

第6章 传递现象

思考题解答

1. 化学势梯度和浓度梯度是否是一回事, 应该用哪一个来表达费克定律。

解: 沿 z 方向的化学势梯度为 $d\mu_B/dz$, 浓度梯度为 dc_B/dz , 它们不是一回事。扩散的推动力严格地说应为化学势梯度, B 物质扩散的速度为

$$v_{B,z} = -\frac{D_{BA}}{RT} \frac{d\mu_B}{dz}$$

物质通量 $j_{B,z}$ 与它的关系为

$$j_{B,z} = c_B v_{B,z}$$

故费克定律严格地应为

$$j_{B,z} = -c_B \frac{D_{BA}}{RT} \frac{d\mu_B}{dz}$$

如果 B 的浓度很小, 可将溶液看作理想稀溶液, 按惯例 IV, 化学势与浓度的关系为

$$\begin{aligned}\mu_B &= \mu_{c,B}^{**} + RT \ln(c_B/c^\circ) \\ d\mu_B &= RT dc_B/c_B\end{aligned}$$

代入上式得

$$j_{B,z} = -D_{BA} dc_B/dz$$

这就是通常使用的费克定律, 式中浓度梯度可看作扩散的推动力。

2. 为什么在讨论自扩散系数时, 要设想加入示踪分子。

解: 在研究纯物质的扩散系数时, 如果在系统中造成一定的密度差, 此时将引起物质的宏观流动, 在研究扩散时必须将由于宏观流动所

引起的物质转移扣除。加入示踪分子进行实验就可以使纯物质系统中不存在密度差，没有物质的宏观流动，但示踪分子 B^* 有浓度梯度 dc_{B^*}/dz ，有 B^* 分子的传递。

3. 相间扩散和相内扩散有什么不同。

解：相内扩散是指物质在同一相内由高浓度区向低浓度区传递。相间扩散是指物质由一个相向另一个相传递，此时物质传递伴随着相变化。

4. 为什么在两组分系统的扩散研究中要选择参照系，选择的原则是什么。

解：对一般混合物或溶液，当考虑其中物质 B 与 A 的扩散时，由于 B 与 A 的扩散速度常不一样，于是在某一截面上 B 的通量 j_B 与 A 的通量 j_A 不能相互抵消而可能形成流体的宏观流动。为了将分子扩散与这种宏观流动区别开来，就必须选择参照系。选择的原则是使 B 与 A 相对于参照系的通量之和为零，这样就没有宏观流动。

5. 什么是费克第二定律，它与费克定律有什么关系。

解：在非恒稳态扩散过程中，浓度随时间和距离而变，其关系为

$$\frac{\partial c_B}{\partial t} = D_{BA} \frac{\partial^2 c_B}{\partial z^2}$$

即费克第二定律。它是利用物料衡算先得出

$$\frac{\partial c_B}{\partial t} = -\frac{\partial j_{B,z}}{\partial z}$$

再以费克第一定律

$$j_{B,z} = -D_{BA} \frac{dc_B}{dz}$$

代入而得到的。

6. 布朗运动和扩散有什么关系。

解: 扩散是由于分子或颗粒的热运动引起的物质由高浓度到低浓度的传递。布朗运动则是分子或颗粒由于热运动而产生的随机运动；如用某时间 t 的均方位移 $\langle z^2 \rangle$ 来表示布朗运动的强度，该强度与浓度大小无关。由于扩散和布朗运动的根源都是热运动，所以它们间有一定的联系，具体来说，即爱因斯坦—斯莫鲁霍夫斯基方程式(6-39)

$$\langle z^2 \rangle = 2Dt$$

上面已说明了布朗运动和扩散的关系。为了对此有进一步的了解，可设想流体中垂直于 z 方向上一面积为 A_s 的矩形平面，在其两边各取长度为 $\sqrt{\langle z^2 \rangle}$ 的长方体，体积为 $A_s \sqrt{\langle z^2 \rangle}$ ，其中平均浓度分别为 c 和 $c + \Delta c$ ，参见附图。如浓度梯度为 dc/dz ，则 $\Delta c = \sqrt{\langle z^2 \rangle} dc/dz$ 。由于布朗运动，在时间 t 内，左边长方体中应有一半分子通过平面进入右边，与此同时，右边长方体中也应有一半分子通过平面进入左边，它们的差值除以面积 A_s 和时间 t ，即为通量 j_z 。可列出下面等式：

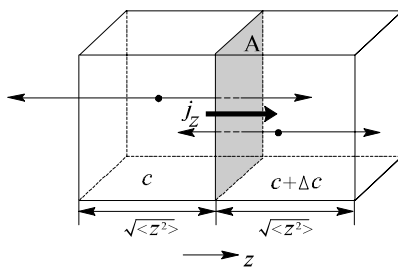
$$\begin{aligned} j_z &= \frac{1}{2A_s t} [cA_s \sqrt{\langle z^2 \rangle} - (c + \Delta c)A_s \sqrt{\langle z^2 \rangle}] \\ &= -\frac{1}{2t} \Delta c \sqrt{\langle z^2 \rangle} = -\frac{1}{2t} \sqrt{\langle z^2 \rangle} \frac{dc}{dz} \sqrt{\langle z^2 \rangle} = -\frac{\langle z^2 \rangle}{2t} \frac{dc}{dz} \end{aligned}$$

与扩散的费克定律式(6-1)

$$j_z = -D \frac{dc}{dz}$$

相比较，得 $\langle z^2 \rangle = 2Dt$ 即式(6-39)。这是该式的又一种推导方法，从中可以更直观地看到扩散与布朗运动的关系。

7. 如何理解爱因斯坦—斯莫鲁霍夫斯基方程。为什么是均方位移与



t 成正比。

解：在布朗运动的爱因斯坦-斯莫鲁霍夫斯基方程式(6-39) $\langle z^2 \rangle = 2Dt$ 中， $\langle z^2 \rangle$ 是均方位移，此式表明均方位移与时间成正比。一般粒子在两次碰撞之间的运动，位移应与时间成正比。在布朗运动中所观察到的分子或粒子的位移，是经历了许多次分子间碰撞的宏观结果。它是一个随机变量，在不同时间观察可能有不同的数值。爱因斯坦-斯莫鲁霍夫斯基方程表明，通过大量的观测，位移平方的统计平均值，即均方位移 $\langle z^2 \rangle$ ，与时间成正比。

8. 热扩散和达福尔效应是怎样的物理现象，它们之间有什么关系。

解：热扩散是由温度梯度引起的物质传递现象。达福尔效应是由浓度梯度引起的热传递现象。不可逆过程热力学可以证明热扩散系数与达福尔系数相等，见式(6-95)。

9. 不可逆程度和熵产生率有什么关系。熵产生率方程有些什么特点。

解：熵产生就是 $T = T_{\text{环}}$ 时的不可逆程度，熵产生率则是单位时间的熵产生，即 $T = T_{\text{环}}$ 时单位时间的不可逆程度。对离散系统，熵产生率由三部分构成：(1) 子系统 1 和 2 间能量传递的贡献；(2) 子系统 1 和 2 间物质传递的贡献；(3) 子系统 1 和 2 中化学反应的贡献。对连续系统，熵产生率也由能量传递、物质传递和化学反应的贡献等三部分构成。

10. 什么是广义推动力和广义通量，什么是线性唯象关系，什么是倒易关系。

解：熵产生率可表达为各种推动力与相应通量的乘积之和。能量传递、物质传递和化学反应等的推动力，总称为广义推动力；与各种推动力相应的通量，总称为广义通量。通量与推动力间成线性关系，并且不仅是相应的推动力，而且所有其他的推动力都以线性的形式影响该通量，这就是线性唯象关系。

倒易关系即 $L_{ij} = L_{ji}$ 。它表明：当通量 j_i 受到推动力 X_j 影响时，通量 j_j 也以同样的唯象系数受到推动力 X_i 的影响。

11. 不可逆过程热力学应用于传递现象时有些什么好处。

解：由不可逆过程热力学得出的那些基本方程，将熵产生率与物质传递、热传递和化学反应的关系，统一地组织在一个方程中，形成一个完整的框架。由于引入线性唯象系数与倒易关系，可得到不同不可逆过程性质间的普遍联系，从而可由一种宏观性质推测另一种宏观性质，或用来检查实验测得的宏观性质的可靠性。

12. 气体分子运动学说得到的传递性质表达式与恰普曼-英斯科格理论所得到的表达式有什么区别和联系。

解：气体分子运动学说把分子看作没有吸引力质量为 m 、直径为 d 的硬球，可求得低压下气体传递性质的表达式。恰普曼-英斯科格理论可用于非理想气体，导得的传递性质的表达式更为严格，所得结果与实验更符合。对硬球气体，这些表达式基本上回到由气体分子运动学说所得到的式子，但系数不同。