

01

气体分子平均自由程

02

分子间平均碰撞频率

03

气体扩散系数

04

多孔介质中的扩散



# 唯象理论定律

Darcy's Law

Porous flow

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

渗流量和水头差( $dP/dx$ )、垂直于水流方向的截面积( $A$ )成正比，而与渗流长度( )成反比

Fourier's Law

Heat flow

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

Ohm's Law

Electric flow

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

Fick's Law

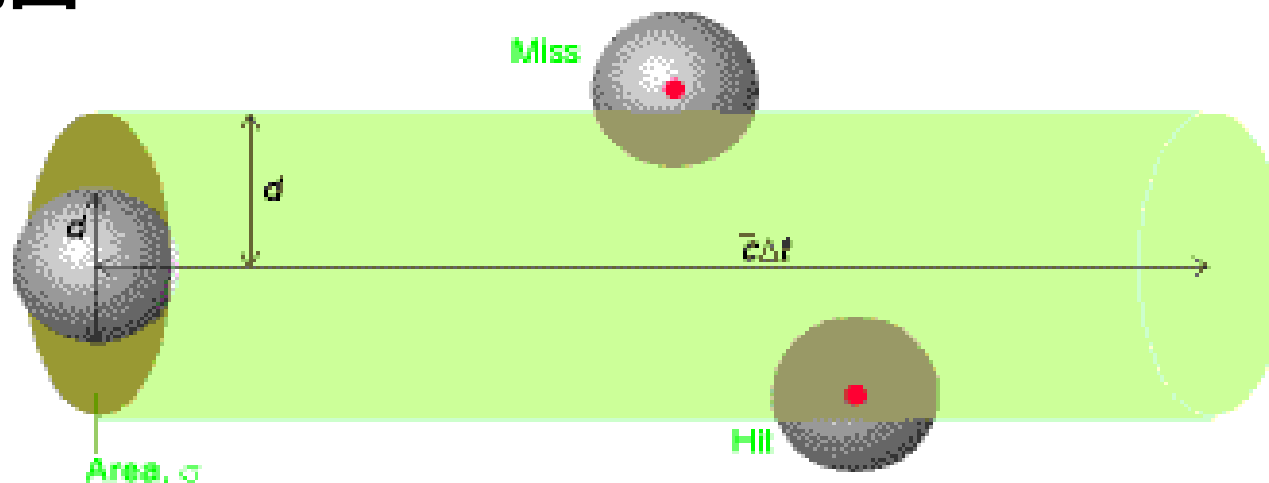
Mass flow

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



# 1. 气体分子平均自由程

## 一、碰撞截面



$d$ 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、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**

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



### 三、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、气体扩散系数的导出

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

D为自扩散系数

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$$

$$\bar{\lambda} = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi d^2 P}$$

d: 气体分子直径; P: 气体压强

m: 分子质量

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

对于单一气体中气体分子（原子）的扩散系数：



假设气体分子的碰撞为完全弹性碰撞，考虑分子作用

则

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

式中,  $\sigma_{AB}$  : 平均碰撞直径

$$\sigma_{AB} = \frac{1}{2}(\sigma_A + \sigma_B)$$

$\Omega_{DAB}$  : 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

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



对于体系中存在A-B两种气体

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

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





## 试估计标准状况下空气扩散系数。

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

$$\rho = \frac{0.029}{22.4} \times 10^3 = 1.29 \text{ Kg} \cdot \text{m}^{-3} \quad D = \frac{1}{3} \bar{v} \lambda = 1.0 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$



### 3. 气体中的扩散系数

**举例：求1600°C时Fe蒸汽在Ar中的扩散系数，1atm。**

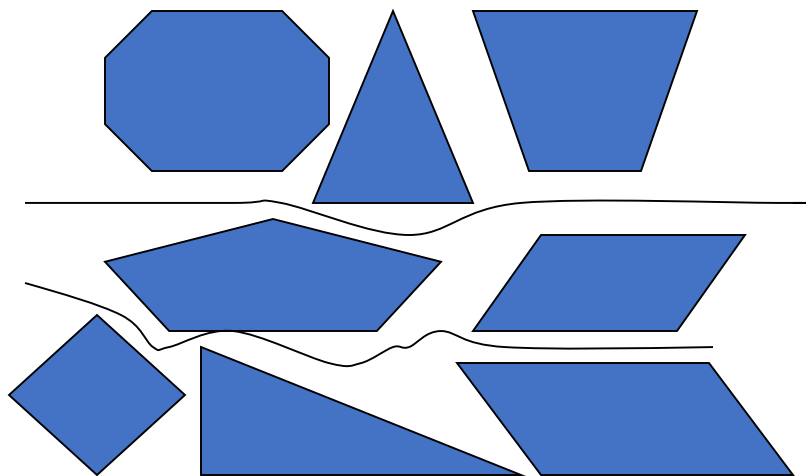
$$D_{Fe-Ar} = \frac{0.0018583 (1873)^{3/2}}{(\sigma_{Fe-Ar})^2 \Omega_{D_{Fe-Ar}}} \sqrt{\frac{1}{55.85} + \frac{1}{39.54}} \quad \sigma_{Fe-Ar} = \frac{2.43 + 3.42}{2} = 2.92 \text{ \AA}$$

$$\left(\frac{\varepsilon}{k_B}\right)_{Fe-Ar} = \left[\left(\frac{\varepsilon}{k_B}\right)_{Fe} \left(\frac{\varepsilon}{k_B}\right)_{Ar}\right]^{1/2} = \sqrt{3521 \times 124} = 655 K \quad T_{Fe-Ar}^* = \left(\frac{k_B}{\varepsilon}\right)_{Fe-Ar} T = \frac{1873}{655} = 2.86$$

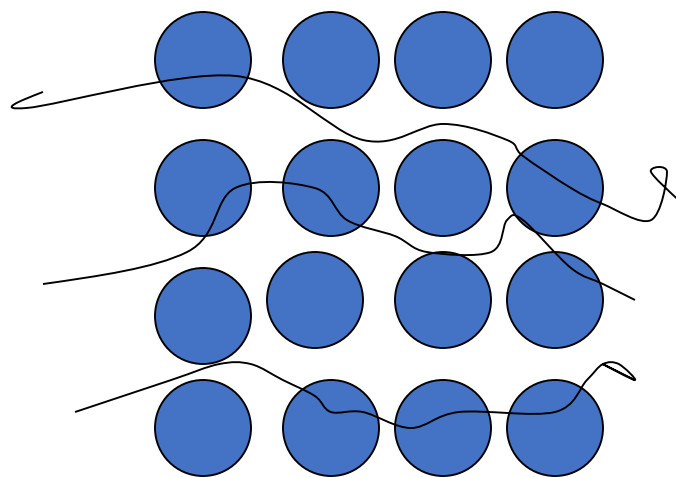
$$\therefore D_{Fe-Ar} = 4.00 \text{ cm}^2 / \text{s}$$



## 4. 多孔介质中的扩散



多孔介质中的扩散示意图



两相介质中的扩散示意图



# 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。

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

曲折度:  $\varepsilon \geq 1$  ;

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

若考虑材料密度

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

$$\text{当气体分子直径约等于介质孔径时} \quad D = \frac{1}{3} \bar{v} d, \quad D_{eff} = \frac{1}{3} \bar{v} d \frac{\omega}{\varepsilon}$$



## 02 液体中的扩散系数

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

$$\Delta \vec{F} = - \vec{\nabla} \mu$$

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  $V_\infty$  移动，

液体的宏观流速为零，粘度为  $\eta$

质点在液体中以速度  $V_\infty$  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， $-\vec{\nabla} \mu_1 = 6\pi R \eta \vec{V}_\infty$



# 液体中的扩散系数

$$\therefore \text{对于二元体系} \quad \mu_1 = \mu_1^0 + k_B T \ln x_1 = \mu_1^0 + k_B T \ln \frac{c_1}{c_1 + c_2}$$

$$\mu_1 = \mu_1^0 + k_B T \ln c_1 - k_B T \ln(c_1 + c_2)$$

$$\vec{\nabla} \mu_1 = \frac{k_B T}{c_1} \vec{\nabla} c_1 \quad c_2 \gg c_1 \text{近似为常数}$$

$$J_1 = c_1 V_\infty = -\frac{k_B T}{6\pi\eta R} \vec{\nabla} c_1$$

$$D_1 = \frac{k_B T}{6\pi\eta R}$$



# 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:  $D \approx 10^{-6} \sim 10^{-49} \text{ cm}^2 / \text{s}$



# 液体中的扩散系数

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

溶质为铁饼形状  $\longrightarrow$

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





## 03固相中的扩散

随机扩散 }  
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：是没有空位或原子流动，而只有放射性离子的无规则运动。

晶格扩散 晶体体内或晶格内的任何扩散过程。

本征扩散 仅由本身的热缺陷作为迁移载体的扩散。

非本征扩散：非热能引起，如由杂质引起的缺陷而进行的扩散。

晶界扩散 }  
界面扩散 } 是指在特定区域内原子或离子扩散  
表面扩散 }

互扩散： 存在于化学位梯度中的多组元体系扩散。



# 扩散的微观机制与扩散系数

## 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

每次跳跃距离为 $\lambda$ ，无数次无规行走的净位移为零

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

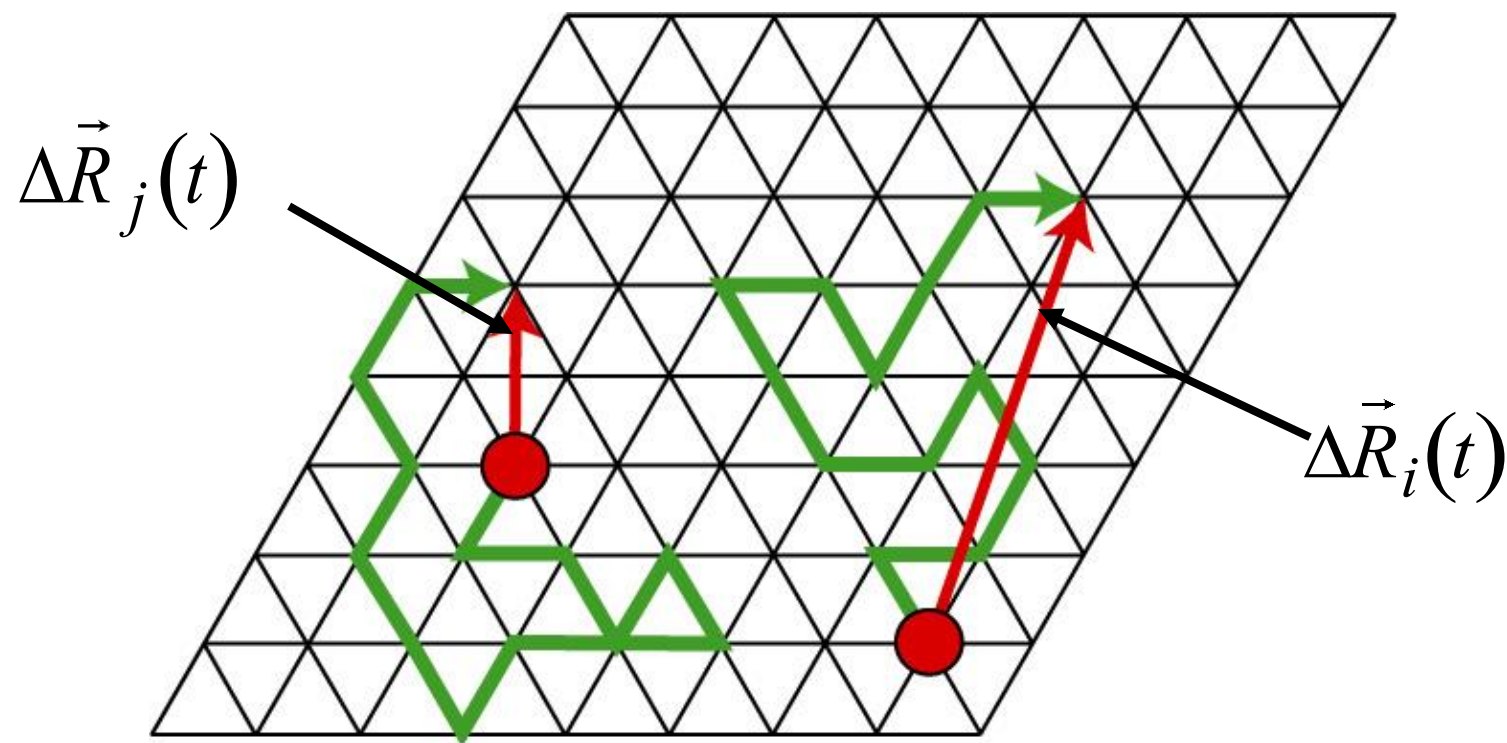
均方位移量不为零,  $\langle \lambda_k^2 \rangle$ , 定义为  $\frac{1}{2^n} \sum_{k=0}^n N_k \lambda_k^2 \equiv \langle \lambda_k^2 \rangle = n\lambda^2$

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



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



## 二维无规行走

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

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

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

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



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

每次跳跃距离  $\lambda$

t时间内总跳跃次数

$$n = f \cdot t$$

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

$$D = (1/6) \langle R_n^2 \rangle f$$

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

$$\langle R_n^2 \rangle = n\lambda^2$$

$$= f \cdot t \cdot 6D/f$$

$$= 6Dt \text{ (for 3-D)}$$

假定为马尔可夫过程



# 爱因斯坦扩散方程

爱因斯坦结论

$$\left\{ \begin{array}{l} 6Dt = n\lambda^2 \\ \text{or} \\ D = \frac{1}{6} \left( \frac{n}{t} \right) \lambda^2 \end{array} \right.$$

$D$  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 <sup>2</sup> /s ]	Phase/State
$10^{-6} \rightarrow 10^{-25}$	Solids
$10^{-4} \rightarrow 10^{-7}$	Liquids
$1 \rightarrow 10^{-2}$	Gases



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

( $\delta$ : 原子间距;  $\nu$ : 原子跳跃频率)

爱因斯坦公式:  $D^* = B^* k_B T$

$B^*$ : 淌度, 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:  $D_{tr} = f D^*$

利用示踪剂法, 通过放射性同位素进行扩散的观察。

$$D_i = B_i \times k_B \times T$$

$$V_i = B_i \times F_i$$





# 本征扩散系数

存在浓度梯度或化学势梯度作为扩散驱动力时，物质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定向迁移，单个原子所受作用力为：

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

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

式中：N为阿佛加德罗常数，R为气体常数



## 本征扩散系数与上坡扩散

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

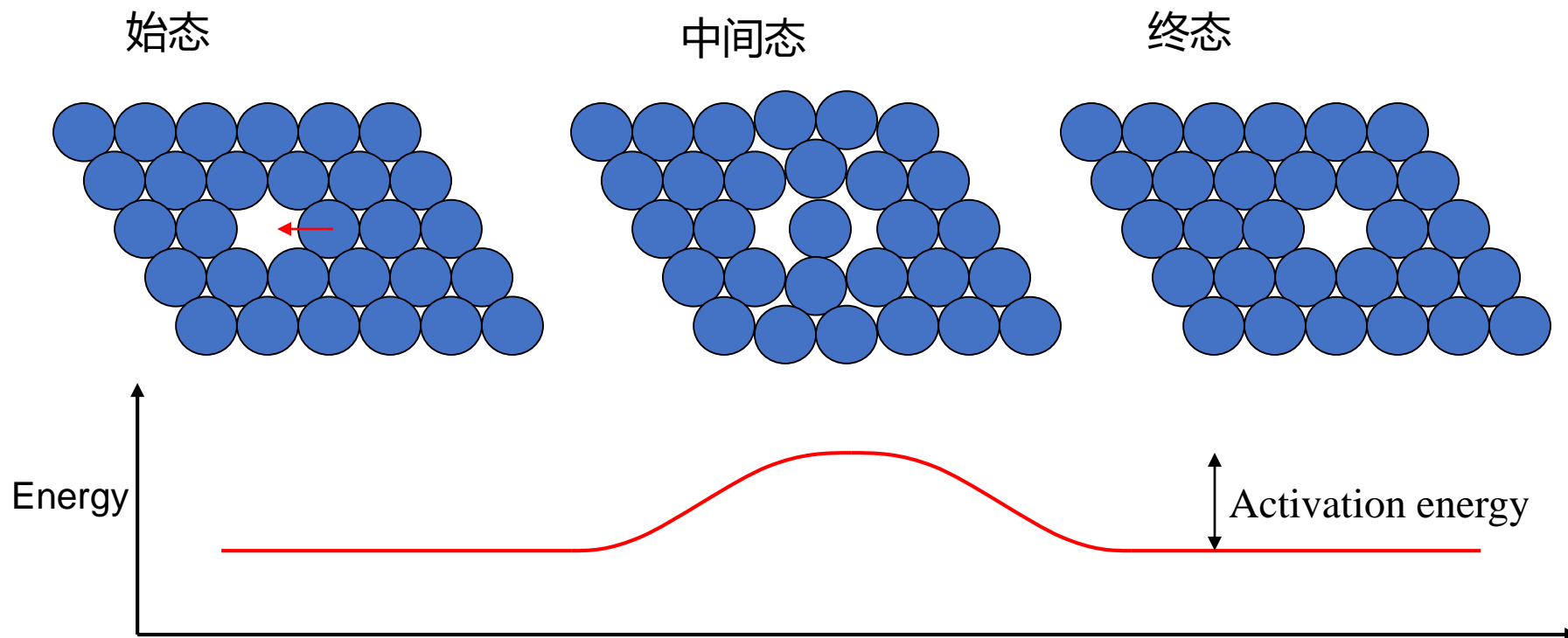
$$J_i = -B_i R T X_i \frac{d \ln a_i}{dX_i} \frac{dC_i}{dx} = -B_i R T \frac{d \ln a_i}{d \ln X_i} \frac{dC_i}{dx} = -B_i R T \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln X_i}\right) \frac{dC_i}{dx}$$

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

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



# 扩散活化能



或称为扩散势垒



## 离子晶体中的两种扩散

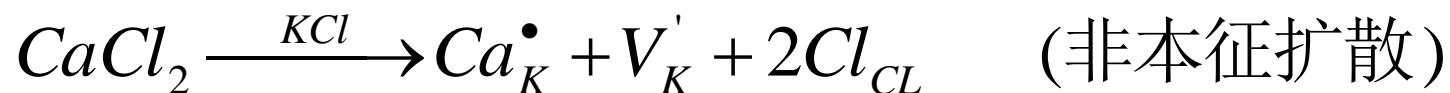
根据离子晶体中的空位扩散机制，利用爱因斯坦扩散模型，晶体中的离子扩散系数与跃迁距离成正比；与空位浓度成正比；与系统中大于扩散活化能的离子比率成正比。

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



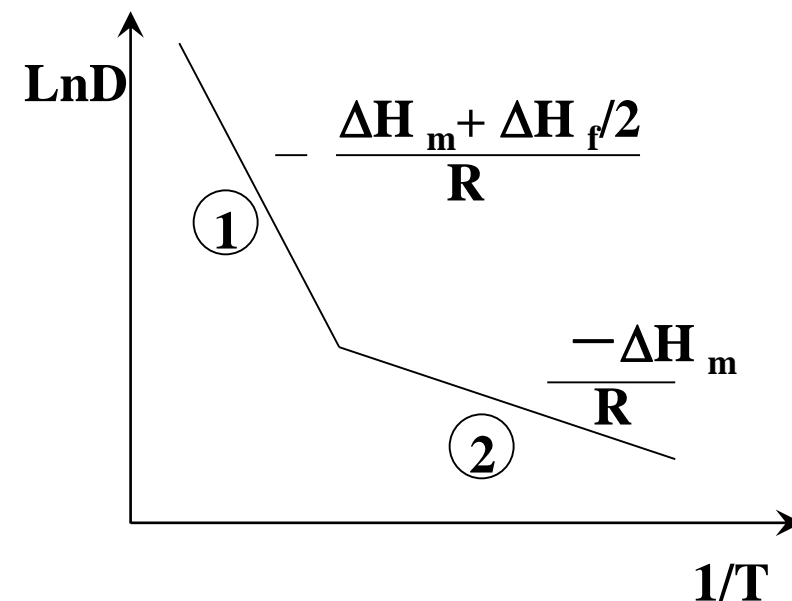
## 利用热缺陷和掺杂缺陷引起空位的扩散

**例：**  $\text{CaCl}_2$  引入到  $\text{KCl}$  中，分析  $\text{K}^+$  的扩散，基质为  $\text{KCl}$



由  $\text{Ln}D \sim 1/T$  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Schottky缺陷很小，可忽略

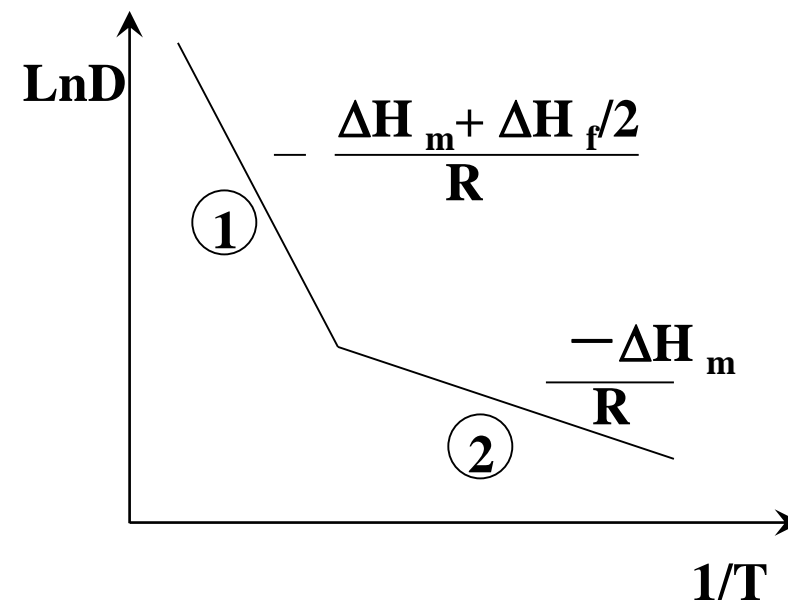
$$V'_K = [\text{CaCl}_2]_{\text{引入量}}$$

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

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

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

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





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

当 $[\text{CaCl}_2]$ 引入量 $\downarrow$ ，扩散系数 $D \downarrow$ ，活化能大，直线趋于平缓。

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。





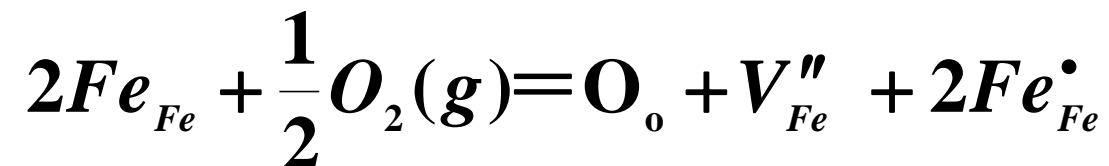
## 二、非化学计量化合物中的扩散

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

$\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  由于变价阳离子,  
使得中 $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ 有5 ~ 15% $[\text{V}_{\text{Fe}}^{''}]$



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

↓  $[Fe^{\bullet}_{Fe}] = 2[V''_{Fe}] \quad K_0 = \exp(-\Delta G_0 / RT)$

$$\exp(-\Delta G_0 / RT) = \frac{4[V''_{Fe}]^3}{P_{O_2}^{1/2}}$$

$$\Rightarrow [V''_{Fe}] = \left(\frac{1}{4}\right)^{\frac{1}{3}} \cdot P_{O_2}^{1/6} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_0}{3RT}\right)$$

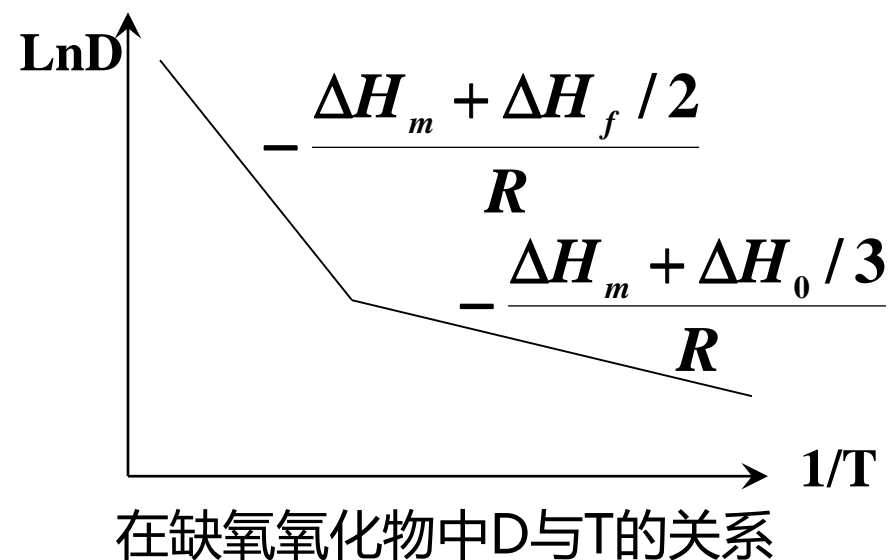
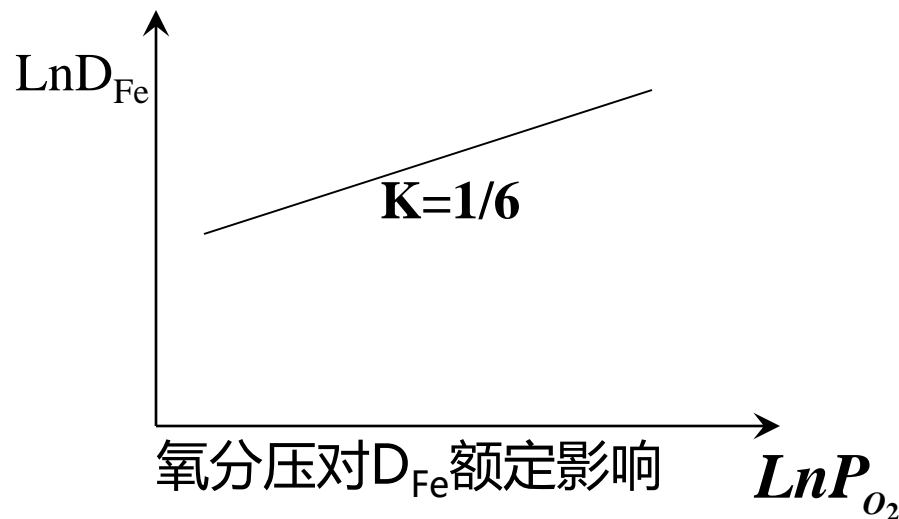


$$\begin{aligned} D_{Fe} &= \gamma \frac{\lambda^2}{6} N_V v = \gamma \frac{\lambda^2}{6} v_0 [V_{Fe}'' ] \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right) \\ &= \gamma \frac{\lambda^2}{6} v_0 \left(\frac{1}{4}\right)^{\frac{1}{3}} \cdot P_{O_2}^{\frac{1}{6}} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_0}{3RT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right) \\ &= \gamma \frac{\lambda^2}{6} v_0 \left(\frac{1}{4}\right)^{\frac{1}{3}} P_{O_2}^{\frac{1}{6}} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_m + \Delta S_0 / 3}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_m + \Delta H_0 / 3}{RT}\right) \\ &= D_0 \cdot P_{O_2}^{\frac{1}{6}} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_m + \Delta H_0 / 3}{RT}\right) \end{aligned}$$



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

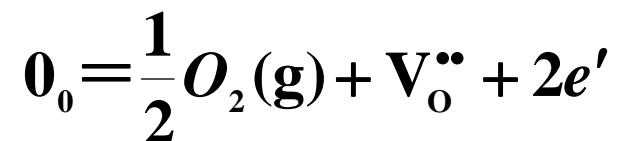
(2) 氧分压不变, 由  $\ln D \sim 1/T$  作图, 直线斜率为负,  $K = -\frac{\Delta H_m + \Delta H_0 / 3}{R}$





## 2、阴离子空位

以TiO<sub>2</sub>为例。高温氧分压的降低将导致如下缺陷反应。



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

$$= 4P_{O_2}^{1/2} \cdot [V_O^{\bullet\bullet}]^3 = K_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_0}{RT}\right)$$

$$\Rightarrow [V_O^{\bullet\bullet}] = \left(\frac{1}{4}\right)^{1/3} \cdot P_{O_2}^{-1/6} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_0}{3RT}\right)$$



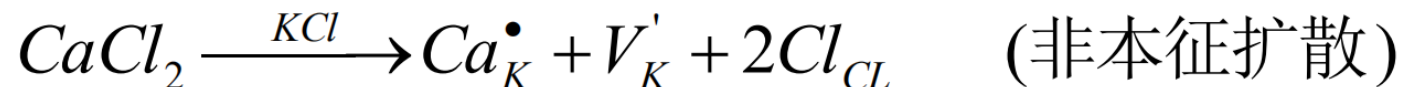
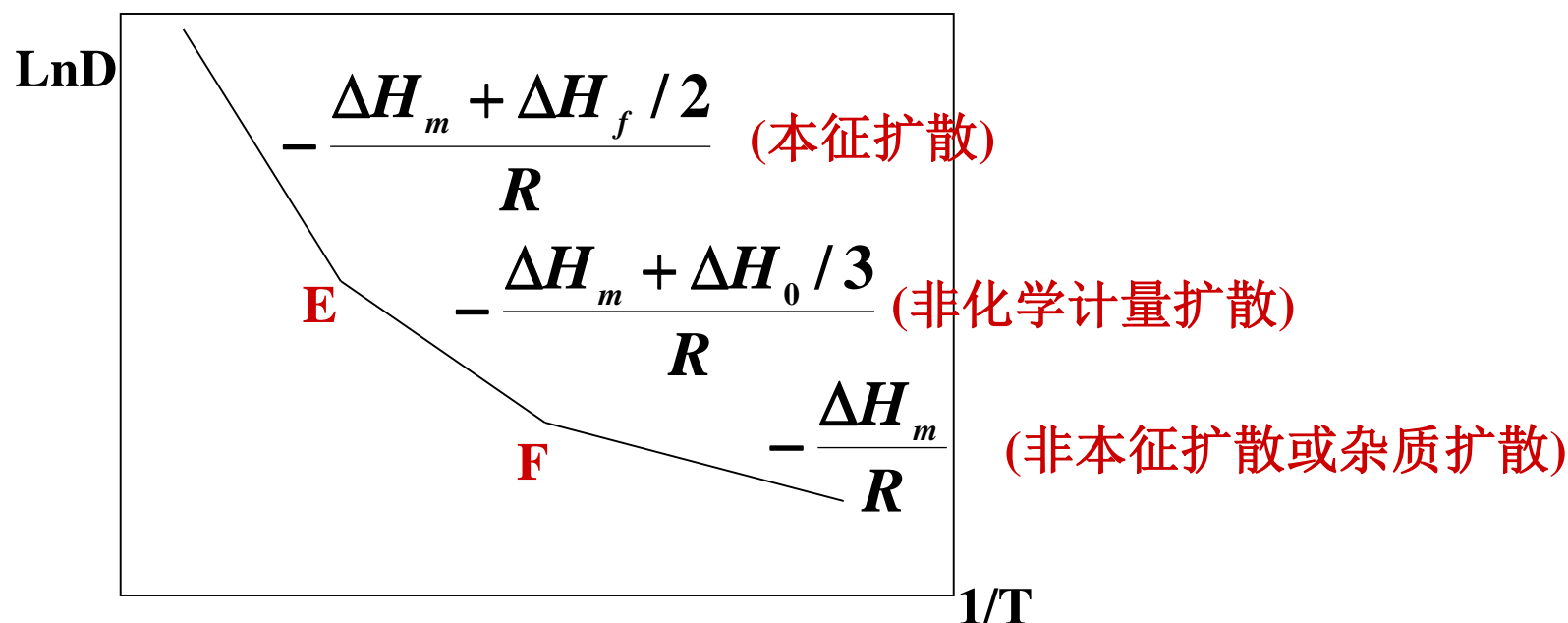
$$\begin{aligned} D_{\text{氧}} &= \gamma \frac{\lambda^2}{6} v_0 [V_o^{\bullet\bullet}] \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right) \\ &= \gamma \frac{\lambda^2}{6} v_0 \left(\frac{1}{4}\right)^{1/3} \cdot P_{O_2}^{-1/6} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_m + \Delta S_0 / 3}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_m + \Delta H_0 / 3}{RT}\right) \\ &= D_0 \cdot P_{O_2}^{-1/6} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_m + \Delta H_0 / 3}{RT}\right) \end{aligned}$$

**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

相界扩散

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



## 一、温度的影响

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

或  $T \uparrow \rightarrow \Delta G \downarrow \rightarrow D \uparrow$

## 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：提供机制

### 3、线缺陷(位错)：提供扩散通道。



## 互扩散系数与电导率的关系

材料中离子的扩散迁移可以导致电流的产生，成为一种电导机制。

设材料中离子沿x方向的迁移速率为  $V_x$ ，则电流为：

$$I_x = V_x e Z C$$

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：

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

$\varphi$ : 电位, B: 淌度

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

C: 离子浓度



## 互扩散系数与电导率的关系

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

离子迁移对材料电导率的贡献为： $\sigma = \frac{I_x}{-\frac{\partial \varphi}{\partial x}} = BC(Ze)^2$        $B = \frac{\sigma}{C(Ze)^2}$

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： $t_i = \frac{\sigma_i}{\sigma}$

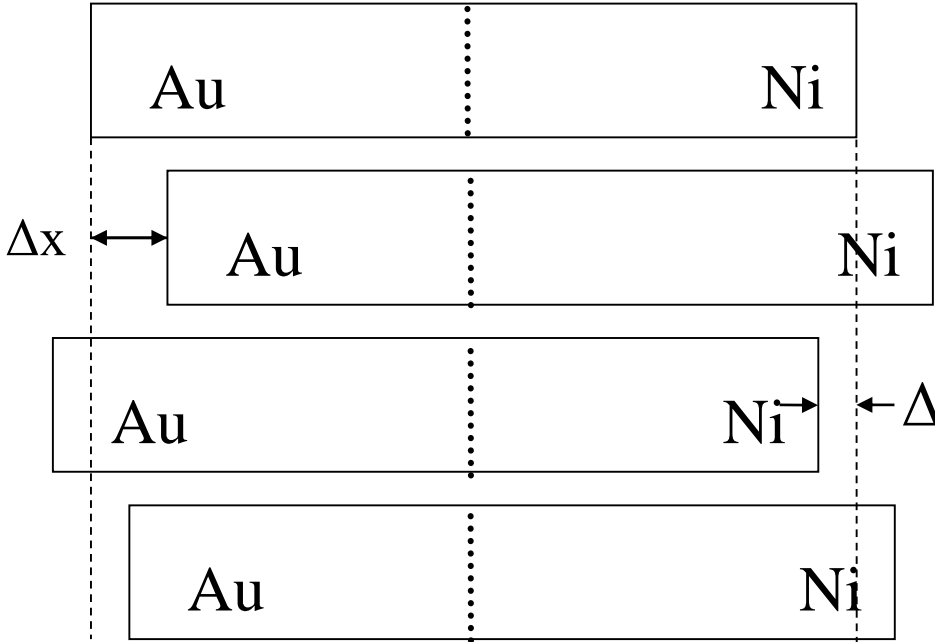
随着温度的变化，材料的导电机制可能发生变化，因此迁移数  $t_i$

在不同的温度区间的数值也是不同的。



# 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 $\Delta t$

Au向Ni扩散引起的变化

Ni向金扩散引起的变化

净变化  $\Delta x - \Delta y$

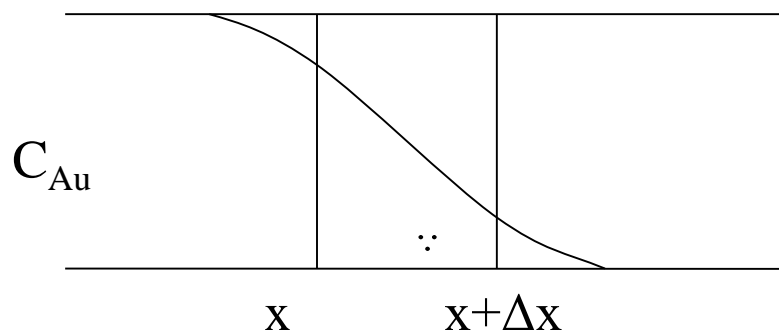


# 互扩散系数

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:  $J_{Au} = -D_{Au} \frac{dC_{Au}}{dx}$   
 当站在棒外观察时, 棒的移动速度为:  $V_x = \frac{dx}{dt}$

实际金的净扩散流为:  $N_{Au} = -D_{Au} \frac{dC_{Au}}{dx} + V_x C_{Au}$



代  
入

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

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



# 互扩散系数

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

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

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

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



# 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。

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





## 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:

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



## 扩散通量——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 $\text{g}/\text{cm}^2\text{s}$ ;

$\rho_A$ : 扩散介质中单位体积中A的质量, 单位为 $\text{g}/\text{cm}^3$ ;

$D_A$ : A的扩散系数, 单位为 $\text{cm}^2/\text{s}$ 。



## 扩散通量——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 $\text{mol}/\text{cm}^2\text{s}$ ;

$\rho_A$ : 扩散介质中单位体积中A的质量, 单位为 $\text{g}/\text{cm}^3$ ;

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

若  $\rho_A^*$  表示A物质在体系中的质量分数,  $\rho$  为体系总密度, 则有:

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



## 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。



# 非稳态扩散——菲克第二定律

对于移动体系A+B总扩散通量:  $\vec{J} = \vec{J}_A + \vec{J}_B$

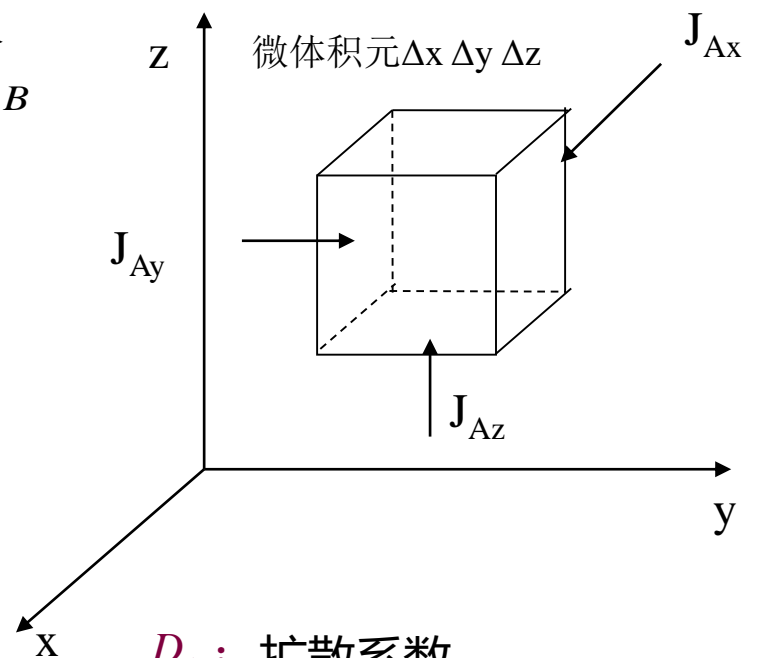
扩散组分密度与体系密度比:  $w_A = \rho_A / \rho$

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

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

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

体系中A的扩散通量:  $\vec{J}_A = -D_{AB} \vec{\nabla} \rho_A \quad (4)$



$D_{AB}$ : 扩散系数

$\vec{J}_A, \vec{J}_B$  分别表示A和B的扩散通量

$\rho_A$ : A的质量密度

$\rho$ : 体系总密度

# §4.11非稳态扩散——菲克第二定律

对于同时存在化学反应的二元体系A+B:

$R_A$ 为A组分的化学反应速度

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

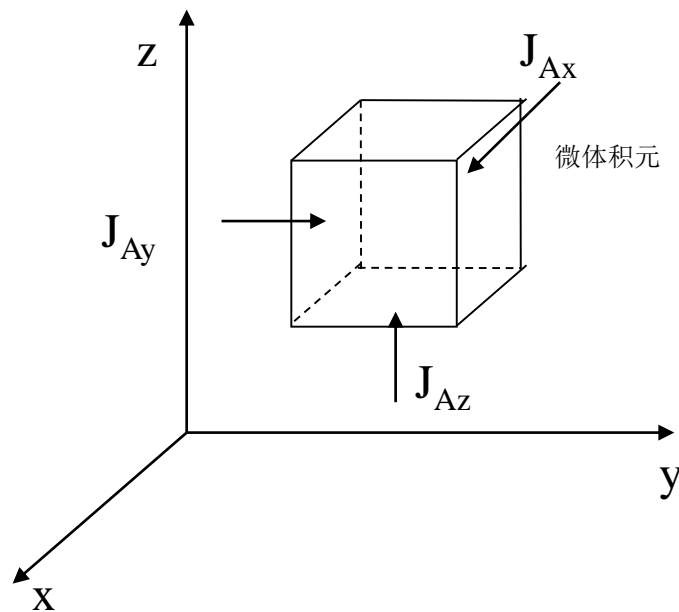
两边同除以 $\Delta x \Delta y \Delta z$ , 得:

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

对于 (1) 式两边加  $\vec{\nabla}$  算子点积,

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

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



$D_{AB}$ : 扩散系数

$\vec{J}_A, \vec{J}_B$  分别表示A和B的通量

$\rho_A$ : A的质量密度

$\rho$ : 体系总密度



# 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:  $\vec{v} = \vec{J} / \rho$

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

对于不可压缩的连续体介质, 应用Laplas方程:

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

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

(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

$\vec{J}_A, \vec{J}_B$  分别表示A和B的扩散通量

$\rho_A$ : A的质量密度

$\rho$ : 体系总密度



## 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





# 求解扩散方程

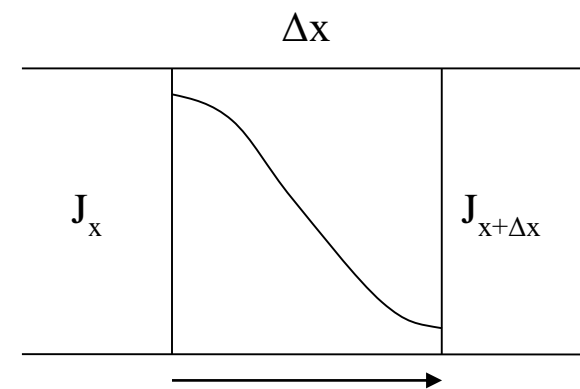
对于一维的扩散模型  $J_x = -D \frac{dC}{dx}$

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

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

对于稳态扩散

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



(菲克第二定律)

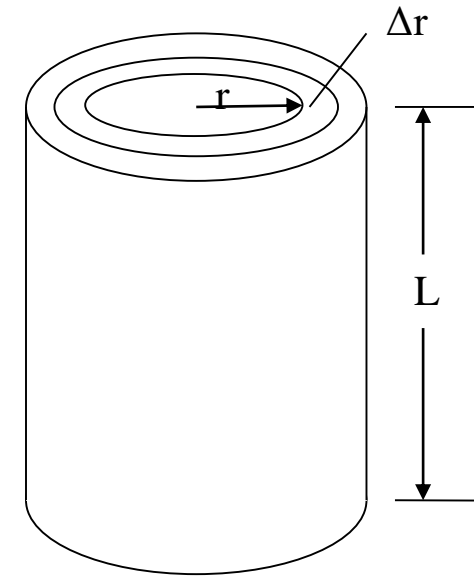


# 求解扩散方程

考虑圆柱状材料中的扩散情况：(如右图，钢中渗碳，渗氮过程)

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

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



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

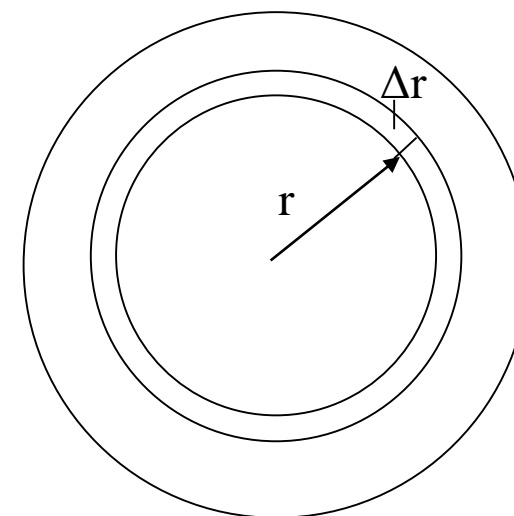


# 求解扩散方程

对于球形体系的扩散

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

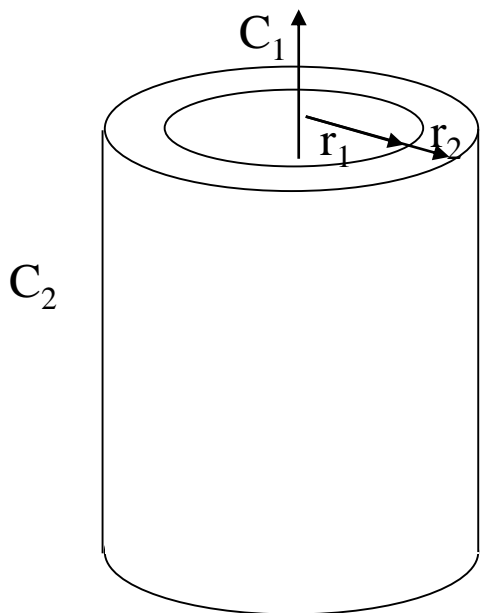
$$\therefore \begin{cases} \frac{D}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dC}{dr} \right) = \frac{\partial C}{\partial t} & \text{(非稳态扩散)} \\ \frac{D}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dC}{dr} \right) = 0 & \text{(稳态扩散)} \end{cases}$$





## 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。



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

$$\text{则: } C = A \ln r + A_1$$

$$r \frac{dC}{dr} = R$$

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

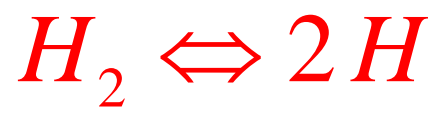
$$\therefore A = \frac{C_1 - C_2}{\ln \frac{r_2}{r_1}}$$

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

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

# 求解扩散方程

例2：利用石英玻璃管中铂黑进行不纯氢气过滤过程中氢气与铂黑界面存在如下反应，

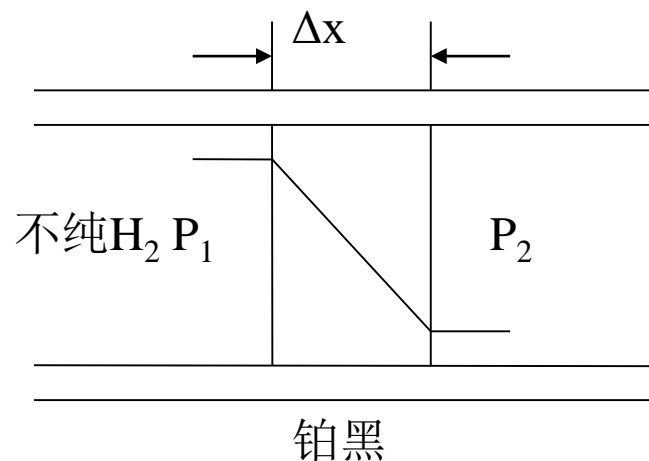


反应的平衡常数为K

根据西华特（Sievert）定律

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

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



∴

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



## 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。

$k'$ ：正反应速度常数；

解：假定反应速度为  $n = -k'Ca$        $a$ ：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

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

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

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{当 } r = R \text{ 时, } C_A = C_{AS} \\ \text{当 } r = 0 \text{ 时, } C_A \text{ 为有限值} \end{array} \right.$$



## 求解扩散方程

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

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

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



## 解扩散方程

求解方程

$$\frac{d^2 f}{dr^2} = \frac{k'a}{D_{eff}} f$$

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

双曲函数  $\cosh x = \frac{e^x + e^{-x}}{2}$

代入边界条件求出 $C_1$ 、 $C_2$ , 得

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

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





## 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：

$$\frac{\sqrt{\frac{k' a}{D_{eff}}} R}{1 - \sqrt{\frac{k' a}{D_{eff}}} R \coth \sqrt{\frac{k' a}{D_{eff}}} R}$$



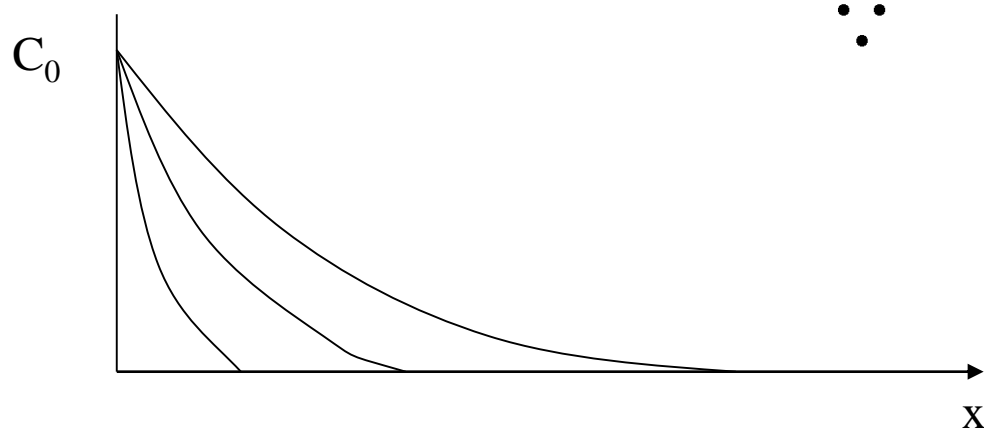
## 求解扩散方程

∴ 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  $\eta$  也增大，而  $k'a$  当增大时，扩散成为控速环节  $\eta$  下降。

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



# 非稳态扩散方程一般解



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

边界条件为：

$$\begin{cases} t=0 & x>0 & C=0 \\ t>0 & x=0 & C=C_0 \\ x=\infty & C=0 \end{cases}$$

$$C = f\left(\frac{x}{\sqrt{t}}\right) = f(y) \quad \left(\text{令: } y = \frac{x}{\sqrt{t}}, \quad \frac{dy}{dx} = \frac{1}{\sqrt{t}}\right) \quad \therefore \frac{dy}{dt} = -\frac{x}{2} t^{-3/2} = -\frac{y}{2t}$$

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



## ∴ 非稳态扩散方程一般解

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

$$\therefore \frac{D}{t} \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} = -\frac{y}{2t} \frac{\partial C}{\partial y} \quad \text{令} \quad P = \frac{dC}{dy} \quad \therefore D \frac{dP}{dy} = -\frac{yP}{2}$$



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

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

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

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



## 非稳态扩散方程解

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

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

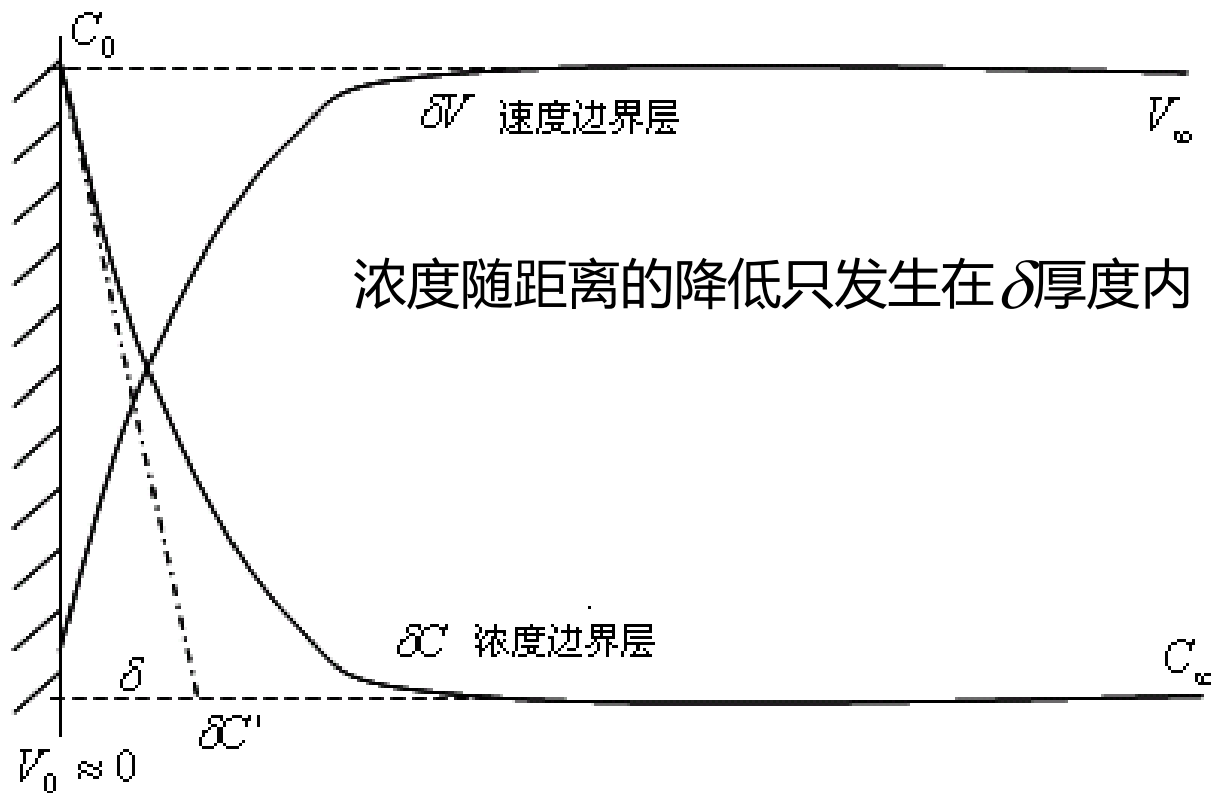
$$\int_{C_0}^0 dC = 2A\sqrt{D} \int_0^\infty e^{-\lambda^2} d\lambda = 2A\sqrt{D} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \quad \therefore \quad A = -\frac{C_0}{\sqrt{\pi D}}$$

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

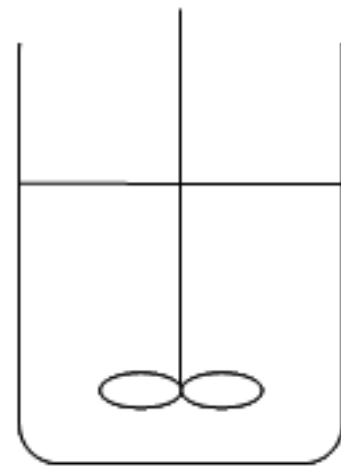
则  $C(x, t) = C_0 \left( 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-\lambda^2} d\lambda \right) = C_0 \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right]$

# 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。

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!



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

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:

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

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

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。

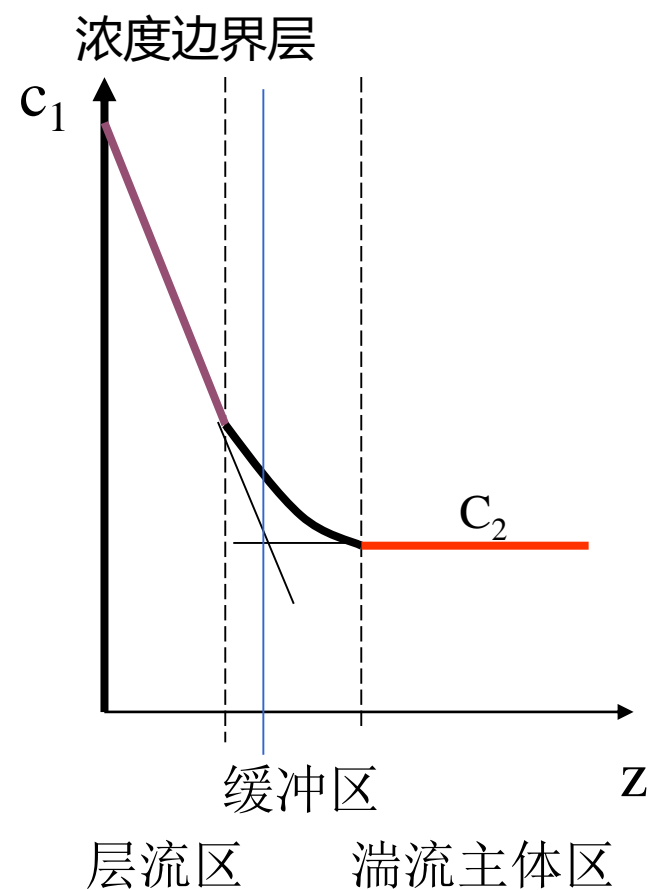
# 浓度边界层与对流传质系数

## 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。**

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。



## §4.15

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”。