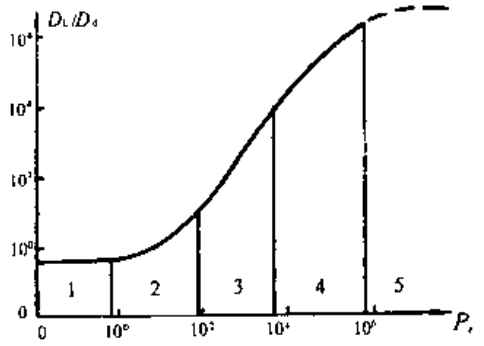


图 7.4　弥散系数与 Peclet 数的关系

第 1 区，主要是分子扩散，对应于曲线的水平段。由于流速非常小，机械弥散可忽略不计，这时$D_L=D_d\tau$。借助于渗流速度$V=0$的实验可求得相应的D_L，从而定出τ的值。

第 2 区，对应的 Peclet 数约在 0.4 到 5 之间，曲线开始向上弯曲，此时机械弥数和分子扩散达到相同的数量级。

第 3 区，主要是由机械弥散与横向的分子扩散，横向扩散的作用使纵向的物质输运减少，纵向弥散系数与平均速度的 1～1.2 次方成正比。

第 4 区，主要是机械弥散，对应于图中的直线部分。分子扩散的作用可以忽略不计，流动速度未达到偏离 Darcy 定律的程度，纵向弥散系数与平均速度成正比。

第 5 区，属于纯粹的机械弥散，对应图中曲线斜率变小的部分。分子扩散作用被忽略。由于流动速度的增大，惯性力和紊动的影响不可忽略，并造成纵向物质输运的减少。

方程(7.4.1)适用于溶质浓度较小的溶质运移问题，在溶质浓度相当高时就不适用了。

根据式(6.6.47)、(6.6.48)，假设组分与盐分具有相同的扩散系数，并忽略压强扩

散。得到考虑温度、压强和浓度等作用的 Fick 方程改进形式为

$$J = -\rho D_{ij}\frac{\partial \omega_k}{\partial x_j} - T_{ij}^s\frac{\partial T}{\partial x_j} \tag{7.4.9}$$

式中，T_{ij}^s 是流体的热扩散系数，量纲为 $ML^{-3}T^{-1}\Theta^{-1}$。

当含水层各点地下水温度变化不大的情况下，可以视为等温条件，$\partial T/\partial x_j$ 近似为零。对于低浓度非均质流体来说，这里 ρ 可近似为常量，式(7.4.9)即变为传统的 Fick 方程表达式(7.4.1)。

7.4.3 组分运移的对流-弥散方程

利用普遍守恒方程(3.1.6)，传统的描述含水层内地下水的对流-弥散方程，

$$\frac{\partial}{\partial x_i}[\varphi D_{ij}(\frac{\partial \rho_k}{\partial x_i})] + \frac{\partial}{\partial x_i}(\varphi \rho_k u_i) + q\rho_k^* = \frac{\partial(\varphi\rho_k)}{\partial t} \tag{7.4.10}$$

式中，u_i 是水流的实际流速，$u_i = v_i/\varphi$；ρ_k^* 是含水层中注入（抽出）的溶质质量浓度。

上述方程适用于地下水中溶质浓度较小时的溶质运移问题，当溶质浓度相当高时就不适用了，这是由于对流-弥散方程是以溶质浓度变化对流体密度影响较小导出的。下面推导高浓度情况下的对流-弥散方程。

假设在含水层中任取一无限小的均衡单元体，各边长为 Δx_i，在 Δt 时向内引起单元体内地下水中组分 k 质量变化的主要因素有：

1．对流作用。水流的 Darcy 流动导致单元体质量流入和流出。

2．扩散作用。水中溶质、压强和温度等分布不均匀时，会导致溶质在单元体中扩散。

3．溶质之间和溶质与介质间物理化学作用。包括：

溶质与介质之间的吸附解吸作用（这里包括表面吸附和离子交换的综合影响），使流体在单元体中运移时，发生介质和溶质间的离子交换，单元体内溶液中交换离子的增加量等于介质颗粒表面吸附离子的减少量。

溶质与介质之间的溶解沉淀作用，使含水介质中的可溶固体发生溶解或者已溶解组分发生沉淀，从而导致溶液组分浓度发生变化。

溶质之间的氧化还原作用和络合作用，它们使流体中离子成分不发生变化，化合物含量发生变化，当化合物作为组分时，组分含量发生变化。

4．抽、注水作用，由于抽、注水作用，会使含水层中溶质抽出或带入。

根据普遍守恒方程(3.1.6)，关于化学反应和抽注水作用的式(6.2.9)～(6.2.16)，组分运动的式(7.4.9)，得

$$\frac{\partial}{\partial x_i}(\varphi\rho D_{ij}\frac{\partial \omega_k}{\partial x_j}) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\varphi T_{ij}^s\frac{\partial T}{\partial x_i}) - \frac{\partial}{\partial x_i}(\varphi\rho\omega_k u_i) + \rho^*\omega_k^* q + \varphi\frac{\partial(\rho\omega_k)}{\partial t}\Big|_{cal}$$

$$= \frac{\partial}{\partial t}(\varphi\rho\omega_k) + (1-\varphi)\rho_s\frac{\partial \omega_{ks}}{\partial t}\Big|_{ads} \tag{7.4.11}$$

其中

$$\omega_k^* = \rho_k^* / \rho^* \tag{7 4 12}$$

$$\omega_{ks} = \rho_{ks} / \rho_s \tag{7.4.13}$$

式中，下角标ads、cal分别表示吸附解吸、溶解沉淀项和均质化学反应项；ω_k^*是抽出（或注入）溶液中溶质 k 的质量分数；ρ_k^*是抽出（或注入）溶液中溶质 k 的密度；ρ^*是抽出（或注入）溶液的密度；在抽水时，$\omega_k^* = \omega_k$，$\rho_k^* = \rho_k$，$\rho^* = \rho$。显然有，抽出（或注入）溶液中流体中总溶质的质量分数ω^*，$\omega^* = \rho_\omega^* / \rho^*$。$\omega_{ks}$是含水介质颗粒表面吸附的交换离子 k 的质量分数；ρ_{ks}是含水介质颗粒表面吸附的交换离子 k 的密度；ρ_s是含水介质的密度。

式(7 4 11)为考虑密度和温度变化，包括吸附作用等化学作用的溶质运移对流-弥散方程。当咸水含水层中地下水温度化较小时，溶质运移过程中热量梯度引起溶质运移很小，则方程式(7 4 11)与温度有关的左端第二项可以忽略。

当φ为常数时，式(7 4.11)变为

$$\frac{\partial}{\partial x_i}(\rho D_{ij}\frac{\partial \omega_k}{\partial x_j}) - \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho \omega_k u_i) + \frac{\rho^* \omega_k^* q}{\varphi} + \frac{\partial(\rho\omega_k)}{\partial t}\Big|_{\text{cal}} = \frac{\partial}{\partial t}(\rho\omega_k) + \frac{(1-\varphi)}{\varphi}\rho_s \frac{\partial \omega_{ks}}{\partial t}\Big|_{\text{ads}} \tag{7.4.14}$$

当吸附解吸作用主要为离子交换反应控制时，固相中有多少量的组分进入水中，就有相同量的水中组分被固体吸附，因此离子交换作用对组分总量变化不产生影响，$\sum_{k=1}^{N}\frac{\partial \omega_{ks}}{\partial t} = 0$。对式(7.4.14)求和，可以获得流体中总组分的对流-弥散方程。即

$$\frac{\partial}{\partial x_i}(\rho D_{ij}\frac{\partial \omega}{\partial x_j}) - \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho \omega u_i) + \frac{\rho^* \omega^* q}{\varphi} + \frac{\partial(\rho\omega)}{\partial t}\Big|_{\text{cal}} = \frac{\partial}{\partial t}(\rho\omega) \tag{7.4.15}$$

下面由式(7.4.14)推导对流-弥散方程的其它形式。由求导规则和式(7.3.8)、(7 3.12)、(7.2.11)和(7.3.13)，得

$$\frac{\partial \rho}{\partial x_i} = r\rho\frac{\partial \omega}{\partial x_i} + \beta\rho(\rho_0 g\frac{\partial H}{\partial x_i} - \rho_0 g\mathbf{e}_i) \tag{7.4.16}$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = r\rho\frac{\partial \omega}{\partial t} + \beta\rho\rho_0 g\frac{\partial H}{\partial t} \tag{7.4.17}$$

式(7.4.14)左端第一项。由式(7.4.16)，得

$$\frac{\partial}{\partial x_i}(\rho D_{ij}\frac{\partial \omega_k}{\partial x_j}) = \rho\frac{\partial}{\partial x_i}(D_{ij}\frac{\partial \omega_k}{\partial x_j}) + r\rho D_{ij}\frac{\partial \omega}{\partial x_i}\frac{\partial \omega_k}{\partial x_j} + \beta\rho\rho_0 g D_{ij}\frac{\partial \omega_k}{\partial x_j}(\frac{\partial H}{\partial x_i} - \mathbf{e}_i) \tag{7.4.18}$$

式(7 4.14)左端第二项。由式(7.2.16)、(7.3.15)、(7.4.16)，并考虑$u_i = v_i/\varphi$，得

$$\frac{\partial}{\partial x_i}(\rho\omega_k u_i) = -\frac{\rho_0 \omega_k S_s}{\varphi}\frac{\partial H}{\partial t} - r\rho\omega_k\frac{\partial \omega}{\partial t} + \frac{\rho\omega_k}{\varphi}q + \rho u_i\frac{\partial \omega_k}{\partial x_i} \tag{7.4.19}$$

式(7.4.14)右端第一项。由式(7.4.17)，得

$$\frac{\partial(\rho\omega_k)}{\partial t}=\rho\frac{\partial\omega_k}{\partial t}+r\rho\omega_k\frac{\partial\omega}{\partial t}+\beta\rho\omega_k\rho_0 g\frac{\partial H}{\partial t} \tag{7.4.20}$$

将式(7.4.18)、(7.4 19)、(7 2.14)代入式(7.4.14)，得

$$\rho\frac{\partial}{\partial x_i}(D_{ij}\frac{\partial\omega_k}{\partial x_j})+r\rho D_{ij}\frac{\partial\omega}{\partial x_i}\frac{\partial\omega_k}{\partial x_j}+\beta\rho\rho_0 gD_{ij}\frac{\partial\omega_k}{\partial x_j}(\frac{\partial H}{\partial x_i}-\mathbf{e}_i)-\rho u_i\frac{\partial\omega_k}{\partial x_i}$$

$$+\frac{\rho_0\omega_k}{\varphi}(S_s-\varphi\beta\rho g)\frac{\partial H}{\partial t}+\frac{q}{\varphi}(\rho^*\omega_k^*-\rho\omega_k)+\frac{\partial(\rho\omega_k)}{\partial t}\Big|_{dis}=\rho\frac{\partial\omega_k}{\partial t}+\frac{(1-\varphi)}{\varphi}\rho_s\frac{\partial\omega_{ks}}{\partial t}\Big|_{ads} \tag{7.4.21}$$

当只有抽水井，没有注水井时，$\frac{q}{\varphi}(\rho^*\omega_k^*-\rho\omega_k)=0$。

方程式(7.4.21)适合于任何浓度情况下的溶质运移问题。在速度方程中既考虑了密度差产生的重力差异对速度的影响，又增加了粘滞性产生的切应力对速度的影响。在对流-弥散方程中，考虑了密度变化对溶质运移的影响。对于高密度、高浓度的地下水运移问题，必须用这种完善的方程来描述。

与式(7.4.15)相似，对式(7.4.21)求和，可以获得流体中总组分的对流-弥散方程。即

$$\rho\frac{\partial}{\partial x_i}(D_{ij}\frac{\partial\omega}{\partial x_j})+r\rho D_{ij}\frac{\partial\omega}{\partial x_i}\frac{\partial\omega}{\partial x_j}+\beta\rho\rho_0 gD_{ij}\frac{\partial\omega}{\partial x_j}(\frac{\partial H}{\partial x_i}-\mathbf{e}_i)-\rho u_i\frac{\partial\omega}{\partial x_i}$$

$$+\frac{\rho_0\omega}{\varphi}(S_s-\varphi\beta\rho g)\frac{\partial H}{\partial t}+\frac{q}{\varphi}(\rho^*\omega^*-\rho\omega)+\frac{\partial(\rho\omega)}{\partial t}\Big|_{cal}=\rho\frac{\partial\omega}{\partial t} \tag{7.4.22}$$

对于浓度低于海水浓度的溶质运移问题，由于方程式(7.4.14)中

$$-\rho D_{ij}\frac{\partial\omega_k}{\partial x_j}=-D_{ij}\frac{\partial\rho_k}{\partial x_j}+D_{ij}\frac{\rho_k}{\rho}\frac{\partial\rho}{\partial x_j} \tag{7.4.23}$$

由于$\rho_k<<\rho$，并且ρ变化较小，ρ_k变化较大，则$\frac{\partial\rho_k}{\partial x_j}>>\frac{\rho_k}{\rho}\frac{\partial\rho}{\partial x_j}$。例如，对于 NaCl 溶液，当$\rho_k$=0.0kg/m^{3}时，$\rho$=998.23kg/m^3，$\rho_k/\rho$=0；当$\rho_k$=8.69kg/m^{3}时，$\rho$=1 004.23 kg/m^3，$\rho_k/\rho$=0.008 7；当$\rho_k$=35.26 kg/m^{3}时，$\rho$=1 022.47kg/m^3，$\rho_k/\rho$=0 034 6。

$$-\rho D_{ij}\frac{\partial\omega_k}{\partial x_j}\approx-D_{ij}\frac{\partial\rho_k}{\partial x_j} \tag{7.4.24}$$

由式(7.4.24)，并且$\rho_s\approx$const，方程(7.4.14)转化为

$$\frac{\partial}{\partial x_i}(D_{ij}\frac{\partial\rho_k}{\partial x_j})-\frac{\partial}{\partial x_i}(\rho_k u_i)+\frac{q\rho_k^*}{\varphi}+\frac{\partial\rho_k}{\partial t}\Big|_{cal}=\frac{\partial\rho_k}{\partial t}+\frac{(1-\varphi)}{\varphi}\frac{\partial\rho_{ks}}{\partial t}\Big|_{ads} \tag{7.4.25}$$

式中，$\rho_{ks}=\rho_s\omega_{ks}$是含水层介质颗粒中交换离子$k$的质量浓度。

此时，运动方程中交叉项D_{ij}^f也可忽略，由于运动方程中考虑了密度引起的自然对流，方程(7.4.25)可用于低质量浓度时密度影响下的溶质运移问题。

式(7.4.21)右端第一项可变为

$$\rho\frac{\partial\omega_k}{\partial t}=\frac{\partial\rho_k}{\partial t}-\frac{\rho_k}{\rho}\frac{\partial\rho}{\partial\rho_k}\frac{\partial\rho_k}{\partial t}-\beta\rho\omega_k\rho_0 g\frac{\partial H}{\partial t} \tag{7.4.26}$$

对于 $\rho=\rho(p,\omega)$，取只考虑质量浓度的影响的 Taylor 展开式的一阶近似值。

$$\rho=\rho_0(1+\eta\rho_k) \tag{7.4.27}$$

则

$$\frac{\partial\rho}{\partial\rho_k}=\eta\rho_0 \tag{7.4.28}$$

将式(7.4.26)～(7.4.28)代入式(7.4.21)，注意式(7.4.18)和式(7.4.24)，得

$$\frac{\partial}{\partial x_i}(D_{ij}\frac{\partial\rho_k}{\partial x_j})-(1-\frac{\eta\rho_0\rho_k}{\rho})u_i\frac{\partial\rho_k}{\partial x_i}+\frac{\rho_0\rho_k S_s}{\rho\varphi}\frac{\partial H}{\partial t}-\frac{q(\rho_k-\rho_k^*)}{\varphi}+\frac{\partial\rho_k}{\partial t}\Big|_{dis}$$

$$=(1-\frac{\eta\rho_0\rho_k}{\rho})\frac{\partial\rho_k}{\partial t}+\frac{(1-\varphi)}{\varphi}\frac{\partial\rho_{ks}}{\partial t}\Big|_{ads} \tag{7.4.29}$$

对于质量浓度极小的稀释系统，可认为密度不受质量浓度影响，这时，$\eta=0$，$\rho=\rho_0$，则有

$$\frac{\partial}{\partial x_i}(D_{ij}\frac{\partial\rho_k}{\partial x_j})-u_i\frac{\partial\rho_k}{\partial x_i}+\frac{\rho_k S_s}{\varphi}\frac{\partial H}{\partial t}-\frac{q(\rho_k-\rho_k^*)}{\varphi}+\frac{\partial\rho_k}{\partial t}\Big|_{cal}$$

$$=\frac{\partial\rho_k}{\partial t}+\frac{(1-\varphi)}{\varphi}\frac{\partial\rho_{ks}}{\partial t}\Big|_{ads} \tag{7.4.30}$$

方程(7.4.30)成为一般的对流-弥散方程。

7.5 考虑化学反应的溶质运移数学方程

由于多孔介质中存在各种各样的化学反应，为了从数学上得出统一的组分运移模型，必须从物理化学角度，将多孔介质中化学反应进行分类（Rubin，1983）。

首先划分为快速反应和慢速反应。前者是反应速率充分大的可逆反应，它对浓度变化影响超过体系中其它因素的影响，因此体系中任何点处都处于局部化学平衡状态。后者是反应速率较小的不可逆反应，必须用动力学过程描述。其次划分为均质化学反应和非均质化学反应。前者是在单一相内发生的化学反应，后者是两相或多相之间发生的化学反应。最后对非均质化学反应划分为表面化学反应（例如吸附和离子交换）和古典化学反应（例如溶解、沉淀、氧化、还原等）。

7.5.1 考虑表面反应的溶质运移数学方程

7.5.1.1 传统上溶质运移方程吸附解吸的处理

表面化学反应主要是吸附和离子交换作用，吸附是液相中的一种或多种溶质向多孔介

质固体颗粒表面选择性传递，积累于固体颗粒微孔表面的过程，其逆向过程称为解吸；离子交换是液相中一种离子吸附于固体，并使固体中等当量的离子进入液体中的过程。传统上，将多孔介质中发生的吸附解吸、离子交换等物理化学作用导致的固体骨架和水中的物质交换都归并为溶质运移的吸附解吸问题。

等温条件下，固相和液相中被吸附组分浓度的函数关系称为吸附等温线，常用的是 Freundlich 等温线和 Langmuir 等温线，在许多情况下这两种等温线都不适用，更普遍形式是多项式等温线，$\rho_{ks}=b_0+b_1c+b_2c^2+\cdots+b_nc^n$，$b_i$ 为常数。

传统上吸附解吸作用的处理是采用最简单的线性吸附等温线，$\rho_{ks}=k_g c_k$，k_g 为常数。这样，由式(7.4.25)描述的地下水中组分 k 运移的对流-弥散方程转化为

$$\frac{\partial}{\partial x_i}\left(D_{ij}\frac{\partial c_k}{\partial x_j}\right)-\frac{\partial}{\partial x_i}(c_k u_i)+\frac{c_k^* q}{\varphi}=R_d\frac{\partial c_k}{\partial t} \tag{7.5.1}$$

其中，引入阻滞系数

$$R_d=1+\frac{(1-\varphi)}{\varphi}k_g \tag{7.5.2}$$

显然，$R_d>1$，相当于将弥散系数和流速减少了 R_d 倍，其效果是对弥散起了延迟作用。

这种处理意味着多孔介质对某组分的吸附量与溶液中该组分的浓度成正比，具有无限大的吸附容量，而实际含水层是具有一定的吸附容量的，因此这种处理适用于浓度很低情况下的单组分运移问题。

较复杂的吸附解吸作用处理采用 Freundlich 吸附等温式，$\rho_{ks}=k_d c_k^a$，k_d 和 a 均为大于零的常数。这时的对流-弥散方程变为与式(7.5.1)相似的形式，但是

$$R_d=1+\frac{(1-\varphi)}{\varphi}\rho_s k_d c_k^{a-1} \tag{7.5.3}$$

式(7.5.3)定义的阻滞系数与含水层性质及流体性质有关。当 $a=1$ 时，R_d 近似为常数，与式(7.5.2)定义的阻滞系数一致；当 $a<1$ 时，随着浓度的加大，阻滞系数逐渐减小，当浓度非常大时，$c_k^{a-1}\approx 0$，说明接近饱和吸附量。因此，这种处理适用于含水层中某种浓度很大，被吸附能力较强的单组分运移问题。

当含水层中有多化学组分参与的吸附离子交换时，上述方法不能用来描述浓度和吸附能力不同的的多组分吸附，这时必须考虑多组分参与的离子吸附交换作用。

7.5.1.2 离子交换的反应体系的溶质运移方程

对于 M 种化学组分参与的吸附离子交换反应体系，组分 k 和组分 j 发生离子交换反应

$$\nu_j A_k(\mathrm{aq})+\nu_k\bar{A}_j \rightleftharpoons \nu_j\bar{A}_k+\nu_k A_j(\mathrm{aq}) \tag{7.5.4}$$

式中，$A_k(\mathrm{aq})$，$A_j(\mathrm{aq})$ 是溶液相中的组分 k 和组分 j；$\bar{A}_k$，$\bar{A}_j$ 是吸附相中的组分 k 和组分 j；ν_k，ν_j 是组分 j 和组分 k 的化学计量系数，这里为组分 j 和组分 k 的化学价。

一般认为，溶质运移过程发生的离子交换反应速度较快，能够达到局部化学平衡。当离子交换化学反应过程处于局部平衡过程时，由式(4.1.14)，得化学反应中与温度

和压强有关的选择性系数 K_j^k 形式，

$$K_j^k = \left(\frac{s_k}{c_k}\right)^{\nu_j} \left(\frac{c_j}{s_j}\right)^{\nu_k} \tag{7.5.5}$$

式中，c_k，c_j 是溶液相中组分 k 和组分 j 的当量浓度，量纲为 NL^{-3}，常用单位为 meq/l，这里采用的 meq 为非标准计量单位；s_k，s_j 是吸附相中组分 k 和组分 j 的当量浓度，量纲为 NM^{-1}，常用单位为 meq/g；K_j^k 是选择性系数，量纲与 c_k、c_j、s_k、s_j、ν_k，ν_j 有关。

式(7.5.5)中，$k \neq j$，$k, j = 1, 2, \cdots, M$，构成 M-1 个独立的非线性代数方程，即

$$f_j^k = f_j^k(c_k, s_k, c_j, s_j) = K_j^k c_k^{\nu_j} s_j^{\nu_k} - s_k^{\nu_j} c_j^{\nu_k} = 0 \tag{7.5.6}$$

一般含水层中介质的吸附能力一定，因此吸附总量 s_T 为已知函数，并且

$$\sum_{k=1}^{M} s_k = s_T \tag{7.5.7}$$

式中，s_T 是含水层中介质的离子交换容量 CEC，量纲为 NM^{-1}。

天然和人工固体吸附物质的密度为 1.0～3.3g/cm³，容积密度为 0.9～1.9g/cm³，孔隙率为 0.32-0.45。离子交换量为 0.14～10.0meq/g。

由式(7.5.6)和(7.5.7)构成非线性代数方程组，当 $\nu_k \neq 1$、$\nu_j \neq 1$ 时，该方程组具有多个根，必须结合实际条件，并且取 $s_k \geq 0$（$k = 1, 2, \cdots, M$）的根。

由于该方程为非线性方程，对于简单化学反应可以用解析法求解。Rubin（1983）和 Valcocchi（1983）分别给出了 $\nu_1 : \nu_2 = 1:1$，$\nu_1 : \nu_2 = 1:2$，$\nu_1 : \nu_2 : \nu_3 = 1:1:1$ 时一般表达式。例如常见的 Na^+-Ca^{2+} 的离子交换情形，具有物理意义的解为

$$s_2 = \frac{2K_1^2 s_T c_2 + c_1^2 - c_1(c_1^2 + 4K_1^2 s_T c_2)^{1/2}}{2K_1^2 c_2}, \quad s_1 = \left(\frac{K_2^1 s_2}{c_2}\right)^{1/2} c_1 \tag{7.5.8}$$

当 $\nu_1 : \nu_2 : \nu_3 = 2:1:2$ 时，例如常见的 Na^+-Ca^{2+}、Na^+-Mg^{2+} 和 Ca^{2+}-Mg^{2+} 的离子交换情形，具有物理意义的解为（张永祥，1996）

$$s_2 = \frac{-c_2^2 + c_2^2\left[c_2^2 + 4\left(\frac{K_2^1}{K_3^1} c_3 + K_2^1 c_1\right) s_T\right]^{1/2}}{2\left(\frac{K_2^1}{K_3^1} c_3 + K_2^1 c_1\right)}, \quad s_1 = K_2^1 \left(\frac{s_2}{c_2}\right)^2 c_1, \quad s_3 = K_2^3 \left(\frac{s_2}{c_2}\right)^2 c_3 \tag{7.5.9}$$

对于复杂的化学反应，这里提出 Newton-Raphson 法求解（W. H. 普雷斯，1991，周爱月，1996）非线性方程组。由式(7.5.6)可知

$$f_j = f_j(s_1, s_2, \cdots, s_M) \tag{7.5.10}$$

利用 Taylor 公式展开，忽略二阶及更高阶的项。得到线性方程组

$$\sum_{j=1} \alpha_{ij} \delta s_j = \beta_j \tag{7.5.11}$$

其中，

$$\alpha_{ij} = \frac{\partial f_j}{\partial s_j}, \quad \beta_j = -f_j$$

用 LU 分解法求解(7.5.13)方程组，得到校正值δs_j。更新解矢量$\mathbf{s}=(s_1,s_2,\cdots,s_M)^{\mathrm{T}}$，

$$\mathbf{s}^{n+1}=\mathbf{s}^n+\delta s_j \tag{7.5.12}$$

其中，$\mathbf{s}^n$分别是n次迭代值。经过迭代得到线性方程组的解。

由式(7 5 6)可知

$$s_k=F_k(c_1,c_2,\ ,c_M) \tag{7.5.13}$$

对式(7.5 13)求导，得

$$\frac{\partial s_k}{\partial t}=\sum_{j=1}^{M}\frac{\partial F_k}{\partial c_j}\frac{\partial c_j}{\partial t} \tag{7.5.14}$$

由式(7.5.6)对时间t求偏导数，得

$$\frac{\partial f_j^k}{\partial c_k}\frac{\partial c_k}{\partial t}+\frac{\partial f_j^k}{\partial s_k}\frac{\partial s_k}{\partial t}+\frac{\partial f_j^k}{\partial c_j}\frac{\partial c_j}{\partial t}+\frac{\partial s_j}{\partial t}=0 \tag{7.5.15}$$

对上式求和，利用式(7.5.7)，整理后与式(7.5.14)对比，得

$$\frac{\partial F_k}{\partial c_j}=\frac{f_{kj}}{g_i},\quad g_k=1-\sum_{\substack{j=1\\ j\neq k}}^{M}\frac{\partial f_j^k/\partial s_k}{\partial f_j^k/\partial s_j},\quad f_{kk}=\sum_{\substack{j=1\\ j\neq l}}^{M}\frac{\partial f_j^k/\partial c_k}{\partial f_j^k/\partial s_j},\quad f_{kj}=-\frac{\partial f_j^k/\partial c_j}{\partial f_j^k/\partial s_j} \tag{7.5.16}$$

其中，

$$\frac{\partial f_j^k}{\partial s_k}=-\nu_j c_j^{\nu_k}s_k^{(\nu_j-1)},\quad \frac{\partial f_j^k}{\partial s_j}=\nu_k K_j^k\,c_k^{\nu_j}s_j^{(\nu_k-1)}$$

$$\frac{\partial f_j^k}{\partial c_k}=\nu_j K_j^k\,c_k^{(\nu_j-1)}s_j^{\nu_k},\quad \frac{\partial f_j^k}{\partial c_j}=-\nu_k c_j^{(\nu_k-1)}s_k^{\nu_j} \tag{7.5.17}$$

Rubin（1983）和 Valcocchi（1983）分别给出了$\nu_1:\nu_2=1:1$，$\nu_1:\nu_2=1:2$，$\nu_1:\nu_2:\nu_3=1:1:1$时的g_k、f_{kk}、或f_{kk}/g_k的一般表达式。

注意，这里c_i为当量浓度，它与质量分数ω_i的关系为

$$c_i=\frac{\rho_i\omega_i}{M_i/\nu_i}$$

式中，M_i是为组分i的摩尔质量。

将上式和式(7.5.14)、(7.5.15)代入式(7.4.14)，同时将$\frac{\partial(\rho\omega_k)}{\partial t}$项合并，得到描述高浓度地下水组分运移并考虑吸附解吸作用的对流-弥散方程。

$$\frac{\partial}{\partial x_i}(\rho D_{ij}\frac{\partial\omega_k}{\partial x_j})-\frac{\partial(\rho\omega_k u_i)}{\partial x_i}+\frac{\rho^*\omega_k^* q}{\varphi}$$

$$=[1+\frac{(1-\varphi)}{\varphi}\rho_s\frac{f_{kk}}{g_k}]\frac{\partial(\rho\omega_k)}{\partial t}+\frac{(1-\varphi)}{\varphi}\rho_s\sum_{\substack{l=1\\ l\neq k}}^{M}\frac{f_{kl}}{g_k}\frac{M_k}{M_l}\frac{\nu_l}{\nu_k}\frac{\partial(\rho\omega_l)}{\partial t} \tag{7.5.18}$$

利用与式(7.4.21)相似的推导过程，得

$$\rho\frac{\partial}{\partial x_i}[D_{ij}\frac{\partial\omega_k}{\partial x_j}]+r\rho D_{ij}\frac{\partial\omega}{\partial x_i}\frac{\partial\omega_k}{\partial x_j}+\beta\rho\rho_0 g D_{ij}\frac{\partial\omega_k}{\partial x_j}[\frac{\partial H}{\partial x_i}-\mathbf{e}_i]-\rho u_i\frac{\partial\omega_k}{\partial x_i}$$

$$+[\frac{\rho_0\omega_k}{\varphi}(S_s-\varphi\beta\rho g)-\sum_{l=1}^{M}R_f\rho_0\omega_l\beta\rho g]\frac{\partial H}{\partial t}+\frac{q}{\varphi}(\rho^*\omega_k^*-\rho\omega_k)$$

$$=(1+R_k)\rho\frac{\partial\omega_k}{\partial t}+\rho\sum_{\substack{l=1\\l\neq k}}^{M}R_f\frac{\partial\omega_l}{\partial t}+\rho\sum_{l=1}^{M}R_f\frac{\partial\omega}{\partial t} \tag{7.5.19}$$

其中，

$$R_f=\frac{(1-\varphi)\rho_s}{\varphi}\frac{f_{kl}}{g_k}\frac{M_k}{M_l}\frac{\nu_l}{\nu_k}$$

式中，R_f 是在求和符号内的部分，不采用求和约定。当 $l=k$ 时，$R_f=R_k$。

利用式(1.2.8)，得

$$\rho\frac{\partial}{\partial x_i}(D_{ij}\frac{\partial\omega_k}{\partial x_j})+r\rho D_{ij}\sum_{l=1}^{M}(\frac{\partial\omega_l}{\partial x_i}\frac{\partial\omega_k}{\partial x_j})+\beta\rho\rho_0 gD_{ij}\frac{\partial\omega_k}{\partial x_j}(\frac{\partial H}{\partial x_i}-\mathbf{e}_i)-\rho u_i\frac{\partial\omega_k}{\partial x_i}$$

$$+[\frac{\rho_0\omega_k}{\varphi}(S_s-\varphi\beta\rho g)-\sum_{l=1}^{M}R_f\rho_0\omega_l\beta\rho g]\frac{\partial H}{\partial t}+\frac{q}{\varphi}(\rho^*\omega_k^*-\rho\omega_k)$$

$$=\rho R_d\frac{\partial\omega_k}{\partial t}+\rho\sum_{\substack{l=1\\l\neq k}}^{M}R_e\frac{\partial\omega_l}{\partial t} \tag{7.5.20}$$

其中，

$$R_d=1+\frac{(1-\varphi)}{\varphi}\rho_s\frac{f_{kk}}{g_k}+\sum_{l=1}^{M}\frac{(1-\varphi)\rho_s}{\varphi}\frac{f_{kl}}{g_k}\frac{M_k}{M_l}\frac{\nu_l}{\nu_k}r\omega_l$$

$$R_e=\frac{(1-\varphi)\rho_s}{\varphi}\frac{f_{kl}}{g_k}\frac{M_k}{M_l}\frac{\nu_l}{\nu_k}+\sum_{l=1}^{M}\frac{(1-\varphi)\rho_s}{\varphi}\frac{f_{kl}}{g_k}\frac{M_k}{M_l}\frac{\nu_l}{\nu_k}r\omega_l$$

在式(7.5.20)中，如果组分 k 没有发生离子交换反应，则 $R_d=1$，$R_f=0$，$R_e=0$。

7.5.2 考虑溶解沉淀的溶质运移数学方程

在固一液相间的溶解沉淀反应中，溶质交换是分步进行的。(1)反应物从溶液中向矿物表面运移，(2)反应物被吸附于矿物质表面，(3)表面产生化学反应，(4)生成物从矿物表面进入溶液，(5)生成物从矿物交界面向溶液中运移。过程(1)和(5)受溶质运移控制，其余过程受固相和液相的界面化学性质控制，由此控制化学反应速度。发生的溶解沉淀反应速度较慢，一直处于非化学平衡状态，

对于 M 种矿物参与的溶解沉淀反应体系。由于反应体系组分运移过程十分复杂，这里近似地把它处理为只考虑纯溶解沉淀化学反应的控制过程，而忽略其他物理化学过程以及化学反应导致的空隙变化等尚未解决的问题。这时某种矿物 A_{cj}（$j=1,2,\cdots,M$）与溶液中 n 种组分发生的溶解沉淀反应为

$$\nu_{j1}A_1+\nu_{j2}A_2+\cdots+\nu_{jn}A_n\underset{k_{jb}}{\overset{k_{ja}}{\rightleftharpoons}}A_{cj} \tag{7.5.21}$$

式中，ν_{jk} 是矿物 A_{cj} 溶解组分 k 的化学计量系数；k_{ja}、k_{jb} 是正反应、逆反应速率常数。

对于非平衡化学反应过程，反应进行到某一过程时组分 k 的反应速度，由式(4 1 15)、(4 1 5)，得

$$\frac{\partial c_k}{\partial t} = \nu_{jk}\left[k_{jb}c_{cj} - k_{ja}\prod_{i=1}^{M}(c_i)^{\nu_{ij}}\right] \tag{7.5.22}$$

式中，c_k 是矿物 A_{cj} 溶解组分 k 的摩尔浓度；c_{cj} 是矿物 A_{cj} 的摩尔浓度。为了提高水化学计算的精度，浓度可以采用活度计算，即 $a_i = \gamma_i c_i$，γ_i 是组分的活度系数，无量纲，它可以用 Debye-Huckel 方程、Davis 方程、Pitzer 方程确定（Pitzer，1973；时钧，1996）。

由式(7.5.22)，得

$$\begin{aligned}\frac{\partial c_k}{\partial t} &= \nu_{jk}k_{jb}c_{cj}\left[1 - k_{ja}k_{jb}^{-1}\prod_{i=1}^{M}(c_i)^{\nu_{ij}}c_{cj}^{-1}\right] \\ &= \nu_{jk}k_{jb}c_{cj}\left[1 - K_j^{-1}\prod_{i=1}^{M}(c_i)^{\nu_{ij}}c_{cj}^{-1}\right]\end{aligned} \tag{7.5.23}$$

式中，$K_j = k_{jb}/k_{ja}$，为反应达到平衡过程时与温度和压强有关的平衡常数。

定义饱和指数 β_{kj} 为

$$\beta_{kj} = \frac{\prod_{i=1}^{n}(c_i)^{\nu_{ij}}c_{cj}^{-1}}{K_j} \tag{7.5.24}$$

则式(7.5.23)变为

$$\frac{\partial c_k}{\partial t} = \nu_{jk}k_{jb}c_{cj}(1-\beta_{kj}) \tag{7.5.25}$$

由于溶解沉淀反应的反应物是固体，这时 c_{cj}=1.0，$k_{jb}c_{cj}$ 为常数，式(7.5.25)简化为单矿物溶解反应动力学方程

$$\frac{\partial c_k}{\partial t} = \nu_{jk}k_j(1-\beta_{kj}) \tag{7.5.26}$$

式中，k_j 是矿物 A_{cj} 的溶解速率常数，量纲与 ν_{jk} 和 c_{cj} 有关。

当多矿物集合体发生溶解沉淀反应时，如果有 m 种矿物产生 i 组分，利用迭加原理

$$\frac{\partial c_k}{\partial t} = \sum_{j=1}^{m}k_j\nu_{jk}(1-\beta_{kj}) \tag{7.5.27}$$

式(7.5.27)反映了多矿物溶解反应动力过程对组分的贡献程度。当 $k_1\nu_{1k}(1-\beta_{k1}) > k_2\nu_{2k}(1-\beta_{k2})$，矿物 1 的溶解度比矿物 2 大得多时，矿物 1 高速溶解，导致矿物 2 在溶解中提前处于过饱和态。

饱和指数 β_{kj} 与多个组分浓度有关，当某种组分含量很小时，要结合其它化学反应方程确定该组分的含量。如常见的 Ca^{2+}、CO_3^{2-} 两种离子组成矿物 $CaCO_3$ 发生的溶解沉淀反应，

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = k_1(1-\beta_{11}) \tag{7.5.28}$$

其中，

$$\beta_{11}=\frac{c_1c_2}{K_1} \tag{7.5.29}$$

式中，c_1、c_2 分别为溶液中矿物溶解离子的摩尔浓度，例中为 Ca^{2+}、CO_3^{2-} 离子的浓度。K_1 为反应的平衡常数，例中为 $CaCO_3$、CO_3^{2-}、Ca^{2+}反应的平衡常数。

由于 CO_3^{2-} 含量很低，通常其含量由 CO_3^{2-}、HCO_3^-、H^+的平衡方程来确定

$$c_2=\frac{K_2c_3}{c_4} \tag{7.5.30}$$

式中，c_3、c_4 分别为 HCO_3^-、H^+的摩尔浓度；K_2 为 CO_3^{2-}、HCO_3^-、H^+反应的平衡常数。

将式(7.5.27)代入式(7.5.18)，得到 M 个描述地下水组分运移并考虑吸附解吸作用、溶解沉淀作用的对流-弥散方程。

$$\frac{\partial}{\partial x_i}(\rho D_{ij}\frac{\partial\omega_k}{\partial x_j})-\frac{\partial(\rho\omega_k u_i)}{\partial x_i}+\frac{\rho^*\omega_k^*q}{\varphi}+\sum_{q=1}^{m}M_k k_q\nu_{qk}(1-\beta_{kq})$$

$$=[1+\frac{(1-\varphi)}{\varphi}\rho_s\frac{f_{kk}}{g_k}]\frac{\partial(\rho\omega_k)}{\partial t}+\frac{(1-\varphi)}{\varphi}\rho_s\sum_{\substack{l=1\\l\neq k}}^{M}\frac{f_{kl}}{g_k}\frac{M_k}{M_l}\frac{\nu_l}{\nu_k}\frac{\partial(\rho\omega_l)}{\partial t} \tag{7.5.31}$$

将式(7.5.27)代入式(7 5 20)，得

$$\rho\frac{\partial}{\partial x_i}(D_{ij}\frac{\partial\omega_k}{\partial x_j})+r\rho D_{ij}\sum_{l=1}^{M}(\frac{\partial\omega_l}{\partial x_i}\frac{\partial\omega_k}{\partial x_j})+\beta\rho\rho_0 gD_{ij}\frac{\partial\omega_k}{\partial x_j}(\frac{\partial H}{\partial x_i}-\mathbf{e}_i)-\rho u_i\frac{\partial\omega_k}{\partial x_i}$$

$$+[\frac{\rho_0\omega_k}{\varphi}(S_s-\varphi\beta\rho g)-\sum_{l=1}^{M}R_f\rho_0\omega_l\beta\rho g]\frac{\partial H}{\partial t}+\frac{q}{\varphi}(\rho^*\omega_k^*-\rho\omega_k)+\sum_{q=1}^{m}M_k k_q\nu_{qk}(1-\beta_{kq})$$

$$=\rho R_d\frac{\partial\omega_k}{\partial t}+\rho\sum_{\substack{l=1\\l\neq k}}^{M}R_e\frac{\partial\omega_l}{\partial t} \tag{7.5.32}$$

在式(7.5.32)中，如果组分 k 没有发生溶解沉淀反应，则 k_q=0。式中 $k=1,2,\cdots,M$ 构成 M 个独立的方程。

7.5.3 考虑均质化学反应的溶质运移数学方程

对于 n 种组分参与的 r 个均质反应体系。考虑非平衡化学反应过程，反应进行到某一过程时组分 k（k=1, 2, …, n）的反应速度，由式(4 1.22)、(4.1.13)得

$$\frac{\partial c_k}{\partial t}=\sum_{j=1}^{r}\nu_{jk}[k_{ja}\prod_{l=1}^{q}c_l^{-\bar{\nu}_{jl}}-k_{jb}\prod_{l=q+1}^{n}c_l^{\bar{\nu}_{jl}}] \tag{7.5.33}$$

式中，ν_{jk}是组分 k 的化学计量系数：c_k、c_l 是组分 k、l 的摩尔浓度。为了提高水化学计算的可靠性，可以用活度代替浓度。

在实际应用中，有时 ν_{jk} 与 k_{ja} 或 k_{jb} 的乘积视为化学反应速率常数。例如对于硝化作用过程，NH_4^+、NO_2^-、NO_3^-离子的化学反应速率方程分别为

$$\frac{\partial c_1}{\partial t}=-K_1c_1 \tag{7.5.34}$$

$$\frac{\partial c_2}{\partial t} = K_1 c_1 - K_2 c_2 \tag{7.5.35}$$

$$\frac{\partial c_3}{\partial t} = K_2 c_2 \tag{7.5 36}$$

式中，c_1、c_2、c_3分别为 NH_4^+、NO_2^-、NO_3^-离子摩尔浓度，K_1、K_2分别为 NH_4^+-NO_2^-、NO_2^--NO_3^- 反应速率常数。

将式(7.5.33)代入式(7.5.32)，得到 M 个描述地下水组分运移并考虑吸附解吸作用、溶解沉淀作用和均质化学反应的对流-弥散方程。

$$\frac{\partial}{\partial x_i}(\rho D_{ij}\frac{\partial \omega_k}{\partial x_j}) - \frac{\partial(\rho\omega_k u_i)}{\partial x_i} + \frac{\rho^* \omega_k^* q}{\varphi}$$

$$+\sum_{q=1}^{m} M_k k_q \nu_{qk}(1-\beta_{kq}) + \sum_{j=1}^{r} M_k \nu_{jk}[k_{fa}\prod_{l=1}^{q}(\frac{\rho_l\omega_l}{M_l})^{-\nu_{jl}} - k_{fb}\prod_{l=q+1}^{n}(\frac{\rho_l\omega_l}{M_l})^{\nu_{jl}}]$$

$$=[1+\frac{(1-\varphi)}{\varphi}\rho_s\frac{f_{kk}}{g_k}]\frac{\partial(\rho\omega_k)}{\partial t} + \frac{(1-\varphi)}{\varphi}\rho_s\sum_{\substack{l=1\\ l\neq k}}^{M}\frac{f_{kl}}{g_k}\frac{M_k}{M_l}\frac{\nu_l}{\nu_k}\frac{\partial(\rho\omega_l)}{\partial t} \tag{7.5.37}$$

将式(7.5.33)代入式(7.5.20)，得

$$\rho\frac{\partial}{\partial x_i}(D_{ij}\frac{\partial \omega_k}{\partial x_j}) + r\rho D_{ij}\sum_{l=1}^{M}(\frac{\partial \omega_l}{\partial x_i}\frac{\partial \omega_k}{\partial x_j}) + \beta\rho\rho_0 g D_{ij}\frac{\partial \omega_k}{\partial x_j}(\frac{\partial H}{\partial x_i} - e_i) - \rho u_i\frac{\partial \omega_k}{\partial x_i}$$

$$+[\frac{\rho_0\omega_k}{\varphi}(S_s - \varphi\beta\rho g) - \sum_{l=1}^{M} R_f\rho_0\omega_l\beta\rho g]\frac{\partial H}{\partial t} + \frac{q}{\varphi}(\rho^*\omega_k^* - \rho\omega_k)$$

$$+\sum_{q=1}^{m} M_k k_q \nu_{qk}(1-\beta_{kq}) + \sum_{j=1}^{r} M_k \nu_{jk}[k_{fa}\prod_{l=1}^{q}(\frac{\rho_l\omega_l}{M_l})^{-\nu_{jl}} - k_{fb}\prod_{l=q+1}^{n}(\frac{\rho_l\omega_l}{M_l})^{\nu_{jl}}]$$

$$= \rho R_d\frac{\partial \omega_k}{\partial t} + \rho\sum_{\substack{l=1\\ l\neq k}}^{M} R_c\frac{\partial \omega_l}{\partial t} \tag{7.5.38}$$

在式(7.5.38)中，如果组分 k 没有发生均质化学反应，则k_{fa}=0，k_{fb}=0。如果考虑平衡化学反应过程，可以把所有包含组分 k 的物质运移方程迭加，得到组分 k 总体的运移方程，配合化学平衡方程，建立组分 k 和所有包含组分 k 的物质之间数学关系。

7.6 潜水面方程

按埋藏条件不同，主要存在两种类型含水层。一种是具有自由地下水面的含水层，地下水面与大气连通性较好，称为潜水含水层，自由地下水面称为潜水面；另一种是限制在两个渗透性较差的地层之间的含水层，称为承压含水层。当物质运移是发生在具有自由水面的潜水含水层中，这时需要建立潜水面方程。

7.6.1 水流运动的潜水面方程

在潜水面上任取一无限小的均衡单元体，假定潜水面上不同来源的液体之间的混合

是瞬时完成的，降水等入渗水的密度为 ρ_0。根据质量守恒定律，单位时间内单元体内质量守恒为

$$\rho'' S_y \frac{\partial H''}{\partial t} n_3 = \rho_0 W n_3 + \rho v_i n_i \tag{7 6 1}$$

式中，ρ'' 是水位变动带地下水的密度，潜水面下降时为 ρ，上升时为 ρ_0；H'' 是潜水面 $\Gamma_{2,1}$ 上的参考水头，$H''(x_i,t)=x_3$；S_y 是饱和差（潜水位上升时）或给水度（潜水面下降时）；W 是潜水面上单位面积、单位时间降水等的入渗量，量纲为 LT^{-1}；n_3 是与潜水面正交方向上的外法向单位矢量在 x_3 方向（垂向）上的分量。

由式(7.6.1)和(7.2.16)，经整理得

$$[\frac{\rho_0 g k_{ij}}{\mu}(\frac{\partial H}{\partial x_j}+\rho_r e_j)+D_{ij}^f \frac{\partial \omega}{\partial x_j}]n_i = (\frac{\rho_0 W}{\rho}-\frac{\rho'' S_y}{\rho}\frac{\partial H''}{\partial t})n_3 \tag{7 6.2}$$

两边同乘 ρ/ρ_0，得

$$[K_{ij}(\frac{\partial H}{\partial x_j}+\rho_r e_j)+\frac{\rho}{\rho_0}D_{ij}^f \frac{\partial \omega}{\partial x_j}]n_i = (W-\frac{\rho'' S_y}{\rho_0}\frac{\partial H''}{\partial t})n_3 \tag{7.6.3}$$

7.6.2 溶质运移的潜水面方程

在潜水面上任取一无限小的均衡单位体，假定潜水面上不同来源的液体之间的混合是瞬间完成的，并忽略非饱和带内入渗水与非饱和带水及颗粒骨架间的交换量。根据质量守恒定律，有

$$\rho'' \omega_k'' S_y \frac{\partial H''}{\partial t} n_3 = \rho_0 \omega_k' W n_3 + (\rho \omega_k u_i - \rho D_{ij}\frac{\partial \omega_k}{\partial x_j})\varphi n_i \tag{7.6.4}$$

式中，ω_k'' 是水位变动带地下水中组分 k 的质量分数，潜水面下降时为 ω_k，上升时接近 ω_k'；ω_k' 是降水等入渗水中组分 k 的质量分数。

由式(7 6 1)确定 v_i，并注意 $v_i=\varphi u_i$，代入式(7 6.4)，得

$$-D_{ij}\frac{\partial \omega_k}{\partial x_j}n_i = [(\omega_k-\omega_k')\frac{\rho_0 W}{\rho\varphi}+(\omega_k''-\omega_k)\frac{\rho'' S_y}{\rho\varphi}\frac{\partial H''}{\partial t}]n_3 \tag{7.6.5}$$

当不考虑密度差异所带来的质量输移，则式(7.6.3)和(7.6.4)简化为一般的潜水面边界条件

$$-v_i n_i = (W - S_y \frac{\partial H''}{\partial t})n_3 \tag{7.6.6}$$

$$-D_{ij}\frac{\partial \rho_k}{\partial x_j}n_i = \frac{W}{\varphi}(\rho_k-\rho_k')n_3 \tag{7.6.7}$$

第八章　含水层中水流和溶质运移数学模型及数值方法

众所周知，数学物理方程定解问题的求解主要采用解析解法和数值解法。对于一维、二维均匀流场或径向流场等简单条件下的水流和溶质运移的定解问题可以采用解析解法求解，而且已经获得了许多解析解（I. Javandel，1985）。对于复杂条件下的水流和溶质运移问题，可以采用有限差分法、有限单元法和边界元法等数值方法求解（孙讷正，1989，王秉忱等，1985），在实际问题中应用广泛（W. 金士博，1987）。对于高浓度地下水的水流和溶质运移问题，由于数学模型的复杂性，目前还没有解析解，而且数值方法研究也较少。

针对 Herbert（1988）提出的水流方程和溶质运移对流-弥散方程，密度视为浓度的非线性函数，Oldenburg（1995）和 Herbert（1988）分别提出了二维模型求解的有限差分法和混合插值有限单元法，并研究了数值解与 Elder（1967）实验结果的差异。Hassanizadeh（1988）进一步考虑粘滞性产生的切应力对水流运动的影响，提出了二维准线性模型求解的有限差分法。上面探讨局限于理论研究，应用于实际问题时，出现网格剖分过多和计算速度缓慢等问题，否则将导致模型求解的精度降低；同时数学模型没有考虑含水层中化学作用等影响因素。薛禹群、张永祥等（1996）以高浓度地下水 Darcy 方程、Fick 方程的改进形式为基础，推导了水流方程和溶质运移对流-弥散方程，非线性方程求解的混合动点特征有限元法，以及水流和溶质运移求解的逐步迭代方法。这里，进一步考虑了化学反应过程中浓度梯度变化较大情况下的水流和溶质运移模型及其统一求解的逐步迭代方法。

8.1　数学模型

8.1.1　水流模型

水流模型由水流方程(7.3.15)及相应的初始条件和边值条件构成。对于潜水含水层，初始条件和边值条件为

$$H(x_i,0)=H_0(x_i) \qquad x_i\in\Omega \tag{8.1.1}$$

$$H(x_i,t)=H_1(x_i,t) \qquad t>0,\ x_i\in\Gamma_1 \tag{8.1.2}$$

$$v_i n_i=-q_n(x_i,t) \qquad t>0,\ x_i\in\Gamma_2 \tag{8.1.3}$$

$$H^*(x_i,t)=x_3 \qquad t>0,\ x_i\in\Gamma_{2-1} \tag{8.1.4}$$

$$[K_{ij}(\frac{\partial H}{\partial x_j}+\rho_r e_j)+\frac{\rho}{\rho_0}D_{ij}^{\mathrm{f}}\frac{\partial\omega}{\partial x_j}]n_i=(W-\frac{\rho^* S_y}{\rho}\frac{\partial H^*}{\partial t})n_3 \qquad t>0,\ x_i\in\Gamma_{2-1} \tag{8.1.5}$$

式中，Ω 是计算区域；Γ_1 是第一类边界；Γ_2 是第二类边界；$H_0(x_i)$ 是初始时刻水头；$H_1(x_i,t)$ 是第一类边界Γ_1 上的已知水头；n_i 是第二类边界Γ_2 和潜水面Γ_{2-1} 上的外法向单位矢量；$n_i=\cos(x_i,\mathbf{n})$，$\mathrm{n}=[n_1,n_2,n_3]$；$q_n(x_i,t)$ 是第二类边界Γ_2 上已知的侧向流量（流入

为正，流出为负）；$i,j=1,2,3$。

对于承压含水层，初始条件和边界条件由(8.1.1)～(8.1.3)组成。

8.1.2 溶质运移模型

溶质运移模型由对流-弥散方程(7.5.35)及相应的初始条件和边值条件等组成。

对于潜水含水层，初始条件和边值条件有

$$\omega_k(x_i,0)=\omega_{k0}(x_i) \qquad x_i\in\Omega \tag{8.1.6}$$

$$\omega_k(x_i,t)=\omega_{k1}(x_i,t) \qquad t>0,\ x_i\in\Gamma_1 \tag{8.1.7}$$

$$(-\rho D_{ij}\frac{\partial\omega_k}{\partial x_j}+u_i\rho\omega_k)\varphi n_i=-J_{kn} \qquad t>0,\ x_i\in\Gamma_2 \tag{8.1.8}$$

$$-D_{ij}\frac{\partial\omega_k}{\partial x_j}n_i=[(\omega_k-\omega_k')\frac{\rho_0 W}{\rho\varphi}+(\omega_k''-\omega_k)\frac{\rho''S_y}{\rho\varphi}\frac{\partial H''}{\partial t}]n_3 \quad t>0,\ x_i\in\Gamma_{2-1} \tag{8.1.9}$$

式中，$\omega_{k0}(x_i)$是初始时刻溶质 k 的质量分数，无量纲；$\omega_{k1}(x_i,t)$ 是溶质 k 在第一类边界 Γ_1 上的已知质量分数；J_{kn}是溶质 k 在第二类边界 Γ_2 上的已知质量通量。$k=1,2,\cdots,M$。

对于承压含水层，初始条件和边界条件由式(8.1.6)～(8.1.8)组成。

8.2 水流模型的有限单元法

8.2.1 一般的有限单元方程

应用 Garlerkin 有限元技术于水流方程(7.3.15)，有

$$\int_\Omega\frac{\partial}{\partial x_i}[K_{ij}(\frac{\partial H}{\partial x_j}+\rho_r e_j)+\frac{\rho}{\rho_0}D_{ij}^f\frac{\partial\omega}{\partial x_j}]N_I\mathrm{d}\Omega=\int_\Omega(S_s\frac{\partial H}{\partial t}+r\varphi\frac{\rho}{\rho_0}\frac{\partial\omega}{\partial t}-\frac{\rho}{\rho_0}q)N_I\mathrm{d}\Omega$$

$$I=1,2,\cdots,n \tag{8.2.1}$$

式中，N_I是基函数，当 $J=I$ 时，$N_I(\mathbf{x}_J)=1$，当 $J\neq I$ 时，$N_I(\mathbf{x}_J)=0$；n是水头未知的节点总数。

根据求导规则，式(8.2.1)左端为

$$\int_\Omega\frac{\partial}{\partial x_i}[K_{ij}(\frac{\partial H}{\partial x_j}+\rho_r e_j)+\frac{\rho}{\rho_0}D_{ij}^f\frac{\partial\omega}{\partial x_j}]N_I\mathrm{d}\Omega=\int_\Omega\frac{\partial}{\partial x_i}\{[K_{ij}(\frac{\partial H}{\partial x_j}+\rho_r e_j)$$

$$+\frac{\rho}{\rho_0}D_{ij}^f\frac{\partial\omega}{\partial x_j}]N_I\}\mathrm{d}\Omega-\int_\Omega[K_{ij}(\frac{\partial H}{\partial x_j}+\rho_r e_j)+\frac{\rho}{\rho_0}D_{ij}^f\frac{\partial\omega}{\partial x_j}]\frac{\partial N_I}{\partial x_i}\mathrm{d}\Omega \tag{8.2.2}$$

根据高斯原理，式(8.2.2)右端第一项为

$$\int_\Omega\frac{\partial}{\partial x_i}\{[K_{ij}(\frac{\partial H}{\partial x_j}+\rho_r e_j)+\frac{\rho}{\rho_0}D_{ij}^f\frac{\partial\omega}{\partial x_j}]N_I\}\mathrm{d}\Omega=\int_\Gamma[K_{ij}(\frac{\partial H}{\partial x_j}+\rho_r e_j)+\frac{\rho}{\rho_0}D_{ij}^f\frac{\partial\omega}{\partial x_j}]N_I n_i\mathrm{d}S \tag{8.2.3}$$

式中，S 是包围计算域 Ω 的边界；$n_i=\cos(x_i,\mathbf{n})$ 是 S 的外法线方向单位矢量，$\mathrm{n}=[n_1,n_2,n_3]$，$n_3\mathrm{d}s=\mathrm{d}x\mathrm{d}y$。

当 S 由第一类边界和第二类边界组成，并存在潜水面边界时，对潜水面条件处理后有

$$\int_{\Gamma_{2\,1}}[K_{ij}(\frac{\partial H}{\partial x_j}+\rho_r\mathbf{e}_j)+\frac{\rho}{\rho_0}D_{ij}^{\mathrm{f}}\frac{\partial\omega}{\partial x_j}]N_I n_i\mathrm{d}S=\int_{\Gamma_{2\,1}}(W-\frac{\rho^{*}S_{\mathrm{y}}}{\rho}\frac{\partial H^{*}}{\partial t})N_I\mathrm{d}x\,\mathrm{d}y \tag{8.2.4}$$

对其它边界条件按常规方法处理。由式(8.2.2)、(8.2.3)、(8.2.4)代入式(8.2.1)，并利用 $\omega=\sum\omega_l$，得

$$\begin{aligned}&\int_\Omega S_s\frac{\partial H}{\partial t}N_I\mathrm{d}\Omega+\int_\Omega K_{ij}\frac{\partial N_I}{\partial x_i}\frac{\partial H}{\partial x_j}\mathrm{d}\Omega+\sum_{l=1}^{M}\int_\Omega r\varphi\frac{\rho}{\rho_0}\frac{\partial\omega_l}{\partial t}N_I\mathrm{d}\Omega\\&=\int_{\Gamma_{2\,1}}(W-\frac{\rho^{*}S_{\mathrm{y}}}{\rho}\frac{\partial H^{*}}{\partial t})N_I\mathrm{d}x\,\mathrm{d}y+\int_{\Gamma_2}\frac{\rho}{\rho_0}q_nN_I\mathrm{d}s-\int_\Omega\rho_r\mathbf{e}_jK_{ij}\frac{\partial N_I}{\partial x_i}\mathrm{d}\Omega\\&\quad-\sum_{l=1}^{M}\int_\Omega\frac{\rho}{\rho_0}D_{ij}^{\mathrm{f}}\frac{\partial\omega_l}{\partial x_j}\frac{\partial N_I}{\partial x_i}\mathrm{d}\Omega+\int_\Omega\frac{\rho}{\rho_0}qN_I\mathrm{d}\Omega\end{aligned}\tag{8.2.5}$$

函数 H、ω_l 可近似表示为

$$H\cong\tilde{H}=\sum_{J=1}^{N}H_J(t)N_J(x_k)\tag{8.2.6}$$

$$\omega_l\cong\tilde{\omega}_l=\sum_{J=1}^{N}\omega_{lJ}(t)N_J(x_k)\tag{8.2.7}$$

式中，N_J 是基函数，N 是节点总数。

将式(8.2.6)、(8.2.7)代入式(8.2.5)得用矩阵表示的方程组

$$[A_h]\vec{H}+[B_h]\frac{\partial\vec{H}}{\partial t}+[A_\omega]\vec{\omega}+[B_\omega]\frac{\partial\vec{\omega}}{\partial t}=\vec{F}_h\tag{8.2.8}$$

式中，$[A_h]=[a_{IJ}]$、$[B_h]=[b_{IJ}]$ 是 n 阶正定对称矩阵；$[A_\omega]=[a_{IJ}^1,\cdots,a_{IJ}^N]$、$[B_\omega]=[b_{IJ}^1,\cdots,b_{IJ}^N]$，$[a_{IJ}^l]$、$[b_{IJ}^l]$ 是 n 阶正定对称矩阵，$l=1,2,\cdots,M$；$\vec{F}_h=[f_I]$ 是矢量；$\vec{H}$、$\vec{\omega}$ 是矢量，并且

$$\vec{H}=(H_1,H_2,\cdots,H_N)^{\mathrm{T}},\quad\frac{\partial\vec{H}}{\partial t}=(\frac{\partial H_1}{\partial t},\frac{\partial H_2}{\partial t},\cdots,\frac{\partial H_N}{\partial t})^{\mathrm{T}}\tag{8.2.9a}$$

$$\vec{\omega}=(\omega_{11},\omega_{12},\cdots,\omega_{1N},\cdots,\omega_{N1},\omega_{N2},\cdots,\omega_{NN})^{\mathrm{T}}$$

$$\frac{\partial\vec{\omega}}{\partial t}=(\frac{\partial\omega_{11}}{\partial t},\frac{\partial\omega_{12}}{\partial t},\cdots,\frac{\partial\omega_{1N}}{\partial t},\cdots,\frac{\partial\omega_{N1}}{\partial t},\frac{\partial\omega_{N2}}{\partial t},\cdots,\frac{\partial\omega_{NN}}{\partial t})^{\mathrm{T}}\tag{8.2.9b}$$

$$a_{IJ}=\int_\Omega K_{ij}\frac{\partial N_I}{\partial x_i}\frac{\partial N_J}{\partial x_j}\mathrm{d}\Omega,\quad b_{IJ}=\int_\Omega S_sN_IN_J\mathrm{d}\Omega\tag{8.2.10a}$$

$$a_{IJ}^l=\int_\Omega\frac{\rho}{\rho_0}D_{ij}^{\mathrm{f}}\frac{\partial N_I}{\partial x_i}\frac{\partial N_J}{\partial x_j}\mathrm{d}\Omega,\quad b_{IJ}^l=\int_\Omega r\varphi\frac{\rho}{\rho_0}N_JN_I\mathrm{d}\Omega\tag{8.2.10b}$$

$$f_I = \int_{\Gamma_{2I}} (W - \frac{\rho'' S_s}{\rho} \frac{\partial H''}{\partial t}) N_I \mathrm{d}x\,\mathrm{d}y + \int_{\Gamma_2} \frac{\rho}{\rho_0} q_n N_I \mathrm{d}s - \int_{\Omega} \rho_r \mathbf{e}_j K_{ij} \frac{\partial N_I}{\partial x_i} \mathrm{d}\Omega + \int_{\Omega} \frac{\rho}{\rho_0} q N_I \mathrm{d}\Omega \quad (8.2\ 10c)$$

应用隐式差分，则上式可写成

$$\left[A_h + \frac{B_h}{\Delta t}\right] \vec{H}^{T+1} + \left[A_\omega + \frac{B_\omega}{\Delta t}\right] \vec{\omega}^{T+1} = \vec{F}_h + \left[\frac{B_h}{\Delta t}\right] \vec{H}^T + \left[\frac{B_\omega}{\Delta t}\right] \vec{\omega}^T \quad (8.2\ 11)$$

式中，Δt 是时间步长；T 是时间步长数。

在方程组(8.2 11)中同时包含水头和浓度未知量，因此不能用通常方法解代数方程组，需要与对流-弥散方程所形成的包含水头和浓度未知量的代数方程组统一求解。

8.2.2 简化的有限单元方程

通过对式(8.2.5)浓度近似处理，可以得到简化方程。将式(8 2 6)、(8 2 7)代入式(8 2.5)得用矩阵表示的方程组

$$[A_h]\vec{H} + [B_h]\frac{\partial \vec{H}}{\partial t} = \vec{F}_h \quad (8.2\ 12)$$

式中，矢量 $\vec{H}$、矩阵 $[A_h]$ 和 $[B_h]$ 与式(8.2 8)中相同，矢量 $\vec{F}_h$ 变化为

$$f_I = \int_{\Gamma_{2I}} (W - \frac{\rho'' S_s}{\rho} \frac{\partial H''}{\partial t}) N_I \mathrm{d}x\,\mathrm{d}y + \int_{\Gamma_2} \frac{\rho}{\rho_0} q_n N_I \mathrm{d}s - \int_{\Omega} \rho_r \mathbf{e}_j K_{ij} \frac{\partial N_I}{\partial x_i} \mathrm{d}\Omega$$
$$- \sum_{l=1}^{M} \int_{\Omega} \frac{\rho}{\rho_0} D_{ij}^{\mathrm{f}} \frac{\partial N_I}{\partial x_i} \frac{\partial \omega_l}{\partial x_j} \mathrm{d}\Omega - \int_{\Omega} (\sum_{l=1}^{M} r\varphi \frac{\rho}{\rho_0} \frac{\partial \omega_l}{\partial t} - \frac{\rho}{\rho_0} q) N_I \mathrm{d}\Omega \quad (8.2.13)$$

式中，ω_l 可以采用 $\omega_l \cong \omega_U N_J$ 或 $\omega_l \cong \omega_l$，ω_l 是组分 l 的当地平均浓度。

应用隐式差分，则上式可写成

$$\left[A_h + \frac{B_h}{\Delta t}\right] \vec{H}^{T+1} = \vec{F}_h + \left[\frac{B_h}{\Delta t}\right] \vec{H}^T \quad (8.2.14)$$

在给定浓度情况下，解代数方程组(8.2.14)，即可求得水头分布。

8.3 运动方程的有限单元法

应用 Garlerkin 有限元技术于运动方程式(7.2.16)，有

$$\int_{\Omega} v_i N_I \mathrm{d}\Omega = -\int_{\Omega} [\frac{\rho_0 K_{ij}}{\rho} (\frac{\partial H}{\partial x_j} + \rho_r \mathbf{e}_j) + D_{ij}^{\mathrm{f}} \frac{\partial \omega}{\partial x_j}] N_I \mathrm{d}\Omega \quad (8.3.1)$$

函数 V 可近似地表示为

$$v_i \approx \tilde{v}_i = \sum_{J=1}^{N} v_{iJ}(t) N_J(x_k) \quad (8.3.2)$$

显然，可以采用与式(8.2.11)相似的严格推导，这里考虑对水头和浓度近似处理情况。将式(8 3.1)、(8.2.6)、(8.2 7)代入式(8.2.14)，得用矩阵表示的代数方程组

$$[A_v]\vec{v}_i = \vec{F}_{vi} \quad (8.3.3)$$

式中，$\vec{v}_i$ 是矢量；$[A_v]=[a_{IJ}]$ 是 n 阶对称正定矩阵；$\vec{F}_{v_i}=[f_{iI}]$ 是矢量。并且

$$\vec{v}_i=(v_{i1},v_{i2},\cdots,v_{iN})^{\mathrm{T}} \tag{8.3.4}$$

$$a_{IJ}=\int_{\Omega}N_I N_J\mathrm{d}\Omega \tag{8.3.5a}$$

$$f_{iI}=-\int_{\Omega}\frac{\rho_0 K_{ij}}{\rho}(H_J\frac{\partial N_J}{\partial x_j}+\rho_r\mathbf{e}_j)N_I\mathrm{d}\Omega-\sum_{l=1}^{M}\int_{\Omega}\omega_{IJ}D_{ij}^{l}\frac{\partial N_J}{\partial x_j}N_I\mathrm{d}\Omega \tag{8 3 5b}$$

解代数方程组(8.3.3)，即可由水头分布和浓度分布求得 Darcy 流速分布。

8.4 对流-弥散方程的特征有限单元法

8.4.1 特征有限单元方程的建立

对于考虑吸附作用和溶解沉淀反应的对流-弥散方程(7.5.35)，定义物质导数为

$$\frac{\mathrm{D}}{\mathrm{D}t}=\frac{\partial}{\partial t}+\frac{u_i}{R_{\mathrm{d}}}\frac{\partial}{\partial x_i} \tag{8.4.1}$$

这样非线性溶质运移对流-弥散方程(7.5.35)可写成如下形式

$$\begin{aligned}R_{\mathrm{d}}\frac{\mathrm{D}\omega_k}{\mathrm{D}t}+\sum_{\substack{l=1\\l\neq k}}^{M}R_{\mathrm{e}}\frac{\partial\omega_l}{\partial t}&=\frac{\partial}{\partial x_i}(D_{ij}\frac{\partial\omega_k}{\partial x_j})+rD_{ij}\sum_{l=1}^{M}(\frac{\partial\omega_l}{\partial x_i}\frac{\partial\omega_k}{\partial x_j})+\beta\rho_0 gD_{ij}\frac{\partial\omega_k}{\partial x_j}(\frac{\partial H}{\partial x_i}-\mathbf{e}_i)\\&+[\frac{\rho_0\omega_k}{\rho\varphi}(S_{\mathrm{s}}-\varphi\beta\rho g)-\sum_{l=1}^{M}R_{\mathrm{f}}\rho_0\omega_l\beta g]\frac{\partial H}{\partial t}+\frac{q}{\varphi}(\frac{\rho^*}{\rho}\omega_k^*-\omega_k)\\&+\frac{1}{\rho}\sum_{q=1}^{m}M_k k_q\nu_{qk}(1-\beta_{kq})+\frac{1}{\rho}\sum_{j=1}^{r}M_k\nu_{jk}[k_{ja}\prod_{l=1}^{q}(\frac{\rho_l\omega_l}{M_l})^{-\nu_{jl}}-k_{jb}\prod_{l=q+1}^{n}(\frac{\rho_l\omega_l}{M_l})^{\nu_{jl}}]\end{aligned} \tag{8.4.2}$$

根据求导规则，并应用 Galerkin 有限元技术，有

$$\begin{aligned}&\int_{\Omega}R_{\mathrm{d}}\frac{\mathrm{D}\omega_k}{\mathrm{D}t}N_I\mathrm{d}\Omega+\int_{\Omega}\sum_{\substack{l=1\\l\neq k}}^{M}R_{\mathrm{e}}\frac{\partial\omega_l}{\partial t}N_I\mathrm{d}\Omega\\&=\int_{\Omega}\frac{\partial}{\partial x_i}(D_{ij}\frac{\partial\omega_k}{\partial x_j})N_I\mathrm{d}\Omega+\int_{\Omega}rD_{ij}\sum_{l=1}^{M}(\frac{\partial\omega_l}{\partial x_i}\frac{\partial\omega_k}{\partial x_j})N_I\mathrm{d}\Omega+\int_{\Omega}\beta\rho_0 gD_{ij}\frac{\partial\omega_k}{\partial x_j}(\frac{\partial H}{\partial x_i}-\mathbf{e}_i)N_I\mathrm{d}\Omega\\&+\int_{\Omega}[\frac{\rho_0\omega_k}{\rho\varphi}(S_s-\varphi\beta\rho g)-\sum_{l=1}^{M}R_{\mathrm{f}}\rho_0\omega_l\beta g]\frac{\partial H}{\partial t}N_I\mathrm{d}\Omega+\int_{\Omega}\frac{q}{\varphi}(\frac{\rho^*}{\rho}\omega_k^*-\omega_k)N_I\mathrm{d}\Omega\\&+\int_{\Omega}\frac{1}{\rho}\sum_{q=1}^{m}M_k k_q\nu_{qk}(1-\beta_{kq})N_I\,\mathrm{d}\Omega+\int_{\Omega}\frac{1}{\rho}M_k\nu_{jk}[k_{ja}\prod_{l=1}^{q}(\frac{\rho_l\omega_l}{M_l})^{-\nu_{jl}}-k_{jb}\prod_{l=q+1}^{n}(\frac{\rho_l\omega_l}{M_l})^{\nu_{jl}}]N_I\,\mathrm{d}\Omega\end{aligned} \tag{8.4.3}$$

对式(8.4.3)右端第一项应用求导规则和 Gauss 原理，得

$$\int_{\Omega}\frac{\partial}{\partial x_i}(D_{ij}\frac{\partial\omega_k}{\partial x_j})N_I\mathrm{d}\Omega=\int_{\Gamma}D_{ij}\frac{\partial\omega_k}{\partial x_j}N_I n_i\mathrm{d}s-\int_{\Omega}D_{ij}\frac{\partial N_I}{\partial x_i}\frac{\partial\omega_k}{\partial x_j}\mathrm{d}\Omega \tag{8.4.4}$$

当 S 由第一类边界和第二类边界组成，并且存在潜水面边界条件时，将潜水面条件式(8.2.9)代入上式右端第一项，有

$$\int_{\Gamma_{2i}} D_{ij}\frac{\partial \omega_k}{\partial x_j}N_I n_i \mathrm{d}s = -\int_{\Gamma_{2i}}[(\omega_k-\omega_k')\frac{\rho_0 W}{\rho\varphi}+(\omega_k''-\omega_k)\frac{\rho'' S_y}{\rho\varphi}\frac{\partial H''}{\partial t}]N_I \mathrm{d}x\mathrm{d}y \quad (8.4.5)$$

对其它边界条件按常规方法处理。

将式(8.4.4)、(8.4.5)代入式(8.4.3)，得

$$\begin{aligned}
&\int_\Omega R_\mathrm{d}\frac{\mathrm{D}\omega_k}{\mathrm{D}t}N_I\mathrm{d}\Omega+\int_\Omega D_{ij}\frac{\partial N_I}{\partial x_i}\frac{\partial \omega_k}{\partial x_j}\mathrm{d}\Omega+\int_\Omega\sum_{\substack{l=1\\l\neq k}}^{M}R_\mathrm{e}\frac{\partial \omega_l}{\partial t}N_I\mathrm{d}\Omega\\
&=\int_\Omega rD_{ij}\sum_{l=1}^{M}(\frac{\partial \omega_l}{\partial x_i}\frac{\partial \omega_k}{\partial x_j})N_I\mathrm{d}\Omega+\int_\Omega\beta D_{ij}\frac{\partial \omega_k}{\partial x_j}(\rho_0 g\frac{\partial H}{\partial x_i}-\rho_0 g\mathbf{e}_i)N_I\mathrm{d}\Omega\\
&+\int_\Omega[\frac{\rho_0\omega_k}{\rho\varphi}(S_\mathrm{s}-\varphi\beta\rho g)-\sum_{l=1}^{M}R_l\rho_0\omega_l\beta g]\frac{\partial H}{\partial t}N_I\mathrm{d}\Omega+\int_\Omega\frac{q}{\varphi}(\frac{\rho^*}{\rho}\omega_k^*-\omega_k)N_I\mathrm{d}\Omega\\
&-\int_{\Gamma_{2i}}[(\omega_k-\omega_k')\frac{\rho_0 W}{\rho\varphi}+(\omega_k''-\omega_k)\frac{\rho'' S_y}{\rho\varphi}\frac{\partial H''}{\partial t}]N_I\mathrm{d}x\mathrm{d}y-\int_{\Gamma_2}(\frac{J_{kn}}{\rho\varphi}+\frac{q_n\omega_k}{\rho})N_I\mathrm{d}x\mathrm{d}y\\
&+\int_\Omega\frac{1}{\rho}\sum_{q=1}^{m}M_k k_q\nu_{qk}(1-\beta_{kq})N_I\,\mathrm{d}\Omega+\int_\Omega\frac{1}{\rho}M_k\nu_{jk}[k_{ja}\prod_{l=1}^{q}(\frac{\rho_l\omega_l}{M_l})^{-\nu_{jl}}-k_{jb}\prod_{l=q+1}^{n}(\frac{\rho_l\omega_l}{M_l})^{\nu_{jl}}]\,\mathrm{d}\Omega
\end{aligned} \quad (8.4.6)$$

对于非线性方程组，利用线性化方法，形成线性代数方程组。将式(8.2.6)、(8.2.7)代入式(8.4.6)得用矩阵表示的方程组

将式(8.2.6)、(8.2.7)代入式(8.2.5)得用矩阵表示的方程组

$$[C_\omega]\vec{\omega}_k+[D_\omega]\frac{\mathrm{d}\vec{\omega}_k}{\mathrm{d}t}+[E_\omega]\frac{\partial\vec{\omega}}{\partial t}+[C_h]\vec{H}+[D_h]\frac{\partial\vec{H}}{\partial t}=\vec{F}_\omega \quad (8.4.7)$$

式中，$[C_h]=[c_{IJ}]$、$[D_h]=[d_{IJ}]$是 n 阶正定对称矩阵；$[C_\omega]=[c_{IJ}^k]$、$[D_\omega]=[d_{IJ}^k]$是 n 阶正定对称矩阵；$[E_\omega]=[c_{IJ}^1,c_{IJ}^{k-1},c_{IJ}^{k+1},\cdots,c_{IJ}^N]$，并且$[c_{IJ}^l]$、$[d_{IJ}^l]$是 n 阶正定对称矩阵，$l,k=1,2,\ ,M$，$l\neq k$；$\vec{F}_\omega=[f_I]$是矢量。并且

$$\frac{\mathrm{d}\vec{\omega}_k}{\mathrm{d}t}=(\frac{\mathrm{d}\omega_{k1}}{\mathrm{d}t},\ ,\frac{\mathrm{d}\omega_{kN}}{\mathrm{d}t})^\mathrm{T} \quad (8.4.8a)$$

$$\frac{\partial\vec{\omega}}{\partial t}=(\frac{\partial\omega_{11}}{\partial t},\ ,\frac{\partial\omega_{1N}}{\partial t},\cdots,\frac{\partial\omega_{(k-1)N}}{\partial t},\frac{\partial\omega_{(k+1)1}}{\partial t},\cdots,\frac{\partial\omega_{N1}}{\partial t},\cdots,\frac{\partial\omega_{NN}}{\partial t})^\mathrm{T} \quad (8.4.8b)$$

$$c_{IJ}^k=\int_\Omega D_{ij}\frac{\partial N_I}{\partial x_i}\frac{\partial N_J}{\partial x_j}\mathrm{d}\Omega,\ d_{IJ}^k=\int_\Omega R_\mathrm{d}N_I N_J\mathrm{d}\Omega。\ e_{IJ}^l=\int_\Omega R_\mathrm{d}N_I N_J\mathrm{d}\Omega \quad (8.4.9a)$$

$$c_{IJ}=\int_\Omega\beta\rho_0 g D_{ij}\omega_{kJ}\frac{\partial N_J}{\partial x_j}\frac{\partial N_I}{\partial x_i}N_I\mathrm{d}\Omega$$

$$d_{IJ}=\iint_{\Omega}[\frac{\rho_0\omega_{kJ}}{\rho\varphi}(S_s-\varphi\beta\rho g)N_J-\sum_{l=1}^{M}R_l\rho_0\omega_{lJ}N_J\beta g]N_I\mathrm{d}\Omega \tag{8.4.9b}$$

$$f_I=\int_{\Omega}rD_{ij}\sum_{l=1}^{M}(\omega_{lJ}\omega_{kJ}\frac{\partial N_J}{\partial x_i}\frac{\partial N_J}{\partial x_j})N_I\mathrm{d}\Omega-\int_{\Omega}\beta\rho_0 g e_i D_{ij}\omega_{kJ}\frac{\partial N_J}{\partial x_j}N_I\mathrm{d}\Omega+\int_{\Omega}\frac{q}{\varphi}(\frac{\rho^*}{\rho}\omega_k^*-\omega_k)N_I\mathrm{d}\Omega$$
$$-\int_{\Gamma_2}(\frac{J_{kn}}{\rho\varphi}+\frac{q_n\omega_k}{\rho})N_I\mathrm{d}x\mathrm{d}y-\int_{\Gamma_{2t}}[(\omega_k-\omega_k')\frac{\rho_0 W}{\rho\varphi}+(\omega_k''-\omega_k)\frac{\rho''S_y}{\rho\varphi}\frac{\partial H''}{\partial t}]N_I\mathrm{d}x\mathrm{d}y$$
$$+\int_{\Omega}\frac{1}{\rho}\sum_{q=1}^{m}M_k k_q\nu_{qk}(1-\beta_{kq})N_I\,\mathrm{d}\Omega+\int_{\Omega}\frac{1}{\rho}M_k\nu_{jk}[k_{ja}\prod_{l=1}^{q}(\frac{\rho_l\omega_l}{M_l})^{-\nu_{jl}}-k_{jb}\prod_{l=q+1}^{n}(\frac{\rho_l\omega_l}{M_l})^{\nu_{jl}}]\,\mathrm{d}\Omega \tag{8.4.9c}$$

实际上，在式(8.4.9c)中的最后两个化学反应项应该并入式(8.4.7) $\vec{\omega}_k$ 项，同时增加 $\vec{\omega}$ 项，由于其形式过于复杂，没有直接写成这种形式。

方程式(8.4.7)中，物质导数近似确定是将浓度分裂成两部分，$\omega_{ki}=\hat{\omega}_{ki}+\dot{\omega}_{ki}$。其中，$\hat{\omega}_{ki}$ 是流体的对流运动所携带的物质浓度，$\dot{\omega}_{ki}$ 是流体的当地弥散所携带的物质浓度。在特征线上 $\mathrm{d}x_i/\mathrm{d}t=u_i$ 上，$\mathrm{D}\hat{\omega}_{ki}/\mathrm{D}t=0$，并且由定解条件，$\hat{\omega}_{ki}$ 可以独立于 $\dot{\omega}_{ki}$ 地求解。因此

$$\frac{\mathrm{D}\omega_{ki}}{\mathrm{D}t}=\frac{\omega_{ki}^{T+1}-\hat{\omega}_{ki}^{T}}{\Delta t} \tag{8.4.10}$$

其中，

$$\omega_{ki}^{T+1}=\omega_k(x_i,t^{T+1})\,,\quad \hat{\omega}_{ki}^{T}=\omega_k(\hat{x}_i,t^{T}) \tag{8.4.11}$$

式中，$\hat{x}_i$ 是 t^{T+1} 时刻位置 x_i 处的物质在 t^T 时刻的位置，它可以由当地流线（特征线）上返回点确定。由特征方程，采用线性化后确定 $\hat{x}_i$

$$\hat{x}_i=x_i-\int_{t^t}^{t^{t+1}}\frac{u_i}{R_d^T}\mathrm{d}t \tag{8.4.12}$$

应用隐式差分，则式(8.4.7)可写成

$$\left[C_\omega+\frac{D_\omega}{\Delta t}\right]\vec{\omega}_k^{\,T+1}+\left[\frac{E_\omega}{\Delta t}\right]\dot{\vec{\omega}}^{T+1}+\left[C_h+\frac{D_h}{\Delta t}\right]\vec{H}^{T+1}=\bar{F}_\omega+\left[\frac{D_\omega}{\Delta t}\right]\bar{\vec{\omega}}_k^{T}+\left[\frac{E_\omega}{\Delta t}\right]\vec{\omega}^{T}+\left[\frac{D_h}{\Delta t}\right]\vec{H}^{T} \tag{8.4.13}$$

式中，$\bar{\vec{\omega}}_k^{T}$ 是矢量。在方程组(8.4.13)中同时包含水头和浓度未知量，需要与水流方程所形成的包含水头和浓度未知量的代数方程组统一求解。

8.4.2 特征有限单元方程的简化形式

通过对水头近似处理，可以得到关于浓度的简化方程。将式(8.2.6)、(8.2.7)代入式(8.4.6)，得用矩阵表示的方程组

$$[C_\omega]\vec{\omega}_k+[D_\omega]\frac{\mathrm{d}\vec{\omega}_k}{\mathrm{d}t}+[E_\omega]\frac{\partial\vec{\omega}_l}{\partial t}=\bar{F}_\omega \tag{8.4 14}$$

式中，矩阵 $[C_\omega]$、$[D_\omega]$ 和 $[E_\omega]$ 与式(8.4.7)中相同，矢量 $\bar{F}_\omega$ 变化为

$$f_I=\int_\Omega rD_{ij}\sum_{I=1}^{M}(\omega_{Ij}\omega_{kJ}\frac{\partial N_J}{\partial x_i}\frac{\partial N_J}{\partial x_j})N_I\mathrm{d}\Omega-\int_\Omega\beta\rho_0 gD_{ij}\omega_{kJ}\frac{\partial N_J}{\partial x_j}(\frac{\partial H}{\partial x_i}-\mathbf{e}_i)N_I\mathrm{d}\Omega$$

$$+\int_\Omega[\frac{\rho_0\omega_k}{\rho\varphi}(S_s-\varphi\beta\rho g)-\sum_{I=1}^{M}R_f\rho_0\omega_I\beta g]\frac{\partial H}{\partial t}N_I\mathrm{d}\Omega+\int_\Omega\frac{q}{\varphi}(\frac{\rho^*}{\rho}\omega_k^*-\omega_k)N_I\mathrm{d}\Omega$$

$$-\int_{\Gamma_2}(\frac{J_{kn}}{\rho\varphi}+\frac{q_n\omega_k^T}{\rho})N_I\mathrm{d}x\mathrm{d}y-\int_{\Gamma_{2\,1}}[(\omega_k-\omega_k')\frac{\rho_0 W}{\rho\varphi}+(\omega_k''-\omega_k)\frac{\rho''S_y}{\rho\varphi}\frac{\partial H''}{\partial t}]N_I\mathrm{d}x\mathrm{d}y$$

$$+\int_\Omega\frac{1}{\rho}\sum_{q=1}^{m}M_k k_q\nu_{qk}(1-\beta_{kq})N_I\,\mathrm{d}\Omega+\int_\Omega\frac{1}{\rho}M_k\nu_{jk}[k_{ja}\prod_{I=1}^{q}(\frac{\rho_I\omega_I}{M_I})^{-\nu_{jI}}-k_{jb}\prod_{I=q+1}^{n}(\frac{\rho_I\omega_I}{M_I})^{\nu_{jI}}]\,d\Omega \tag{8.4.15}$$

式中，H 可以采用 $H\cong H_I N_J$ 或 $H\cong H$，H 是当地平均水头。

求解代数方程组(8.4.14)，可由 T 时刻的浓度分布求得 T+1 时刻的浓度分布。对式(8.4.14)中浓度进一步近似处理，可以得到更加简化的方程。用矩阵表示为

$$[C_\omega]\vec{\omega}_k+[D_\omega]\frac{\mathrm{d}\vec{\omega}_k}{\mathrm{d}t}=\vec{F}_\omega \tag{8.4.16}$$

式中，矩阵$[C_\omega]$和$[D_\omega]$与式(8.4.7)中相同，矢量$\vec{F}_\omega$变化为

$$f_I=\int_\Omega rD_{ij}\sum_{I=1}^{M}(\omega_{Ij}\omega_{kJ}\frac{\partial N_J}{\partial x_i}\frac{\partial N_J}{\partial x_j})N_I\mathrm{d}\Omega-\int_\Omega\beta\rho_0 g\mathbf{e}_i D_{ij}\frac{\partial\omega_{kJ}}{\partial x_j}N_J N_I\mathrm{d}\Omega$$

$$+\int_\Omega[\frac{\rho_0\omega_k}{\rho\varphi}(S_s-\varphi\beta\rho g)-\sum_{I=1}^{M}R_e\rho_0\omega_I\beta g]\frac{\partial H}{\partial t}N_I\mathrm{d}\Omega+\int_\Omega\frac{q}{\varphi}(\frac{\rho^*}{\rho}\omega_k^*-\omega_k)N_I\mathrm{d}\Omega$$

$$-\int_{\Gamma_2}(\frac{J_{kn}}{\rho\varphi}+\frac{q_n\omega_k^T}{\rho})N_I\mathrm{d}x\mathrm{d}y-\int_{\Gamma_{2\,1}}[(\omega_k-\omega_k')\frac{\rho_0 W}{\rho\varphi}+(\omega_k''-\omega_k)\frac{\rho''S_y}{\rho\varphi}\frac{\partial H''}{\partial t}]N_I\mathrm{d}x\mathrm{d}y$$

$$+\int_\Omega\frac{1}{\rho}\sum_{q=1}^{m}M_k k_q\nu_{qk}(1-\beta_{kq})N_I\,\mathrm{d}\Omega+\int_\Omega\frac{1}{\rho}M_k\nu_{jk}[k_{ja}\prod_{I=1}^{q}(\frac{\rho_I\omega_I}{M_I})^{-\nu_{jI}}-k_{jb}\prod_{I=q+1}^{n}(\frac{\rho_I\omega_I}{M_I})^{\nu_{jI}}]\,d\Omega \tag{8.4.17}$$

但是，对于包含化学反应的时段内浓度变化很大情况下，求解代数方程组获得的浓度分布误差较大。

8.4.3 混合动点特征有限单元方法

由于高浓度地下水运移时锋面较陡，为了精确确定锋面的变化，采用动点技术追踪锋面变化。利用动点分布自动控制技术，在某时刻，令

$$S_\Delta^T=(\frac{\omega_{\Delta k\max}^T-\omega_{\Delta k\min}^T}{\omega_{\Delta k\max}^T})^2 \tag{8.4.18}$$

式中，$\omega_{\Delta k\max}^T$、$\omega_{\Delta k\min}^T$是分别为 T 时刻单元Δ上结点的最大和最小质量分数值。

规定临界值 S^*，当 $S_\Delta^T < S^*$ 时，认为单元中峰面平缓，并在单元内布置较少的动点，当 $S_\Delta^T > S^*$ 时，认为单元中峰面陡峭，并在单元内布置较多的动点。临界值 S^* 要根据锋面的变化情况确定，本人研究表明，计算中各时段 S^* 的值都为 0.09，单元内可自动布置动点数目为 1、4、9、16 或 25 个，当计算过程中峰面陡峭单元内布置动点数目为 9 个时即可满足精度要求。

利用有限元内插方法，确定该时刻任意位置动点 l ($l=1,2,\cdots,L$) 的质量分数为

$$\omega_{kl}^{T+1} = \hat{\omega}_{kl}^{T} + \sum_{I=1}^{N}(\omega_{kI}^{T+1} - \hat{\omega}_{kI}^{T})N_I \tag{8.4.19}$$

用动点向结点投影得到结点 I 质量分数为

$$\bar{\omega}_{kI}^{T+1} = \sum_{l}^{L}(\omega_{kl}^{T+1}/X_{lI}) \Big/ \sum_{l}^{L}(1/X_{lI}) \tag{8.4.20}$$

式中，X_{lI} 是为结点 I 到任意位置动点 l 的距离。

判断动点是否满足式(8.4.18)，如果不满足，规定修正的结点 I 质量分数 ω_{kI}^{T+1} 为

$$\omega_{kI}^{T+1} = \lambda\bar{\omega}_{kI}^{T+1} + (1-\lambda)\hat{\omega}_{kI}^{T+1} \tag{8.4.21}$$

其中，$0<\lambda<1$，在锋面单元 $\lambda \approx 0$，否则 $\lambda \approx 1$。

同时定义动点质量分数为

$$\omega_{kl}^{T+1} = \sum_{I=1}^{N}\omega_{kI}^{T+1}N_I \tag{8.4.22}$$

8.5 迭代计算方法

水流模型、运动方程和溶质运移模型组成的数学模型是一个非线性时变模型。水流模型与浓度有关，溶质运移方程又与水头有关，因此，必须联合求解式(8.2.11)、(8.4.7)组成的方程组，这需要求解大型方程组，不能按常规方法求解。

当前的许多研究是采用简化方程(8.2.12)、(8.4.16)方程组求解水头和溶质分布，对水头和各种组分单独求解方程组，并用特殊的迭代方法确定最终结果，就是将求解的水头和浓度分别代入溶质和水流方程，再次单独求解方程组，直致水头和浓度计算结果稳定。这种方法在溶质主要是组分 k 组成的情况下，例如研究盐水中盐分运动时，$k=1$ 视为 NaCl 和其他盐分总和，对于水头和溶质分布能够获得理想结果。在溶质是由多个组分平均组成的情况下，例如分别研究在盐水中离子的运动时，$k=1,2,3,4$ 视为 Cl^-、Na^+、Ca^{2+}、HCO_3^- 时，溶质分布误差较大。

为此，这里采用式(8.2.12)、(8.4.14)的方程组求解水头和溶质分布。对各种组分统一求解方程组，然后对水流和溶质采用特殊的迭代方法联合求解。这种方法对于多个组分组成溶质情况下，特别是存在化学反应的情况下，能够获得理想结果。具体步骤如下：

1．在某一给定时段 T+1，对水流模型中的质量分数 ω_k^{T+1}（k=1, 2, 3, 4，分别代表 Cl、Na^+、Ca^{2+}、HCO_3）取一迭代值 $\omega_{k(n)}^{T+1}$，其中 n 为迭代次数，并由 $\omega_{k(n)}^{T+1}$ 求得各种溶质的质量分数总和 $\omega_{(n)}^{T+1}$。迭代初值 $\omega_{k(0)}^{T+1}$ 采用时间外推法来确定

$$\omega_{k(0)}^{T+1}=\omega_k^T \qquad \text{当 } T=1 \qquad (8.5.1)$$

$$\omega_{k(0)}^{T+1}=\omega_k^T+(\omega_k^T-\omega_k^{T-1})\Delta t_T/2\Delta t_{T-1} \qquad \text{当 } T=2 \qquad (8.5.2)$$

$$\omega_{k(0)}^{T+1}=\omega_k^T+(\omega_k^T-\omega_k^{T-1})\log(\Delta t_{T+1}/\Delta t_T)/\log(\Delta t_T/\Delta t_{T-1}) \qquad \text{当 } T>2 \qquad (8.5.3)$$

2．利用 $\omega_{(n)}^{T+1}$，由水流模型计算该时段的水头分布 $H_{(n)}^{T+1}$。

3．利用 $H_{(n)}^{T+1}$ 和 $\omega_{(n)}^{T+1}$，由运动方程计算该时段的平均流速分布 $u_{(n)}^{T+1}$。

4．利用 $H_{(n)}^{T+1}$、和 $u_{(n)}^{T+1}$，由对流弥散模型计算该时段的质量分数分布 $\omega_{k(n)}^{T+1}$（k=1, 2, 3, 4）。

5．检查 $H^{T-1}-H^{T+1}<\varepsilon_h$，$\omega_{k(n-1)}^{T+1}-\omega_{k(n)}^{T+1}<\varepsilon_\omega$，$k$=1, 2, 3, 4，各收敛条件是否满足，其中 ε 为迭代误差。如果在给定迭代次数内这些条件都成立，则终止计算，进入下一时段计算。否则把该时段的步长减小一半，重新执行上述步骤，直到各个收敛条件都满足。

在迭代过程中采用低松驰技术对 $\omega_{k(n+1)}^{T+1}$（k=1, 2, 3, 4）进行更新，公式如下

$$\psi_{(n+1)}=(1-\theta_{(n+1)})\psi_{(n)}+\theta_{(n+1)}\psi_{(n+1)} \qquad (8.5.4)$$

式中，ψ 代表 $\omega_{k(n+1)}^{T+1}$，θ 为松驰因子，对于质量分数采用低松驰因子，$0\leqslant\theta_{(n+1)}\leqslant1$。

上述求解技术曾被 Huyakorn 等用于求解海水入侵过程中的非线性问题，有效地提高了收敛速度和降低了迭代过程出现的不稳定现象。

第九章　含水层中典型组分运移行为的数值模拟

众所周知，含水层中多组分物质运移过程中，经常发生固相和液相之间、液相内组分之间的复杂化学反应，从而对组分的运移产生影响。实际上，往往是一种或几种化学反应对组分运移影响较大，含水层中溶质的分布是这些化学反应综合影响的结果。在许多问题研究中，需要分别考察各种化学反应过程对组分运移的影响，了解某种化学反应控制下组分运移特征，进而对含水层中溶质的运移作出全面认识。这对于含水层中水污染控制和污染物治理具有重要的意义。

下面针对典型离子交换反应、溶解沉淀反应和均质化学反应，利用前面提出的考虑各种化学反应时的溶质运移数学模型和数值方法，阐述化学反应对组分的运移和分布的影响。

9.1　离子交换反应控制下组分运移的数值模拟

考虑多孔介质中由固体骨架和多组分 k（k=1, 2, …, N）流体组成（Valocchi，1983）。流体中组分在某时刻具有一定的初始浓度 c_k meq/l，然后从某点注入含有流体中组分的流体，浓度为 c_{k0} meq/l。在多孔介质中，水流的运动速度为 0.369 m/h，空隙度为 0.3，弥散度为 0.187 m。下面考察中各种情况下组分的变化情况。

9.1.1　二元同价组分

流体中两种组分的 ν_1:ν_2 是 1:1。组分 1 和 2 的的初始浓度 c 为 20.0 和 80.0 meq/l，注入流体中的组分 1 和 2 的的浓度为 9.5 和 0.5 meq/l。固体的容重为 2000.0g/l，离子交换容量为 0.006meq/g，k=1, 2，分配系数 K_2^1 为 1.0。

利用数值模拟，在水流 x 方向剖分成 100 个结点，空间步长为 0.5m，时间步长为 1.5h。

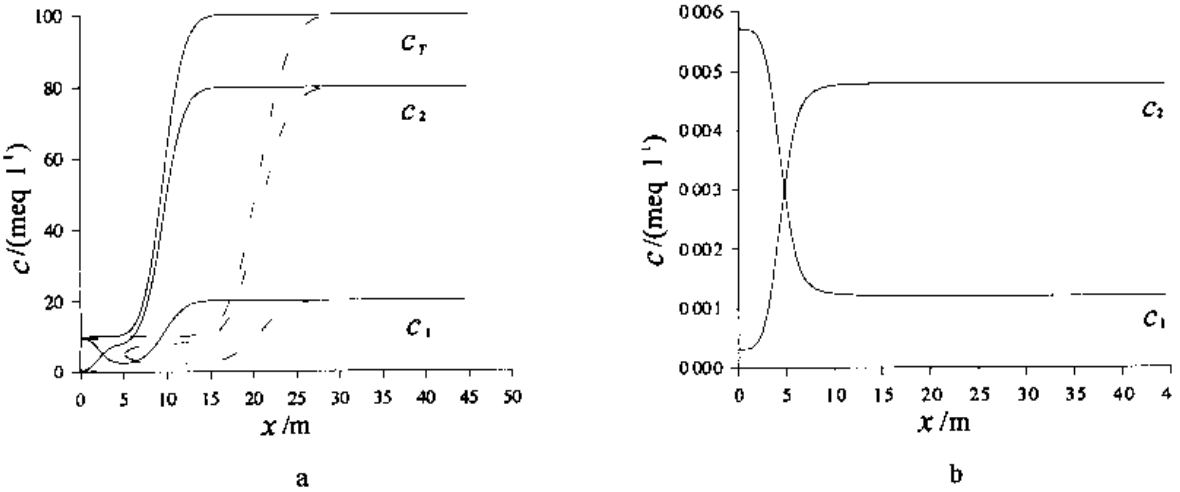


图 9 1　二元同价组分浓度随距离变化曲线图（a. 液相，b 固相）

计算结果见图 9 1，其中，实线是 25 小时的，虚线是 50 小时的。可见，在分配系数为 1.0 的情况下，组分 1 曲线出现两个锋面，前面的锋面是对流和弥散引起的，后面的锋面是离子交换反应引起的。由于注入水中组分 1 的浓度大于组分 2 的浓度，导致组分 1 交换多孔介质吸附的组分 2，液相中浓度出现低于注入浓度的下凹形态。远离注入口处没有受到注入水影响，仍保持原来状态，见图 9.1a。随着时间的延长，注入端吸附浓度 s 达到饱和吸附状态，见图 9 1b，浓度回升到注入浓度，这与理论分析完全一致。由于离子交换容量是常数，所以组分 1 和组分 2 的总浓度曲线与示踪剂情况相同。

9.1.2 二元异价组分

流体中两种组分的ν_1 ν_2=1 2。组分 1、2 的的初始浓度 c 为 360.0 和 40.0 meq/l，注入流体中的组分 1、2 的的浓度为 8.4 和 5.6 meq/l。固体的容重为 1500g/l，离子交换容量为 0.008meq/g，k=1, 2，分配系数 K_2^1 为 0.0001。

利用数值模拟，在水流 x 方向剖分成 100 个结点，空间步长为 0.5m，时间步长为 1.5h。图 9 2 是 50 小时的计算结果。可见，由于注入水使液相中组分 1 和组分 2 的浓度变化，导致组分 2 被多孔介质吸附。理论证明 $\tilde{K}_2^1 = K_2^1 / s_T = 1$ 时，组分 1 吸附浓度 s 曲线是线性的，$\tilde{K}_2^1 < 1$ 时，曲线是上凸，，$\tilde{K}_2^1 > 1$ 时，曲线是下凹，模拟与理论分析是一致的。

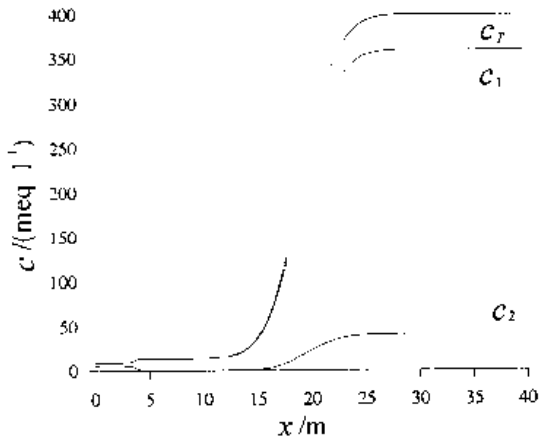


图 9 2 二元异价组分浓度变化曲线图

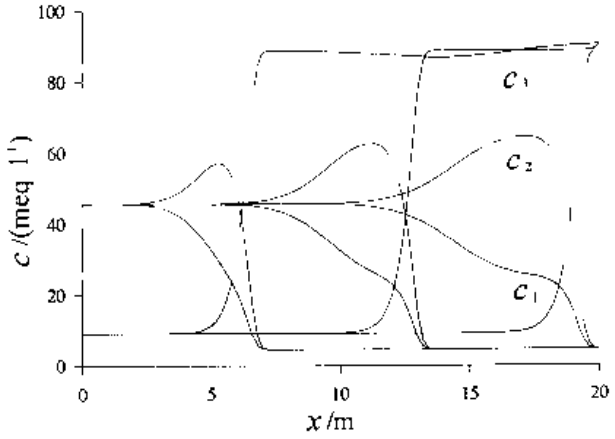


图 9 3 三元同价组分浓度变化曲线图

9.1.3 三元同价组分

流体中三种组分的ν_1:ν_2:ν_3=1:1:1。组分 1、2、3 的的初始浓度 c 为 4.55、4.55 和 90.9 meq/l，注入流体中的组分 1、2、3 的浓度为 45.5、45.5 和 9.0 meq/l。固体的容重为 2000.0g/l，离子交换容量为 0 02731meq/g，k=1, 2, 3，分配系数 K_2^1 为 2.0，K_3^1 为 10.0。

利用数值模拟，在水流 x 方向剖分成 100 个结点，空间步长为 0 2m，时间步长为 0.25h。结果见图 9 3，图中从左向右三组曲线分别为 40、80 和 120 小时的。可见，尽管注入水中在组分 1 和组分 2 的具有相同的浓度，由于组分 1 和组分 2 的分配系数值为 2.0，小于组分

1 和组分 3 的分配系数为 10.0，因此主要发生组分 1 和组分 2 间的交换作用，并且导致在组分 1 凹型被吸附地带与组分 2 凸型解吸地带一致。

9.1.4 三元异价组分

流体中三种组分的$v_1:v_2:v_3$=1:2:2。组分 1、2、3 的的初始浓度为 90.0、30.0 和 30.0meq/l，注入流体中的组分 1、2、3 的的浓度为 7.5、4.5 和 3.0 meq/l。固体的容重为 1750.0g/l，离子交换容量为 0.01meq/g，k=1, 2, 3，选择性系数K_1^2为 2.0 meq/l，K_3^2为 10.0。

利用数值模拟，在水流 x 方向剖分成 100 个结点，空间步长为 0.5m，时间步长为 1.0h。结果见图 9.4，图中为 50 小时的浓度分布曲线。由选择性系数知道，固体选择顺序是组分 2、组分 3 和组分 1。在离子交换过程中，首先是液相中组分 1 交换固相中的组分 2，然后是液相中组分 1 交换固相中组分 3。

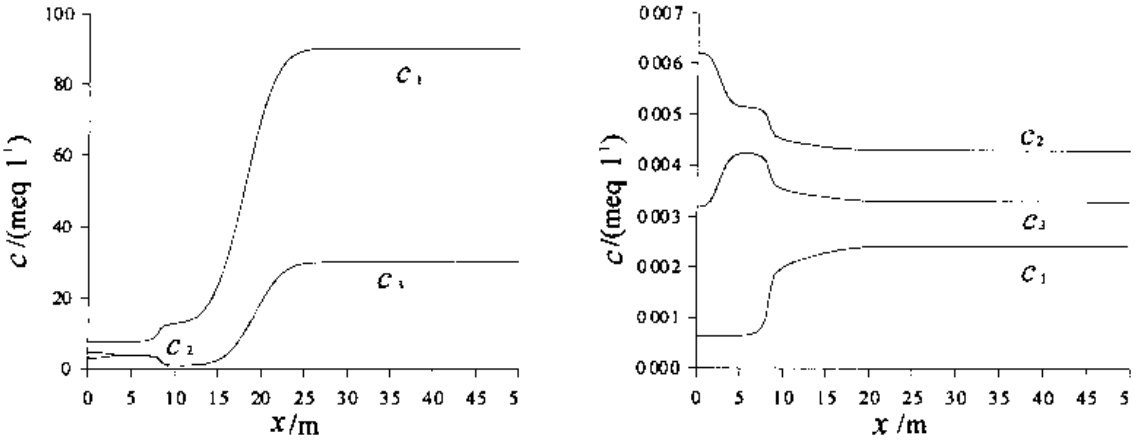


图 9.4　三元异价组分浓度变化曲线图（a. 液相，b. 固相）

综上所述，考虑离子交换的数学模型，从理论上再现了交换离子的运移特征。近年来，人们对实验室试验结果和野外现场试验结果也进行了数值模拟研究，Valocchi（1983）等探讨了利用单孔注入时观测孔中的浓度数据，用有限单元法模拟了 Na^+、Ca^{2+}和 Mg^{2+}的分布和变化情况。作者后面将针对咸水入侵含水层问题研究实际离子交换数值模拟问题。

9.2 溶解沉淀反应控制下组分运移的数值模拟

考虑多孔介质中水中主要由 Cl^-、Na^+、Ca^{2+}和 HCO_3^-四种组分（k=1, 2, 3, 4）组成，其中两种组分 Ca^{2+}和 HCO_3^-发生式（7.5.28）～（7.5.30）的化学反应。流体中组分在某时刻具有初始浓度ρ_k mg/l。水流的运动速度为 0.369m/h，空隙度为 0.3，弥散度为 0.187m。反应速率常数k_1为 0.005mol/(l·h)，平衡常数K_1为 $10^{-8.34}$，K_2为 $10^{-10.33}$。采用戴维斯方程确定活度系数。下面考察中各种情况下组分的变化情况。

给定流体中的初始浓度ρ_k（k=1, 2, 3, 4）为 1000.0、1000.0、100.0 和 240.0 mg/l，PH 值为 7 0，注入流体中的浓度ρ_k为 1000.0、1000.0、100.0 和 240 0 mg/l。

利用式（8 4. 16）进行数值模拟。模拟过程中，在 x 方向剖分成 101 个结点，空间步长为 1 0m，时间步长为 0.25h。计算结果的浓度随时间变化曲线见图 9. 5。可见，随着溶解的进行，溶液中 Ca^{2+}和 HCO_3^-浓度逐渐增加，Cl 、Na^+浓度没有变化。

9.3 均质反应控制下组分运移的数值模拟

考虑多孔介质中三种组分 k（k=1, 2, 3）发生式（7.5. 34）～（7.5. 36）的化学反应。流体中组分在某时刻具有一定的初始浓度 c_k mmol/l，然后在静止流体中发生化学反应，显然这时可以不考虑流速、孔隙率和弥散度的影响。下面考察各种情况下组分的变化情况。

流体中三种组分 1、2、3 的初始浓度都为零，注入流体中的组分 1、2、3 的浓度分别为 10.0、0.0 和 0.0 mmol/l。反应速率常数 K_1 为 0.1/h，K_2 为 0.2/h。

利用式（8.4. 16），并将式（8.4. 17）最后面的化学反应项并入式（8.4. 7）$\bar{\omega}_k$ 项，同时增加 $\bar{\omega}$ 项，然后进行数值模拟。模拟过程中，在 x 方向剖分成 20 个结点，空间步长为 1.0m，时间步长为 0.25h。计算结果所得的浓度随时间变化曲线见图 9. 6。可见，随着反应的进行，组分 1 转化为组分 2，使组分 1 浓度逐渐下降，组分 2 浓度逐渐升高。随着组分 2 的增多，转化为组分 3 的量逐渐加大，组分 2 减少，最后全部转化为组分 3。显然，该结果与解析解一致。

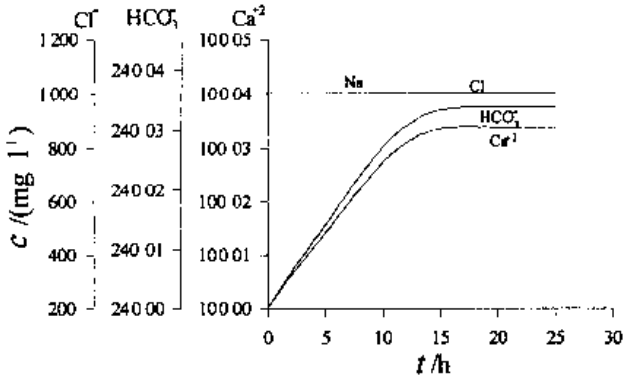


图 9 5　溶解沉淀反应浓度随变化曲线图

（x= 5 0m）

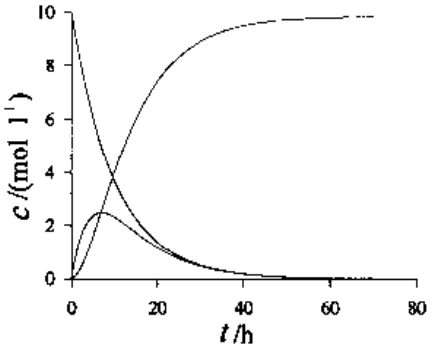


图 9 6　均质反应浓度变化曲线图

9.4 海水入侵问题的数值模拟

含水层中海水入侵作为密度影响下溶质运移质问题，进行了大量的室内实验和现场研究工作。Henry（1964）提出了剖面二维典型问题并提出了解析解。该问题是考虑长为 l 高为 d 的砂槽中水流和溶质的二维运动，见图 9. 7，初始时刻砂槽中为淡水，随后在砂槽的一

侧注入淡水，流量为 Q，另一侧为海水。显然由于咸淡水水头的差异，在接近海水一侧的砂槽下部海水进入，上部淡水流出。Segol（1975）等作出了该问题的一般有限元法的数值解，下面进行该问题的特征有限元法数值模拟。

利用式（9.4.12）、（8.3.3）和（8.4.16）进行数值模拟。模拟过程中采用三角形剖分，见图 9.8。给定流量为 6.6×10^{-1}cm/s，渗透系数为 1.0×10^{-2}cm/s，海水浓度为 35.0g/l，弥散系数为 1.88×10^{-5}cm/s，空隙度为 0.35。图 9.9 和图 9.10 是计算结果的流场示意图和浓度分布图。从流场分布图上可以看出，海水从底部侵入含水层，产生回流，从中间地带流出含水层。淡水向海水方向流动时，在咸淡水界面的上部流入海水。在海水侵入地带浓度呈楔形分布。这与理论上解析解是一致的。

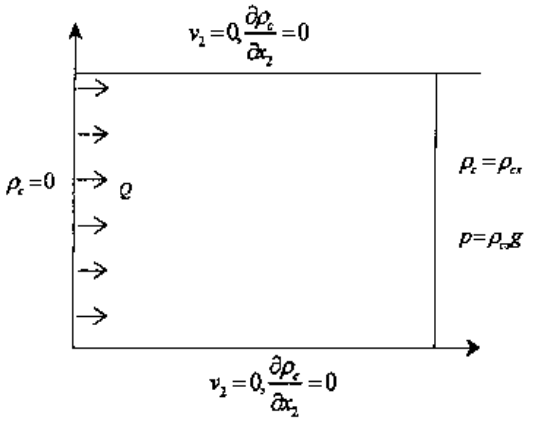


图 9 7　海水入侵问题示意图

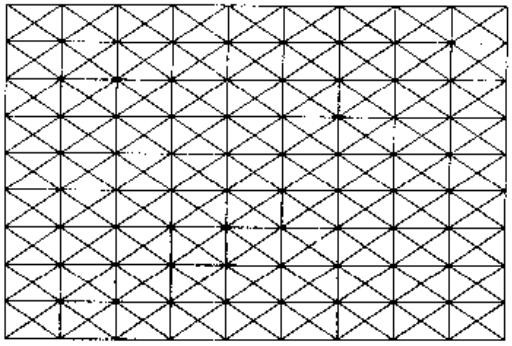


图 9 8　数值模拟剖分图

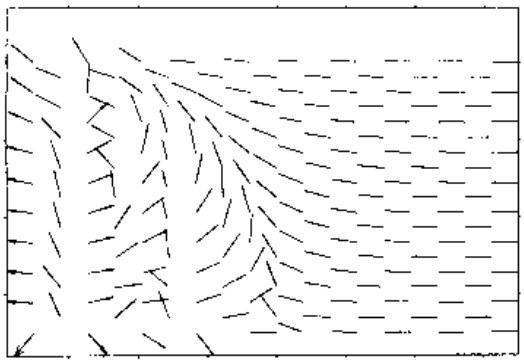


图 9 9　流场计算示意图

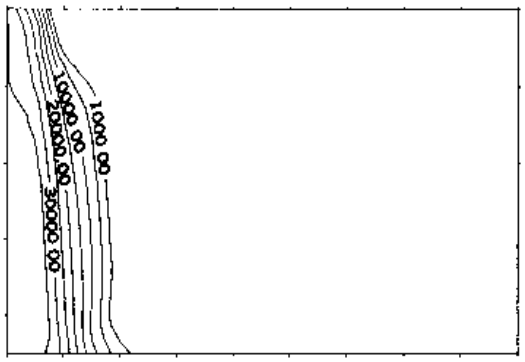


图 9 10　浓度分布等值线图

第十章　含水层中咸水入侵问题的数值模拟实例

10.1　研究区的咸水入侵特征

研究区位于山东省潍坊市东北部，包括寒亭区与昌邑县北部，总面积 1 208km^2。它南依泰沂山脉，北临渤海莱州湾，海岸线长 43km，见图 10.1。

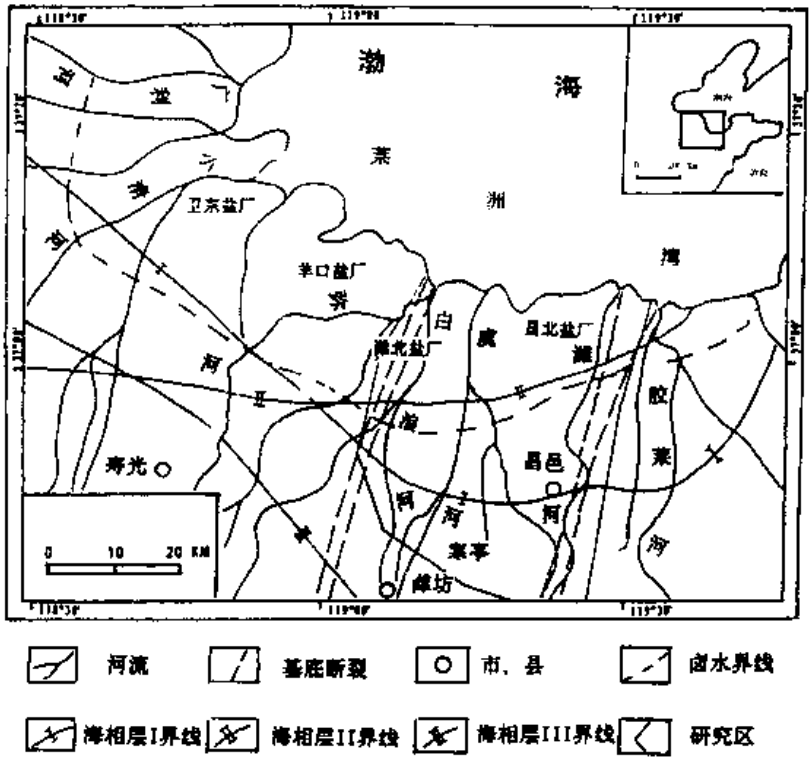


图 10 1　研究区位置示意图

地势上南高北低，潍河、虞河和白浪河由南向北流经本区进入渤海。气候上属暖温带季风型大陆性气候，多年平均气温 11.9～12.5℃，多年平均降水量 551.62mm，集中于 6～8 月，多年平均蒸发量为 1 637.6mm，集中于 4～5 月。

地貌上南部为山前冲洪积倾斜平原，北部为滨海冲海积平原，见图 10.2。松散沉积物厚度由南向北逐渐加大，南部为 30～50m，北部最大为 300m。

山前冲洪积物由山前至冲洪积扇前缘，岩性依次为砂砾石、砂、粉砂、砂质粘土和粘土，单层厚度 2 5～32m，地下水位埋深 5～20m。

滨海沉积物有三个赋存卤水的含水层，岩性为含砾中粗砂、细砂和粉砂，含水层之间为粘质砂土、砂质粘土和粘土。从上向下，第一、第二和第三含水层的埋深分别为 2～27、34.6～44.1 和 79.6～94.0m，地下水位分别为埋深 1～2、0～-4.5 和 0.5～1.5m，TDS 分

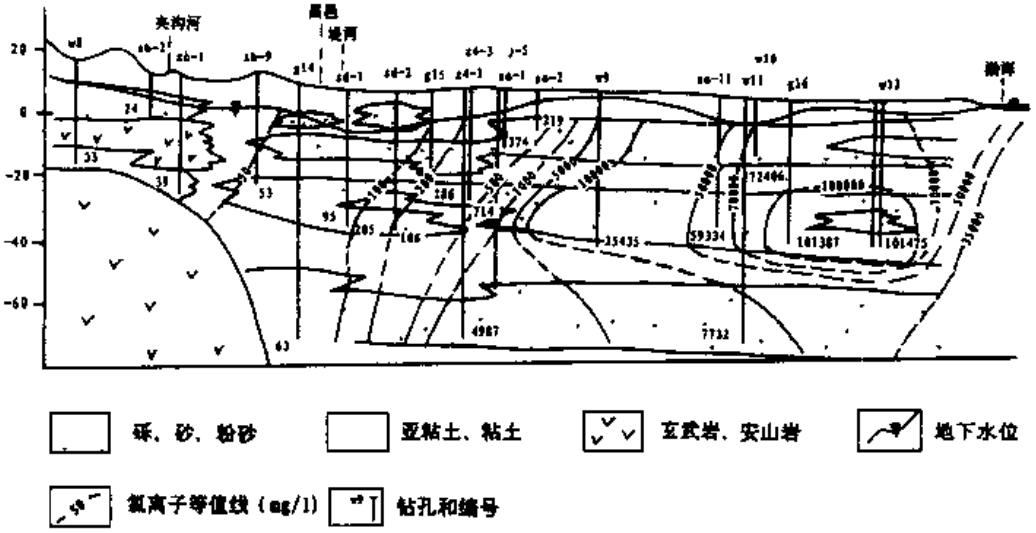


图 10 2　水文地质剖面图

别达到 152.06、184.04 和 94.50g/l。

天然条件下，地下水接受大气降水入渗和南部地下径流补给，经冲积平原、海积平原，向海岸方向流动，见图 10.3。1985 年后，由于过量开采地下水淡水和卤水，形成地下水位漏斗，导致咸水侵入淡水区。此外，这期间降水量较小，海水沿河道向内陆涌入，养虾池海水和晒盐池咸水的入渗，也促进了咸水的入侵。

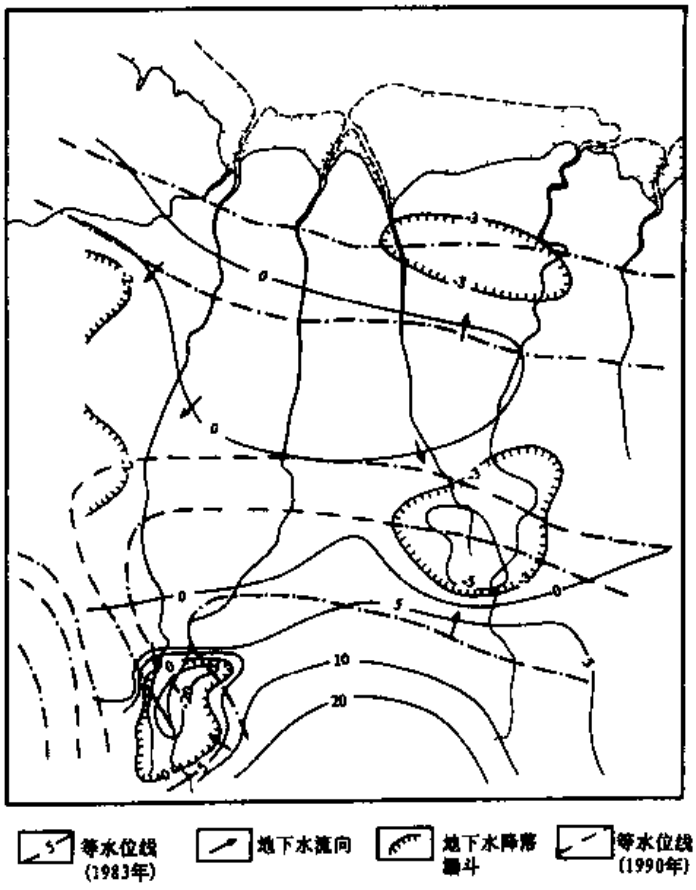


图 10 3　不同年份年地下水等水位线图

咸水入侵引起地下水环境中宏量组分和微量组分的变化。由于氯离子稳定的化学性质，一般将氯离子作为咸水入侵标志性组分，这里选定氯离子浓度为 200mg/l 作为咸水入侵标志，对应的 TDS 为 1000mg/l 左右。咸水和淡水界线呈北东-南西方向展布，与海积层界线大致相同，但在潍河和白浪河等河谷地带，由于淡水的冲刷，咸淡水界线呈舌形伸入咸水区。长期观测资料表明，1985 年前咸水入侵缓慢，1985 年后咸水入侵迅速发展，平均每年扩展 29 7km²，见图 10 4。

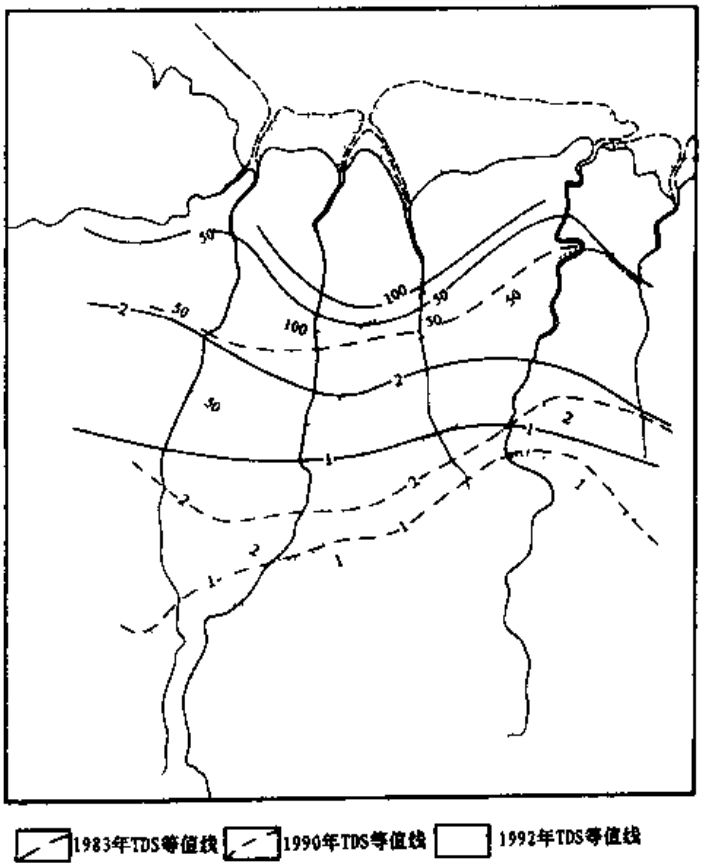


图 10 4　不同年份卤水区、咸水区、微咸水和淡水区分布图

10.2　地下水化学成分及水-岩化学作用

10.2.1　地下水化学成分

区内冲洪积物中的淡水，海积物中的咸水和卤水的化学成分截然不同，见表 10.1。水化学成分特征对比表明卤水是由古海水浓缩形成的。

在区域南部，天然条件下为 HCO_3-Ca·Mg 型淡水区，在人类活动影响的地带为 HCO_3·Cl-Ca·Na 型淡水区。由此向海洋方向，在咸淡水过渡带出现 TDS 为 550～950g/l 的 HCO_3-Na 或 HCO_3·Cl-Na 型水区。随后依次是 TDS 为 1～3g/l 的 Cl·HCO_3-Na·Mg 型微咸水区，TDS 为 2.5～100g/l 的 Cl-Na·Mg 和 Cl-Na 型咸水区，最终是 TDS 为 100～184g/l 的 Cl-Na 型卤水区。

表 10 1　1992 年 4 月莱州湾南岸地下水和海水的化学成分及含量（g/l）

成分	淡水	咸水	卤水	海水
K	0 000 45	0 256	1 350	0 300
Na	0. 033 00	9 100	54 500	10 500
Ca^{2+}	0 048 10	0 246	0. 781	0 431
Mg^{2+}	0. 018 80	1 194	8 144	1 394
Cl	0 023 00	16 077	101 470	20. 207
SO_4^{2-}	0 040 80	2 461	13 890	2 822
HCO_3	0 240 10	0 534	0 460	0. 187
F	0 002 50	0 005 12	0 003	0 000 1
TDS	0 314	29 794	180 390	35 750

淡水、咸水和卤水分别为 w_1 孔、z_{3-4} 孔和 w_{12} 孔中水样分析值，海水为莱州湾海水取样分析值。

图 10.5 给出的地下水化学组分变化曲线图表明，Cl^-、Na^+含量总体上由南向北逐渐增加，但在咸淡水渡带中部的 Na^+含量高于两侧靠近淡水区和靠近咸水区处的 Na^+含量。HCO_3^-在南部淡水区和北部卤水区浓度都较低，一般为 200～300mg/l，但在咸淡水过渡带形成高浓度区，最高达 1 250mg/l。Ca^{2+}和 Mg^{2+}总体上由南向北逐渐增加，但在咸淡水过渡带内 Ca^{2+}和 Mg^{2+}浓度都相当低，如昌邑地带的浓度分别为 8.02mg/l 和 4.25mg/l。咸淡水渡带地下水化学成分的复杂性，与后面阐述的离子交换作用和溶解沉淀作用密切相关。

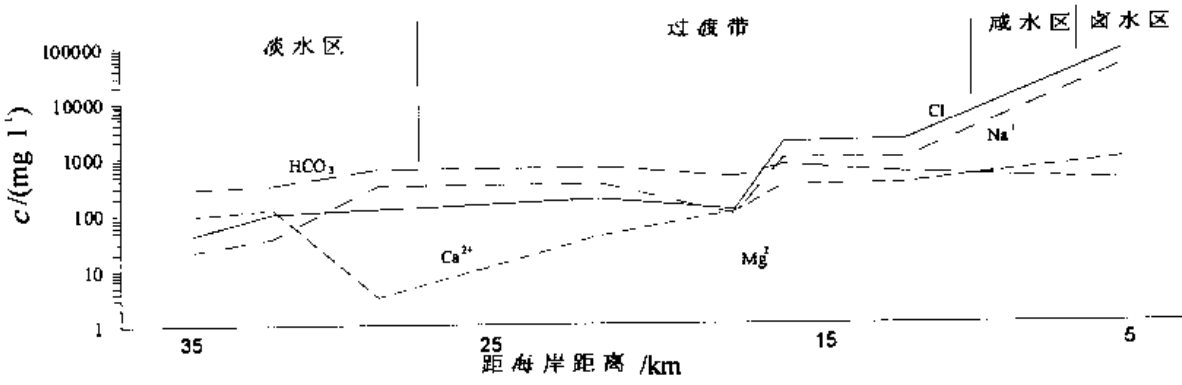


图 10.5　淡水区到海岸地下水化学组分变化曲线(1983 年 6 月)

10.2.2　阳离子交换作用及参数

咸水入侵淡水含水层时，在咸淡水过渡带发生阳离子交换作用已经为国内外许多研究所证实。

本区 NE－SW 分布的 HCO_3-Na、HCO_3·Cl-Na·Ca 水区宽 3.0～5.5km，位于海相沉积物前缘，与陆相沉积物相接。海相粘土过去为海水饱和而富含被粘土颗粒吸附的 Na^+。当陆相地层富含 Ca^{2+}的地下淡水流向海相地层时，地下水中的 Ca^{2+}和 Mg^{2+}与海相沉积物中吸附的 Na^+发生离子交换，使地下水中 Na^+的含量增高，Ca^{2+}和 Mg^{2+}的含量降低；在混合带中，由于过量开采地下水导致咸水入侵，咸水中的 Na^+与海相沉积物中经前一个交换吸附的 Ca^{2+}和 Mg^{2+}发生离子交换，使 Na^+的含量相对降低，Ca^{2+}和 Mg^{2+}的含量相对增高。

由内陆到海岸方向，各种离子的相对含量变化证明了分析，见图 10.6。地下水中的 Cl 的相对含量总的说来是不断增大；Na^+的相对含量中途有一个明显的增高，达到峰值，而后降低再逐渐升高；Ca^{2+}则相反，经过一个明显的降低，而后升高再逐渐降低；Mg^{2+}也经历一个降低，但不如 Ca^{2+}明显，而后略有升高再逐渐降低，此后缓慢升高；HCO_3^-则略有升高后，迅速地降低。

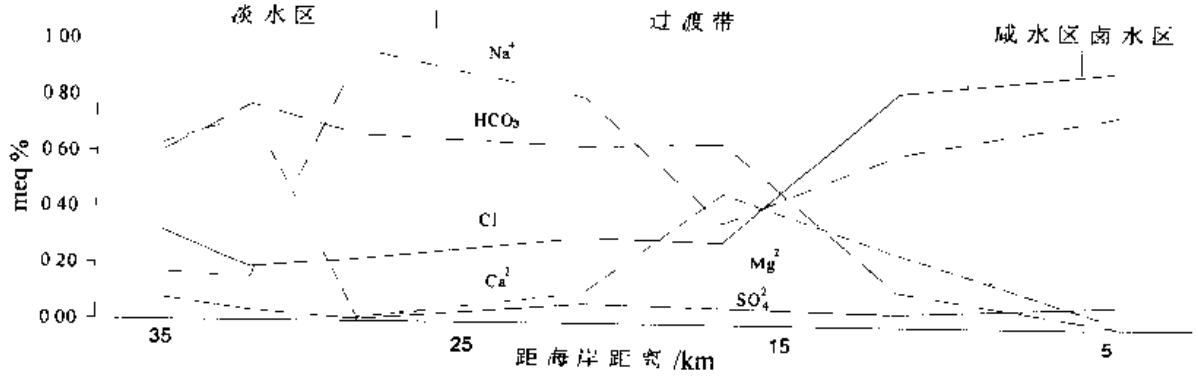


图 10 6　淡水区到海岸地下水化学组分变化曲线(1983 年 6 月)

薛禹群、吴吉春等在莱州湾海水入侵研究中做了七样阳离子交换实验，见表 10.2，证实了含水层中阳离子交换作用的存在，同时确定了不同岩土的阳离子交换容量、交换盐基分量和选择性系数，发现含水层中以 Na^+-Ca^{2+}离子交换为主，其次是 Na^+-Mg^{2+}、Ca^{2+}-Mg^{2+}离子交换。

表 10 2　岩土的交替离子含量（mg/100g 土）

土　样	交　换　离　子　含　量			
	K	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}
亚粘土	0 362	23 62	4.58	1 209
亚砂土	0 245	20.70	7.32	1 372
亚粘土	0 324	21 20	7 02	1 780

引自薛禹群，1991。

10.2.3　溶解和沉淀作用及参数

Custodio（1987）在总结咸水入侵过程中地下水的化学作用时指出："当碳酸盐过饱和的咸水入侵过饱和的淡水含水层，或碳酸盐过饱和的淡水入侵过饱和的咸水含水层时，所形成的混合水一般为非饱和的。"

在莱州湾地区，为了确定该区碳酸盐过饱和程度，分别计算了地下水中 $CaCO_3$ 饱和指数（$S_I = \log \beta_{ij}$），见表 10.3。结果表明，在咸淡水混合带两侧淡水区和卤水区饱和指数大多数都大于零，碳酸盐处于过饱和状态，在咸淡水混合带大多数都小于零，碳酸盐处于未饱和状态。这时，如果地层中有 $CaCO_3$ 的存在，$CaCO_3$ 将溶解产生 Ca^{2+}和 HCO_3^-，并且使

地下水中的 PH 值升高。资料表明，过渡带中的 PH 值的确高于两侧 PH，而且为区内最高值分布地带。

表 10 3　部分观测孔中地下水矿物饱和指数(S_I)

水区	孔号	$S_{I\,CaCO_3}$	孔号	$S_{I\,CaCO_3}$
咸卤水区	w6	697 8	z2-2	.290 9
	g4	.863 6	z5-2	.891 0
	g12	1.100 0	z7-2	.182 6
过渡带	g14	.023 5	c25	.835 0
	g10	-.225 3	se-5	.078 8
	z4-1	-.673 4	sc-12	- 133 7
淡水区	w3	- 568 2	g17	.229 7
	w7	247 3	sb-1	101 4
	w8	.274 5	sb-2	.218 1

沉积物中 $CaCO_3$ 的存在可以通过沉积物中可溶盐中和地下水中的含盐量对比得到证明。Na^+和 Cl^-在沉积物中和地下水中的含量基本接近，例如 z3 孔处第二含水层中 Na^+和 Cl^-的含量在沉积物中分别为 996.09、1 648.42 mg/l，在地下水中分别为 929.73、1 675.95 mg/l；Mg^{2+}和 SO_4^{2-}含量在沉积物中和地下水的含量有所差异，例如 z3 孔处第二含水层中 Mg^{2+}和 SO_4^{2-}的含量在沉积物中分别为 96.59、218.15 mg/l，在地下水中分别为 124.30、178.57 mg/l；Ca^{2+}和 HCO_3^-在沉积物中的含量远远高于地下水中的含量，例如 z3 孔处第二含水层中 Ca^{2+}和 HCO_3^-的含量在沉积物中分别为 46.09、67.12 mg/l，在地下水中分别为 22.86、9.28 mg/l。这说明莱州湾南岸沉积物中存在 $CaCO_3$ 等矿物沉淀。

10.3　地下水密度和岩土参数的测定

10.3.1　卤水密度的测定

许多文献研究的高浓度地下水运移主要是 NaCl 组成的盐水运移，地下水的密度变化符合盐水密度变化规律，并且可以用相应的公式确定密度和浓度及压强的变化关系。

对于多组分组成的盐水密度和浓度的变化关系，Custodio（1987）等研究海水入侵问题时，提出了盐水成分接近海水时的密度和浓度的变化关系为

$$\rho(T,S) = 1000 + 0\ 80545 - 0.0065(T - 4 + 0.2214S) \tag{10.3.1}$$

式中，ρ 是水的密度，单位是 kg/m^3；S 是水中含盐量，单位是 g/l；T 是水温，单位是℃。

由于不同地区的地下水组成不同，地下水的密度和浓度的变化关系也有所差异，作者做了莱州湾地区的地下水密度和浓度测定，结果见图 10.7。可见，在高浓度时，同样含盐量的海水成分组成的盐水密度（图 10.7 中以虚线表示）高于纯 NaCl 组成的盐水的密度（图 10.7 中以实线表示），同样含盐量的卤水的密度（图 10.7 中以点线表示）高于海水成分组成的盐水密度。这反映出 Na_2SO_4、$MgSO_4$、Na_2CO_3 等组分对地下水密度的影响。

仍用 Weast（1982）等的盐水密度和浓度变化的关系式表示，在莱州湾地区的参数值为：T=20℃，p_0=1 013 25×10^{5}Pa，ρ_0=998 23kg/m^3，r=0 761 1，β=4.55×10^{-10}m·s^2/kg。

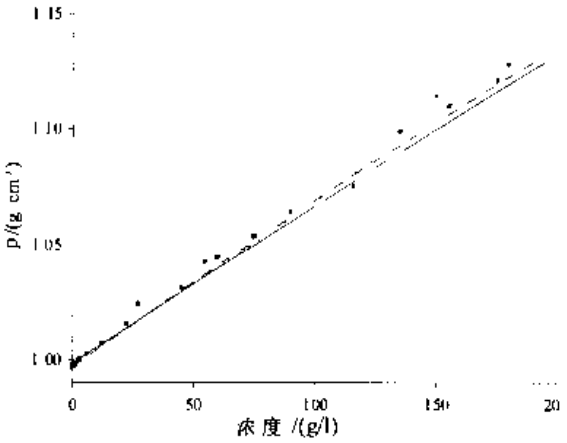


图 10 7　地下水的密度和浓度关系曲线

10.3.2　岩土参数的测定

容重、孔隙度等岩土性质是考虑离子交换作用的地下水中溶质运移的重要参数。

岩土样品采样，分别采自滨海平原的卤水地区的 z7 孔、z6 孔和滨海平原和冲洪积平原交接地带的 z1 孔的不同深度的岩土。

对所取样品在室内进行岩土性质测试。岩土性质测定包括天然湿度、天然容重、比重、干容重、孔隙度和孔隙比等，测试结果见表 10.4。

表 10 4　岩土天然湿度、比重和孔隙度测定结果

试样编号	岩性	天然湿度(%)	比重	孔隙度(%)
1-2-1	粘质砂土	19 10	2.66	37 20
1-2-3	粘质砂土	18 80	2.68	39 70
1-2-4	砂质粘土	21.20	2.73	39.30
1-2-5	砂质粘土	18 80	2.71	36.90
1-3-4	粘质砂土	20.50	2.70	38.50
6-3-1	粘质砂土	29.50	2.72	47.50
6-3-2	砂质粘土	16 90	2 72	39 30
6 3-3	粘质砂土	24.60	2.65	44.00
6-3-4	粘质砂土	19.20	2.69	36 10
7-2-2	砂质粘土	19.40	2.69	34.60
7-3-2	粘质砂土	23.80	2.72	39.40

10.4　溶质运移三维数值模拟

10.4.1　数学模型和数值方法

根据高浓度地下水运移理论、野外和室内实验结果，采用密度影响下并考虑阳离子交

换和溶解沉淀的水流和溶质运移二维数学模型，模型求解采用非线性混合动点特征有限元法。模型具体运行如下：

1．进行单元剖分和准备基础数据。（1）获取结点编号、结点坐标、单元编号、单元所属参数区编号、第一类边界点编号、第二类边界点编号。（2）获取结点水位和浓度、单元垂向排泄强度、单元垂向补给强度和浓度、河流单元补给（排泄）量和浓度、开采井结点流量、第二类边界点水量通量和溶质通量。（3）获取各参数区的渗透系数（K_x、K_y、K_z）、储水率（S_s）、给水度（S_y）、空隙度（φ）、纵向弥散度（α_L）、横向弥散度（α_T）、含水介质密度（ρ_s）、阳离子交换容量（CEC）、Na^+-Ca^{2+}离子交换选择性系数（K_{12}）、$CaCO_3$ 溶解沉淀反应速率常数（K_1）。

2．进行模型计算。（1）输入模型计算数据。（2）输入六面体或三棱柱体剖分转化四面锥体剖分关系数据。（3）建立模型计算点存放一维数组、第一类边界点存放一维数组、计算点与结点转换一维数组。

3．对某时段采用迭代方法。（1）由式(1.2.17)，结合本区密度和浓度试验结果，计算地下水的密度。（2）由式(1.2.24)和(1.2.25)，计算地下水的粘滞系数。

4．进行水头计算。（1）由式(7.2.10)计算参考水头。（2）由式(7.2.16)计算地下水流速。（3）由式(7.2.18)计算转换水头。（4）由式(8.2.12)对水头进行迭代计算，如果两次迭代值的差值大于迭代误差（迭代误差取 10^{-3}m），采用超松驰技术（超松驰因子取 1.80）对计算水头进行更新，再次迭代，直至满足迭代误差要求为止。

5．进行多种溶质(k=1,2,3,4，代表 Cl^-、Na^+、Ca^{2+}、HCO_3^-)计算。（1）由式(7.5.12)计算吸附相中 Na^+、Ca^{2+}的浓度。然后由式(7.5.16)、(7.5.17)，计算式(7.5.19)、(7.5.20)中与阳离子交换的有关项。（2）由式(7.5.28)～(7.5.30)计算式(7.5.32)中与溶解沉淀的有关项。

6．进行多种溶质迭代计算。（1）由式(7.2.16)计算地下水流速。（2）由式(8.4.11)和式(8.4.12)计算各结点返回点的质量分数。由式(8.4.18)判断锋面平缓情况，确定最佳临界值为 0.09，布置动点，由式(8.4.11)和(8.4.12)计算各动点返回点的质量分数。（3）由式(8.5.1)～(8.5.3)确定溶质质量分数迭代初值。（4）由式(8.4.14)对地下水中溶质的质量分数进行迭代计算，并由溶质质量分数确定浓度，如果两次迭代值的差值大于迭代误差（迭代误差相当于 10^{-2}mg/l），由式(8.5.4)采用低松驰技术（低松驰因子取 0.95）对计算质量分数进行更新，直至满足迭代误差要求。（5）由式(8.4.19)～(8.4.22)重新给定锋面处结点和动点的溶质质量分数。

7．检查两次迭代的水头差值和各溶质浓度差值是否大于迭代误差。如果满足精度要求，则进入下一步骤计算。否则把该时段的步长减小一半，重新执行上述步骤 3～7 的计算，直到满足精度要求。

8．检查水头和各溶质浓度计算结果和实测结果误差是否满足精度要求（水头迭代绝对误差取 0.4m、相对误差取时段变幅的 10%，溶质迭代相对误差取取时段变幅的 10%，合格

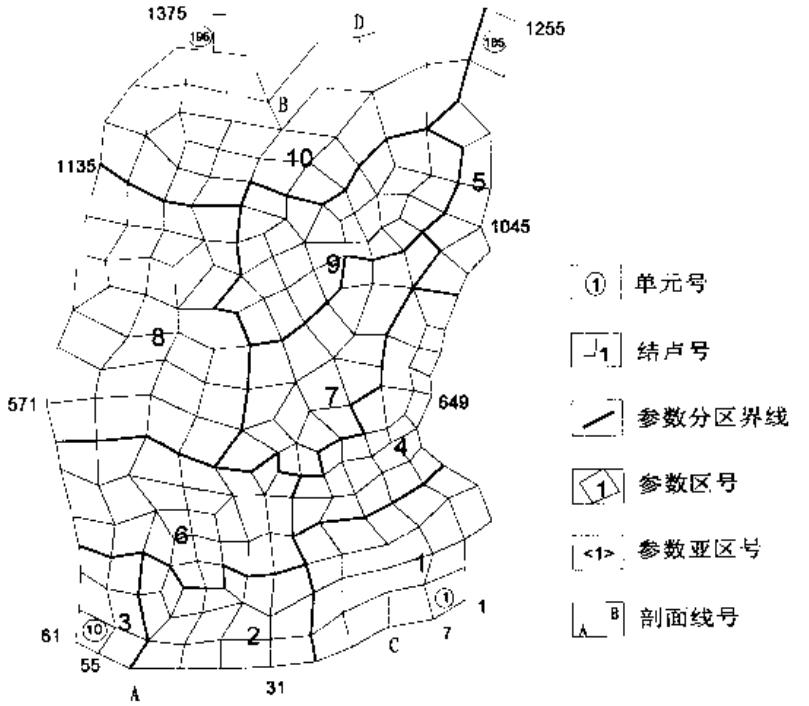
率标准取 80%)。如果满足精度要求，则结束该时段计算。否则修正模型计算的参数，重新执行上述步骤 3～步骤 8 计算，直到满足精度要求。

此外，在迭代过程中始终检查潜水面处地下水位高程与结点高程的关系。如果潜水面处地下水位高程低于结点高程，则把该处垂向网格进行压缩；反之，进行伸长。

10.4.2 模型校合与验证

由于研究区较大，数值模拟选取研究区东部咸卤水区到咸淡水过渡带南端的淡水区，计算区面积 702.32km^2。计算区北部以海为边界，为第一类边界，东部、西部、南部边界为第二类边界，底部边界为起伏的隔水边界，顶部边界为非稳定的潜水面。

根据含水层的岩性特征、渗流场分布特征和浓度场分布特征，结合地下水补给和排泄特征，对计算区进行六面体单元剖分，见图 10.8。数值计算中利用自动转化为四面体剖分，共剖分成六面体单元 1 020 个。节点 1 392 个，其中第一类边界节点 66 个，计算节点 1 326 个。在垂直方向上剖分成 5 个单元，6 个节点。



平面图

剖面图

图 10.8 单元剖分及参数分区图

根据含水层组的岩性及其埋藏特征，实测等水位线图和浓度等值线图的分析，以及野外抽水试验和弥散试验资料，进行参数分区。在平面上划分 10 个大区，每个大区中，根据垂向上各段含水层组的水文地质特征差异分为 5 个亚区，这样共分为 50 个参数区。

模型校正采用莱州湾咸卤水入侵观测网 1992 年 4 月 30 日、1992 年 6 月 6 日和 1992 年 9 月 30 日的资料，以 1992 年 4 月 30 日的实测水位资料作为初始流场，见图 10.9，取样分析的 Cl^-、Na^+、Ca^{2+}和 HCO_3^-资料作为初始浓度场，见图 10.10、图 10.11、图 10.12 和图 10.13。时间步长为一个月左右。

模型的参数识别过程中采用观测值与计算值相对误差的平方和作为目标函数，给出参数的上、下限作为约束条件，应用试估-校正法和单纯形法相结合求得满足约束条件并使目标函数最小的一组参数，见表 10.5。

拟合校正后，在 41 个观测孔中，水位拟合值绝对误差小于 0.40m 的点占 91.7%，相对误差小于时段水位变幅 10%的观测点占 81.3%。由于咸卤水区浓度值相当高，绝对误差较大，拟合程度主要以相对误差考察。Cl^-浓度拟合值的相对误差小于 10%的观测点占 87.4%；Na^+浓度拟合值的相对误差小于 10%的观测点占 88.6%；Ca^{2+}浓度拟合值的相对误差小于 10%的观测点占 86.7%；HCO_3^-浓度拟合值的相对误差小于 10%的观测点占 88.9%。

为了验证校正后的数学模型的可靠性。以 1989 年 4 月 30 日的水位和 Cl^-、Na^+、Ca^{2+}和 HCO_3^-浓度观测资料为模型检验的初始值，用 1989 年 9 月 30 日、1990 年 4 月 30 日和 1990 年 9 月 30 日水位和浓度观测资料验证校正后的数学模型。各时段水位误差小于 0.4m 的均在 90%以上。各时段 Cl^-、Na^+、Ca^{2+}和 HCO_3^-浓度相对误差小于 10%的均在 85%以上。数学模型经过拟合和验证后，证明模型是可靠的。

10.4.3 模拟结果分析

模型的模拟再现了 1989 年 4 月到 1992 年 10 月间的咸卤水入侵的全过程。拟合的水头值和 Cl^-、Na^+、Ca^{2+}和 HCO_3^-浓度值的误差均较小，各种图形的校正情况也比较好，与实际观测资料吻合。

模型求得的渗透系数、给水度、储水率等参数值与区域资料及抽水试验获得的参数值基本一致，是符合实际情况的。垂向渗透系数 K_z 较小，主要是由于含水层中存在多层分布不规则，并且有亚粘土、淤泥质亚粘土透镜体，这被钻孔资料所证实。弥散度值与国外文献报导资料在数量级上相似。离子交换容量和选择性系数与该地区的有关实验基本吻合。由于反应速率常数室内测定条件与野外实际条件差异较大，反应速率常数完全由模型调试确定，但是结果与国外有关文献报导近似。

从剖面图 10.9c 对比可见，实际水头、参考水头和转换水头有较大的差异，在淡水区，实际水头、参考水头与转换水头几乎相等；在咸卤水入侵过渡带，三者显示出差异；在高浓度卤水区，这种差异更加明显，这反映出地下水的密度对水流运动的影响。参考水头与实际水头之间关系取决于密度 ρ 的变化，由于密度随着浓度的增大而增大，所以浓度越大，

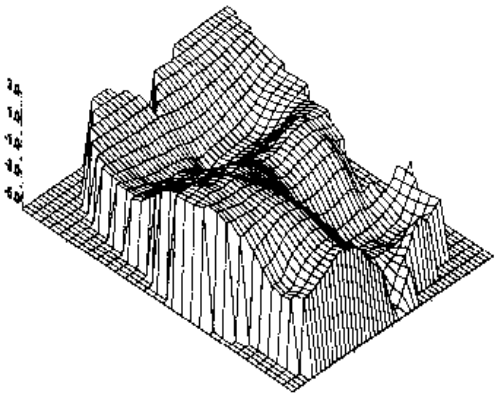
表 10 5　各参数区的参数值

小区	大区	I	2	3	4	5	6	7	8	9	10
I	$K_x=K_y$	46.0	39 6	48 0	51 0	33 6	30 2	40 8	28 6	36 8	33 4
	K_z	8 5	6 5	5 5	5 0	4 8	5 8	4 3	4 2	4 3	2 6
	$S_s\times10^4$	2 5	2 3	2 3	3 1	1 7	3 5	2 6	1 7	2 2	0 91
	S_y	0 19	0 12	0 15	0 18	0 11	0 11	0 13	0 09	0 08	0 07
	φ	0 37	0 38	0.37	0 36	0 37	0 37	0.38	0 38	0 37	0 38
	α_L	3 05	4 26	5 23	10 24	4 23	5 23	2 35	2 18	1 35	1 98
	α_T	0 12	0 21	0 42	0 48	0 12	0.22	0.07	0 10	0.07	0 06
	CEC	4 3	5 1	4 6	4 2	5 3	5 3	6.8	6 3	6 7	7 1
	K_{12}	33 4	29 6	30 3	29 6	4 6	19 4	3 58	3 89	2 33	2 11
	$K_1\times10^4$	3 5	3 6	3 4	3 0	3 1	3.0	3 1	3 3	3 0	3 1
II	$K_x=K_y$	16 5	4 5	7 3	5 5	5 8	4 8	5 2	4.4	4 2	2 4
	K_z	5 5	2 6	4 2	3 0	3 2	3 6	2 9	2 7	2 9	1 9
	$S_s\times10^4$	7.2	3 2	4.4	7 2	5 3	6 6	3.4	4 5	2 7	3 1
	S_y	0 03	0 05	0 04	0 08	0 04	0.05	0 04	0 04	0 03	0.02
	φ	0 39	0 38	0.38	0 39	0 38	0 37	0.38	0 39	0 38	0 38
	α_L	3.05	4.26	5.23	10.24	4 23	5 23	2.35	2.18	1 35	1 98
	α_T	0 12	0 21	0 42	0 48	0.12	0 22	0.07	0.10	0 07	0.06
	CEC	17 3	17 1	16 6	16 2	15 3	15 3	16.8	16.3	16 7	17 1
	K_{12}	5 9	5 6	5 3	4 6	0 64	5 4	0.58	0 89	0.33	0 31
	$K_1\times10^4$	4.7	4 1	4 3	4 7	4.5	4.5	4.4	4.5	4 5	4 6
III	$K_x=K_y$	46 0	28.4	61 1	58 5	35 2	34.8	43 6	30 2	23 6	30.3
	K_z	8 5	5 7	8 3	9 0	7.4	6 2	6.8	5.1	5.8	4.1
	$S_s\times10^4$	2 5	2 3	2 3	3 1	1 7	3.5	2 6	1 7	2 2	1 3
	φ	0 37	0 38	0.37	0 36	0 37	0 37	0.38	0.38	0.37	0 38
	α_L	3 05	4 26	5.23	10 24	4 23	5.23	2 35	2 18	1 35	1 98
	α_T	0 12	0 21	0 42	0 48	0.12	0 22	0 07	0 10	0 07	0 06
	CEC	4 3	5 1	4 6	4 2	5 3	5 3	6 8	6 3	6 7	7 1
	K_{12}	33 4	29 6	30 3	29 6	4 6	19 4	3.58	3.89	2 33	2 11
	$K_1\times10^4$	3 5	3 6	3 4	3 0	3 1	3 0	3 1	3 3	3 0	3 1
IV	$K_x=K_y$	16 0	1.5	4 0	4 2	3.7	2 8	3.4	2 5	2 4	2 7
	K_z	5 5	1.4	3.0	2 6	3 3	2 2	2.8	1 9	1 6	1 3
	$S_s\times10^4$	7.2	3.2	4 4	7 2	5.3	6 6	3.4	4.5	2.7	3.1
	φ	0 39	0.38	0.38	0 39	0 38	0 37	0.38	0.39	0.38	0.38
	α_L	3 05	4 26	5 23	10 24	4.23	5 23	2.35	2.18	1 35	1 98
	α_T	0 12	0 21	0.42	0 48	0 12	0 22	0.07	0 10	0 07	0 06
	CEC	17 3	17 1	16.6	16 2	15 3	15 3	16 8	16 3	16 7	17 1
	K_{12}	5 9	5 6	5 3	4 6	0 64	5 4	0 58	0 89	0 33	0 31
	$K_1\times10^4$	4 7	4 1	4 3	4 7	4 5	4 5	4 4	4 5	4 5	4 6
V	$K_x=K_y$	46 0	25 0	37 0	44.0	35 4	30 2	32.8	22.3	23 8	30.5
	K_z	8.5	5 0	6.7	7.1	6 0	4.0	4.6	3.9	2 8	2 5
	$S_s\times10^4$	3 5	3 3	2.3	3 3	2.1	3.4	2.3	1.8	3 0	1.1
	φ	0.37	0.38	0.37	0 36	0.37	0.37	0.38	0 38	0 37	0 38
	α_L	3 05	4 26	5 23	10 24	4 23	5 23	2.35	2 18	1.35	1 98
	α_T	0 12	0.21	0 42	0 48	0 12	0 22	0 07	0 10	0 07	0 06
	CEC	4 3	29 6	4 6	4 2	5 3	5 3	6 8	6 3	6 7	7 1
	K_{12}	33 4	5 1	30 3	29 6	4 6	19 4	3 58	3 89	2 33	2 11
	$K_1\times10^4$	3 5	3 6	3 4	3 0	3 1	3 0	3 1	3 3	3 0	3 1

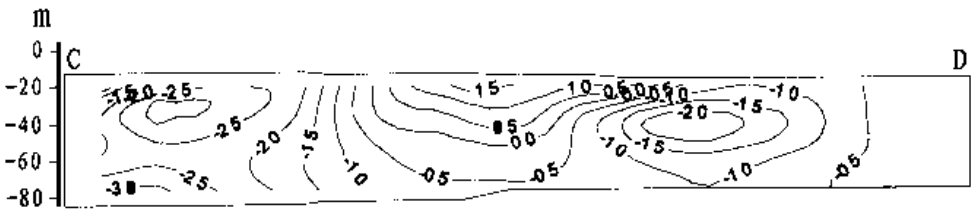
表中单位　K_x、K_y、K_z为 m/d，S_s为 1/m，α_L、α_T为 m，CEC 为 meq/100g 土　K_{12}为 l/g，K_1为 mol/(l d)。



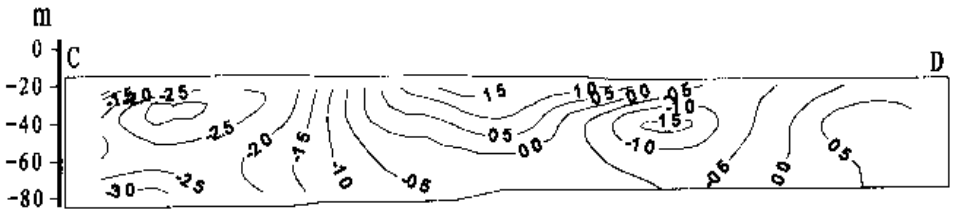
a



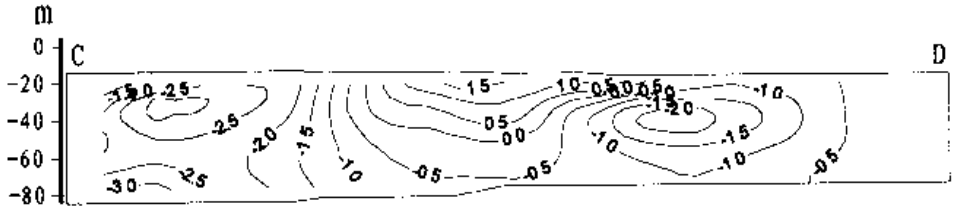
b



(a)



(b)



(c)

c

图 10 9　1992 年 4 月 30 日流场图

a 平面图(第四层结点)，b 立体图，c 剖面图

(a) 实际水头，(b) 参考水头，(c) 转换水头

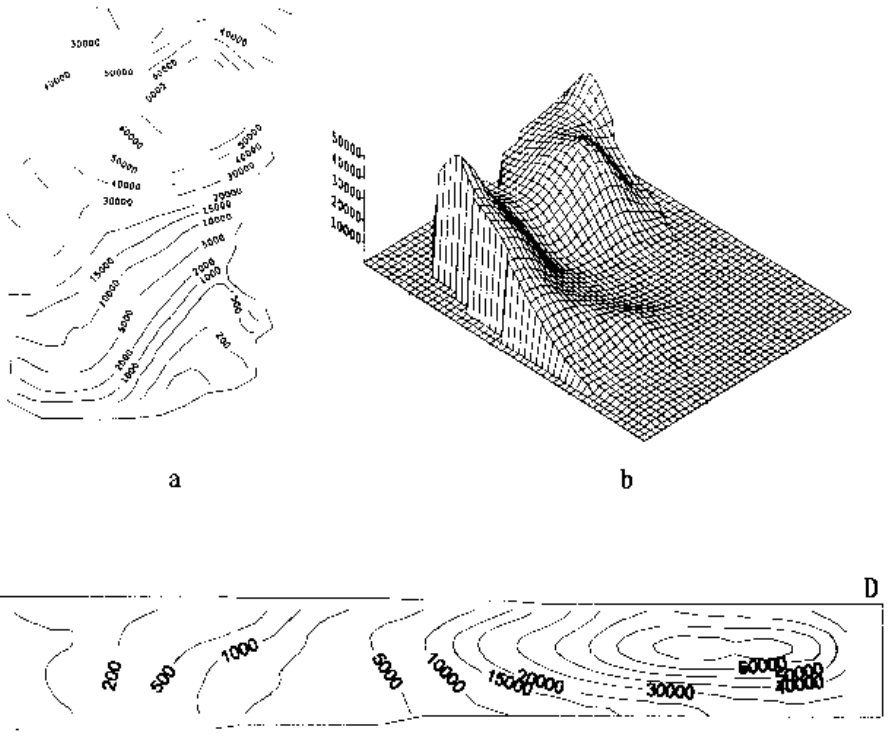


图 10 10　1992 年 4 月 30 日氯离子浓度场图

a 平面图(第四层结点)，b 立体图，c 剖面图

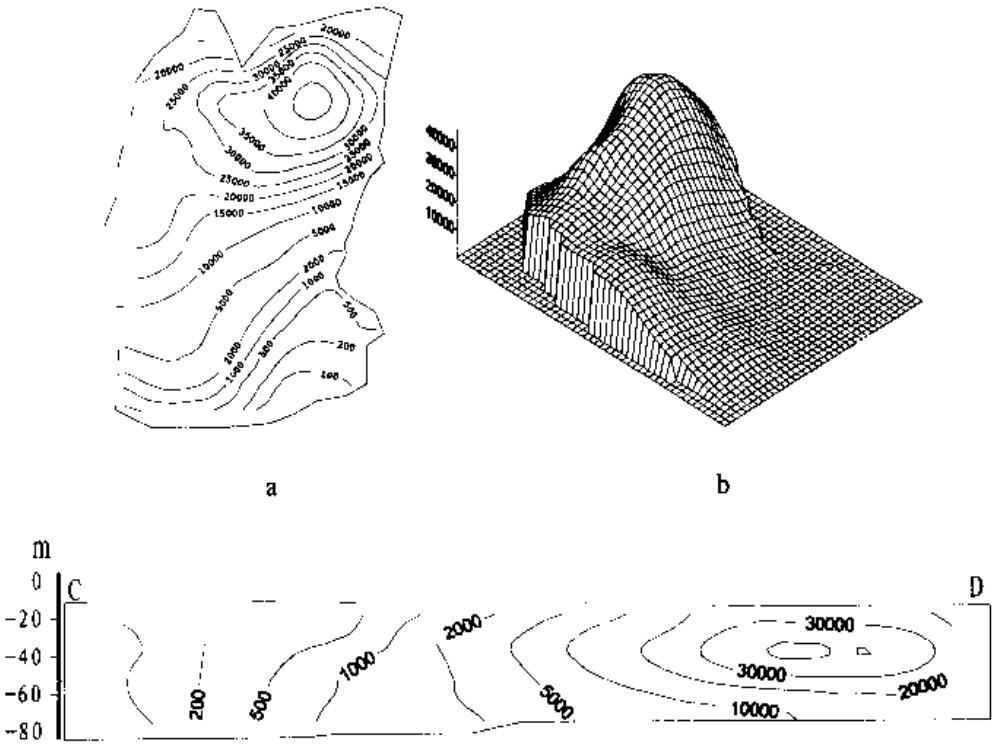
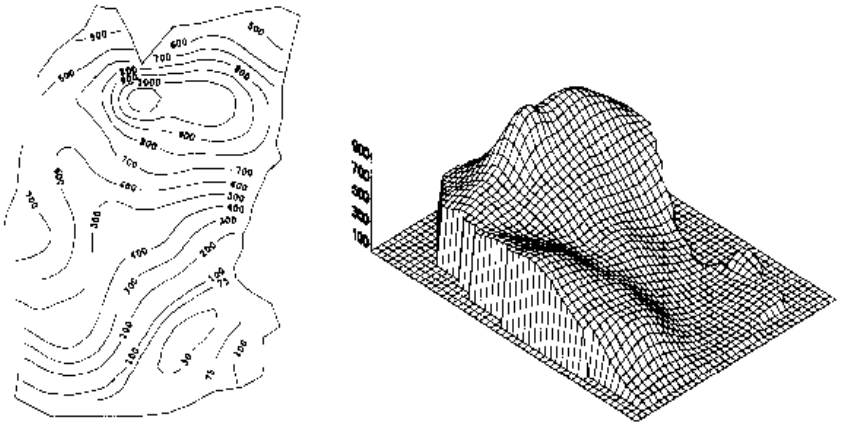
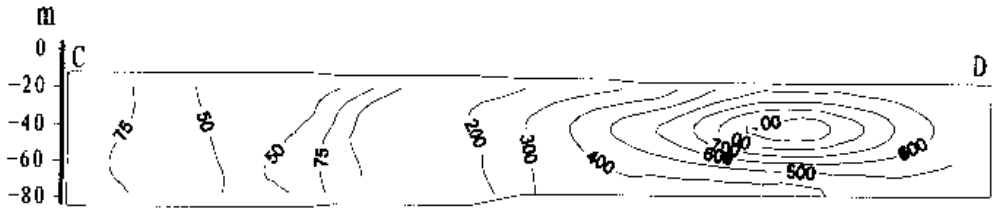


图 10 11　1992 年 4 月 30 日钠离子浓度场图

a 平面图(第四层结点)，b 立体图，c 剖面图



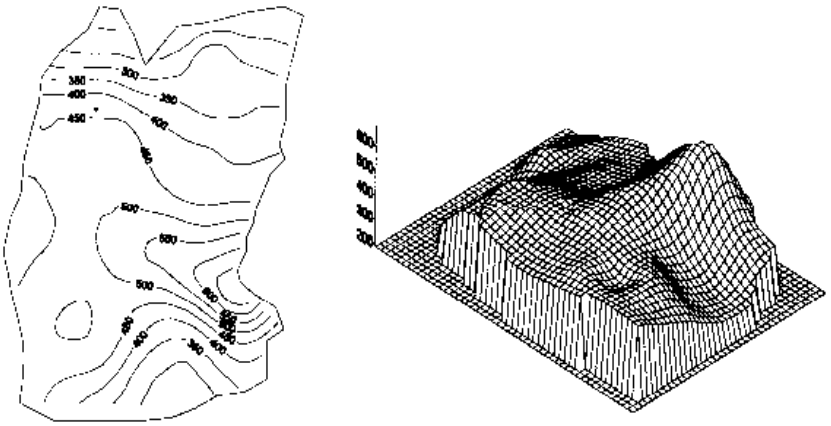
a　　b



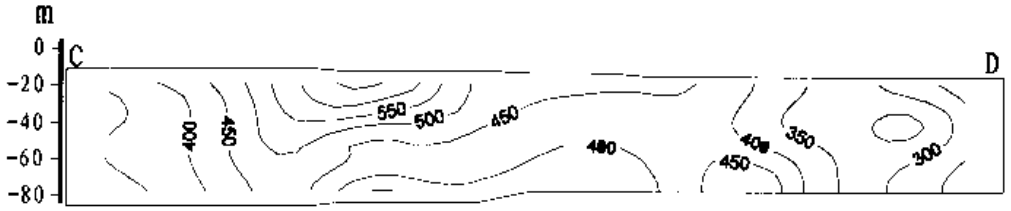
c

图 10 12　1992 年 4 月 30 钙离子浓度场图

a 平面图(第四层结点)，b 立体图，c 剖面图



a　　b



c

图 10 13　1992 年 4 月 30 日重碳酸根离子浓度场图

a 平面图(第四层结点)，b 立体图，c 剖面图

参考水头与实际水头的差值越大。转换水头与实际水头之间关系不仅取决于密度 ρ 的变化，还取决于粘滞系数 μ 的变化。由于密度和粘滞系数都是随着浓度的增大而增大，所以转换水头与实际水头接近。

与以往的许多实例中垂向浓度由上至下由小到大得情形相比，本区不同深度浓度不一，相应地实际水头、参考水头和转换水头的差异也不同，因而更能真实地反映实际情况。由于利用转换水头等值线能够确定水流方向，由图 10.9c 可见，在昌邑漏斗南侧淡水的转换水头和北侧咸水的转换水头都高于漏斗中心的转换水头，这导致咸水向淡水区入侵，并停止在漏斗北侧；在昌北卤水开采漏斗两侧同一层位卤水的转换水头高于漏斗中心的转换水头，这导致卤水向卤水开采漏斗中心运移，在不同层位卤水由中部含水层向上下含水层扩散，这与卤水浓度垂向分布相一致。

图 10 10 展示了 Cl 浓度分布和监测剖面的 Cl 浓度分布。这些等值线图清晰地显示了计算区的 Cl 浓度变化由 53.18mg/l 到 101 475.60mg/l，在过渡带地区淡水区和咸水区的浓度相差达到 150 倍。这里采用了混合动点特征有限元法，成功地模拟了咸淡水界面的浓度变化，并且有效地消除了数值弥散。

图 10.11～图 10 13 分别展示了 Na^+、Ca^{2+}和 HCO_3 浓度分布。可见，在咸淡水过渡带内 Ca^{2+}的浓度低于淡水区和咸水区的浓度，Na^+的浓度高于淡水区和咸水区的浓度。这种现象是过渡带地区的阳离子交换作用的结果，并且在不同时期阳离子交换作用程度不同，证明溶质运移模型能成功模拟地下水中的阳离子交换作用的影响。由图可见，HCO_3^-的浓度变化比较复杂，从咸淡水过渡带内 HCO_3^-的浓度的高值区到两侧的淡水区和咸卤水区浓度逐渐下降，但在不同时期这种变化的明显程度不同，正如前面所阐述的，这是该地碳酸盐溶解作用的结果，在卤水区内 HCO_3^-的浓度的低值区是该地的碳酸盐沉淀作用的结果，证明溶质运移模型能成功模拟地下水中的溶解沉淀作用的影响。

10.4.4 实例模拟结论

通过实例模拟和模拟结果分析，获得以下结论：

1．描述咸卤水入侵并考虑地下水中阳离子交换作用和溶解沉淀作用的三维数学模型是合理的。它不仅再现了地下水位动态、含水层内地下水流速的分布和 Cl^-、Na^+、Ca^{2+}和 HCO_3^-浓度变化规律，而且还反映了含水层内阳离子交换作用和溶解沉淀作用对 Na^+、Ca^{2+}和 HCO_3^-浓度变化的影响。

2．描述高浓度地下水流和溶质的运动，不仅在水流方程和运动方程中要考虑密度变化引起的重力差异对水流运动的影响，还要在运动方程中考虑粘滞性引起的切应力对水流运动的影响，以及在溶质运移方程中考虑密度变化对溶质运移的影响。而用常规的水流方程和水质运移方程描述高浓度地下水的运动，误差将是很大的。

3．准确描述咸卤水入侵过程中过渡带地下水中的物质运动，必须考虑过渡带内地下水中的阳离子交换作用和溶解沉淀作用对物质运动的影响，尽管这里没有考虑溶解沉淀过程

中溶蚀面变化等多种因素，但计算结果还是比较理想的。

4．利用改进的非线性特征有限元法求解高浓度的溶质运移对流-弥散模型，并且将所有方程组联合求解，利用动点追踪法模拟峰面的变化，及其求解高度非线性问题迭代方法，有效的消除了数值弥散和数值振荡。

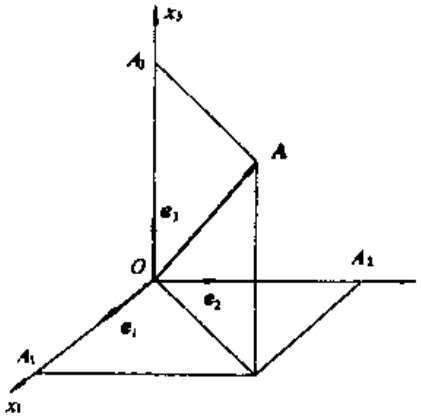
附录A　Cartesian矢量和张量

A.1　Cartesian矢量

描述客观存在的物理量，一般有标量、矢量和张量。

如果物理量只需要一个数字来表述，例如质量、温度、时间、密度、面积和体积等，该物理量称为标量。常用斜体字$A, B, C, \cdots$表示。

如果物理量用一个数字不能表述，还需要给出其空间方向，例如力、速度和加速度等，该物理量称为矢量，常用两种方法表示。



笛卡尔坐标矢量分量

一种方法是有向线段表示法。在任何坐标系中，都可以采用给定大小和方向的线段表示，并用粗体字母$\mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C}, \cdots$表示各个矢量线段，字母直接代表物理量，矢量的大小称为矢量的模，表示为$|\mathbf{A}|, |\mathbf{B}|, |\mathbf{C}|$或$A, B, C$。这种方法与坐标系选取无关。

另一种方法是指标表示法。在给定参考坐标系后，由三个数来确定。例如在正交笛卡尔坐标系中，在x_1, x_2, x_3坐标轴方向的一个单位长度的矢量为$\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3$，称为基矢量，则空间任意矢量$\mathbf{A}$在三个坐标轴的投影长度为$A_1, A_2, A_3$，称为矢量$\mathbf{A}$的分量或坐标，则矢量表示为基矢量的线性组合，

$$\mathbf{A} = A_1\mathbf{e}_1 + A_2\mathbf{e}_2 + A_3\mathbf{e}_3 \tag{A.1.1}$$

矢量$\mathbf{A}$可以简化表示为$A_i, i=1,2,3$，在不引起误解情况下，可以省略$i=1,2,3$，直接表示为A_i，显然矢量的模为$|\mathbf{A}|=(A_1^2+A_2^2+A_3^2)^{1/2}$。这种方法在不同坐标系中，数值不同。

矢量运算基本关系很多，这里给出经常涉及的关系：

1．表示矢量之间关系的方程式称为矢量方程。与矢量表示法相对应，有两种表示法。例如，对于N个力的平衡，有

$$\mathbf{F}^{(1)} + \mathbf{F}^{(2)} + \quad + \mathbf{F}^{(N)} = 0 \tag{A.1.2}$$

或

$$\sum_{i=1}^{N} F_j^{(i)} = 0 \qquad j=1,2,3 \tag{A.1.3}$$

2．两矢量的加、减是一个矢量，其方向和大小遵守平行四边形法则。两矢量之间运算符号为±，展开式为

$$\mathbf{A} \pm \mathbf{B} = (A_1 \pm B_1)\mathbf{e}_1 + (A_2 \pm B_2)\mathbf{e}_2 + (A_3 \pm B_3)\mathbf{e}_3 \tag{A.1.4}$$

矢量的加、减运算中

$$\mathbf{A} + \mathbf{B} = \mathbf{B} + \mathbf{A} \tag{A.1.5}$$

$$(\mathbf{A}+\mathbf{B})+\mathbf{C}=\mathbf{A}+(\mathbf{B}+\mathbf{C})=\mathbf{A}+\mathbf{B}+\mathbf{C} \tag{A.1.6}$$

3．矢量和标量乘积是一个矢量，展开式为

$$\mathbf{A}=\lambda\mathbf{B}=\lambda B_1\mathbf{e}_1+\lambda B_2\mathbf{e}_2+\lambda B_3\mathbf{e}_3 \tag{A.1.7}$$

4．两矢量的数量积或内积是一个标量，它是一矢量在另一矢量方向上的投影。两矢量之间运算符号为·，展开式为

$$\mathbf{A}\ \mathbf{B}=A_1B_1+A_2B_2+A_3B_3 \tag{A.1.8}$$

矢量的数量积运算中

$$\mathbf{A}\ \mathbf{B}=\mathbf{B}\ \mathbf{A},\ \mathbf{A}\ \mathbf{A}=A^2 \tag{A.1.9}$$

$$(\mathbf{A}+\mathbf{B})\ \mathbf{C}=\mathbf{A}\cdot\mathbf{C}+\mathbf{B}\ \mathbf{C} \tag{A.1.10}$$

$$(\mathbf{A}\cdot\mathbf{B})\lambda=\mathbf{A}\cdot(\mathbf{B}\lambda)=(\mathbf{A}\lambda)\ \mathbf{B} \tag{A.1.11}$$

5．两矢量的矢量积是一个矢量，方向规定为垂直和所决定的平面，并且 $\mathbf{A}$，$\mathbf{B}$，$\mathbf{A}\times\mathbf{B}$ 形成右手系。两矢量之间运算符号为×，展开式为

$$\mathbf{A}\times\mathbf{B}=\begin{vmatrix}\mathbf{e}_1 & \mathbf{e}_2 & \mathbf{e}_3\\ A_1 & A_2 & A_3\\ B_1 & B_2 & B_3\end{vmatrix}=(A_2B_3-A_3B_2)\mathbf{e}_1+(A_3B_1-A_1B_3)\mathbf{e}_2+(A_1B_3-A_3B_1)\mathbf{e}_3 \tag{A.1.12}$$

矢量的矢量积运算中

$$\mathbf{A}\times\mathbf{B}=-\mathbf{B}\times\mathbf{A},\ \mathbf{A}\times\mathbf{A}=0 \tag{A.1.13}$$

$$(\mathbf{A}+\mathbf{B})\times\mathbf{C}=\mathbf{A}\times\mathbf{C}+\mathbf{B}\times\mathbf{C} \tag{A.1.14}$$

$$(\mathbf{A}\times\mathbf{B})\lambda=\mathbf{A}\times(\mathbf{B}\lambda)=(\mathbf{A}\lambda)\times\mathbf{B} \tag{A.1.15}$$

6．两矢量的并矢是一个张量。两矢量之间用无运算符，表示式为

$$\mathbf{AB}=\begin{bmatrix}A_1B_1 & A_1B_2 & A_1B_3\\ A_2B_1 & A_2B_2 & A_2B_3\\ A_3B_1 & A_3B_2 & A_3B_3\end{bmatrix}=\sum_i\sum_j\mathbf{e}_i\mathbf{e}_jA_iB_j \tag{A.1.16}$$

一般说矢量运算中各量的位置不能交换，但是标量的位置可以任意移动。例如

$$\mathbf{A}\cdot(\mathbf{B}\times\mathbf{C})=\mathbf{B}\cdot(\mathbf{C}\times\mathbf{A})=\mathbf{C}\cdot(\mathbf{A}\times\mathbf{B}) \tag{A.1.17}$$

$$\mathbf{A}\times(\mathbf{B}\times\mathbf{C})=-(\mathbf{B}\times\mathbf{C})\times\mathbf{A}=\mathbf{B}(\mathbf{C}\cdot\mathbf{A})-\mathbf{C}\times(\mathbf{A}\times\mathbf{B}) \tag{A.1.18}$$

A.2 指标表示和符号约定

指标表示法基本特点是：通常用 A_i，$i=1,2,\cdots,N$，表示 N 个变量 $A_1,A_2,\cdots,A_N$；给定 i 时的单个 A_i，表示 N 个变量 $A_1,A_2,\cdots,A_N$ 中的一个。符号 i 称为指标，采用指标的符号 A_i 称为指标符号。实际上，式(A.1.1)已经采用了指标表示法，。

考察式(A.1.1)，引入求和约定，简化表示为

$$\mathbf{A}=\sum_{i=1}^{3}A_i\mathbf{e}_i=A_i\mathbf{e}_i \tag{A.2.1}$$

约定如下：同一项内的一个指标重复，表示对该指标在它的范围上遍历求和。重复出现的指标称为哑标（dummy index），单独出现的指标称为自由标。显然，改变哑标的字母并

不改变表达式内容。

本书中，$\sum_{k=1}^{3}$ 和 $\sum_{k}$ 是对所有组分 k 求和，求和符号内的重复指标 k 不采用求和约定。

Kronecker符号 δ_{ij}，定义为

$$\delta_{ij}=\begin{cases}=1, & i=j\\ =0, & i\neq j\end{cases} \tag{A.2.2}$$

应用于式(A.1.8)，考虑式(A.2.1)，有

$$\mathbf{A}\ \mathbf{B}=(A_i\mathbf{e}_i)\ (B_j\mathbf{e}_j)=A_iB_j(\mathbf{e}_i\ \mathbf{e}_j)=A_iB_j\delta_{ij}=A_iB_i \tag{A.2.3}$$

Levi-Civita符号或称置换符号 ε_{ijk}，定义为

$$\varepsilon_{ijk}=\begin{cases}=0, & \text{如果}i,\ j,\ k\text{中某两个出现相同的值}\\ =1, & \text{如果}i,\ j,\ k\text{取值互不相同，并且按}1,2,3\text{轮换顺序排列}\\ =0, & \text{如果}i,\ j,\ k\text{取值互不相同，并且按}3,2,1\text{轮换顺序排列}\end{cases} \tag{A.2.4}$$

应用于式(A.1.12)，考虑式(A.2.1)，有

$$\mathbf{A}\times\mathbf{B}=\varepsilon_{ijk}A_iB_j \tag{A.2.5}$$

Kronecker符号 δ_{ij} 和置换符号 ε_{ijk} 关系为，

$$\varepsilon_{ijk}\varepsilon_{ist}=\delta_{js}\delta_{kt}-\delta_{jt}\delta_{ks} \tag{A.2.6}$$

A.3 坐标系变换

考察两组右手笛卡尔坐标系(x_1, x_2, x_3)和(x_1', x_2', x_3')，单位矢量分别为 $\mathbf{e}_1$, $\mathbf{e}_2$, $\mathbf{e}_3$ 和 $\mathbf{e}_1'$, $\mathbf{e}_2'$, $\mathbf{e}_3'$。任意点 P 在两组坐标系中的坐标可以通过平移和旋转建立变换关系。

对于旋转变换，将两个坐标系原点重合。如果点 P 的位置矢量 $\mathbf{P}$ 在坐标系(x_1, x_2, x_3)的分量为(X_1, X_2, X_3)，那么 $\mathbf{P}$ 可写成，

$$\mathbf{P}=X_i\mathbf{e}_i \tag{A 3 1}$$

在旋转后的坐标系(x_1', x_2', x_3')的分量为(X_1', X_2', X_3')，那么 $\mathbf{P}$ 可写成，

$$\mathbf{P}=X_i'\mathbf{e}_i' \tag{A.3.2}$$

将式(A.3.1)和(A.3.2)组成等式，并两侧点乘 $\mathbf{e}_j$，得

$$X_i(\mathbf{e}_i\cdot\mathbf{e}_j)=X_i'(\mathbf{e}_i'\cdot\mathbf{e}_j) \tag{A.3.3}$$

由于正交坐标系中 $\mathbf{e}_i\cdot\mathbf{e}_j=\delta_{ij}$，而且 $\mathbf{e}_i'\cdot\mathbf{e}_j$ 是两个坐标系位置矢量间的方向余弦，记为

$$\beta_{ij}=\mathbf{e}_i'\cdot\mathbf{e}_j \tag{A.3.4}$$

则，

$$X_i=\beta_{ij}X_i' \tag{A.3.5}$$

类似地，将式(A.3.1)和(A.3.2)组成等式，并两侧点乘 $\mathbf{e}_j'$，得

$$\beta_{ji}=\mathbf{e}_i\cdot\mathbf{e}_j' \tag{A.3.6}$$

得，

$$X_i'=\beta_{ji}X_i \tag{A.3.7}$$

由式(A.3.5)和(A.3.7)，可见 β_{ij} 是 β_{ji} 的转置矩阵。即

$$\beta_{ij}=\beta_{ji}^{\mathrm{T}} \tag{A.3.8}$$

另一方面，求解联立方程(A.3.7)，得，

$$X_i=\beta_{ji}^{-1}\ X_i' \tag{A.3.9}$$

由式(A 3 5)和(A.3.9)，可见 β_{ji} 等于其逆矩阵 β_{ji}^{-1}。即

$$\beta_{ij}=\beta_{ji}^{-1} \tag{A.3.10}$$

由式(A.3.8)和(A.3.10)，可见

$$\beta_{ji}^{\mathrm{T}}=\beta_{ji}^{-1} \tag{A.3.11}$$

所以，β_{ij} 是正交矩阵，相应的变换为正交变换。

对于上述正交变换，有

$$\beta_{ij}\beta_{jk}=\delta_{ij} \tag{A.3.12}$$

$$|\beta_{ij}|=1 \tag{A.3.13}$$

对于存在平移，如果坐标系(x_1', x_2', x_3')相对坐标系(x_1, x_2, x_3)的平移分量为$(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$，那么点 P 在两个坐标系中坐标的关系为

$$X_i=\beta_{ij}\ X_i'+\alpha_i \tag{A.3.14}$$

A.4 笛卡尔张量

这里介绍建立在Euclidean空间正交笛卡尔坐标系中的张量理论，即笛卡尔张量。

考察两组右手直角笛卡尔坐标系(x_1, x_2, x_3)和(x_1', x_2', x_3')，其变换关系为

$$x_i=\beta_{ij}\ x_j'$$

$$x_i'=\beta_{ji}\ x_j \tag{A.4.1}$$

如果某种物理量以一个函数$\Phi(x_1,x_2,x_3)$来描述，并且在坐标变换中保持不变，即

$$\Phi(x_1,x_2,x_3)=\Phi'(x_1',x_2',x_3') \tag{A.4.2}$$

则$\Phi(x_1,x_2,x_3)$称为一个标量场，或零阶（Order, Rank, Degree）张量场。

如果某种物理量以三个函数$V_i(x_1,x_2,x_3)$，$i=1,2,3$来描述，并且在坐标变换中有

$$V_i(x_1,x_2,x_3)=V_j'(x_1',x_2',x')\ \beta_{ij} \tag{A.4.3}$$

$$V_i'(x_1',x_2',x')=V_j(x_1,x_2,x_3)\ \beta_{ji} \tag{A.4.4}$$

则$V_i(x_1,x_2,x_3)$称为一个矢量场，或一阶张量场。

如果某种物理量以3^2个函数来描述，依次排列为$T_{ij}(x_1,x_2,x_3)$，$i,j=1,2,3$，并且在坐标变换中有

$$T_{ij}(x_1,x_2,x_3)=T_{mn}'(x_1',x_2',x')\ \beta_{im}\ \beta_{jn} \tag{A.4.5}$$

$$T_{ij}'(x_1',x_2',x')=T_{mn}(x_1,x_2,x_3)\ \beta_{mi}\ \beta_{nj} \tag{A.4.6}$$

则$T_{ij}(x_1,x_2,x_3)$称为二阶张量场。

同样，可以定义n维空间中的m阶张量场$A_{r_1r_2\ \cdots\ r_m}(x_1,x_2,\cdots,x_n)$，$r_1,\cdots,r_m=1,\cdots,m$，简记为$A_{r_1r_2\ \cdots\ r_m}$。

一般用等线体字母A，B，C，…表示张量。

张量可以进行代数运算和分析运算。这里给出一些运算和法则。

1．对于一个张量A，交换的A指标所得到的张量A^{T}称为A的转置张量，

$$A^{\mathrm{T}}_{ji} = A_{ij} \tag{A.4.7}$$

如果$\mathsf{A}=\mathsf{A}^{\mathrm{T}}$，称A为对称张量，如果$\mathsf{A}=-\mathsf{A}^{\mathrm{T}}$，称A为反对称张量。

任何张量A都可以分解为对称张量A^{s}和反对称张量A^{a}两个部分，

$$\mathsf{A}=\mathsf{A}^{s}+\mathsf{A}^{a} \tag{A.4.8}$$

其中，

$$\mathsf{A}^{s}=\frac{1}{2}(\mathsf{A}+\mathsf{A}^{\mathrm{T}}),\quad \mathsf{A}^{a}=\frac{1}{2}(\mathsf{A}-\mathsf{A}^{\mathrm{T}}) \tag{A.4.9}$$

2．所有分量都等于零的张量，称为零张量。它在任何坐标系中都等于零。

3．如果两个同阶的张量的差是一个零张量，称为两张量相等。相应的数学表示式称为张量方程。即，

$$A_{ij} = B_{ij} \tag{A.4.10}$$

4．两个同阶的同类张量A和B的加、减仍是一个同阶张量C，分量为

$$C_{i\ m} = A_{i\ m} \pm B_{i\ m} \tag{A.4.11}$$

5．任何张量A与标量α相乘得到一个同阶张量B，分量为

$$B_{i\ m} = \alpha A_{i\ m} \tag{A.4.12}$$

6．两个张量A与B的外积（exterior product）或有序乘积（ordered product）所得到的张量C的阶数是原来两个张量阶数之和，分量为

$$C_{\underset{m+n}{i\ m\,r\ t}} = A_{\underset{m}{i\ m}} B_{\underset{n}{r\ t}} \tag{A.4.13}$$

两个矢量的外积称为并矢。常见的两个张量外积形式

$$\mathbf{vv} = (\mathbf{vv})_{ik} = v_i v_k \tag{A.4.14}$$

$$\mathbf{vT} = (\mathbf{vT})_{ikl} = v_i T_{kl} \tag{A.4.15}$$

$$\mathbf{Tv} = (\mathbf{Tv})_{ikl} = T_{ik} v_l \tag{A.4.16}$$

7．两个张量A与B的的内积（interior product）或缩并乘积（contracted product），是使外积中分别属于两个张量元素的二个相邻指标相等，并对指标取遍所有可能值后求和。例如，两矢量的内积$\mathbf{A}\cdot\mathbf{B}=\sum_i A_i B_i = A_i B_i$。此外常见的两个张量内积形式

$$\mathbf{v}\ \mathbf{w} = \sum_i v_i w_i \tag{A.4.17}$$

$$\mathbf{v}\ \mathsf{T} = (\mathbf{v}\ \mathsf{T})_i = \sum_k v_k T_{ki} \tag{A.4.18}$$

$$\mathsf{T}\ \mathbf{v} = (\mathsf{T}\cdot\mathbf{v})_i = \sum_k T_{ik} v_k \tag{A.4.19}$$

$$\mathsf{S}\ \mathsf{T} = (\mathsf{S}\cdot\mathsf{T})_{ik} = \sum_l S_{il} T_{lk} \tag{A.4.20}$$

按照类似形式，两个张量的标积

$$\mathsf{S}:\mathsf{T} = \sum_{i\,k} S_{ik} T_{ki} \tag{A.4.21}$$

对于单位张量，$\mathsf{U}=\delta_{ij}$，张量的迹为

$$\mathrm{T}:\mathrm{U}=\sum_{i} T_{ii} \tag{A.4.22}$$

8．任何一个 m 阶张量函数对其自变量求 n 次偏导数，得到 $m+n$ 阶张量函数。即，

$$A_{i\ \ ml}=\frac{\partial A_{i\ \ m}}{\partial x_l} \tag{A.4.23}$$

一般采用逗号表示偏导数，于是

$$\Phi_{,i}=\frac{\partial \Phi}{\partial x_i},\qquad V_{i,j}=\frac{\partial V_i}{\partial x_j},\qquad T_{ij,k}=\frac{\partial T_{ij}}{\partial x_k} \tag{A.4.24}$$

9．对于 3^m 个函数，按顺序排列成带 m 个指标的形式 $A_{i\ \ m}$，B_i 是一个与 $A_{i\ \ m}$ 无关的矢量，如果 $A_{i\ \ m}B_i$ 的缩并得到的由 3^{m-1} 个函数组成的带 $m-1$ 个指标的函数组 $C_{j\ \ m}$，

$$C_{j\ \ m}=A_{i\ \ m}B_i \tag{A.4.25}$$

是一个 $m-1$ 阶张量，则 $A_{i\ \ m}$ 是一个 m 阶张量。

A.5 物理量的有界性、客观性、各向同性

物理量 **A** 的有界性定义为，如果存在一个有界的数 M，使

$$|A|\leqslant M \tag{A.5.1}$$

物理量 **A** 的客观性定义为，对于坐标变换 $X_i=\beta_{ij}X_i'+\alpha_i$，如果满足

$$A_i=\beta_{ij}A_j \quad 或 \quad A_{ij}=\beta_{ik}\beta_{kl}A_{kl} \tag{A.5.2}$$

则称物理量(这里仅给出矢量和二阶张量形式)是客观的。

物理量 **A** 的各向同性定义为，在正交笛卡尔坐标系中的各分量值，经过任何正交变换后均保持不变，则称该张量是各向同性的。

任何零阶张量（标量）是都各向同性的。任何非零的一阶张量（矢量）都不是各向同性的。

二阶张量克劳耐克符号 δ_{ij} 是各向同性的。任何二阶各向同性张量都可以表示为

$$A_{ij}=\sigma\,\delta_{ij} \tag{A.5.3}$$

其中，σ 是一个标量。

三阶张量置换符号 ε_{ijk} 是各向同性的。任何三阶各向同性张量都可以表示为

$$A_{ijk}=\sigma\,\varepsilon_{ijk} \tag{A.5.4}$$

其中，σ 是一个标量。

任何四阶各向同性张量都可以表示为

$$A_{ijkl}=\lambda\,\delta_{ij}\delta_{kl}+\mu\,(\delta_{ik}\delta_{jl}+\delta_{il}\delta_{jk})+\nu\,(\delta_{ik}\delta_{jl}-\delta_{il}\delta_{jk}) \tag{A.5.5}$$

其中，λ、μ、ν 是一个标量。

附录B　Hamilton算子∇

B.1　Hamilton算子∇

在笛卡尔坐标系(x_1, x_2, x_3)中Hamilton算子∇的形式为

$$\nabla=\frac{\partial}{\partial\mathbf{x}}=\frac{\partial}{\partial x_i}\mathbf{e}_i=\frac{\partial}{\partial x_1}\mathbf{e}_1+\frac{\partial}{\partial x_2}\mathbf{e}_2+\frac{\partial}{\partial x_3}\mathbf{e}_3 \tag{B.1.1}$$

算子∇即是一个微分算子，又具有矢量特点。

算子∇是个微分算子，各种微分法则都适用，例如，

$$\nabla(\alpha+\beta)=\nabla\alpha+\nabla\beta \tag{B.1.2}$$

$$\nabla(\alpha\beta)=\nabla_\alpha(\alpha\beta)+\nabla_\beta(\alpha\beta) \tag{B.1.3}$$

其中算子∇的微分运算作用于每一个量，算子∇_α、∇_β的微分运算只作用于量α、β，当作用于一个量时，另一个量视为常数。

算子∇是个矢量，各种矢量运算法则都适用，例如与另一个矢量构成标量积、矢量积和并矢张量。

B.2　主要恒等式

$$\nabla(\lambda\mathbf{A})=(\nabla\lambda)\cdot\mathbf{A}+\lambda(\nabla\cdot\mathbf{A}) \tag{B.2.1}$$

$$\nabla\times(\lambda\mathbf{A})=(\nabla\lambda)\times\mathbf{A}+\lambda(\nabla\times\mathbf{A}) \tag{B.2.2}$$

$$\nabla\cdot(\mathbf{A}\times\mathbf{B})=\mathbf{B}\cdot(\nabla\times\mathbf{A})-\mathbf{A}\cdot(\nabla\times\mathbf{B}) \tag{B.2.3}$$

$$\nabla\times(\mathbf{A}\times\mathbf{B})=(\mathbf{B}\cdot\nabla)\mathbf{A}-\mathbf{B}(\nabla\cdot\mathbf{A})-\mathbf{A}(\nabla\cdot\mathbf{B})-(\mathbf{A}\cdot\nabla)\mathbf{B} \tag{B.2.4}$$

$$\nabla(\mathbf{A}\cdot\mathbf{B})=(\mathbf{B}\cdot\nabla)\mathbf{A}-\mathbf{B}\times(\nabla\times\mathbf{A})+(\mathbf{A}\cdot\nabla)\mathbf{B}+\mathbf{A}\times(\nabla\times\mathbf{B}) \tag{B.2.5}$$

$$\nabla\cdot(\mathsf{T}\times\mathbf{x})=(\nabla\cdot\mathsf{T})\times\mathbf{x}+2\mathsf{T}^a \tag{B.2.6}$$

$$\nabla\cdot(\mathsf{T}\cdot\mathbf{A})=\mathbf{A}\cdot(\nabla\cdot\mathsf{T})+\mathsf{T}:\nabla\mathbf{A} \tag{B.2.7}$$

B.3　常用表达式的展开式

$$\nabla\phi=\frac{\partial}{\partial\mathbf{x}}\phi=\left(\frac{\partial\phi}{\partial\mathbf{x}}\right)_i=\frac{\partial\phi}{\partial x_i} \tag{B.3.1}$$

$$\nabla\mathbf{v}=\frac{\partial}{\partial\mathbf{x}}\mathbf{v}=\left(\frac{\partial}{\partial\mathbf{x}}\mathbf{v}\right)_{ik}=\frac{\partial v_k}{\partial x_i} \tag{B.3.2}$$

$$\nabla\cdot\mathbf{v}=\frac{\partial}{\partial\mathbf{x}}\cdot\mathbf{v}=\sum_i\frac{\partial v_i}{\partial x_i} \tag{B.3.3}$$

$$\nabla \cdot \mathsf{T} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} \cdot \mathsf{T} = \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} \cdot \mathsf{T} \right)_i = \sum_k \frac{\partial}{\partial x_k} T_{ki} \tag{B.3.4}$$

$$\nabla \cdot (\nabla \phi) = \nabla^2 \phi = \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} \phi = \sum_i \frac{\partial^2 \phi}{\partial x_i^2} \tag{B.3.5}$$

$$\nabla \ (\nabla \mathbf{v}) = \nabla^2 \mathbf{v} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} \ \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} \mathbf{v} = \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} \ \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} \mathbf{v} \right)_i = \sum_k \frac{\partial^2 v_i}{\partial x_k^2} \tag{B.3.6}$$

$$\nabla \times \mathbf{v} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} \times \mathbf{v} = \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} \times \mathbf{v} \right)_i = \varepsilon_{ijk} \frac{\partial v_k}{\partial x_j} \tag{B.3.7}$$

$$(\mathbf{v} \ \nabla)\phi = \mathbf{v} \ (\nabla \phi) = \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} \mathbf{v} == \sum_i v_i \frac{\partial \phi}{\partial x_i} \tag{B.3.8}$$

$$(\mathbf{v} \cdot \nabla)\mathbf{w} = \mathbf{v} \ (\nabla \mathbf{w}) = \mathbf{w} \ \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} \mathbf{v} = \left(\mathbf{w} \ \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} \cdot \mathbf{v} \right)_i = \sum_k v_k \frac{\partial w_i}{\partial x_k} \tag{B.3.9}$$

$$\mathsf{T} : (\nabla \mathbf{v}) = \mathsf{T} : \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} \mathbf{v} = \sum_{i\,k} T_{ki} \frac{\partial v_k}{\partial x_i} \tag{B.3.10}$$

显然，梯度、散度、旋度可以用算子表示

$$\text{grad}\,\phi = \nabla \phi \ , \quad \text{div}\,\mathbf{v} = \nabla \cdot \mathbf{v} \ , \quad \text{rot}\,\mathbf{v} = \nabla \times \mathbf{v} \tag{B.3.11}$$

附录C　偏微分方程及其定解问题

C.1　方程的分类

表示未知函数与未知函数偏导数与自变量之间关系的方程称为偏微分方程，方程中出现最高阶偏导数的阶数称为方程的阶数，以下为2阶偏微分方程

$$A\frac{\partial^2 y}{\partial x^2}+B\frac{\partial^2 y}{\partial x\partial t}+C\frac{\partial^2 y}{\partial t^2}+a\frac{\partial^2 y}{\partial x^2}+b\frac{\partial y}{\partial x}+cp=f(x,t) \tag{C.1 1}$$

未知函数是y，x和t是自变量。线性方程即是方程中各项的系数$A,B,\cdots,c$只是自变量x和t的函数而与y无关。方程中不含未知函数及其偏导数的项称为自由项，如方程中的$f(x,t)$；若自由项不为零，则称方程为非齐次的；若自由项为零，则称方程为齐次的。若方程对于未知函数的最高阶导数是线性的，则称该方程为拟线性的。若偏微分方程既非线性方程又非拟线性方程则这样的方程就称为非线性方程。

2阶偏微分方程按其系数的正负号关系可分为3大类。以方程(C.1.1)为例，记$\Delta=B^2-4AC$。若在区域内某点(x_0,t_0)满足$\Delta>0$，则称方程在该点是双曲型的；若在点(x_0,t_0)满足$\Delta=0$，则称方程在该点是抛物型的；若在点(x_0,t_0)满足$\Delta<0$，则称方程在该点是椭圆型的。若方程在区域内所有各点均满足$\Delta<0$，则称方程在区域内是椭圆型的，余类推。

C.2　定解问题

给定一个方程，只能描写物质运动的一般规律而不能确定具体的运动状况，我们把它称为泛定方程。若对所给的泛定方程加上边界条件和初始条件后，能确定具体的运动状态，则这样的条件称为定解条件。给了泛定方程，又给了相应的定解条件，则这样的数学物理问题称为定解问题。根据不同的定解条件，定解问题可分为3类：

1．只有初始条件而没有边界条件的定解问题称为初值问题或Cauchy问题。

2．只有边界条件而没有初始条件的定解问题称为边值问题。

3．既有边界条件又有初始条件的定解问题称为混合问题或初边值问题。

C.3　定解问题的适定性

反映定解问题的解应该是存在的，因为它是确定的物理过程，称为解的存在性。同时除了对某些非线性方程所固有的物理状况如分叉现象以外，这个解应该是唯一的，称解的唯一性。此外，如果定解条件的微小变化只引起定解问题的解在整个定义域中的微小变化，则称定解问题的解是稳定的。

若定解问题的解唯一存在并且关于定解条件是稳定的，则称定解条件的提法是适定

的。

在渗流力学中，因为这些方程和定解条件是对客观物理过程的数学描述，所以也称定解问题是相应的物理过程的数学模型。

参考文献

陈仁烈　统计物理学引论．北京：人民教育出版社，1978

陈钟祥，刘慈群等．双重孔隙介质中的二相驱动理论，力学学报，1980，12（2）

冯元桢　连续介质力学，北京：科学出版社，1984

复旦大学数学系　流体力学　上海　上海科技大学出版社，1960

顾庆超　化学用表　南京：江苏科学技术出版社，1979

郭尚平　物理化学微观渗流　北京　科学出版社，1990

韩德刚，高盘梁　化学动力学基础　北京：北京大学出版社，1987

胡英　流体的分子热力学　北京　高等教育出版社，1982

孔祥言．高等渗流力学　合肥：中国科技大学出版社，1999

刘大有　两相流体动力学　北京：高等教育出版社，1993

马铁犹．计算流体力学．北京：北京航空学院出版社，1986

孙讷正　地下水污染——数学模型和数值模拟　北京　地质出版社，1989

孙作为，李鹏九　物理化学　北京：地质出版社，1979

童景山　流体的热物理性质．北京：中国石化出版社，1996

王秉忱　地下水污染、地下水水质模拟方法　北京：北京师范大学出版社，1985

薛禹群　地下水动力学，北京：地质出版社，1986

薛禹群，谢春红，吴吉春等　海水入侵、咸淡水界面运移规律研究　南京：南京大学出版社，1991

赵学瑞，廖其奠．粘性流体力学．北京：机械工业出版社，1983

周爱月．化工数学　北京：化学工业出版社，1996

朱文浩，顾敏礼．统计物理学基础．北京：清华大学出版社，1983

庄礼贤，尹协远，马晖扬　流体力学　合肥：中国科技大学出版社，1991

A E 薛定谔著，王鸿勋译　多孔介质中的渗流物理　北京：石油工业出版社，1982

Adamson，A W　表面化学物理．北京．科学出版社，1984

B I 列维奇著，戴干策，陈敏恒译　物理化学流体力学　上海　上海科学技术出版社，1965

G K 巴切勒著，沈青，夏复译　流体动力学引论　北京．科学出版社，1997

J Javandel著，林学钰等译．地下水运移数学模型手册．长春：吉林科学技术出版社，1985

J Bear著，李竞生，陈崇希译．多孔介质流体动力学　北京：建筑工业出版社，1983

Morrison，S R　表面化学物理．北京：北京大学出版社，1984

S R 德格鲁脱，P 梅休尔著，陆康全译．非平衡态热力学．北京：高等教育出版社，1983

W 金卜博著，杨皮均，刘兆昌等译　水环境数学模型．北京：中国建筑工业出版社，1987

W H 普雷斯等著，王璞等译　数值方法大全—科学计算的艺术　兰州：兰州大学出版社，1991

Andrews，R W　Salt-water intrusion in the Costa De Hermosillo，Mexico：A numerical analysis of water management proposals，Ground Water，1982，19（6），635

Ahmadi，G and R. Jackson．A fluid mechanical theory of fluid mixture，a superimposed model of equipresent constituents，Indian J Technol，1974，12，195

Andersen，P F，H O. Whiter，J. W. Mercer *et al*. Numerical modeling of groundwater flow and salt water transport in Northern Pinellas Country，Florida，prepared by Southwest Florida Water Management District，Florida Documents，1985

Appelo，C A. J and Willemsen A　Geochemical calculation and observation on salt water intrusion，I A combined geochemical mixing cell method，J Hydrology，1987，94，313-330

Bear，J and Y Bachmat．A general theory on hydrodynamic dispersion in porous media，I A S H Symp Artificial Recharge and Management of Aquifers，Haifa，Israel，IASH，1967，72，7-12

Bear，J and G Dagan．Some exact solutions of interface problems by means of hydrograph method，J Geophys. Res，1964，69（8），1563-1572

Buckley，S E and M C Leverett　Mechanism of fluid displacement in sands，Trans. A. I. M. E，1942 146，107

Carman, P C. Flow of gases through porous media, Butterworths, London. 1956
Custodio, E Salt water intrusion, Published by the United Nations, ESCO. 1987
De Josselin de Jong Longitudinal and transverse diffusion of geohydrological problems, Water, 1969, 46(4)
Elder, J. W Transient convection in a porous medium, J. Fluid Mech. , 1967, 27(3), 609-623
Fried, J J Groundwater pollution, Elsevier Scientific, Amsterdam, 1975
Griggs, J. E. and F. I. Peterson. Ground water flow dynamics and development strategies at the atoll island, Ground Water, 1993, 31(2), 209-220
Hassanizadeh, S. M. *et al*. General conservation equations for multiphase systems: 1. Averaging procedure, Adv. Water Resources, 1979, 2, 131-144
Hssanizadeh, S M. *et al*. Derivation of basic equations of mass transport in porous media: 1. Macroscopic balance Laws, Adv Water Resour , 1986a, 9, 196-206
Hassanizadeh, S. M. *et al*. Derivation of basic equations of mass transport in porous media: 2, Generalized Darcy's and Fick's Laws, Adv Water Resour , 1986b, 9, 207-222
Henry, H R Effects of dispersion on salt water encroachment in coastal aquifers, U. S. Geol. Survey, Water Supply Paper 1964, 1613
Herbert, A. W. , C. P. Jackjon, and D. A. Lever Coupled ground water flow and solution transport with fluid density strongly dependent upon concentration, Water Resour. Res. , 1988, 24 (10) , 1781-1795
Hubbert, M. K. The theory of ground water motion, J. Geol., 1940, 48, 785-944
Huyakorn, P S , P. F Aderson, J W. Mercer *et al*. Salt water intrusion in aquifer: Development and testing of a three-dimensional finite element model, Water Resour. Res. , 1987, 23 (2) , 293-312
Irmay, S. Flow of liquid through cracked madia, Bull. Res. Council of Israel, 1955, 84(1)
Jennings, A A Critical chemical reaction rates for multicomponent groundwater contamination models, Water Resour. Res. , 1987, 23(9), 1775-1784
Jennings A. A. Critical chemical reaction rates for multicomponent groundwater contamination models, Water Resour Res. , 1987, 23 (9) , 1775-1784
Josselin, G. E. , G. E. Jong and C. J. Van Dayk. Transverse dispersion from an originally sharp fresh salt interface caused by shear-flow, J of Hydrology. 1986. 84. 55-79
Ledoux, E. , S. Sauvagnae and A. Rivera. A compatible single-phase/two-phase numerical model: 2. Application to a coastal aquifer in Mexico, Ground Water, 1991, 28(2), 215-223
Lever, A. , C. P. Jackson. On the equation for the flow of concentrated salt solution through a prorous media, Rep AERE R. 11765, Harwell, Lab, Oxfordshire, England, 1985
Miller, W. and L V. Benson. Simulation of solute transport in chemically reactive heterogeneous system: Model development and application, Water Resour Res. , 1983, 19(2), 381-391
Muller, I. A thermodynamic theory of mixtures, Arch. Rat. Mech. Anal. , 1967, 24, 243
Oldenburg, C. M. and K. Pruess. Dispersive transport dynamics in a strongly coupled ground water-brine flow system, Water Resour. Res. , 1995, 24 (3) , 321-330
Pinder, G F and R H Page Finite element simulation of salt water intrusion on the South Fork of Long Island, Proceedings of the First International Conference on the Finite Element in Water Resource, Princeton University, 1976
Pitzer, K. S. Thermodynamics of Electrolytes. 2. Activity and osmotic coefficient for strong electrolytes with one or both ion univalent, J. of Physical Chemistry, 1973, 77(19), 2300-2309
Plummer, L. N. , D. L. Parkhurst and D. C. Thorstenson. Development of reaction models for ground water system, Geochimica and Cosmochimica Acta, 1983, 47(4), 665-686
Rubin, J Transport of reacting solutes in porous media: relation between mathematical nature of problem formulation and chemical nature of reactions, Water Resour. Res. , 1983, 19(5), 1231-1252
Rumer, R. R. Resistance to flow through porous media, Academic Press, New York. 1969
Scheridegger, A. E. The theoretical models of porous matter, Producers Monthly, 1953, 17(10)
Scheridegger, A. E. The physical of flow through porous madia, 2nd ed. ,University of Toronto Press, 1960
Segol, G. , G. F. Pinder and W G. Gray. A Galerkin finite element technique for calculating the transient position of the salt water front, Water Resour Res. , 1975, 11(2), 343-347
Slattery, J. C. Flow of viscolastic fluid through porous media, AIChE, 1967, 13, 1006

Soo S L Fluids Dynamics of Multiphase Systems, Blaisdell, Waltham, Mass. 1967

Taylor, S. A Dispersion of soluble matter in turbulent flow through a pipe, Proc Roy Soc A., 1954, 223

Trapp, J A The relationship between continuum mixture theory and integral averaged equation for immiscible fluids, Nit J EngSci 1976, 14, 991

Valocchi A J Validity of the local equilibrium assumption for modeling sorbing solute transport through homogeneous soils, Water Resour Res. , 1983, 21(6), 808-820

Valocchi A J Transport of ion-exchanging solution in ground water chromatographic theory and field simulation, Water Resour. Res , 1983, 17(5), 1517-1527

Weast, R C Handbook of Chemistry and Physics, 63rd ed Chemical Rubra Pub Co Press, Boca Raton, Fla. , 1982

Wheatcraft, S W and R W Buddenmeier Atoll island hydrology, Ground Water, 1981, 19(2), 331-320

Whitaker, S The equation of motion in porous madia, J Amer Inst Chem Eng , 1966, 29

Xue Yuqun, Wu Jichun, Xie Cunhong, Zhang Yongxiang The sea water and salt water intrusion in the coast area of Laizhou Bay, Chinese Science Bulletin, 1998, 43 (12) , 983-991

Yeh, G T On the computation of darcian velocity and mass balance in the finite element modeling of groundwater flow, Water Resour Res. , 1981, 11(5), 1529-1534

+

ⓘ-553-657-9