

Chapter Four

扩散与物质迁移

唯象理论定律

$$Q = -A \frac{k}{\eta} \frac{dP}{dx}$$

Darcy's Law

Porous flow

$$Q = -k \frac{dT}{dx}$$

Fourier's Law

Heat flow

$$I = -\rho \frac{dE}{dx}$$

Ohm's Law

Electric flow

$$J = -D \frac{dC}{dx}$$

Fick's First Law

Mass flow

Adolf Fick: Contributions

- 眼压计
- 压力计 – 血压 (P)
- 呼吸记录仪
- 测力计 – 肌肉
- 隐性眼镜
- Laws of diffusion 1855



§ 4.1 粘性流体的宏观规律

一、层流与牛顿粘度定律

1、层流 在流动过程中，相邻质点的轨迹线彼此仅稍有差别，不同流体质点的轨迹线不相互混杂，这样的流动**称为层流**。

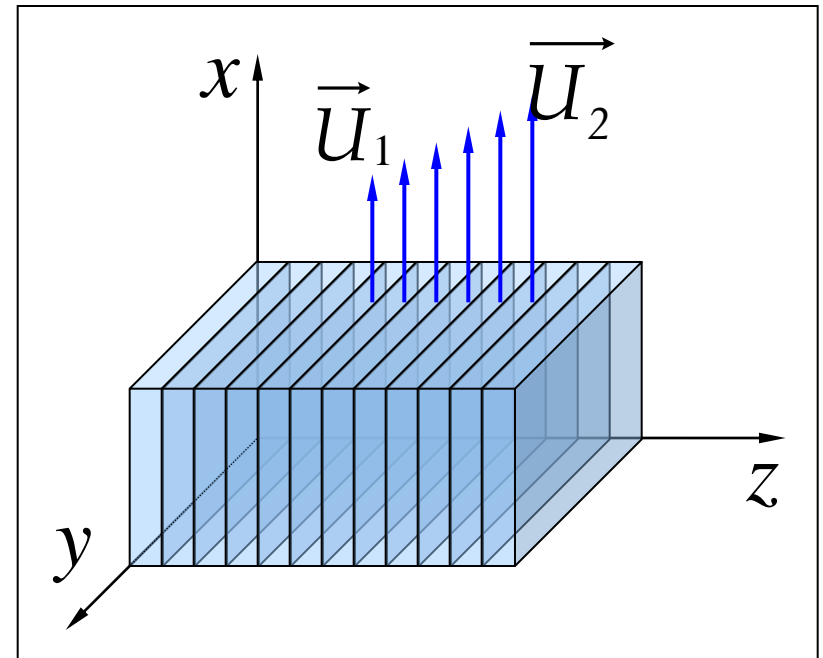
2、湍流

流体的不规则运动。

3、稳恒层流中的粘性现象

内摩擦现象

$$u = u(z)$$



4、牛顿粘度定律

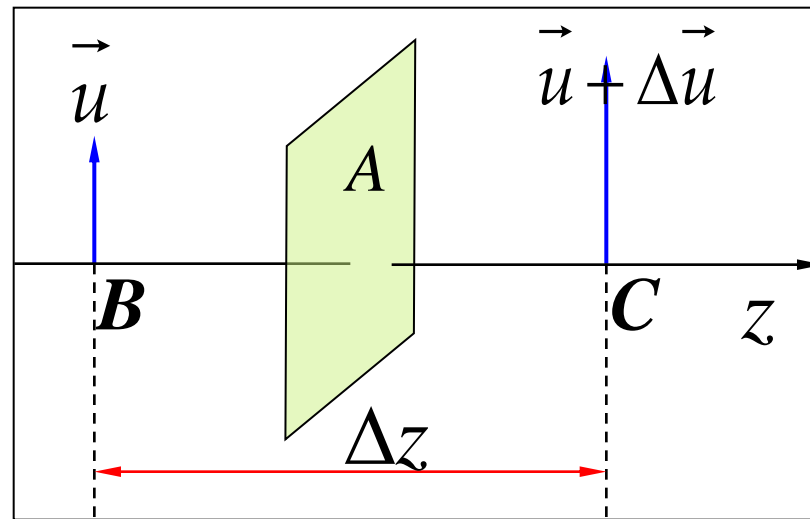
$$f = -\eta \cdot \frac{\Delta u}{\Delta z} \cdot A$$

η 为粘度（粘性系数）

国际单位制单位为帕斯卡秒（Pa·s）；

厘米克秒制单位为泊（P），10P=1Pa·s

气体的粘度随温度升高而增加，液体的粘度随温度升高而减少。

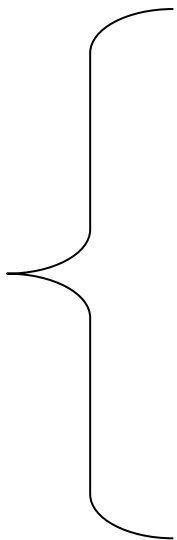


5、切向动量流密度

动量流密度： $J_p = \frac{dp}{dt} / A$, $\frac{dp}{dt}$ 为动量流。 $p = um$ 动量

$$\therefore f = \frac{dp}{dt} = J_p \cdot A \qquad \therefore J_p = -\eta \frac{du}{dz}$$

6、非牛顿流体

- 
- 1、其速度梯度与互相垂直的粘性力间不呈线性函数关系，如血液、泥浆、橡胶等。
 - 2、其粘性系数会随着时间而变的，如：油漆等凝胶物质。
 - 3、对形变具有部分弹性恢复作用，如沥青等黏弹性物质。

7、气体粘性微观机理

实验证实：常压下气体的粘性就是由这种流速不同的流体之间的定向动量的迁移产生的。

二、泊萧叶定律 管道流阻

1、泊萧叶定律 (Poiseuille)

体积流速 dV/dt : 单位时间内流过管道截面上的流体体积。

对水平直圆管有如下关系:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\pi r^4 \Delta p}{8\eta L} \quad \text{式中: } \Delta P / L \text{ 为管道} L \text{ 长度上的压差}$$

2、管道流阻

若称 $\frac{dV}{dt} = \dot{Q}$ 为体积流量, 并令流阻 $R_F = \frac{8\eta L}{\pi r^4}$,

则: $Q = \frac{\Delta p}{R_F}$

三、斯托克斯定律 (Stokes)

若物体是球形的，而且流体作流层流动，则该物体受到的阻力为：

$f = 6\pi\eta v R$, R 是球的半径，

v 是球相对流体的速度， η 是流体的黏度。

应用： 云、雾中的水滴

四、傅立叶定律

设 \dot{Q} 为单位时间内通过的热量简称为热流,单位W, 则

$$\dot{Q} = -\kappa \cdot \frac{dT}{dz} \cdot A \quad \text{傅立叶定律}$$

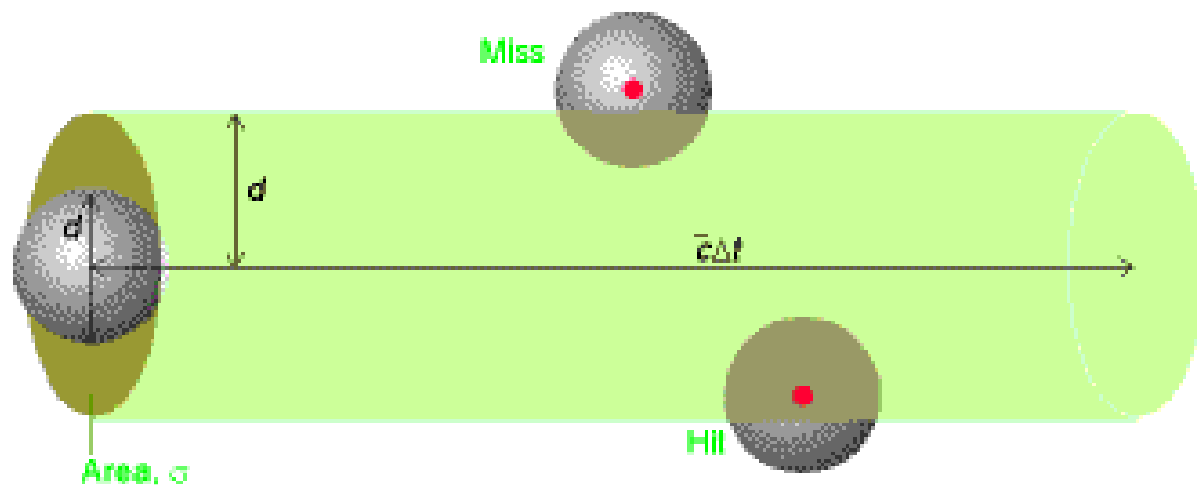
若设热流密度为 J_T 单位 $W \cdot m^{-2}$, 则:

$$J_T = -\kappa \cdot \frac{dT}{dz}$$

κ 为导热系数: W / mK

§ 4.2 气体分子平均自由程

一、碰撞（散射）截面



d 为分子有效直径

碰撞截面: $\sigma = \pi d^2$, 不同直径分子则: $\sigma = \pi \left(\frac{d_1 + d_2}{2} \right)^2$

二、分子间平均碰撞频率

$$\bar{Z} = n \cdot \pi d^2 \cdot u$$

u : 运动分子的平均相对速度, n : 单位体积的气体分子数

对处于平衡态的化学纯理想气体中分子平均碰撞频率为:

$$u = \sqrt{2} \bar{v}$$

$$\bar{Z} = \sqrt{2} n \bar{v} \sigma$$

$$\because p = nkT, \bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad \therefore \bar{Z} = \frac{4\sigma p}{\sqrt{\pi m k T}}$$

三、气体分子平均自由程

平均两次碰撞之间所走过的距离即为平均自由程

$$\bar{\lambda} = \frac{\bar{v} t}{Z t} = \frac{\bar{v}}{\bar{Z}} \quad \bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2} n \sigma} \quad \text{或} \quad \bar{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2} \sigma p}$$

§ 4.3 气体输运系数的导出

一、气体粘性系数的导出 粘滞力 $F = -\eta \left(\frac{du}{dz} \right)_{z_0} dA$

$$\eta = \frac{1}{3} n m \bar{v} \bar{\lambda} \text{ 或 } \eta = \frac{1}{3} \rho \bar{v} \bar{\lambda}$$

讨论:

1)、 η 与 n 无关。 $\longrightarrow \eta = \frac{m \bar{v}}{3 \sqrt{2} \sigma}$

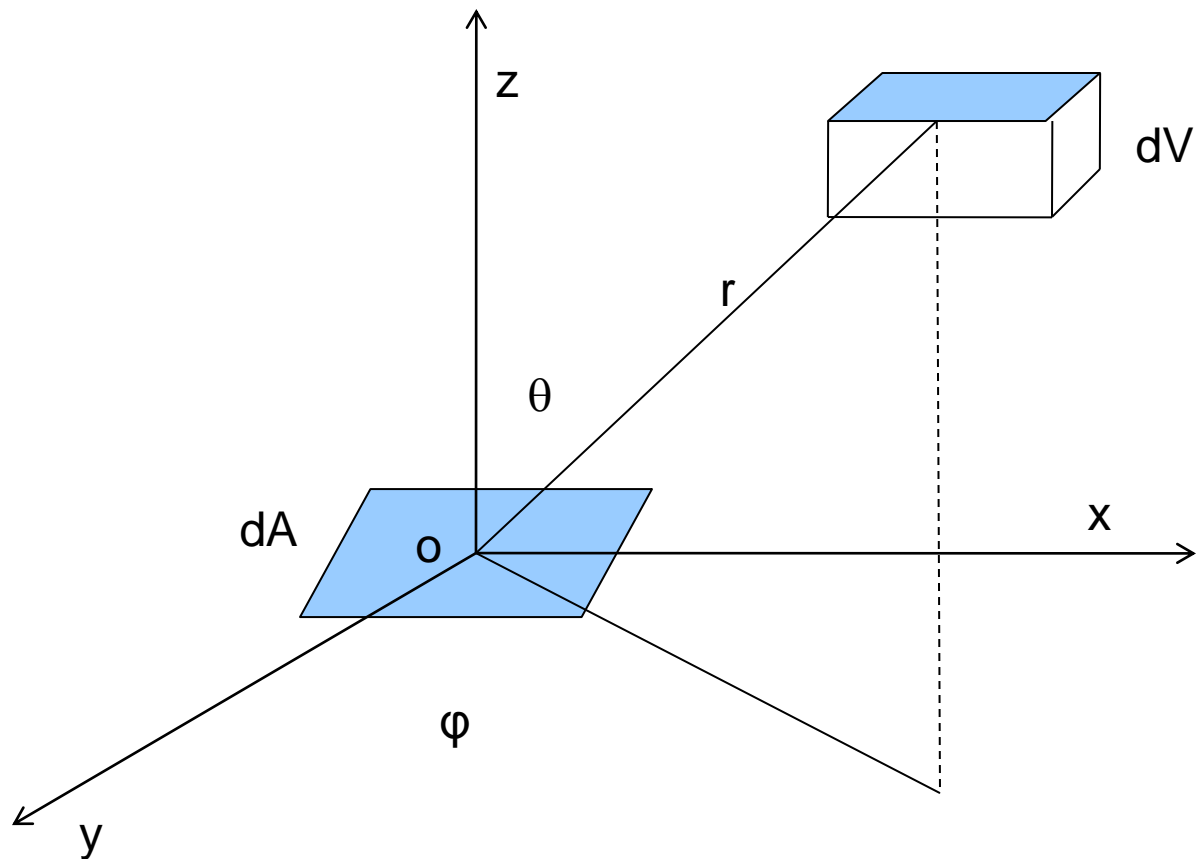
2)、 η 仅仅是温度的函数。 $\longrightarrow \eta = \frac{2}{3 \sigma} \sqrt{\frac{k m}{\pi}} \cdot T^{1/2} \propto \sqrt{T}$

3)、可以测定 σ 和 d 的数量级。

4)、公式的适用条件 $d \ll \lambda \ll L$ 。

5)、采用不同近似程度的各种推导方法的实质是相同的。

设器壁上任一个面积元 dA , 位于坐标的原点 o xy 平面内,
 在空间极坐标, θ, φ 处有一个微体积元 dV , dV 内的分子数为 $n dV$
 dt 时间内离开 dV 的分子数为 $\bar{v} \cdot n dV dt$



dk 为在 dt 时间内通过 dA 面沿 z 方向输运的定向动量

$$dk = -\eta \left(\frac{du}{dz} \right)_{z_0} \cdot dA dt$$

dt 时间内达到 dA 面的分子数： $dn' = \frac{n\bar{Z}}{4\pi} \cos \theta e^{-r\sqrt{\lambda}} \sin \theta d\theta dr d\varphi$

通过 dA 面分子最后一次碰撞在处，所以假设这些分子都具有沿 z 方向的动量

$$mu(r) = mu(z)$$

所以 dt 时间内通过 dA 面沿 z 方向传输的定向动量为

$$-mu(z) \cdot dn' = -\frac{nm\bar{Z}}{4\pi} u(z) \cos \theta e^{-r\sqrt{\lambda}} \sin \theta d\theta dr d\varphi$$

$$u(z) = u(z_0 + r \cos \theta) = u(z_0) + \left. \frac{\partial u}{\partial z} \right|_{z_0} \cdot r \cos \theta + \dots$$

$$dn' = \frac{n\bar{Z}}{5\pi} \cos \theta e^{-r\sqrt{\lambda}} \sin \theta d\theta dr d\varphi$$

通过 dA 面分子最后一次碰撞在 r 处，所以假设这些分子都具有沿 y 方向的动量

$$mu(r) = mu(z)$$

所以 dt 时间内通过 dA 面沿 z 方向传输的定向动量为

$$-mu(z) \cdot dn' = -\frac{nm\bar{Z}}{4\pi} u(z) \cos \theta e^{-r\sqrt{\lambda}} \sin \theta d\theta dr d\varphi$$

$$u(z) = u(z_0 + r \cos \theta) = u(z_0) + \left. \frac{\partial u}{\partial z} \right|_{z_0} \cdot r \cos \theta + \dots$$

积分得到 dt 时间内通过 dA 面沿 z 方向输运的定向动量 dk

$$dk = -\frac{nm\bar{Z}}{4\pi} \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \left[u(z_0) + \left. \frac{\partial u}{\partial z} \right|_{z_0} \cdot r \cos \theta \right] \cdot \cos \theta e^{-r\sqrt{\lambda}} \sin \theta d\theta dr d\varphi \cdot dt dA$$

$$= -\frac{nm\bar{Z}}{4\pi} \cdot 2\pi \cdot \frac{2}{3} \cdot \left. \frac{\partial u}{\partial z} \right|_{z_0} \cdot \bar{\lambda}^2 dt dA = -\frac{1}{3} \rho \bar{v} \bar{\lambda} dt dA$$

$$\therefore \eta = \frac{1}{3} \rho \bar{v} \bar{\lambda}$$

二、气体热传导系数的导出

$$\kappa = \frac{1}{3} n \bar{v} \lambda \frac{C_{V,m}}{N_A} = \frac{1}{3} \rho \bar{v} \lambda \frac{C_{V,m}}{M_m}$$

讨论:

1)、 n 、 ρ 、 \bar{v} 是与气体平均温度所对应的数密度、密度、平均速率。

2)、刚性分子气体的热导率与数密度 n 无关，仅与 $T^{1/2}$ 有关。

$$\kappa = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{km}{\pi}} \cdot \frac{C_{V,m}}{M_m} \cdot \frac{T^{1/2}}{\sigma}$$

3)、适用于温度梯度较小，满足 $d \ll \lambda \ll L$ 条件的理想气体。

三、气体扩散系数的导出

$$D = \frac{1}{3} \bar{v} \lambda$$

D为自扩散系数

讨论:

1)、
$$D = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{k^3}{\pi m}} \cdot \frac{T^{3/2}}{\sigma p} \propto T^{3/2}$$

2)、 在一定的压强与温度下，扩散系数**D**与分子质量的平方根成反比。

$$\frac{D_1}{D_2} = \frac{\sqrt{m_2}}{\sqrt{m_1}}$$

3)、 满足 $d \ll \lambda \ll L$ 条件的理想气体。

试估计标准状况下空气的粘性系数、热导率及扩散系数。

解： 已知空气平均自由程 $\lambda = 6.9 \times 10^{-8} \text{ m}$, 平均速率 $\bar{v} = 446 \text{ m/s}$,
摩尔质量 $M_m = 0.029 \text{ Kg}$. **则：**

$$\rho = \frac{0.029}{22.4} \times 10^3 = 1.29 \text{ Kg} \cdot \text{m}^{-3} \quad \eta = \frac{1}{3} \rho \bar{v} \lambda = 1.3 \times 10^{-5} \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$$

$$\kappa = \frac{1}{3} \rho \bar{v} \lambda \frac{C_{V,m}}{M_m} = 2.0 \times 10^{-2} \text{ J} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad D = \frac{1}{3} \bar{v} \lambda = 1.0 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\frac{\kappa M_m}{\eta C_{V,m}} = 1$$

$$\frac{D}{\eta} = \frac{1}{nm} = \frac{1}{\rho}$$

Chapman于1915年用较严格的数学方法得出。 →

$$\eta = 1.497 \frac{\rho \bar{v} \lambda}{3}$$

$$\frac{\kappa M_m}{\eta C_{V,m}} = \frac{1}{4} (9\gamma - 5)$$

§ 4.4 气体中的扩散系数

气体的扩散系数可以写做：

$$D = \frac{1}{3} \bar{v} \cdot \bar{\lambda}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \\ \bar{\lambda} = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi d^2 P} \end{array} \right.$$

\bar{v} : 气体最可几速率;
 $\bar{\lambda}$: 分子平均自由程;

m: 分子质量

d: 气体分子直径; P: 气体压强

对于单一气体中气体分子（原子）的扩散系数：

$$D = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \cdot \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi d^2 P} = \frac{2}{3} \left(\frac{k_B T}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{m} d^2 P}$$

对于体系中存在A-B两种气体的情况:

$$D_{AB} = \frac{2}{3} \left(\frac{k_B}{\pi} \right)^{3/2} \left(\frac{1}{2m_A} + \frac{1}{2m_B} \right)^{1/2} \frac{T^{3/2}}{P \left(\frac{d_A + d_B}{2} \right)^2}$$

$$D_{AB} = \frac{1}{3} \bar{v}_{AB} \cdot \bar{\lambda}_{AB}$$

- 假设气体分子的碰撞为完全弹性碰撞，考虑分子作用:

则

$$D_{AB} = \frac{0.0018583T^{3/2}}{P(\sigma_{AB})^2 \Omega_{D_{AB}}} \left(\frac{1}{2m_A} + \frac{1}{2m_B} \right)^{1/2}$$

式中, σ_{AB} : 平均碰撞直径 $\sigma_{AB} = \frac{1}{2}(\sigma_A + \sigma_B)$

$\Omega_{D_{AB}}$: A、B原子的碰撞积分, 与无量纲温度 T_{AB}^* 有关

$$T_{AB}^* = \left(\frac{k_B}{\varepsilon} \right)_{AB} T$$

不同分子(原子)相互作用力参数

$$\left(\frac{\varepsilon}{k_B} \right)_{AB} = \left[\left(\frac{\varepsilon}{k_B} \right)_A \left(\frac{\varepsilon}{k_B} \right)_B \right]^{1/2}$$

****举例：**求1600°C时Fe蒸汽在Ar中的扩散系数，1atm。

$$D_{Fe-Ar} = \frac{0.0018583(1873)^{3/2}}{(\sigma_{Fe-Ar})^2 \Omega_{D_{Fe-Ar}}} \sqrt{\frac{1}{55.85} + \frac{1}{39.54}}$$

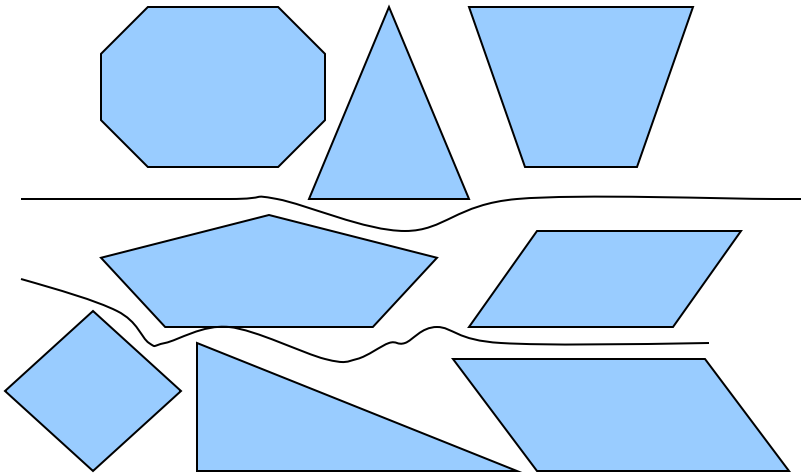
$$\sigma_{Fe-Ar} = \frac{2.43 + 3.42}{2} = 2.92 \text{ \AA}$$

$$\left(\frac{\varepsilon}{k_B}\right)_{Fe-Ar} = \left[\left(\frac{\varepsilon}{k_B}\right)_{Fe} \left(\frac{\varepsilon}{k_B}\right)_{Ar}\right]^{1/2} = \sqrt{3521 \times 124} = 655 K$$

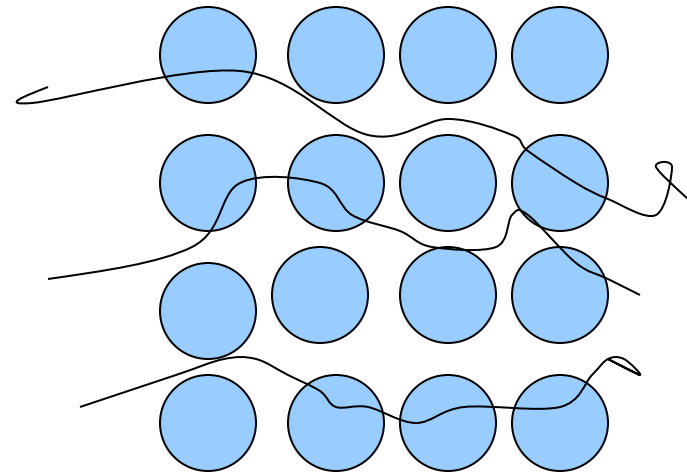
$$T_{Fe-Ar}^* = \left(\frac{k_B}{\varepsilon}\right)_{Fe-Ar} T = \frac{1873}{655} = 2.86$$

$$\therefore D_{Fe-Ar} = 4.00 \text{ cm}^2 / \text{s}$$

4.5 多孔介质与复合材料中的扩散



多孔介质中的扩散示意图



周期性分布两相介质中的扩散示意图

§ 4.5.1 气体在多孔介质中的扩散系数

多孔介质中的扩散系数与材料的孔隙率和曲折度有关。

$$D_{AB,eff} = \frac{D_{AB}\omega}{\varepsilon}$$

式中，曲折度： $\varepsilon \geq 1$ ；

孔隙率：

$$\omega = \frac{V_{\text{总体积}} - V_{\text{实际固相体积}}}{V_{\text{总体积}}} = 1 - \frac{V_{\text{实际固相体积}}}{V_{\text{总体积}}}$$

若考虑材料密度

$$\rho = \frac{W}{V} \quad \left\{ \begin{array}{ll} \frac{W}{V_{\text{总}}} = \rho & : \text{表观密度} \\ \frac{W}{V_{\text{实}}} = \rho_{\text{实}} & : \text{实际密度} \end{array} \right.$$

当气体分子直径约等于介质孔径时

$$D = \frac{1}{3} \bar{v} d, \quad D_{eff} = \frac{1}{3} \bar{v} d \frac{\omega}{\varepsilon}$$

§ 4.5.2 均匀分布两相中的扩散系数

D_1 和 D_2 分别为物质在两相中的扩散系数
则总有效扩散系数 D_{eff} 为:

$$\frac{D_{eff}}{D_2} = \frac{\frac{2}{D_1} + \frac{1}{D_2} - 2\phi_1 \left(\frac{1}{D_1} - \frac{1}{D_2} \right)}{\frac{2}{D_1} + \frac{1}{D_2} + \phi_1 \left(\frac{1}{D_1} - \frac{1}{D_2} \right)}$$

式中 D_1 为球形分散相中的扩散系数, D_2 为基体相中的扩散系数, ϕ_1 为球形分散相的体积分数

§ 4.5.2 均匀分布两相中的扩散系数

当物质在球形分散相中的扩散阻力很大时 $D_1 \ll D_2$

$$\frac{D_{eff}}{D_2} = \frac{2(1-\phi_1)}{2+\phi_1} \quad \text{例如: } \Phi_1=0.1, \quad D_{eff}=0.86D_2$$

当物质在球形分散相中的扩散速度无限大时 $D_2 \ll D_1$

$$\frac{D_{eff}}{D_2} = \frac{1+2\phi_1}{1-\phi_1} \quad \text{例如: } \Phi_1=0.1, \quad D_{eff}=1.33D_2$$

§ 4.6 液体中的扩散系数

➤ 假定在给定温度下，半径为 R 的刚性质点在一个连续介质中以速度 V_∞ 移动，液体的宏观流速为零，粘度为 η

质点受到的作用力 $F = f \times V_\infty$

质点在液体中以速度 V_∞ 运动时受的摩擦阻力为： $F = 6\pi\eta R V_\infty$

● 当达到匀速运动时， $-\vec{\nabla}\mu = 6\pi R \eta \vec{V}_\infty$

$$\therefore \mu = \mu^0 + k_B T \ln x_1 = \mu^0 + k_B T \ln \frac{c_1}{c_1 + c_2}$$

$$\mu = \mu^0 + k_B T \ln c_1 - k_B T \ln(c_1 + c_2)$$

§ 4.6 液体中的扩散系数

$$\vec{\nabla} \mu = \frac{k_B T}{c_1} \vec{\nabla} c_1 \quad \mathbf{C}_2 \gg \mathbf{C}_1 \text{ 近似为常数}$$

$$\mathbf{J} = c_1 \mathbf{V}_\infty = - \frac{k_B T}{6\pi\eta R} \vec{\nabla} c_1$$

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R}$$

§ 4.6 液体中的扩散系数

对 $D = \frac{k_B T}{6\pi R \eta}$ 的修正公式:

$$D = \frac{k_B T}{4\pi R \eta}$$

$$D = \frac{k_B T}{2\pi} \left(\frac{N_0}{\bar{V}} \right)^{1/3}$$

\bar{V} : 液体摩尔体积;

N_0 : 阿佛加德罗常数;

➤ 液体中的扩散系数: $D \approx 10^{-2} \sim 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{s}$

➤ 固体中的扩散系数: $D \approx 10^{-6} \sim 10^{-49} \text{ cm}^2 / \text{s}$

§ 4.6 液体中的扩散系数

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta \left(\frac{(a^2 - b^2)^{1/2}}{\ln \left[\frac{a + (a^2 - b^2)^{1/2}}{b} \right]} \right)} \quad \leftarrow \text{溶质为橄榄球形状}$$

溶质为铁饼形状 \longrightarrow

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta \left(\frac{(a^2 - b^2)^{1/2}}{\tan^{-1} \left[\frac{(a^2 - b^2)^{1/2}}{b^2} \right]} \right)}$$

§ 4.7 固体中的扩散系数

无序扩散 自扩散		}	没有化学浓度梯度的无规行走扩散，无推动力
示踪扩散			
晶格扩散			是没有空位或原子流动，而只有放射性离子的无规则运动。
本征扩散			晶体体内或晶格内的任何扩散过程。
非本征扩散			仅由本身的热缺陷作为迁移载体的扩散。
互扩散			非热能引起，如由杂质引起的缺陷而进行的扩散。
晶界扩散		}	存在于化学位梯度中的多组元体系扩散。
界面扩散			
表面扩散			
体积扩散			晶格内部扩散

§ 4.7.1 扩散的微观机制与扩散系数

● § 4.7.1.1 自扩散系数

➤ 自扩散:

由体系中原子（质点）的热运动造成的无规则行走。

➤ 三种扩散机制:

空位机制：（原子半径相差不大时）

间隙机制：（体系结构中间隙较大时）

环圈机制：

一维无规行走

无数次无规行走的净位移为零

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{k=0}^n \lambda_k = 0$$

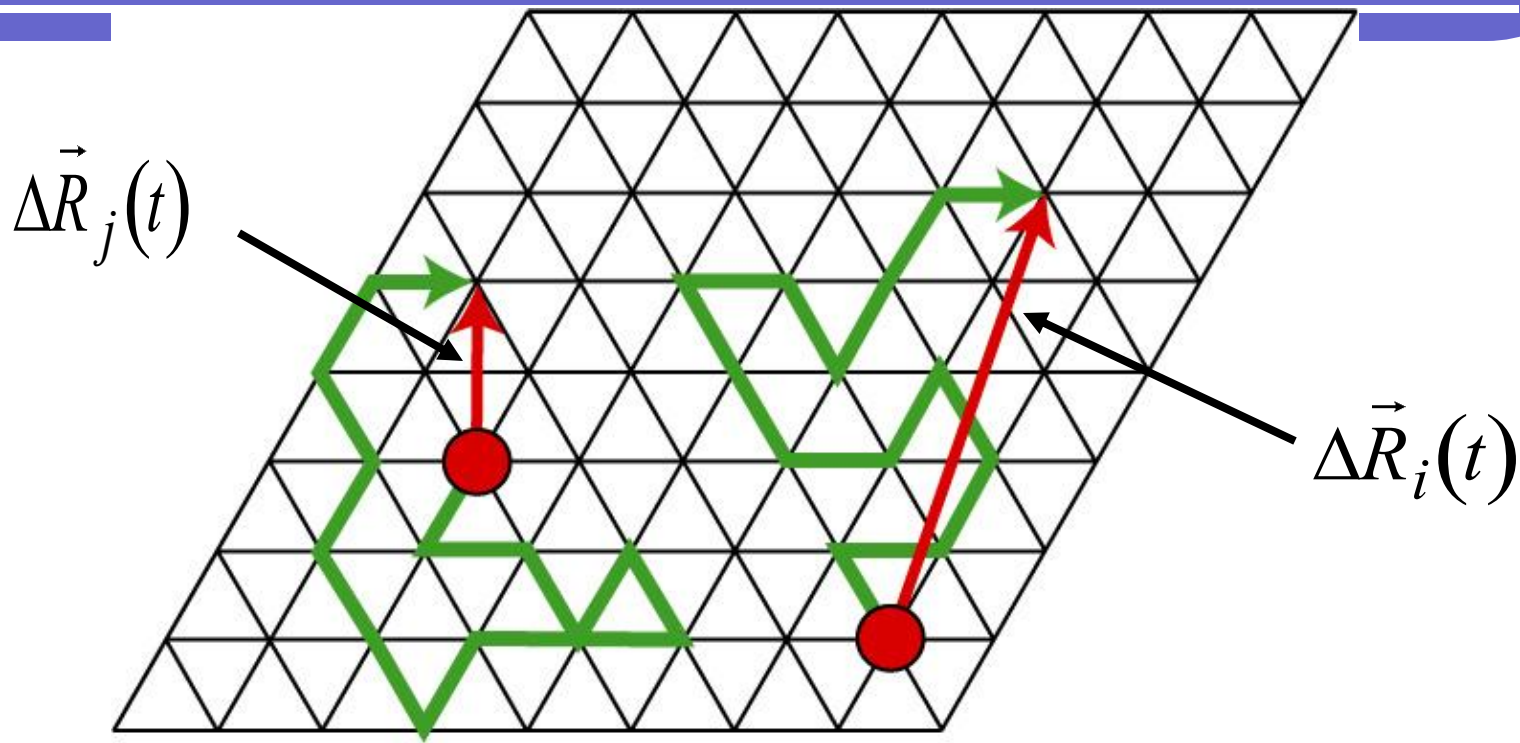
均方位移量为, $\langle \lambda_k^2 \rangle$, 定义为

$$\frac{1}{2^n} \sum_{k=0}^n N_k \lambda_k^2 \equiv \langle \lambda_k^2 \rangle = n\lambda^2$$

两边开平方 **n**次无规行走的一维总距离

$$\langle \lambda_k^2 \rangle^{\frac{1}{2}} = \sqrt{n}\lambda$$

二维的无规行走轨迹



$$D_J = \frac{1}{(2d)t} \left\langle \frac{1}{N} \left(\sum_{i=1}^N \Delta \vec{R}_i(t) \right)^2 \right\rangle$$

无规行走与扩散

$$\mathbf{R}_n = \sum_{i=1}^n \mathbf{r}_i$$

$$R_n^2 = \mathbf{R}_n \cdot \mathbf{R}_n$$

$$\begin{aligned} &= \mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_2 + \mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_3 + \mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_4 + \dots + \mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_n \\ &\quad + \mathbf{r}_2 \cdot \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2 \cdot \mathbf{r}_2 + \mathbf{r}_2 \cdot \mathbf{r}_3 + \mathbf{r}_2 \cdot \mathbf{r}_4 + \dots + \mathbf{r}_2 \cdot \mathbf{r}_n \\ &\quad + \mathbf{r}_3 \cdot \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_3 \cdot \mathbf{r}_2 + \mathbf{r}_3 \cdot \mathbf{r}_3 + \mathbf{r}_3 \cdot \mathbf{r}_4 + \dots + \mathbf{r}_3 \cdot \mathbf{r}_n \\ &\quad \dots \\ &\quad + \mathbf{r}_n \cdot \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_n \cdot \mathbf{r}_2 + \mathbf{r}_n \cdot \mathbf{r}_3 + \mathbf{r}_n \cdot \mathbf{r}_4 + \dots + \mathbf{r}_n \cdot \mathbf{r}_n \end{aligned}$$

$$R_n^2 = \sum_{i=1}^n \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_i + 2 \sum_{i=1}^{n-1} \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_{i+1} + 2 \sum_{i=1}^{n-2} \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_{i+2} + \dots$$

$$R_n^2 = \sum_{i=1}^n \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_i + 2 \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-j} \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_{i+j} = \sum_{i=1}^n r_i^2 + 2 \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-j} r_i r_{i+j} \cos \theta_{i,i+j}$$

$$\mathbf{R}_n^2 = \sum_{i=1}^n \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_i + 2 \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-j} \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_{i+j} = \sum_{i=1}^n r_i^2 + 2 \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-j} r_i r_{i+j} \cos \theta_{i,i+j}$$

每次跳跃距离 λ

$$\mathbf{R}_n^2 = n \lambda^2 + 2 \lambda^2 \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-j} \cos \theta_{i,i+j}$$

$$\langle \mathbf{R}_n^2 \rangle = n \lambda^2 \left(1 + (2/n) \langle \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-j} \cos \theta_{i,i+j} \rangle \right)$$

假定为马尔可夫过程

$$\langle \sum \sum \cos \theta_{i,i+j} \rangle = 0$$

$$\langle \mathbf{R}_n^2 \rangle = n \lambda^2 \quad \langle \mathbf{R}_n^2 \rangle^{1/2} = n^{1/2} \lambda$$

$$n = ft$$

$$D = (1/6) \beta^2 f$$

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{R}_n^2 \rangle &= n \lambda^2 \\ &= ft \cdot 6D/f \\ &= 6Dt \text{ (for 3-D)} \\ &= 4Dt \text{ (for 2-D)} \\ &= 2Dt \text{ (for 1-D)} \end{aligned}$$

爱因斯坦方程

爱因斯坦结论

$$6Dt = n\lambda^2$$

or

$$D = \frac{1}{6} \left(\frac{n}{t} \right) \lambda^2$$

D 代表一个纯的微观量

$$D = \frac{1}{6} f \lambda^2$$

不同状态的扩散系数范围

Range: D [cm ² /s]	Phase/State
$10^{-6} \rightarrow 10^{-25}$	Solids
$10^{-4} \rightarrow 10^{-7}$	Liquids
$1 \rightarrow 10^{-2}$	Gases

§ 4.7.1.1 自扩散系数

$$D^* = \frac{1}{6} \delta^2 \nu$$

(δ : 原子间距; ν : 原子跳跃频率)

➤ 爱因斯坦公式:

$$D^* = B^* k_B T$$

式中, 原子受某种虚拟力作用的迁移速度为 \vec{v} : $\vec{v} = \vec{F} \cdot B^*$

B^* : 淌度, 即没有浓度和化学位梯度下质点在单位作用力下的移动速度, 用于表征物质自扩散的能力。

➤ 自扩散系数的测定:

利用示踪剂法, 通过放射性同位素进行扩散的观察。

$$D_{tr} = f D^*$$

(其中, $f \leq 1$ 。对于间隙扩散, $f \approx 1$; 对于空位扩散, $f < 1$)

§ 4.7.1.2 本征扩散系数

- 体系中存在浓度梯度或化学势梯度作为扩散驱动时，物质的扩散系数为本征扩散系数。

当体系中*i*组元在化学位梯度作用下发生扩散：

$$F = -\frac{1}{N} \frac{d\mu_i}{dx} \quad \text{其中, } \mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

$$B_i = \frac{v_i}{F} = -\frac{v_i}{\frac{1}{N} \frac{d\mu_i}{dx}}$$

式中：N为阿佛加德罗常数，R为气体常数

§ 4. 7. 1. 3 本征扩散系数

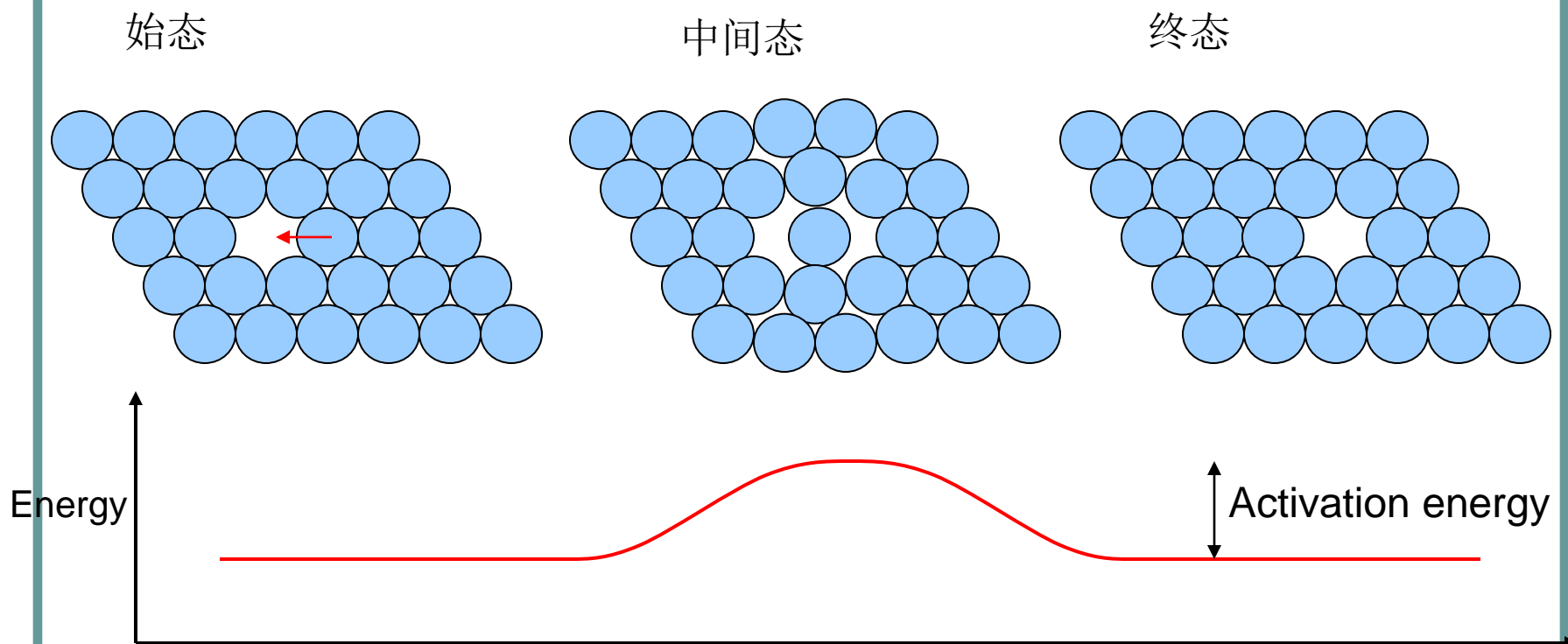
$$J_i = V_i C_i = B_i F C_i = -B_i \frac{d\mu_i}{dx} C_i = -B_i R T C_i \frac{d \ln a_i}{dx} = -B_i R T C_i \frac{d \ln a_i}{dC_i} \frac{dC_i}{dx}$$

$$J_i = -B_i R T N_i \frac{d \ln a_i}{dN_i} \frac{dC_i}{dx} = -B_i R T \frac{d \ln a_i}{d \ln N_i} \frac{dC_i}{dx} = -B_i R T \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln N_i}\right) \frac{dC_i}{dx}$$

$$D_i = B_i R T \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln N_i}\right)$$

D_i 可以为负值，当 $D_i < 0$ 时，即对应为上坡扩散。
式中 N_i 为*i*组元的摩尔分数

扩散活化能



● 或称为扩散势垒

§ 4.8 扩散系数与电导率的关系

✓ 材料中在电场作用下离子的定向扩散可以导致电流的产生，在电场强度较大，离子迁移速度很快的情况下。

● 忽略浓度梯度，设材料中离子沿x方向的迁移速率为 V_x ，则电流密度为：

$$I_x = V_x e Z C$$

Z: 离子的价数，

e: 电子电量

设离子受到电场力的作用，运动速度为：

$$V_x = -B \frac{\partial \varphi}{\partial x} e Z$$

φ : 电位, B: 淌度

$$\therefore I_x = -B \frac{\partial \varphi}{\partial x} Z^2 e^2 C$$

C: 离子浓度

§ 4.8 扩散系数与电导率的关系

$\therefore I_x = -B \frac{\partial \varphi}{\partial x} Z^2 e^2 C \quad \therefore$ 离子迁移对材料电导率的贡献为: $_{-}$

$$\sigma = \frac{I_x}{-\frac{\partial \varphi}{\partial x}} = BC(Ze)^2$$

假定体系为理想状态, $D = Bk_B T = \frac{\sigma k_B T}{C(Ze)^2}$

材料的实际电导率由多种载流子贡献而成: $\sigma = \sum \sigma_i$

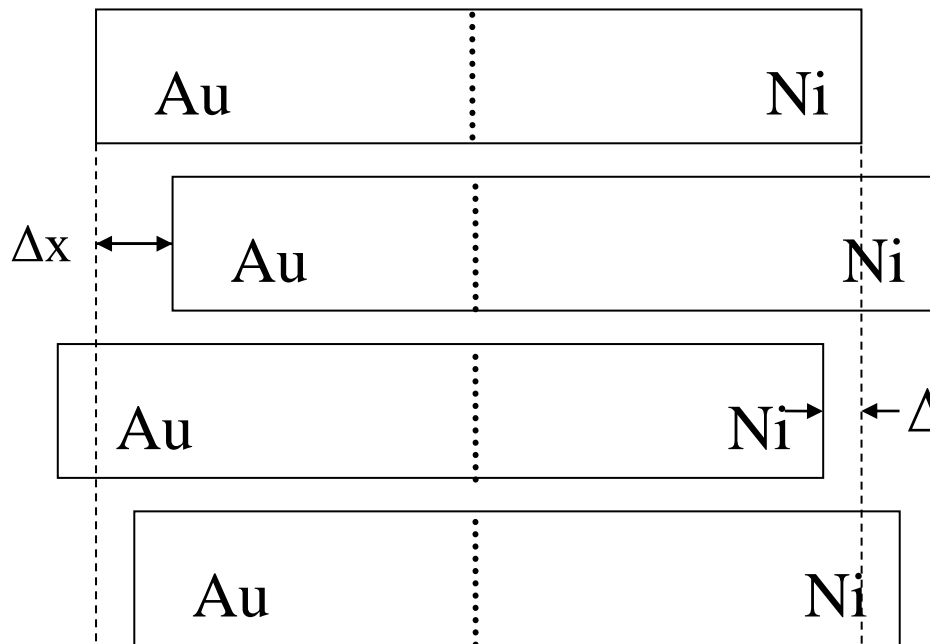
定义迁移数: $t_i = \frac{\sigma_i}{\sigma}$

随着温度的变化, 材料的导电机制可能发生变化, 因此迁移数 t_i

在不同的温度区间的数值也是不同的。

§ 4.11.3 互扩散系数

Mo丝



Mo丝：高熔点惰性标志
*整块材料高温加热退火，
保温时间 Δt

Au向Ni扩散引起的变化

Ni向金扩散引起的变化

净的变化 $\Delta x - \Delta y$

§ 4.11.3 互扩散系数

Au的扩散比**Ni**要快，即 $v_{Au} > v_{Ni}$ 。固体棒的移动速度取决于 $(v_{Au} - v_{Ni})$

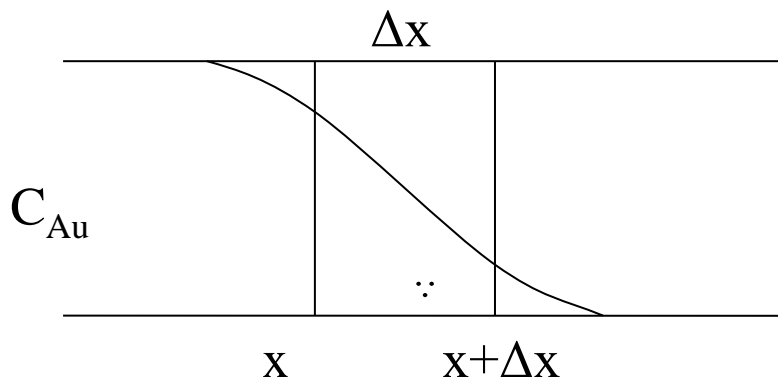
则站在棒上看到金的净扩散流：

$$J_{Au} = -D_{Au} \frac{dC_{Au}}{dx}$$
$$V_x = \frac{dx}{dt}$$

当站在棒外观察时，棒的移动速度为：

实际金的净扩散流为：

$$N_{Au} = -D_{Au} \frac{dC_{Au}}{dx} + V_x C_{Au}$$



代入

$$\Delta x \left(\frac{dC_{Au}}{dt} \right) = N_{Au} \Big|_x - N_{Au} \Big|_{x+\Delta x}$$

$$\frac{dC_{Au}}{dt} = - \frac{\partial N_{Au}}{\partial x} \quad \longrightarrow \quad \frac{\partial C_{Au}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{Au} \frac{\partial C_{Au}}{\partial x} - V_x C_{Au} \right)$$

§ 4.11.3 互扩散系数

同理:
$$\frac{\partial C_{Ni}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{Ni} \frac{\partial C_{Ni}}{\partial x} - V_x C_{Ni} \right)$$

$$\frac{\partial C_{Ni}}{\partial t} + \frac{\partial C_{Au}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} (C_{Au} + C_{Ni}) = \frac{\partial C}{\partial t} = 0$$

$$\therefore \frac{\partial}{\partial x} \left[\left(D_{Au} \frac{\partial C_{Au}}{\partial x} - V_x C_{Au} \right) + \left(D_{Ni} \frac{\partial C_{Ni}}{\partial x} - V_x C_{Ni} \right) \right] = 0$$

$$\begin{aligned} \therefore V_x &= \frac{1}{C} \left(D_{Au} \frac{\partial C_{Au}}{\partial x} + D_{Ni} \frac{\partial C_{Ni}}{\partial x} \right) = \frac{1}{C} \left(D_{Au} \frac{\partial C_{Au}}{\partial x} + D_{Ni} \frac{\partial (1 - C_{Au})}{\partial x} \right) \\ &= \frac{1}{C} (D_{Au} - D_{Ni}) \frac{\partial C_{Au}}{\partial x} \end{aligned}$$


§ 4.11.3 互扩散系数

$$\frac{dC_{Au}}{dt} = \frac{\partial}{\partial x} \left[(X_{Ni}D_{Au} + X_{Au}D_{Ni}) \frac{\partial C_{Au}}{\partial x} \right]$$

$$\therefore J = -\tilde{D} \frac{\partial C_{Au}}{\partial x}$$

这里: X_{Au} 与 X_{Ni} 分别为
Au和Ni的摩尔分数

$$\tilde{D} = X_{Ni}D_{Au} + X_{Au}D_{Ni}$$


$$\left\{ \begin{array}{l} D_A = B_A k_B T \frac{\partial \ln a_A}{\partial \ln X_A} \\ D_B = B_B k_B T \frac{\partial \ln a_B}{\partial \ln X_B} \end{array} \right.$$

其中, X_A 、 X_B 分别为A, B的摩尔分数。

$$\therefore \tilde{D} = X_A D_B + X_B D_A = X_A B_B k_B T \frac{\partial \ln a_B}{\partial \ln X_B} + X_B B_A k_B T \frac{\partial \ln a_A}{\partial \ln X_A}$$

§ 4. 11. 3 互扩散系数

根据Gibbs-Duhem方程, $\frac{\partial \ln a_B}{\partial \ln X_B} = \frac{\partial \ln a_A}{\partial \ln X_A}$

则
$$\tilde{D} = (X_A B_B k_B T + X_B B_A k_B T) \frac{\partial \ln a_A}{\partial \ln X_A}$$

假如认为: $B_A \approx B_A^*, B_B \approx B_B^*$, 因为 $D_A^* = B_A^* k_B T$

则:
$$\tilde{D} = (X_A D_B^* + X_B D_A^*) \frac{\partial \ln a_A}{\partial \ln X_A}$$

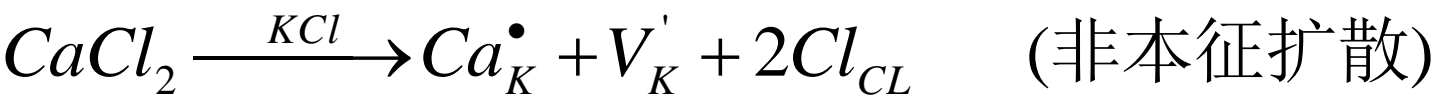
离子晶体中的两种扩散

- { **空位机制**: 大部分离子晶体 如: MgO 、 NaCl 、 FeO 、 CoO
- { **间隙机制**: 只有少数开放型晶体中存在 如: CaF_2 、 UO_2 中的 F^- 、 O^{2-} 晶体中的扩散系数可以表述为:

$$D = \gamma \frac{\lambda^2}{6} N_V v_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right)$$

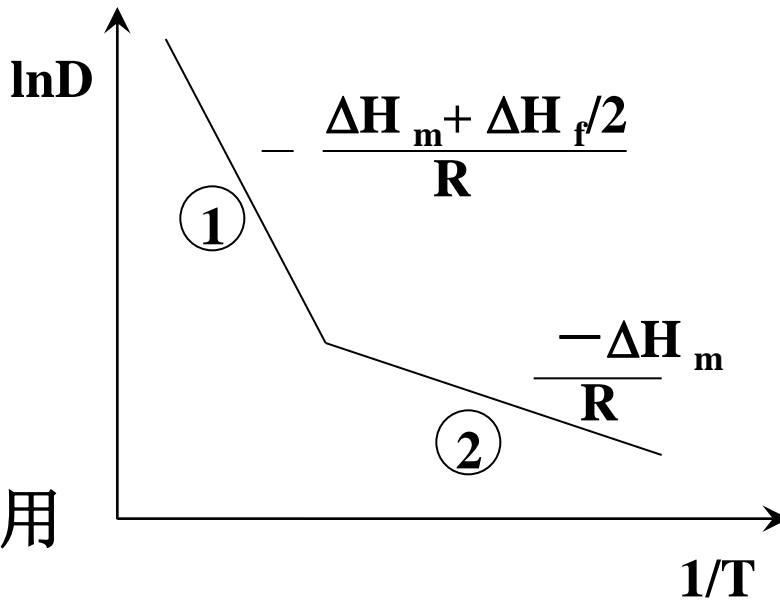
热缺陷和掺杂缺陷做为扩散载体引起的扩散

例： CaCl_2 引入到 KCl 中，分析 K^+ 的扩散，基质为 KCl



由 $\ln D \sim 1/T$ 关系得如下图：

① 段： 高温段，此时**本征扩散**起主导作用



$$D = \gamma \frac{\lambda^2}{6} N_v v_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right) = \gamma \frac{\lambda^2}{6} v_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_f / 2 + \Delta G_m}{RT}\right)$$

$$= D_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_m + \Delta H_f / 2}{RT}\right)$$

$$\ln D = -\frac{\Delta H_m + \Delta H_f / 2}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln D_0 \quad \text{斜率} = -\frac{\Delta H_m + \Delta H_f / 2}{R}$$

②段，低温段，处于非本征扩散，因为Schttky缺陷浓度很小，可忽略

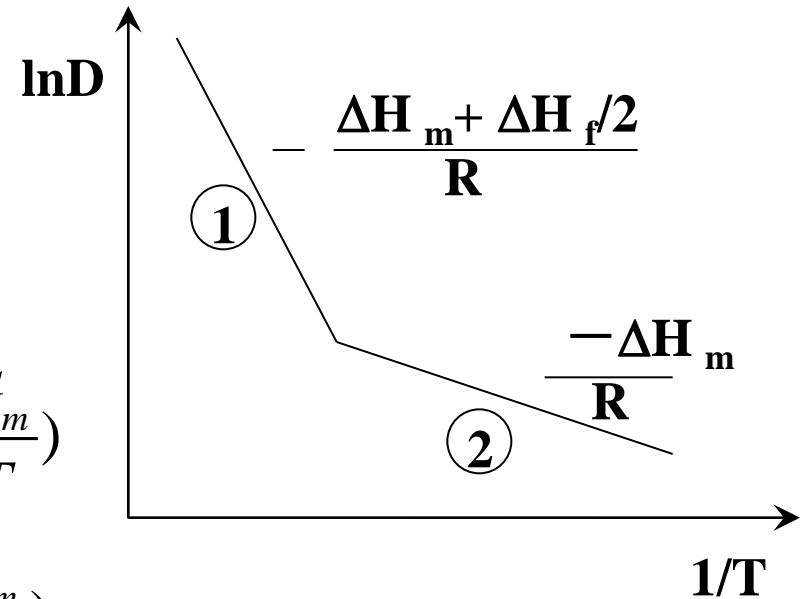
$$V'_K = [\text{CaCl}_2]_{\text{引入量}}$$

$$D = \gamma \frac{\lambda^2}{6} N_V v = \gamma \frac{\lambda^2}{6} v_0 [\text{CaCl}_2] \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right)$$

$$= \gamma \frac{\lambda^2}{6} v_0 [\text{CaCl}_2] \exp(\Delta S_m / R) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{RT}\right)$$

$$= D_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{RT}\right)$$

$$\ln D = -\frac{\Delta H_m}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln D_0 \quad \text{斜率} = -\frac{\Delta H_m}{R}$$



$$T \uparrow \Rightarrow [V'_K] = \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{2RT}\right) \uparrow$$

当 $[\text{CaCl}_2]$ 引入量 \downarrow ，扩散系数 $D \downarrow$ ，。

当杂质含量 \uparrow ，发生非本征扩散 \Rightarrow 本征扩散的转折点向高温移动。

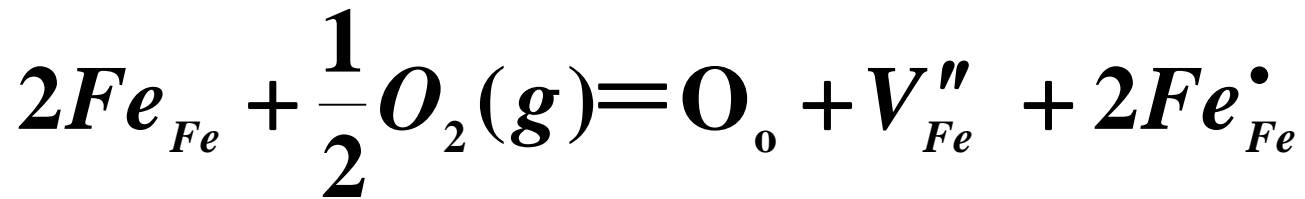
二、非化学计量化合物中的扩散

非计量化合物(如: FeO 、 NiO 、 CoO 、 MnO 等)

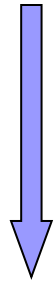
由于气氛变化引起相应的空位, 使扩散系数明显依赖于环境气氛。

1、阳离子空位型 FeO 、 NiO 、 MnO

$Fe_{1-x}O$ 由于变价阳离子,
使得中 $Fe_{1-x}O$ 有5~15% $[V_{Fe}^{//}]$
成为Fe的扩散载体



平衡常数 $K_0 = \frac{[V_{Fe}''] [Fe_{Fe}^{\bullet}]^2}{P_{O_2}^{1/2}}$



$$[Fe_{Fe}^{\bullet}] = 2[V_{Fe}''] \quad K_0 = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right)$$

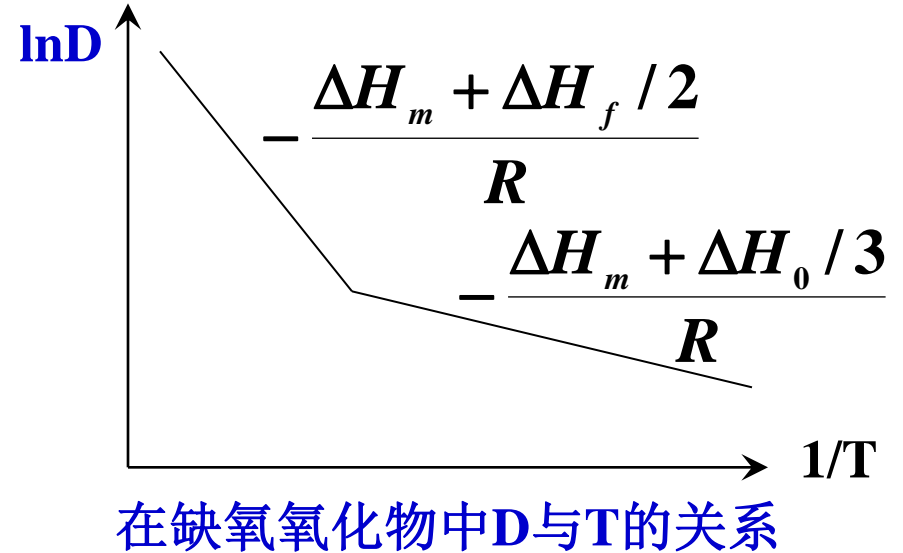
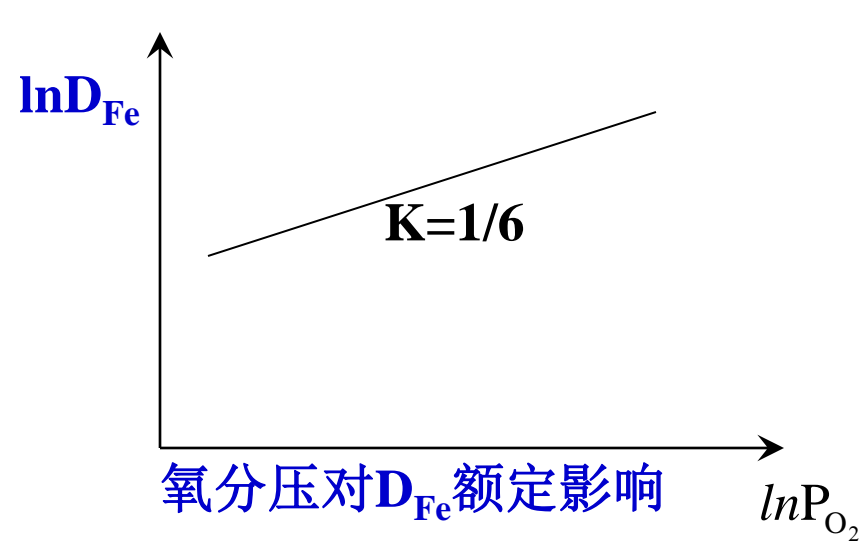
$$\exp(-\Delta G^0 / RT) = \frac{4[V_{Fe}'']^3}{P_{O_2}^{1/2}}$$

$$\Rightarrow [V_{Fe}''] = \left(\frac{1}{4}\right)^{\frac{1}{3}} \cdot P_{O_2}^{1/6} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{3RT}\right)$$

$$\begin{aligned}
D_{Fe} &= \gamma \frac{\lambda^2}{6} \nu_0 [V_{Fe}''] \cdot \exp(-\frac{\Delta G_m}{RT}) \\
&= \gamma \frac{\lambda^2}{6} \nu_0 \left(\frac{1}{4}\right)^{1/3} \cdot P_{O_2}^{1/6} \cdot \exp(-\frac{\Delta G^0}{RT}) \cdot \exp(-\frac{\Delta G_m}{RT}) \\
&= \gamma \frac{\lambda^2}{6} \nu_0 \left(\frac{1}{4}\right)^{1/3} \cdot P_{O_2}^{1/6} \cdot \exp(\frac{\Delta S_m + \Delta S^0 / 3}{R}) \cdot \exp(-\frac{\Delta H_m + \Delta H^0 / 3}{RT}) \\
&= D_0 \cdot P_{O_2}^{1/6} \cdot \exp(-\frac{\Delta H_m + \Delta H^0 / 3}{RT})
\end{aligned}$$

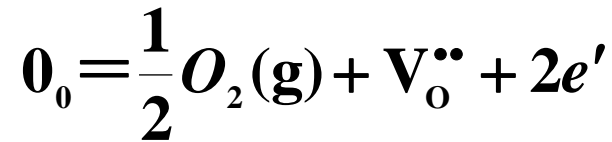
讨论：(1) T不变，由 $\ln D \sim \ln P_{O_2}$ 作图，直线斜率 $K = \frac{1}{6}$

(2) 氧分压不变，由 $\ln D \sim 1/T$ 作图，直线斜率为负， $K = -\frac{\Delta H_m + \Delta H^0 / 3}{R}$



2、阴离子空位

以TiO₂为例。高温氧分压的降低将导致如下缺陷反应。



$$K = P_{O_2}^{1/2} \cdot [V_O^{\bullet\bullet}] [e']^2$$

$$= 4P_{O_2}^{1/2} \cdot [V_O^{\bullet\bullet}]^3 = K_0 \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right)$$

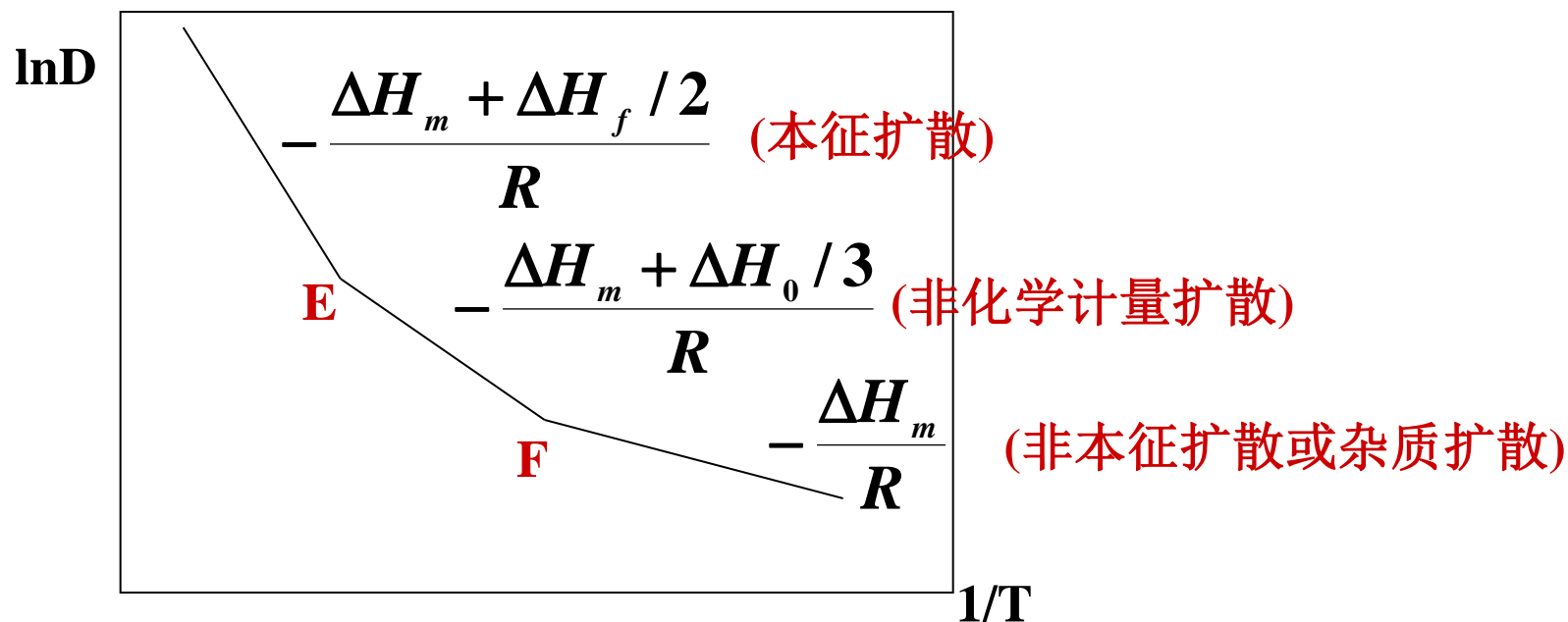
$$\Rightarrow [V_O^{\bullet\bullet}] = \left(\frac{1}{4}\right)^{1/3} \cdot P_{O_2}^{-1/6} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{3RT}\right)$$

$$\begin{aligned}
 D_o &= \gamma \frac{\lambda^2}{6} v_o [V_o''] \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right) \\
 &= \gamma \frac{\lambda^2}{6} v_o \left(\frac{1}{4}\right)^{1/3} \cdot P_{O_2}^{1/6} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_m + \Delta S^0 / 3}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_m + \Delta H^0 / 3}{RT}\right) \\
 &= D_0 \cdot P_{O_2}^{1/6} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_m + \Delta H^0 / 3}{RT}\right)
 \end{aligned}$$

讨论： (1) T不变，由 $\ln D \sim \ln P_{O_2}$ 作图，直线斜率 $K = -\frac{1}{6}$

(2) 氧分压不变，由 $\ln D \sim 1/T$ 作图，直线斜率为负， $K = -\frac{\Delta H_m + \Delta H^0 / 3}{R}$

若在非化学计量氧化物中同时考虑本征缺陷空位、杂质缺陷空位以及由于气氛改变而引起的非化学计量空位对扩散系数的贡献，其 $\ln D \sim 1/T$ 图含两个转折点。



三、晶界、界面、表面扩散

体积扩散(D_b): (晶格扩散, 本征扩散)

界面扩散(D_g): 晶界扩散——主要为液相少时
相界扩散——主要为液相多时

表面扩散(D_s)

界面对扩散的影响

$$D_s : D_g : D_b = 10^{-3} : 10^{-7} : 10^{-14} \quad (\text{cm}^2/\text{s})$$

原因: 晶界和表面结构不完整, 原子处于高能态,
所以活化能降低, $\Rightarrow D \uparrow$

例： **Ag**三种扩散的活化能

$$\text{晶内 } Q_b = 193 \text{ KJ} / \text{mol}$$

$$\text{晶界 } Q_g = 85 \text{ KJ} / \text{mol}$$

$$\text{表面 } Q_s = 43 \text{ KJ} / \text{mol}$$

在离子化合物中, $Q_g = 0.6 \sim 0.7 Q_b$

$$Q_s = 0.5 Q_b$$

多晶体扩散系数 > 单晶体扩散系数

影响扩散因素

一、温度的影响

$$D = D_0 \exp(-\Delta G/RT) \quad T \uparrow \rightarrow D \uparrow$$

二、杂质与缺陷的影响

1、杂质的作用

增加缺陷浓度 $D \uparrow$

使晶格发生畸变 $D \uparrow$

与基质结合成化合物 $D \downarrow$ 如发生淀析

2、点缺陷：提供扩散载体

3、线缺陷(位错)：提供扩散通道。

§ 4.9 物质流——菲克第一定律

- **稳态扩散**：介质中的扩散物质的浓度梯度不随时间、空间变化的扩散，称为稳态扩散。
- **一维扩散**：

$$W_{Ax} = -D_A \frac{\partial \rho_A}{\partial x}$$

式中， W_{Ax} ：A在X方向上的质量流通量，单位为 $\text{g}/\text{cm}^2\text{s}$ ；

ρ_A ：扩散介质中单位体积中A的质量，单位为 g/cm^3 ；

D_A ：A的扩散系数，单位为 cm^2/s 。

§ 4.9 物质流——菲克第一定律

$$W_{Ax} = -D_A \frac{\partial \rho_A}{\partial x} \text{ 亦可表述为: } J_{Ax} = -D_A \frac{\partial C_A}{\partial x}$$

式中, J_{Ax} : A在X方向上的摩尔通量, 单位为 $\text{mol}/\text{cm}^2\text{s}$;

ρ_A : 扩散介质中单位体积中A的质量, 单位为 g/cm^3 ;

D_A : A的扩散系数, 单位为 cm^2/s 。 C_A 为浓度 mol/cm^3

● 若 ρ_A^* 表示A物质在体系中的质量分数, ρ 为体系总密度, 则有:

$$W_{Ax} = -D_A \rho \frac{\partial \rho_A^*}{\partial x}$$

§ 4.9 物质流——菲克第一定律

如果 X_A 表示A的摩尔分数， C 表示单位体积的总摩尔数，则有：

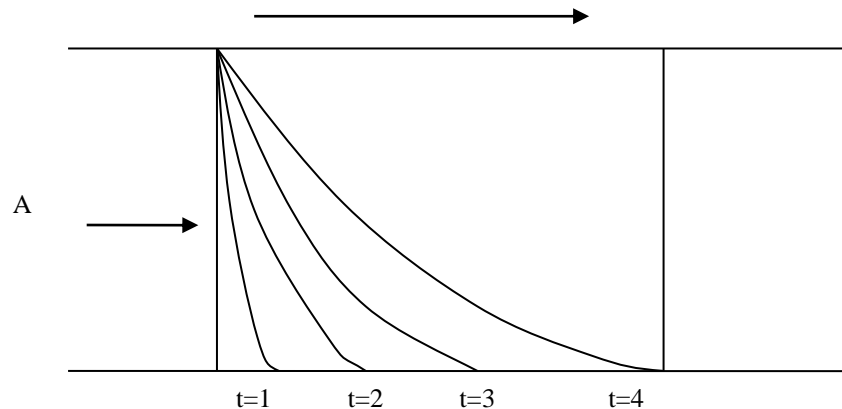
$$J_{Ax} = -D_x C \frac{\partial X_A}{\partial x}$$

➤ 三维扩散

$$\vec{J} = -\vec{D} \cdot \vec{\nabla} C$$

§ 4.10 非稳态扩散——菲克第二定律

- **非稳态扩散**：在扩散体系中，扩散物质的浓度分布随时间和空间而改变的扩散，称为非稳态扩散。



§ 4.10 非稳态扩散——菲克第二定律

有 $-\frac{\partial J_{Ax}}{\partial x} = \frac{\partial C_A}{\partial t}$ ，则将 $J_{Ax} = -D_A \frac{\partial C_A}{\partial x}$ 代入上式，得：

$$D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} = \frac{\partial C_A}{\partial t}$$

在一般情况下，体系通常总体流动，并伴随有化学反应。接下来考虑流动介质中的扩散问题。

§ 4.10 非稳态扩散——菲克第二定律

● 对于流动二元体系A+B:

A的质量分数: $w_A = \rho_A / \rho$

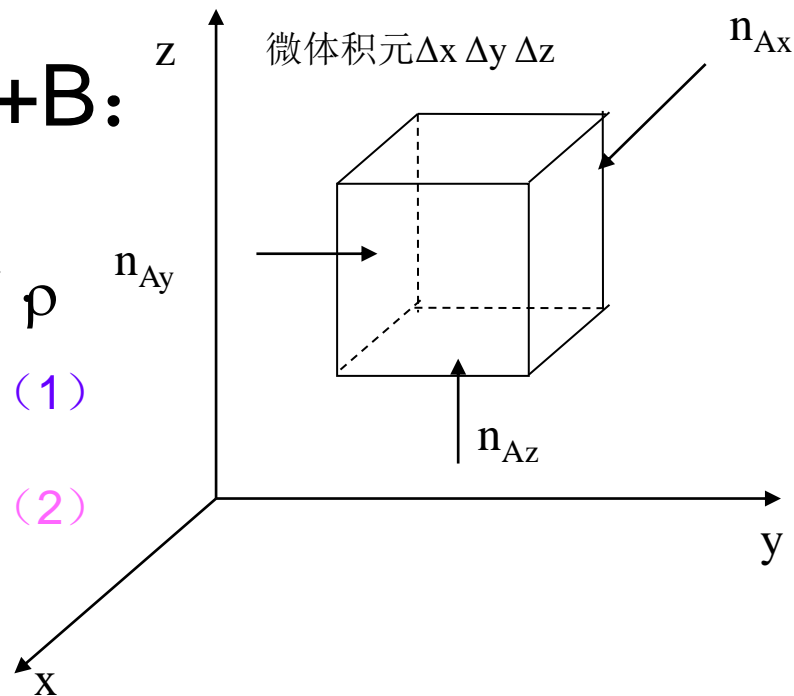
体系总物质流速: $\vec{n} = \vec{n}_A + \vec{n}_B$ $\vec{n} = \vec{v} \rho$

$$\vec{n}_A = -D_{AB} \vec{\nabla} \rho_A + w_A (\vec{n}_A + \vec{n}_B) \quad (1)$$

$$\vec{n}_A = n_{Ax} \vec{i} + n_{Ay} \vec{j} + n_{Az} \vec{k} \quad (2)$$

$$\vec{\nabla} = \vec{i} \frac{\partial}{\partial x} + \vec{j} \frac{\partial}{\partial y} + \vec{k} \frac{\partial}{\partial z} \quad (3)$$

$$\vec{n}_A = -D_{AB} \vec{\nabla} \rho_A \quad (4)$$



D_{AB} : 扩散系数

\vec{n}_A 、 \vec{n}_B : 分别表示A和B的扩散通量

ρ_A : A的质量密度

ρ : 体系总质量密度

§ 4.10 非稳态扩散——菲克第二定律

● 对于二元体系A+B:

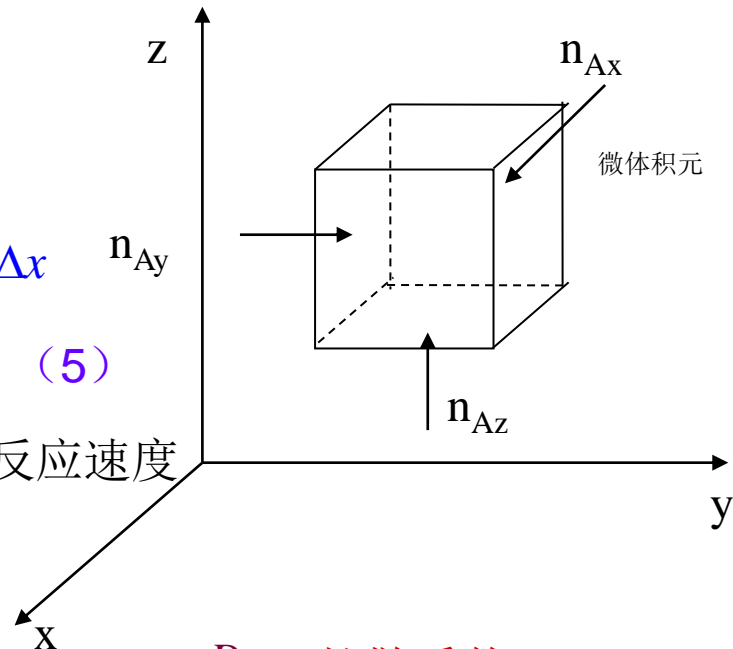
$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_A}{\partial t} \Delta x \Delta y \Delta z &= (n_{Ax}|_x - n_{Ax}|_{Ax+\Delta x}) \Delta y \Delta z + (n_{Ay}|_y - n_{Ay}|_{Ay+\Delta y}) \Delta z \Delta x \\ &\quad + (n_{Az}|_z - n_{Az}|_{Az+\Delta z}) \Delta x \Delta y + R_A \cdot \Delta x \Delta y \Delta z \end{aligned} \quad (5)$$

两边同除以 $\Delta x \Delta y \Delta z$, 得: R_A 为A的化学反应速度

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{n}_A + R_A \quad (6)$$

对于(1)式两边加 $\vec{\nabla}$ 算子点积,

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{n}_A = \vec{\nabla}(-D_{AB} \vec{\nabla} \rho_A) + \vec{n} \cdot \vec{\nabla} w_A + w_A \vec{\nabla} \cdot \vec{n} \quad (7)$$



D_{AB} : 扩散系数

\vec{n}_A 、 \vec{n}_B : 分别表示A和B的通量

ρ_A : A的质量密度

ρ : 体系总密度

§ 4.10 非稳态扩散——菲克第二定律

- 对于二元体系A、B:

体系平均速率: $\vec{v} = \vec{n} / \rho$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{n}_A = \vec{v} \cdot \vec{\nabla} \rho_A + \rho_A \vec{\nabla} \cdot \vec{v} - \vec{\nabla} (D_{AB} \vec{\nabla} \rho_A) \quad (8)$$

◆ 对于连续介质, 应用Laplas方程:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{v} = \frac{\partial}{\partial x} v_x + \frac{\partial}{\partial y} v_y + \frac{\partial}{\partial z} v_z = 0 \quad (9)$$

$$\therefore \vec{\nabla} \cdot \vec{n}_A = \vec{v} \cdot \vec{\nabla} \rho_A - \vec{\nabla} (D_{AB} \vec{\nabla} \rho_A) \quad (10)$$

(10) 代入 (6) 式, 得:

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} = -\vec{v} \cdot \vec{\nabla} \rho_A + \vec{\nabla} (D_{AB} \vec{\nabla} \rho_A) + R \quad (11)$$

D_{AB} : 扩散系数

\vec{n}_A 、 \vec{n}_B : 分别表示A和B的通量

ρ_A : A的质量密度

ρ : 体系总密度

§ 4.10 非稳态扩散——菲克第二定律

● 对于二元体系A、B:

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} = -\vec{v} \cdot \vec{\nabla} \rho_A + \vec{\nabla} (D_{AB} \vec{\nabla} \rho_A) + R \quad (11) \text{ 两边同除以}$$

A的原子量 M_A , 得:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = -\vec{v} \cdot \vec{\nabla} C_A + \vec{\nabla} (D_{AB} \vec{\nabla} C_A) + R'_A \quad (12)$$

——菲克第二定律的一般表达形式

\vec{v} : 体系中总的移动速度

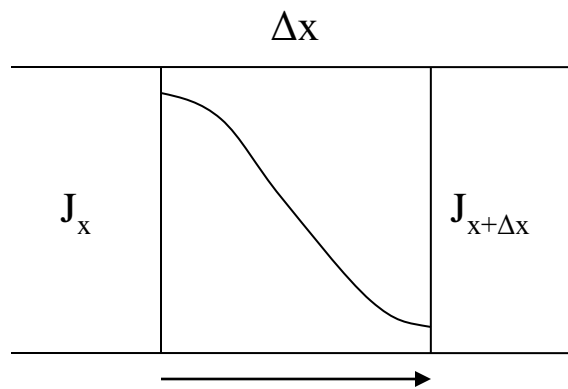
R'_A : 单位体积中A的反应速率

§ 4. 11 求解扩散方程

**对于一维的扩散模型

$$J_x = -D \frac{dC}{dx}$$

由右图得: $J_x \Big|_{x=x} A - J_x \Big|_{x=x+\Delta x} A = A \cdot \Delta x \frac{dC}{dt}$



$$-\frac{dJ_x}{dx} = \frac{dC}{dt} \longrightarrow \therefore D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{dC}{dt}$$

..... (菲克第二定律)

**对于稳态扩散

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{dC}{dt} = 0$$

§ 4. 11 求解扩散方程

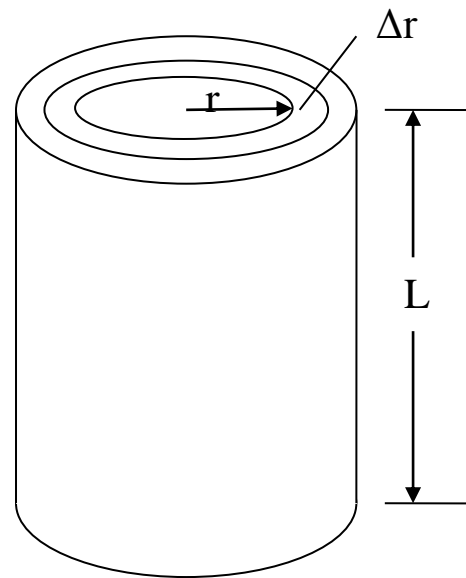
**考虑圆柱状材料中由内向外沿径向的扩散情况：(如右图)

$$J_r \Big|_r 2\pi r L - J_r \Big|_{r+\Delta r} 2\pi(r+\Delta r)L = 2\pi r \cdot \Delta r L \frac{dC}{dt}$$

$$-\frac{d(rJ_r)}{rdr} = \frac{dC}{dt}$$

$$\therefore \left\{ \begin{array}{l} \frac{D}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dC}{dr} \right) = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (\text{非稳态扩散}) \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{D}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dC}{dr} \right) = 0 \quad (\text{稳态扩散}) \end{array} \right.$$

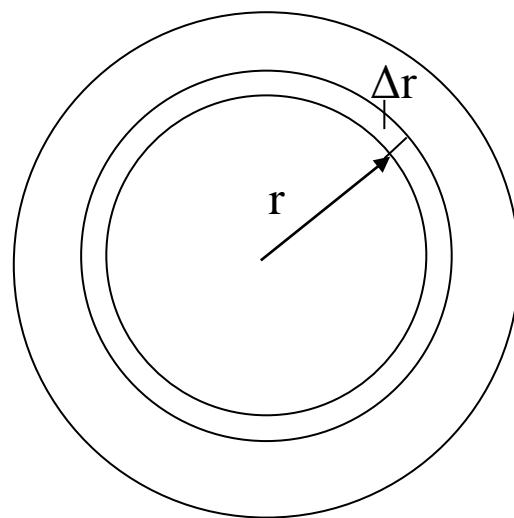


§ 4. 11 求解扩散方程

****对于球形体系由内向外沿径向的扩散**

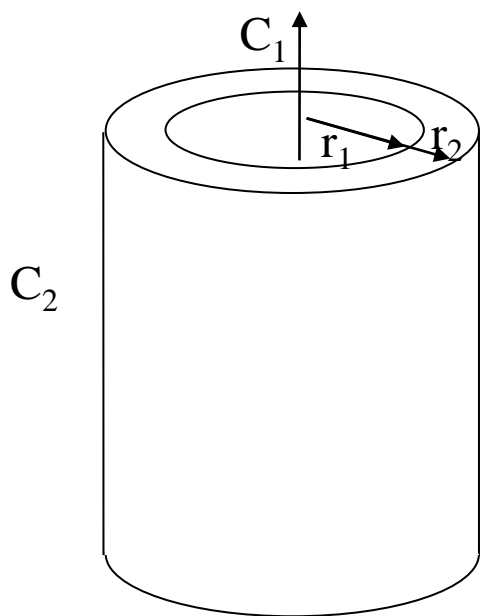
$$J_r \Big|_r 4\pi r^2 - J_r \Big|_{r+\Delta r} 4\pi (r+\Delta r)^2 = 4\pi r^2 \cdot \Delta r \frac{dC}{dt}$$

$$\therefore \begin{cases} \frac{D}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dC}{dr} \right) = \frac{\partial C}{\partial t} & \text{(非稳态扩散)} \\ \frac{D}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dC}{dr} \right) = 0 & \text{(稳态扩散)} \end{cases}$$



§ 4. 11 求解扩散方程

*****例1:** 如图管道, 内径为 r_1 , 外径为 r_2 , 将含碳气体通入管内, 管内气体碳的浓度为 C_1 , 外部浓度为 C_2 , $C_1 > C_2$, 假设为稳态扩散。求沿径向 C 的浓度分布。



$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dC}{dr} \right) = 0 \qquad r \frac{dC}{dr} = A$$

$$\text{则: } C = A \ln r + A_1$$

$$\begin{cases} C = C_1 & r = r_1 & C_1 = A \ln r_1 + A_1 \\ C = C_2 & r = r_2 & C_2 = A \ln r_2 + A_1 \end{cases}$$

$$\therefore A = \frac{C_1 - C_2}{\ln \frac{r_2}{r_1}} \qquad A_1 = C_2 - \frac{C_1 - C_2}{\ln \frac{r_2}{r_1}} \ln r_2$$

$$\therefore C = \frac{C_1 - C_2}{\ln \frac{r_2}{r_1}} \ln r + C_2 - \frac{C_1 - C_2}{\ln \frac{r_2}{r_1}} \ln r_2$$

§ 4. 11 求解扩散方程

***例2：利用带有金属铂层的石英玻璃管对不纯氢气进行过滤净化。

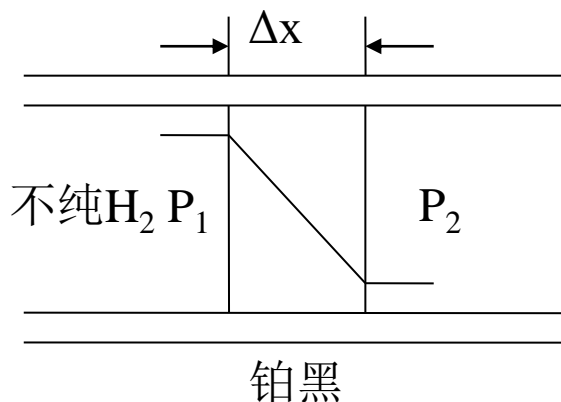
体系中存在如下反应， $H_2 \rightleftharpoons 2H$

反应的平衡常数为K

根据西华特（Sievert）定律

$$C_1 = KP_1^{1/2}$$

$$C_2 = KP_2^{1/2}$$



$$\therefore J_x = -D \frac{C_2 - C_1}{\Delta x} = D \frac{C_1 - C_2}{\Delta x} = \frac{D}{\Delta x} (K\sqrt{P_1} - K\sqrt{P_2}) = \frac{KD}{\Delta x} (\sqrt{P_1} - \sqrt{P_2})$$

§ 4. 11 求解扩散方程

***例3： 在一个充满A物质的气体中放入多孔催化剂球，气体A在多孔介质表面发生催化反应 $A \rightarrow B$ ，球表面的A浓度为 C_{AS} ，求解催化转化表达式与催化效率。

解：假定反应速度为 $n = -k'Ca$ k' : 正反应速度常数;
 a : 多孔体内单位体积的平均表面积

在稳态下，扩散量等于消耗量，即

$$4\pi(r + \Delta r)^2 J_r \Big|_{r+\Delta r} - 4\pi r^2 J_r \Big|_r + 4\pi r^2 \Delta r n = 0$$

$$D_{eff} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dC_A}{dr} \right) = k' C_A a$$

$$\begin{cases} \text{当} r=R \text{时,} & C_A = C_{AS} \\ \text{当} r=0 \text{时,} & C_A \text{为有限值} \end{cases}$$

§ 4. 11 求解扩散方程

$$\text{令 } \frac{C_A}{C_{AS}} = \frac{f(r)}{r}$$

$$\therefore \frac{dC_A}{dr} = C_{AS} \left(\frac{df}{dr} \frac{1}{r} - f \frac{1}{r^2} \right)$$

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dC_A}{dr} \right) = C_{AS} \frac{d}{dr} \left(r \frac{df}{dr} - f \right) = C_{AS} \left(\frac{df}{dr} + r \frac{d^2 f}{dr^2} - \frac{df}{dr} \right) = C_{AS} r \frac{d^2 f}{dr^2}$$

$$\therefore D_{eff} C_{AS} \frac{1}{r} \frac{d^2 f}{dr^2} = k' C_A a$$

$$\therefore \frac{d^2 f}{dr^2} = \frac{k' a}{D_{eff}} \frac{r C_A}{C_{AS}} = \frac{k' a}{D_{eff}} f$$

§ 4. 11 求解扩散方程

求解方程 $\frac{d^2 f}{dr^2} = \frac{k'a}{D_{eff}} f$ 双曲函数 $\cosh x = \frac{e^x + e^{-x}}{2}$

$$\frac{C_A}{C_{AS}} = \frac{C_1}{r} \cosh \sqrt{\frac{k'a}{D_{eff}}} r + \frac{C_2}{r} \sinh \sqrt{\frac{k'a}{D_{eff}}} r$$

代入边界条件求出 C_1 、 C_2 , 得:

$$C_1 = 0 \quad C_2 = R \left(\sinh \sqrt{\frac{k'a}{D_{eff}}} \right)^{-1}$$

$$\therefore \frac{C_A}{C_{AS}} = \frac{R}{r} \frac{\sinh \sqrt{\frac{k'a}{D_{eff}}} r}{\sinh \sqrt{\frac{k'a}{D_{eff}}} R}$$

§ 4. 11 求解扩散方程

∴单位时间内扩散进入球内的A的物质的量为

$$W_{AD} = -4\pi R^2 D_{eff} \left. \frac{dC_A}{dr} \right|_{r=R} = 4\pi R D_{eff} C_{AS} \left(1 - \sqrt{\frac{k'a}{D_{eff}}} R \coth \sqrt{\frac{k'a}{D_{eff}}} R \right)$$

球内发生催化反应的A的量为 $W_A = \frac{4}{3} \pi R^3 (-k'a C_{AS})$

定义催化效率：

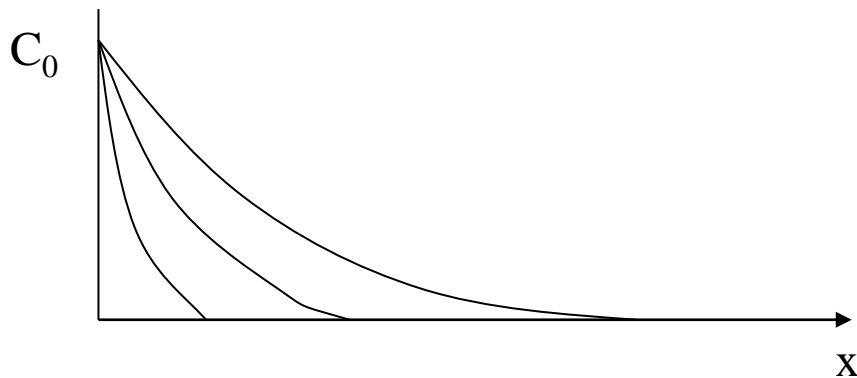
$$\eta = \frac{W_{AD}}{W_A} = \frac{\sqrt{\frac{k'a}{D_{eff}}} R \coth \sqrt{\frac{k'a}{D_{eff}}} R - 1}{\frac{4}{3} \pi R^3 k'a} 4\pi R D_{eff}$$

§ 4. 11 求解扩散方程

∴ 整个过程分为两步，首先气体A扩散到球内，然后A在多孔介质内发生反应，故当扩散系数D增大时，催化效率 η 也增大，而当 $k'a$ 增大时，扩散成为控速环节， η 下降。

$$\eta = \frac{W_{AD}}{W_A} = \frac{\sqrt{\frac{k'a}{D_{eff}}} R \coth \sqrt{\frac{k'a}{D_{eff}}} R - 1}{\frac{4}{3} \pi R^3 k' a} 4 \pi R D_{eff}$$

§ 4. 12 非稳态扩散方程解



$$\therefore D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{dC}{dt}$$

边界条件为:

$$\left\{ \begin{array}{lll} t = 0 & x > 0 & C = 0 \\ t > 0 & x = 0 & C = C_0 \\ x = \infty & & C = 0 \end{array} \right.$$

$$C = f\left(\frac{x}{\sqrt{t}}\right) = f(y) \quad (\text{令: } y = \frac{x}{\sqrt{t}}, \quad \frac{dy}{dx} = \frac{1}{\sqrt{t}})$$

$$\therefore \frac{dy}{dt} = -\frac{x}{2} t^{-3/2} = -\frac{y}{2t}$$

$$\therefore \left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)_x = \frac{\partial C}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial t} = -\frac{y}{2t} \frac{\partial C}{\partial y} \qquad \left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_t = \frac{\partial C}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial x} = \frac{1}{\sqrt{t}} \frac{\partial C}{\partial y}$$

§ 4. 12 非稳态扩散方程解

则: $\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \Big|_t = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{\sqrt{t}} \frac{\partial C}{\partial y} \right) = \frac{1}{\sqrt{t}} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial C}{\partial y} \right)$

$$= \frac{1}{\sqrt{t}} \frac{\partial}{\sqrt{t} \partial y} \left(\frac{\partial C}{\partial y} \right)$$

$$= \frac{1}{t} \frac{\partial^2 C}{\partial y^2}$$

$$\therefore \frac{D}{t} \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} = - \frac{y}{2t} \frac{\partial C}{\partial y}$$

$$\text{令 } P = \frac{dC}{dy}$$

$$\therefore D \frac{dP}{dy} = - \frac{yP}{2}$$

§ 4.12 非稳态扩散方程解

将 $D \frac{dP}{dy} = -\frac{yP}{2}$ 积分得: $-\frac{y^2}{4} = D \ln P + I$

令积分常数 $I = -D \ln A$

则 $-\frac{y^2}{4} = D \ln \frac{P}{A}$

$$\therefore P = A \exp\left(-\frac{y^2}{4D}\right) \quad (\because P = \frac{dC}{dy}) \rightarrow \frac{dC}{dy} = A \exp\left(-\frac{y^2}{4D}\right)$$

$$\text{令 } \lambda^2 = \frac{y^2}{4D} \quad \lambda = \frac{y}{2\sqrt{D}} = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$$

$$\therefore dy = 2\sqrt{D}d\lambda$$

则: $dC = Ae^{-\lambda^2} 2\sqrt{D}d\lambda$

§ 4. 12 非稳态扩散方程解

对 $dC = Ae^{-\lambda^2} 2\sqrt{D}d\lambda$ 积分, 得 :

$$\int_{C_0}^C dC = 2A\sqrt{D} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-\lambda^2} d\lambda \quad (\text{当 } x \rightarrow \infty, \quad C = 0)$$

$$\int_{C_0}^0 dC = 2A\sqrt{D} \int_0^\infty e^{-\lambda^2} d\lambda = 2A\sqrt{D} \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

$$\therefore A = -\frac{C_0}{\sqrt{\pi D}}$$

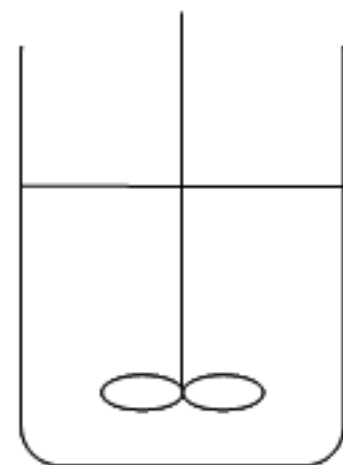
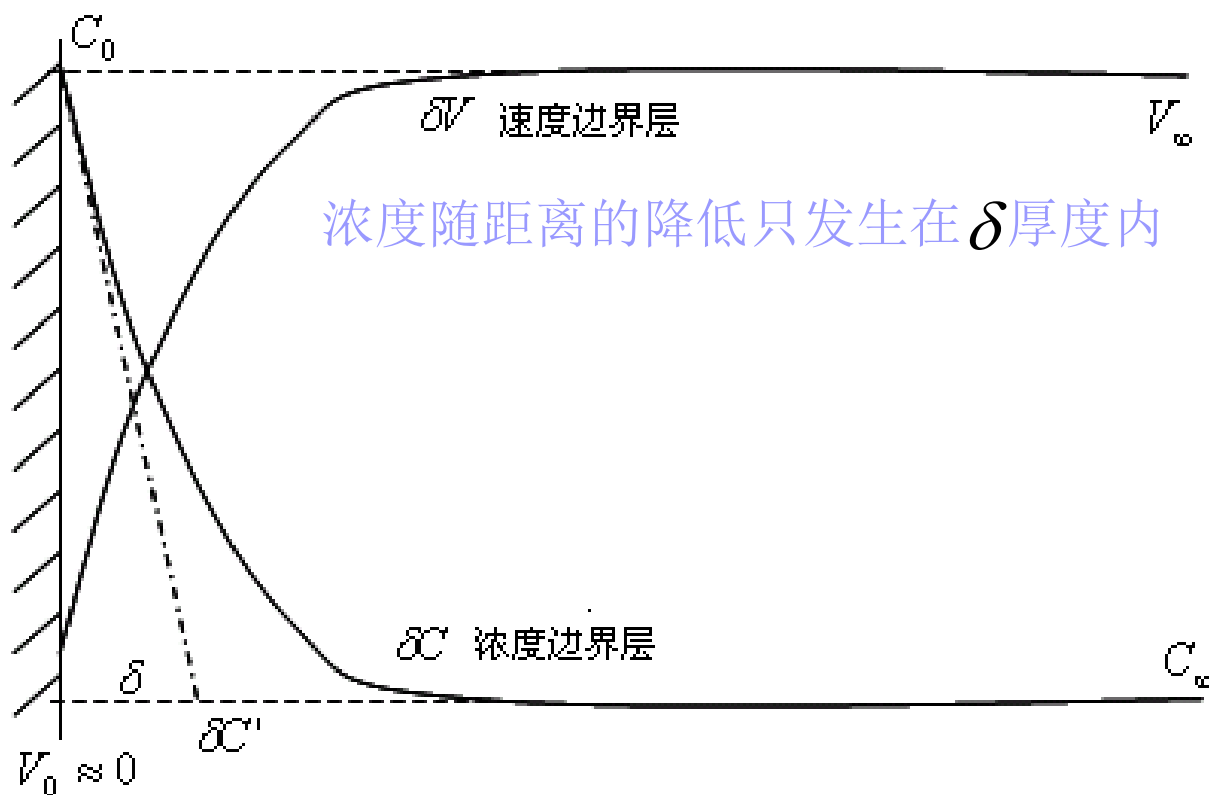
$$\therefore C - C_0 = -\frac{2C_0}{\sqrt{\pi D}} \sqrt{D} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-\lambda^2} d\lambda = -\frac{2C_0}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-\lambda^2} d\lambda$$

$$\text{则 } C(x, t) = C_0 \left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-\lambda^2} d\lambda \right) = C_0 \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right]$$

§ 4.12. 多相反应与传质系数

假定：多相反应过程中，反应组份在单相内部由于搅拌是均匀分布的，浓度梯度仅存在于界面层中。

浓度边界层



“浓度边界层”厚度不是固定的，它还随反应液体或气体的流速、密度、粘度和温度而变化。

对流传质

- 流体与固体壁面间对流传质中，一方面由于浓度梯度的存在，物质以分子扩散的方式进行传递，另一方面，流体在运动过程中，也必然将物质从一处向另一处传递。所以，对流传质的速率除了分子传递的影响外，还受到流体流动的影响。
- 对流传质的类型与机理
- 对流传质的类型
- 按流体的流动发生原因不同，分：
 - 自然对流传质
 - 强制对流传质
 - 强制层流传质
 - 强制湍流传质
- 按流体的作用方式，分：
 - 流体作用于固体壁面，即流体与固体壁面的传质，如水流过可溶性固体壁面。
 - 一种流体作用于另一种流体，两流体通过相界面进行传质，即相际传质，如用水吸收混于空气的氨。

浓度边界层与对流传质系数

- 浓度边界层
- 当流体流过固体壁面时，若流体与固体壁面间存在浓度差，受壁面浓度的影响，在与壁面垂直方向上的流体内部将建立起浓度梯度，该浓度梯度自壁面向流体主体逐渐减小。通常将壁面附近具有较大浓度梯度的区域称为浓度边界层或传质边界层。

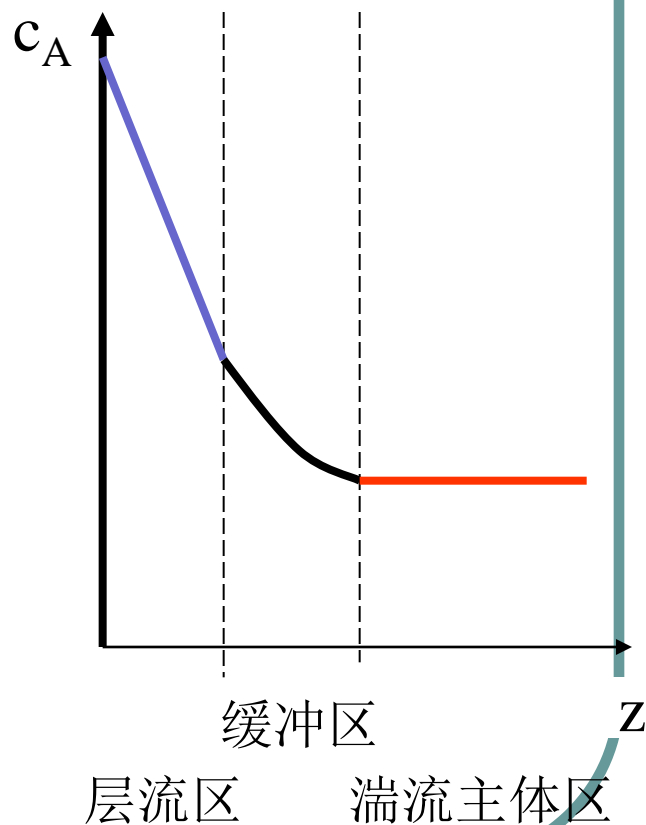
对流传质的机理

- 以流体与固体壁面的对流传质为例讨论，对有固定相界面的相际传质，其机理类似。

层流区：物质传递仅以分子扩散方式进行，其浓度梯度很大，浓度分布曲线很陡，近似为一直线。

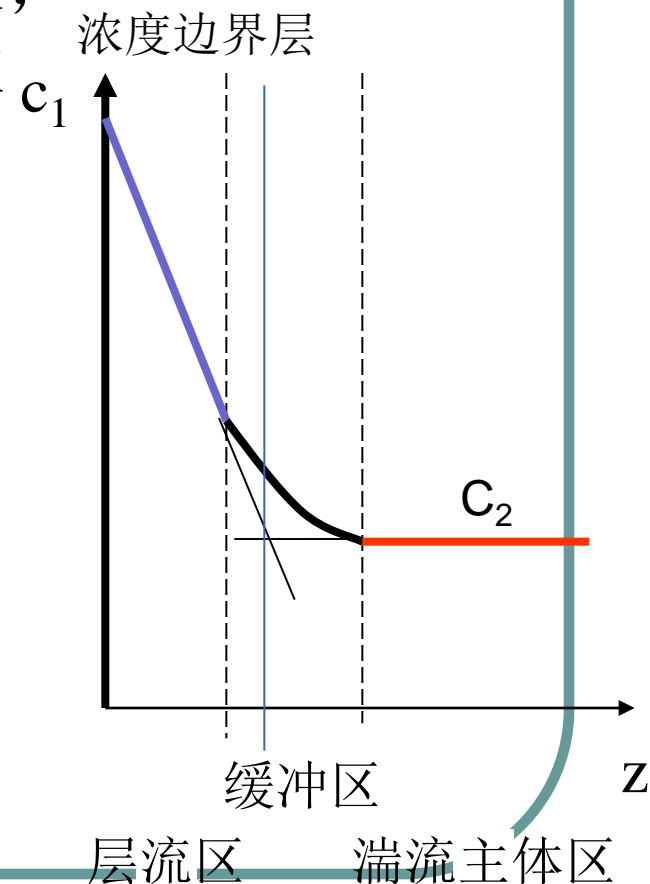
缓冲区：物质传递以分子扩散和涡流扩散方式进行，浓度梯度较层流区的小，浓度分布曲线为一曲线。

湍流主体区：由于搅拌的作用使得浓度梯度非常小，近似为零，浓度分布曲线为一水平线。



- 将层流区、湍流主体区的直线延长，其交点与壁面间形成的膜层称为浓度边界层。

- 浓度边界层内浓度分布曲线近似为直线，假定浓度边界层内物质迁移是以扩散的方式进行。浓度边界层以外的浓度分布曲线为水平线，全部传质阻力集中在浓度边界层。



§ 4.13. 传质系数

扩散通量: $J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \approx -D \frac{C_2 - C_1}{d}$

定义“传质系数” $k = \frac{D}{d}$ 单位: (cm/sec)

则:

$$J = (C_1 - C_2)k$$

——浓度差是传质的驱动力!

§ 4.14 多相反应中的传质过程

$$\left\{ \begin{array}{ll} k_A = \frac{D_A}{\delta} & \text{.....A的传质系数} \\ k_B = \frac{D_B}{\delta} & \text{.....B的传质系数} \end{array} \right.$$

则A, B的传质通量分别为:

$$\left\{ \begin{array}{l} \dot{n}_A = k_A (C_{\infty}^A - C_s^A) \\ \dot{n}_B = k_B (C_s^B - C_{\infty}^B) \end{array} \right.$$

在界面上的反应写作: $A \xrightarrow{K} B$

✓ 假设物质A扩散到界面生成物质B:

多相反应中的传质过程

$\because C_s^B = K \bullet C_s^A$
带入
{

$$\begin{cases} \dot{n}_A = k_A (C_\infty^A - C_s^A) \\ \dot{n}_B = k_B (C_s^B - C_\infty^B) \end{cases}$$

得:

$$\begin{cases} \dot{n}_A = k_A (C_\infty^A - C_s^A) \\ \dot{n}_B = k_B (C_s^A \bullet K - C_\infty^B) \end{cases}$$

$$\therefore \frac{\dot{n}_A}{k_A} + \frac{\dot{n}_B}{k_B} = C_\infty^A - C_s^A + C_s^A - \frac{1}{K} C_\infty^B = C_\infty^A - \frac{1}{K} C_\infty^B$$

假设:

- 1) 界面反应速度远大于扩散, 即扩散是控速环节;
- 2) 整个反应是在稳态下进行, $\dot{n}_A = \dot{n}_B = \dot{n}$

那么:

$$\dot{n} \left(\frac{1}{k_A} + \frac{1}{k_B} \right) = C_\infty^A - \frac{1}{K} C_\infty^B$$

多相反应中的传质过程

则总扩散通量:

$$\dot{n} = \frac{1}{\left(\frac{1}{k_A} + \frac{1}{k_B}\right)} \bullet \left(C_\infty^A - \frac{1}{K} C_\infty^B\right)$$

定义 $\frac{1}{\left(\frac{1}{k_A} + \frac{1}{k_B}\right)}$ 为总传质系数为 k' 则 $\dot{n} = k' \bullet \left(C_\infty^A - \frac{1}{K} C_\infty^B\right)$

对于 $A + B \xrightarrow{K_1} C$ 类型的三相反应, 同样可以推出:

$$\left(C_\infty^A - \frac{n_A}{k_A}\right) \left(C_\infty^B - \frac{n_B}{k_B}\right) = \left(C_\infty^C + \frac{n_C}{k_C}\right) \bullet \frac{1}{K_1}$$

再根据反应特点, 便可得到总扩散通量的表达式。

多相反应中的传质过程

- **总的来说:**

- 1) 如果反应有多个路径, 那么应沿着最快的路径进行;
- 2) 如果反应过程中有多个步骤, 那么整个反应速度应由最慢的步骤 (即控速环节) 来控制。

§ 4.15、控速环节

假设：气态的A扩散到固态的C表面，与C反应生成气态的B。

即存在三个步骤：1) A扩散到C表面；

2) A反应生成B；

3) B离开C表面扩散到气相中；

令 $\dot{n}_A, \dot{n}_B, \dot{n}_C$ 分别表示A, B, C物质从本体中扩散到界面的扩散通量，

则，当 $\dot{n}_A = \dot{n}_B = \dot{n}_C$ 时，

A和B都不会在界面上堆积。

若某个反应有N个步骤组成，则这些步骤中哪一个速度比较慢，哪一个就控制了总反应的速度，称此步为“控速环节”。

§ 4. 16 多相间的对流传质模型

双膜模型

- 1923年惠特曼(Whiteman)提出，最早的传质模型。
- 要点：
- 两流体相接触时，两相间存在稳定的相界面，界面两侧各有一个很薄的相对停滞膜，溶质以分子扩散的方式通过此膜层。
- 在两相相界面处，两相处于平衡状态。
- 在两个停滞膜以外的两相主体中，由于流体的强烈流动，各处浓度均匀一致。
- 双膜理论将复杂的相际传质过程归结为两种流体停滞膜层的分子扩散过程，依此模型，在相界面处及两相主体中均无传质阻力存在。整个相际传质过程的阻力便全部集中在两个停滞膜层内。因此，双膜模型又称双阻力模型。

溶质渗透模型

- 1935年希格比(Higbie)提出。
- 其要点为：宏观流动将本体中的微体积元带到界面处，微体积元在界面停留的时间 τ 内，溶质开始从界面发生非稳态扩散，直至被流体带离界面。
- **表面更新理论**
- 1951年丹克沃茨(Danckwerts)提出。
- 其要点为：在两相接触过程中，不断有微体积元从主体到达界面，置换原来界面上的液体，停留一段时间后又被新的液体单元所置换，如此不断地进行，其接触表面也在不断更新，传质过程为不稳定状态，其速率与置换的频率有关。

Relax!

