

第四章. 扩散与物质迁移

1. 粘性流体的宏观规律:

- ①层流与牛顿粘度定律: 定义层流、湍流、切向动量流密度、牛顿粘度定律 $f = -\eta \cdot \frac{\Delta u}{\Delta z} \cdot A$
非牛顿流体、气体粘性微观机理
- ②泊肃叶定律 (Poiseuille)、管道流阻
- ③斯托克斯(Stokes)定律
- ④傅里叶定律

2. 分子平均自由程:

- ①碰撞截面
- ②分子间平均碰撞速率 $\bar{Z} = n \cdot \pi d^2 \cdot \bar{v}_{12}$, \bar{v}_{12} 是A分子相对其它分子运动的平均速率

$$\text{对于平衡态的化学纯理想气体 } \bar{Z} = \frac{4\sigma p}{\sqrt{\pi m k T}}$$

$$\text{③气体分子平均自由程 } \bar{\lambda}, \quad \bar{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2}\sigma p}$$

3. 气体输运系数的导出:

$$\text{①气体粘性系数的导出 } \eta = \frac{1}{3} \rho \bar{v} \bar{\lambda}$$

$$\text{②气体热传导系数的导出 } \kappa = \frac{1}{3} n \bar{v} \bar{\lambda} \frac{C_{V,m}}{N_A} = \frac{1}{3} \rho \bar{v} \bar{\lambda} \frac{C_{V,m}}{M_m}$$

$$\text{③气体扩散系数的导出 } D = \frac{1}{3} \bar{v} \bar{\lambda} = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{k^3}{\pi m}} \cdot \frac{T^{3/2}}{\sigma p}$$

4. 气体中的扩散系数:

$$\text{①对于单一气体: } D = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \cdot \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi d^2 P} = \frac{2}{3} \left(\frac{k_B}{\pi^3 m} \right)^{1/2} \frac{T^{3/2}}{P d^2}$$

$$\text{②对于体系中 A、B 两种气体情形: } D_{AB} = \frac{2}{3} \left(\frac{k_B}{\pi} \right)^{3/2} \left(\frac{1}{2m_A} + \frac{1}{2m_B} \right)^{1/2} \frac{T^{3/2}}{P \left(\frac{d_A + d_B}{2} \right)^2}$$

5. 多孔介质与复合材料中的扩散:

①气体在多孔介质中的扩散系数: 与介质的孔隙率和折射率有关。

$$\text{②均匀分布在两相中的扩散系数: } \frac{D_{eff}}{D_2} = \frac{\frac{2}{D_1} + \frac{1}{D_2} - 2\phi_1 \left(\frac{1}{D_1} - \frac{1}{D_2} \right)}{\frac{2}{D_1} + \frac{1}{D_2} + \phi_1 \left(\frac{1}{D_1} - \frac{1}{D_2} \right)}, \text{ 其中 } D_1、$$

D_2 分别为物质在两相中的扩散系数, D_{eff} 为总的有效系数。

$$\text{6. 液体中的扩散系数: } D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R}$$

7. 固体中的扩散系数:

- ①自扩散系数: 自扩散
- ②本征扩散系数
- ③离子晶体中的两种扩散 $\left\{ \begin{array}{l} \text{空位机制} \\ \text{间隙机制} \end{array} \right.$

- ④共价晶体：空位机制
- ⑤非化学计量化合物中的扩散 $\left\{ \begin{array}{l} \text{阳离子空位型} \\ \text{阴离子空位型} \end{array} \right.$
- ⑥晶界、界面、表面扩散
- ⑦影响扩散的因素：温度、杂质与缺陷（点缺陷、线缺陷）

8.互扩散系数与电导率的关系：

- ①电导机制
- ②离子迁移对电导率的贡献 $I_x = n_x eZ$

9.互扩散系数

10.物质流---菲克第一定律：稳态扩散

11.非稳态扩散---菲克第二定律

12.求解扩散方程

13.非稳态扩散方程解

第五章. 固相反应动力学

0.固相反应的分类

- 1.固相反应热力学：热力学解释
- 2.固相反应动力学：反应一般发生在相界面，或者晶粒界面上。
- 3.固相反应动力学方程：

- ①固相反应的特点
- ②一般固相反应动力学关系：
$$n_D = D \left(\frac{dC}{dx} \right) \Big|_{x=\delta} = \frac{D(C_0 - C)}{\delta}$$

- ③固相反应率：反应物为球状，平板状，圆柱状，立方体

- ④动力学模型、扩散控速

$$1> \text{杨德尔方程} F_J(\alpha) = [1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}]^2 = k_J t$$

$$2> \text{金斯特林格方程} \frac{dx}{dt} = \frac{Rk}{x(R-x)}$$

- 4.影响固相反应的因素：反应物的化学组成、特性和结构状态以及温度、压力、晶格活化、相变以及矿化剂等得影响。

第六章. 表面与界面

- 1.表面与界面：表面定义，常见的界面，处理界面的两种模型(Gibbs Model &Guggenheim Model)

2.比表面：

- ①比表面的表示方法： A_m 、 A_v

- ②分散度与比表面

3.表面张力与表面自由能

- ①表面功： $\delta W' = \sigma dA$

- ②表面自由能：定义（广义，狭义 γ ）

- ③固体降低表面过剩自由能的方式：

- 1> 吸附杂质
- 2> 表面形变
- 3> 阴离子屏蔽效应

- ④表面张力：定义 γ ，表面张力和表面能在数值上式一样的，但物理意义有差别

- ⑤界面张力与温度的关系： γ 随着温度的升高而下降；

经验公式: $\gamma V_m^{2/3} = k(T_c - T - 6.0)$

⑥影响表面张力的因素:

- 1> 分子间作用力: 化学键越强, 表面张力越大
- 2> 温度的影响: 见上
- 3> 压力的影响: 一般随压力增加而下降
- 4> 与表面活性组元的浓度有关
- 5> 与气氛有关

⑦表面自由能和表面张力的微观解释

4. 弯曲表面下得附加压力:

- ①凹面的附加压力指向气体, 凸面的附加压力指向液体
- ②凹面所受的压力比平面小, 凸面所受的压力比平面大。

③Young-Laplace 关系式 (附加压力与曲率半径关系式): $P_s = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$, 数学

规定: 凸面的 R 取正值, 凹面相反

5. 弯曲表面上的蒸汽压---Kelvin 公式: $RT \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{2\gamma M}{\rho} \left(\frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_1} \right)$

6. Gibbs Equation: $\Gamma_{2(1)} = -\frac{1}{RT} \bullet \frac{d\gamma}{d \ln a_2}$

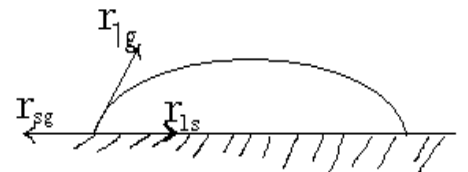
其中 $\Gamma_{2(1)}$: 表示物质 2 在物质 1 中的吸附量

a_2 : 表示物质 2 在物质 1 中的活度

7. Young's Equation: $\cos \theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}}$

其中 θ : 为浸润角

其余分别为液-气、固-液、固-气之间界面张力



8. 分散问题: 考虑三相之间的分散情况, 三角关系

9. 表面下的缺陷浓度:

缺陷浓度: $C = \exp\left(-\frac{E_v}{kT}\right)$

对于表面情形 $\Delta C = -\frac{2\gamma\Omega}{rkT} C_0$

其中 r 表示表面的曲率, 数学规定与前面相同