

常青 编

水质控制 胶体与界面化学

SHUIZHI KONGZHI
JIAOTI YU JIEMIAN HUAXUE



化学工业出版社

常青 编

水质控制 胶体与界面化学



化学工业出版社

· 北京 ·

本书介绍了水处理中所涉及的胶体与界面化学的基本原理和方法。第1章至第8章为胶体化学部分,包括胶体化学的简史与基本概念、扩散与布朗运动、沉降、渗透压、光学性质、流变性质、电学性质、乳状液、泡沫、凝胶等,第9章至第11章为界面化学部分,包括液体的表面、溶液的表面、固体的表面等。

本书可作为给水排水工程、环境工程、环境科学等专业的研究生教学用书,也可供水处理工作者参考。

图书在版编目(CIP)数据

水质控制胶体与界面化学/常青编. —北京:化学工业出版社, 2013. 6

ISBN 978-7-122-17251-8

I. ①水… II. ①常… III. ①胶体化学-应用-水处理②表面化学-应用-水处理 IV. ①TU991. 2

中国版本图书馆CIP数据核字(2013)第091554号

责任编辑:董琳

文字编辑:汲永臻

责任校对:吴静

装帧设计:关飞

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装订:三河市万龙印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张10 $\frac{3}{4}$ 字数262千字 2013年8月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网址:<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:45.00元

版权所有 违者必究

前言

本书作者长期从事水处理的基础理论教学和科研攻关工作，在此过程中体会到胶体与界面化学是水处理技术的最为重要的理论基础之一，它贯穿于几乎所有水处理的原理与方法中，并集中体现在混凝、沉淀、吸附、过滤、气浮、隔油、膜分离、污泥脱水、阻垢缓蚀及环境催化等许多分支领域，因而作者认为学好这门知识对加深理解水处理理论和技术具有重要的意义，并为进一步学习和掌握新的水处理知识奠定必要的基础。作者始终认为基础知识对一个人是最为重要的，扎实的基础知识会使人受益终生。在当今这样一个知识高速发展的社会，终生学习是必需的，有了扎实的基础，就会进一步学会和掌握新的知识和技术，掌握新的领域。本书作者真诚希望青年学者应高度重视基础知识的学习，特别是重视学习像胶体与界面化学这样一些精深的基础课程。

目前已出版的一些胶体与界面化学教科书的内容十分庞大且复杂，涉及广泛的数学、物理和化学基础，适合于多学时授课，对于工科学生，学习起来使人感到十分深奥，教师在书中选择讲授内容时，也常感到无从下手，比较困难。本书的特点是紧密联系水处理理论与技术，推理严谨细致，简明扼要，并附有必要的例题解析，易学易懂，便于自学，适合于短学时授课。

本书是作者为给水排水、环境工程、环境科学等专业的研究生讲授胶体与界面化学的讲义，经二十几载的推敲、取舍和锤炼形成，但由于作者水平有限，不当和疏漏之处在所难免，希望各位读者批评指正。如果本书能为培养祖国的水质工作者尽到微薄之力，作者会感到万分欣慰。

兰州交通大学环境与市政工程学院的同仁们，在四十多年的教学和科研中给予了无私的帮助，在本书的编写过程中陈永志、刁静茹、王挺、李乐卓等老师在百忙中参加了校对工作，特此致谢。

本书的出版得到了国家自然科学基金项目（No. 21277065）的资助，作者谨此致以衷心的感谢。

常青
于兰州交通大学
2013年4月

目录

第 1 章 胶体化学的简史与基本概念 / 1

- 1.1 胶体名称的来源 2
- 1.2 胶体的分类 2
- 1.3 胶体微粒的大小与形状 3
 - 1.3.1 胶体微粒的形状 3
 - 1.3.2 胶体微粒的大小和多分散性 3

第 2 章 扩散与布朗运动 / 7

- 2.1 扩散 8
 - 2.1.1 Fick 第一定律 8
 - 2.1.2 Fick 第二定律 8
- 2.2 布朗运动 9
- 2.3 扩散的应用 11
 - 2.3.1 计算球形微粒的半径和摩尔质量 11
 - 2.3.2 计算非球形微粒的轴比值 11
 - 2.3.3 估算微粒的最大溶剂化量 11

第 3 章 沉 降 / 13

- 3.1 重力场中的沉降 14
 - 3.1.1 沉降速度 14
 - 3.1.2 沉降分析法测定粒度分布 15
 - 3.1.3 沉降平衡和高度分布定律 16
- 3.2 离心力场中的沉降 17
 - 3.2.1 速度法 17
 - 3.2.2 平衡法 19

第 4 章 渗透压 / 21

- 4.1 理想溶液的渗透压 22
- 4.2 高分子溶液的渗透压 23
- 4.3 Donnan 平衡与渗透压 24

4.4 渗透压的测量	25
4.4.1 渗透计	25
4.4.2 半透膜	26
4.4.3 测量方法	26

第5章 光学性质 / 29

5.1 胶体的光散射	30
5.1.1 Rayleigh 比	30
5.1.2 浊度	31
5.1.3 光散射的测量	32
5.2 Rayleigh 散射公式	32
5.3 散射光的偏振度与空间分布	33
5.4 大微粒的散射	34
5.5 高分子溶液的光散射	35
5.5.1 密度涨落理论	35
5.5.2 高聚物分子量的测定	35

第6章 流变性质 / 37

6.1 基本概念和基本理论	38
6.1.1 切应变与切变速度	38
6.1.2 牛顿公式	38
6.2 黏度的测量	39
6.2.1 毛细管法	39
6.2.2 同心转筒法	40
6.3 稀胶体溶液的黏度	41
6.3.1 基本概念	41
6.3.2 球形微粒对胶体溶液黏度的影响	42
6.3.3 微粒形状对胶体溶液黏度的影响	42
6.3.4 微粒溶剂化对胶体溶液黏度的影响	42
6.3.5 分子量对胶体溶液黏度的影响	43

第7章 电学性质 / 45

7.1 胶体表面电荷的来源	46
7.1.1 铝硅酸盐矿的同晶代换	46
7.1.2 水合氧化物矿的电离与吸附	46
7.1.3 表面专属化学作用	47
7.1.4 腐殖质的电离与吸附	48
7.1.5 蛋白质的两性特征	49
7.2 动电现象	50

7.2.1	电泳	50
7.2.2	电渗	50
7.2.3	流动电位	51
7.2.4	沉降电位	51
7.3	双电层模型	51
7.3.1	Helmholtz 平板电容器模型	52
7.3.2	Gouy-Chapman 扩散双电层模型	52
7.3.3	Stern 模型	55
7.4	动电现象的理论解释及实验研究	57
7.4.1	电渗的理论及实验	57
7.4.2	电泳的理论及实验	60
7.4.3	流动电位的理论及实验	63
7.4.4	沉降电位的理论及实验	64
7.5	聚沉热力学-胶体稳定性的 DLVO 理论	65
7.5.1	微粒间的 van der Waals 吸引能	65
7.5.2	双电层的排斥作用能	66
7.5.3	微粒间的总相互作用能	68
7.5.4	临界聚沉浓度	69
7.6	聚沉动力学	71
7.6.1	异向凝聚	71
7.6.2	同向凝聚	73
7.7	高分子的稳定作用与聚沉作用	78
7.7.1	高分子的空间稳定作用	78
7.7.2	高分子的絮凝作用	79
7.8	水处理中的混凝与强化混凝	80

第 8 章 乳状液、泡沫、凝胶 / 83

8.1	乳状液	84
8.1.1	乳状液的形成与类型	84
8.1.2	乳状液的稳定与破坏	85
8.2	泡沫	88
8.2.1	泡沫的结构和形成条件	88
8.2.2	泡沫的稳定性	89
8.2.3	消泡	90
8.3	凝胶	92
8.3.1	基本概念	92
8.3.2	凝胶的结构	93
8.3.3	凝胶的膨胀作用	94
8.3.4	凝胶中的扩散	94

第9章 液体的表面 / 97

9.1 表面张力和表面自由能	98
9.1.1 基本概念	98
9.1.2 表面张力和表面自由能产生的原理	98
9.1.3 常见液体的表面张力	99
9.1.4 表面张力与温度、压力的关系	99
9.2 液体的压力与表面曲率的关系	100
9.3 液体的蒸气压与表面曲率的关系	102
9.4 液体表面张力的测定	104
9.4.1 毛细上升法	104
9.4.2 环法	105
9.5 内聚功和黏附功	105
9.6 一种液体在另一种液体上的展开	106
9.7 液液界面张力的 Fowkes 理论	108
9.8 不溶物单分子膜	110
9.8.1 表面压	110
9.8.2 单分子膜的各种状态	111
9.8.3 表面膜的应用	112

第10章 溶液的表面 / 115

10.1 表面活性	116
10.2 表面过剩和 Gibbs 公式	116
10.2.1 表面过剩	116
10.2.2 Gibbs 公式	117
10.2.3 溶液的表面吸附	119
10.3 表面活性剂	120
10.3.1 表面活性剂的特点、化学结构及类型	120
10.3.2 胶团的形成	121
10.3.3 胶团对溶液性质的影响	122
10.3.4 表面活性剂溶解度和温度的关系	122
10.3.5 影响表面活性剂性质的结构因素	123

第11章 固体的表面 / 125

11.1 基本原理	126
11.2 固体表面对气体的吸附	126
11.2.1 物理吸附和化学吸附	126
11.2.2 吸附热力学	127
11.2.3 吸附等温线	128

11.2.4	Langmuir 单分子层吸附理论	129
11.2.5	Freundlich 吸附等温式	132
11.2.6	BET 多分子层吸附理论	133
11.2.7	毛细凝结和吸附滞后	136
11.3	固体自溶液中的吸附	138
11.3.1	吸附量	138
11.3.2	吸附等温线	138
11.3.3	吸附动力学	139
11.3.4	准一级动力学方程	140
11.3.5	准二级动力学方程	140
11.3.6	颗粒内扩散动力学方程	140
11.3.7	Elovich 动力学方程	141
11.4	液体对固体的润湿	141
11.4.1	润湿与接触角	141
11.4.2	接触角的测定	143
11.4.3	粗糙度对接触角的影响	144
11.4.4	液体在固体表面上的展开	144
11.5	吸附剂性能参数的测定	146
11.5.1	比表面积测定	146
11.5.2	孔体积测定	147
11.5.3	平均孔半径测定	148
11.5.4	孔径分布测定	149
11.6	吸附剂表面分析	151
11.6.1	表面形貌分析	151
11.6.2	表面成分分析	152
11.7	固水界面化学在水处理中的应用	153

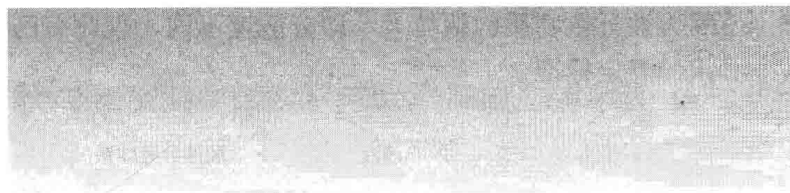
附录 / 155

附录 1	中华人民共和国法定计量单位	156
附录 2	部分法定计量单位与非法定计量单位的换算表	157
附录 3	常用物理常数表	158
附录 4	常见各种液体的表面张力	158
附录 5	水的物理化学常数	159
附录 6	某些表面活性剂的 HLB 值	159
附录 7	常用数学公式	161

参考文献 / 163

第 1 章

胶体化学的 简史与基本概念



1.1 胶体名称的来源

把一种物质分散在另一种物质中所形成的体系被称为分散体系，前者称为分散质，而后者则称为分散剂。例如，把氯化钠溶解于水中，就形成一种分散体系，其中氯化钠为分散质，而水为分散剂。分散质被分散后可形成大小不等的微粒，微粒越小，分散度越高，微粒越大，分散度越低。

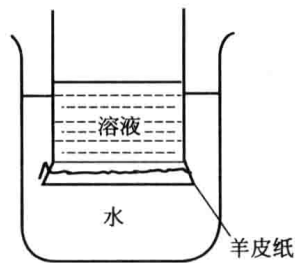


图 1-1 Graham 实验

早在 1861 年，Graham 就研究了各种分散体系透过羊皮纸的特性，所用的实验装置见图 1-1。Graham 根据不同物质透过羊皮纸的特性将分散体系分为两大类：

① 真溶液 扩散快，易透过，蒸干后得晶体，如糖、无机盐、尿素等；

② 胶体 扩散慢，难透过，蒸干后得无定形胶状物，英文为 colloid，原意是难于透过羊皮纸的物质，如明胶、氢氧化铝、聚硅酸等。

以后 Beümpf 的实验证明上述两类物质可以相互转化。例如，将氯化钠分散于水中得真溶液，但将它分散于酒精中则得到胶体。像这样的例子还有许多。它们说明所谓胶体或真溶液并非物质存在的本质，而是物质的两种不同的存在状态，之所以有此不同的存在状态，是因为被分散物质的颗粒大小即分散度不同，仅此而已，与其他因素无关。据此有如图 1-2 所示的界定标准。

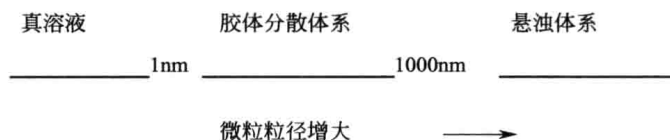


图 1-2 分散体系的分类

由于以上的历史原因，上述“colloid”一词一直被沿用至今，意即胶体。

1.2 胶体的分类

胶体的粒径被界定在 1~1000nm 范围内，但在此范围内的微粒还可根据其特性分类。一种分类方法是按表面性质的不同分类。

① 溶胶 分散相与分散介质之间有相界面和界面自由能，属热力学不稳定体系，可暂时稳定存在，聚沉后不能恢复原状，称为憎液胶体；

② 高分子溶液 分散相与分散介质之间无相界面和界面自由能，属热力学稳定体系，可稳定存在，聚沉后可恢复原状，由于其分散相尺度处于胶体范围，故将其视为胶体，称为亲液胶体。

这两类胶体分散系既有共性，也有不同之处，由于微粒尺度相近，因而与尺度有关的一

些性质（如动力性质、光学性质、流变性质等）相近，而与界面有关的性质（如电学性质、吸附性质等）则不同。

悬浊体系中微粒的尺度大于胶体分散体系中微粒的尺度，但由于悬浊体系的分散质与分散剂之间存在明显的界面，许多性质与胶体分散系相似，因此也将对它的研究归入胶体化学的研究范畴。

天然水、工业废水和生活污水除含有溶解盐而形成真溶液外，常含有胶体和悬浊物，因此它们常常既是真溶液，又是胶体分散系，也是悬浊体系，是复杂的综合性体系。水处理的任务常常包括去除溶解性有毒有害物质、胶体及悬浮物质等。

另一种分类是依据分散相和分散介质的种类作出的，如表 1-1 所示。

表 1-1 胶体分散体系的分类及举例

分散相	分散介质	名称	举 例
液	气	气溶胶	雾
固	气	气溶胶	烟、尘
气	液	泡沫	肥皂泡
液	液	乳状液	含油废水
固	液	溶胶	涂料
气	固	固溶胶	泡沫塑料
液	固	固溶胶	珍珠
固	固	固溶胶	合金

1.3 胶体微粒的大小与形状

1.3.1 胶体微粒的形状

胶体分散体系中微粒的形状对体系的性质有显著的影响。比如：聚苯乙烯乳胶的微粒是球形，所以黏度很低，即使浓度达到 10%~20%，依然具有很好的流动性；五氧化二钒胶体的微粒是丝状，所以黏度很高，即使浓度低至 0.01%，也会失去流动性；水处理中使用的聚丙烯酰胺是线型链状分子，黏度很高，为便于投加，实验室中常将其稀释为 0.05%~0.1% 的溶液，生产中也要作适当的稀释。

微粒的形状可大致分为以下 3 种。

① 球形 以其半径 r 表征；

② 椭球形 如图 1-3 所示，以轴比 a/b 表征，其值表示微粒形状偏离球形的程度。当 $a/b=1$ 时为球形微粒，当 $a>b$ 时为长椭球体，当 $a<b$ 时为扁椭球体，当 $a\gg b$ 时为棒状微粒，当 $a\ll b$ 时为盘状微粒。

③ 线型大分子 常为无规线团，如图 1-3 所示，以其分子量表征。

1.3.2 胶体微粒的大小和多分散性

分散体系中分散相所有微粒的尺度相同时，称其具有单分散性，这在天然体系中是很少见的，但人工合成的体系可以具有这种特性，例如聚苯乙烯乳胶可具有单分散性。

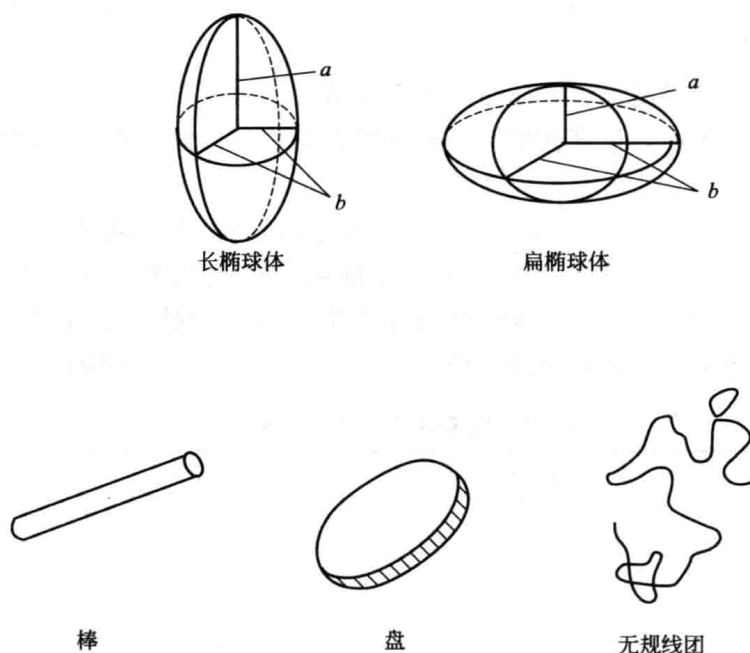


图 1-3 非球形微粒的几何模型

分散体系中分散相微粒的尺度不相同，称其具有多分散性，具有此性质的体系是很普遍的，天然水和受污染的水皆是如此。对于多分散体系，可以用平均直径或平均分子量表征微粒的尺度，其中平均直径常用于溶胶，而平均分子量则常用于高分子溶液。

(1) 平均直径

平均直径有 3 种算法。

① 数均直径 \bar{d}_n 数均直径是对微粒数目平均得到的直径，如式(1-1) 所示：

$$\bar{d}_n = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i} = \sum f_i d_i \quad (1-1)$$

式中， n 为微粒的数目；下标 i 的数值指示微粒的尺度； d 为微粒的直径； f 为加权因子，其表达式如下：

$$f_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \quad (1-2)$$

用显微镜观察测得的平均直径属于数均直径。

② 面均直径 \bar{d}_s 面均直径是由吸附实验得到的平均面积 \bar{A} 折合得到的均方根直径。

因为

$$\bar{A} = \frac{\sum n_i A_i}{\sum n_i} = \frac{\sum n_i \pi d_i^2}{\sum n_i} = \pi \sum f_i d_i^2 \quad (1-3)$$

又

$$\bar{A} = \pi (\bar{d}_s)^2 \quad (1-4)$$

由式(1-3) 和式(1-4) 得：

$$\begin{aligned} \pi \sum f_i d_i^2 &= \pi (\bar{d}_s)^2 \\ \bar{d}_s &= (\sum f_i d_i^2)^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (1-5)$$

③ 体均直径 \bar{d}_v 体均直径是由密度测定得到的平均体积 \bar{V} 折合得到的直径。

因为

$$\bar{V} = \frac{\sum n_i V_i}{\sum n_i} = \frac{\sum n_i \frac{\pi}{6} d_i^3}{\sum n_i} = \frac{\pi}{6} \sum f_i d_i^3 \quad (1-6)$$

$$V = \frac{\pi}{6} (\overline{d_v})^3 \quad (1-7)$$

由式(1-6) 和式(1-7) 得:

$$\frac{\pi}{6} \sum f_i d_i^3 = \frac{\pi}{6} (\overline{d_v})^3$$

$$\overline{d_v} = (\sum f_i d_i^3)^{\frac{1}{3}} \quad (1-8)$$

对于多分散系, 以上 3 种平均直径有如下关系:

$$\overline{d_n} < \overline{d_s} < \overline{d_v} \quad (1-9)$$

对于单分散系则有:

$$\overline{d_n} = \overline{d_s} = \overline{d_v} \quad (1-10)$$

一般以比值 $\overline{d_s}/\overline{d_n}$ 表示体系多分散性的显著程度, 此比值偏离 1 越多, 则多分散性越显著。

(2) 平均分子量

平均分子量按平均方法分为 3 种, 介绍如下。

① 数均分子量 $\overline{M_n}$ 数均分子量是对微粒数目平均得到的分子量:

$$\overline{M_n} = \frac{W}{\sum n_i} = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} = \sum f_i M_i \quad (1-11)$$

式中, n 为微粒的数目; 下标 i 的数值指示微粒的尺度; W 为微粒的总重量; M 为微粒的分子量; f 为加权因子, 其表达式如下:

$$f_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \quad (1-12)$$

在一般情况下小微粒的数目较多, 因而其加权因子较大, 对数均分子量的贡献较大, 所以数均分子量比较接近于小微粒的分子量。

由依属性原理测得的分子量属于数均分子量, 如用渗透压法、沸点升高法、凝固点降低法等测得的分子量是数均分子量。

② 重均分子量 $\overline{M_w}$ 重均分子量是对微粒的重量平均得到的分子量:

$$\overline{M_w} = \frac{\sum W_i M_i}{\sum W_i} = \sum f'_i M_i \quad (1-13)$$

式中, f' 为加权因子, 其表达式如下:

$$f'_i = \frac{W_i}{\sum W_i} \quad (1-14)$$

在一般情况下大微粒的重量较大, 因而其加权因子较大, 对重均分子量的贡献较大, 所以重均分子量比较接近于大微粒的分子量。重均分子量也可以通过式(1-15) 求出:

$$\overline{M_w} = \frac{\sum W_i M_i}{\sum W_i} = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} = \frac{\sum f_i M_i^2}{\sum f_i M_i} \quad (1-15)$$

由光散射原理测得的分子量属于重均分子量。

③ Z 均分子量 $\overline{M_z}$ Z 均分子量是对微粒的质量与分子量乘积平均得到的平均分子量:

$$\overline{M_z} = \frac{\sum W_i M_i^2}{\sum W_i M_i} = \sum f''_i M_i \quad (1-16)$$

式中, f'' 为加权因子, 表达式如下:

$$f''_i = \frac{W_i M_i}{\sum W_i M_i} \quad (1-17)$$

在一般情况下大微粒的质量和分子量更大，因而其加权因子更大，对 Z 均分子量的贡献更大，所以 Z 均分子量更加接近于大微粒的分子量。 Z 均分子量也可以通过式(1-18) 求出：

$$\overline{M}_z = \frac{\sum W_i M_i^2}{\sum W_i M_i} = \frac{\sum n_i M_i M_i^2}{\sum n_i M_i M_i} = \frac{\sum f_i M_i^3}{\sum f_i M_i^2} \quad (1-18)$$

由沉降平衡原理测得的分子量属于 Z 均分子量。对于多分散系，以上 3 种平均分子量有如下关系：

$$\overline{M}_z > \overline{M}_w > \overline{M}_n \quad (1-19)$$

对于单分散系则有：

$$\overline{M}_z = \overline{M}_w = \overline{M}_n \quad (1-20)$$

一般以比值 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 表示体系多分散性的显著程度，此比值偏离 1 越多，则多分散性越显著。

• 【例 1-1】高聚物的分子量

某高聚物分子量为 1×10^3 和 1×10^5 两级分，各取 1g 混合，所得胶体的数均、重均和 Z 均分子量各是多少？从你的计算结果可以得到哪些有普遍意义的结论？

解：(1)
$$f_1 = \frac{\frac{1}{1 \times 10^3}}{\frac{1}{1 \times 10^3} + \frac{1}{1 \times 10^5}} \approx 1$$

$$f_2 = \frac{\frac{1}{1 \times 10^5}}{\frac{1}{1 \times 10^3} + \frac{1}{1 \times 10^5}} \approx 1 \times 10^{-2}$$

$$\overline{M}_n = \sum f_i M_i \approx 1 \times 10^3 + 1 \times 10^{-2} \times 10^5 \approx 2 \times 10^3$$

(2)
$$f'_1 = \frac{1}{1+1} = \frac{1}{2}$$

$$f'_2 = \frac{1}{1+1} = \frac{1}{2}$$

$$\overline{M}_w = \sum f'_i M_i = \frac{1}{2} \times 1 \times 10^3 + \frac{1}{2} \times 1 \times 10^5 = 5 \times 10^4$$

(3)
$$f''_1 = \frac{1 \times 1 \times 10^3}{1 \times 1 \times 10^3 + 1 \times 1 \times 10^5} \approx 10^{-2}$$

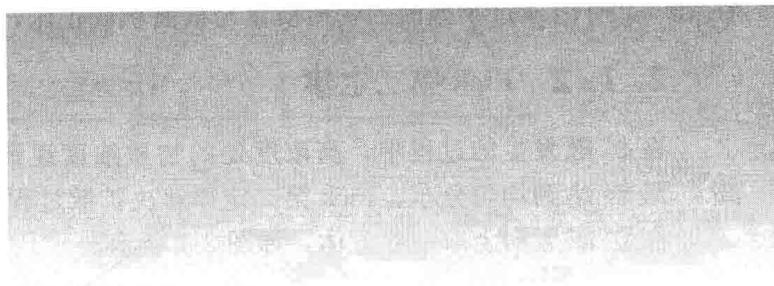
$$f''_2 = \frac{1 \times 1 \times 10^5}{1 \times 1 \times 10^3 + 1 \times 1 \times 10^5} \approx 1$$

$$\overline{M}_z = \sum f''_i M_i \approx 10^{-2} \times 1 \times 10^3 + 1 \times 1 \times 10^5 \approx 10^5$$

由此可见，数均分子量接近于低分子量组分的分子量， Z 均分子量接近于高分子量组分的分子量。且有 $\overline{M}_z > \overline{M}_w > \overline{M}_n$ 。

第 2 章

扩散与布朗运动



扩散是物质由高浓度处向低浓度处的自发迁移过程，扩散的最终结果是均匀分布。由化学势判据知，扩散发生的原因是物质在高浓度处的化学势高于低浓度处的化学势，而物质总是从化学势高的地方向化学势低的地方迁移，所以有扩散发生。扩散有两条基本定律，它们是 Fick 第一定律和 Fick 第二定律。

2.1.1 Fick 第一定律

设 m 为物质的质量， A 为在扩散方向上某截面的面积， c 为物质的浓度， x 为扩散方向上的距离， t 为时间， D 为扩散系数。在 dt 时间内通过该截面的物质质量为：

$$dm = -DA \frac{dc}{dx} dt \quad (2-1)$$

此式为 Fick 第一定律。式中， dc/dx 为在扩散方向上物质的浓度梯度，由于扩散的方向是由高浓度处向低浓度处，所以其值恒为负，为此在公式中加一负号。扩散系数 D 的意义是单位截面积及单位浓度梯度下， dt 时间内通过截面的物质质量。由 Fick 第一定律可以看出，在 dt 时间内通过某截面的物质质量与截面积成正比，与浓度梯度成正比，与时间成正比。

2.1.2 Fick 第二定律

在扩散发生的过程中，高浓度处的物质浓度逐渐降低，而低浓度处的物质浓度逐渐升高，最终达到均匀分布。Fick 第二定律解决扩散过程中某处物质浓度随时间的变化规律。

在扩散方向上取一立方体，如图 2-1 所示。

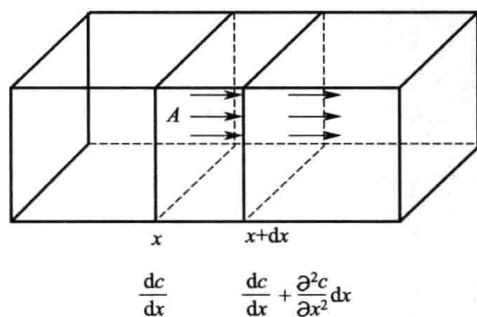


图 2-1 扩散方向上物质的迁移

图 2-1 中 A 为立方体的横截面积； x 为扩散方向上的距离； m 为物质质量。这里研究小体积元 $A dx$ 中物质质量的变化，设在 dt 时间内进入小体积元的物质质量是 dm ，离开小体积元的物质质量是 dm' ，根据 Fick 第一定律有：

$$dm = -DA \frac{dc}{dx} dt \quad (2-1)$$

$$dm' = -DA \left(\frac{dc}{dx} + \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} dx \right) dt \quad (2-2)$$

式(2-2)中， $\left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} dx \right)$ 为从 x 处到 $x+dx$ 处浓度梯度的增加值， $\left(\frac{dc}{dx} + \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} dx \right)$ 则为 $x+$