

传输原理及在冶金中的应用

下 册

武汉钢铁学院

一九八〇年

第三篇 质量传输

目 录

第十七章 分子传质	17-2
§ 17-1 菲克定律	17-2
§ 17-2 化学位与扩散	17-13
§ 17-3 固体中的扩散	17-15
一 晶体缺陷	17-16
二 扩散机构	17-18
三 自扩散	17-21
四 Kirkendall 效应与 Darken 方程	17-23
五 扩散的统计性质以及与温度的关系	17-33
六 固体非金属中的扩散	17-38
§ 17-4 液体中的扩散	17-50
§ 17-5 气体中的扩散	17-57
§ 17-6 多孔介质中的扩散	17-67
第十八章 菲克扩散定律的解	18-1
§ 18-1 稳 定 态 扩 散	18-1
§ 18-2 非 稳 定 态 扩 散	18-9
一 薄 层 面 源 法	18-11
二 扩散对法 $\bar{D}$ 为常数时的情况	18-13
三 扩散对法 $\bar{D}$ 不为常数时的情况	18-20
§ 18-3 有限体中的扩散	18-23
§ 18-4 界面移动时的属于扩散控制的过程	18-28
§ 18-5 液态金属和炉渣中的扩散	18-29

第十九章 对流传质	19-1
§19-1 对流传质过程中的几个重要参数	19-2
§19-2 传质的一般方程式	19-4
§19-3 通过气体停滞膜的扩散	19-8
§19-4 运动气流中的扩散	19-12
§19-5 进入沿器壁流下的液膜中的扩散	19-16
§19-6 传质系数	19-19
§19-7 沿平板的强制对流——近似积分法	19-24
§19-8 湍流传质准数方程	19-34
§19-9 传质系数模型	19-41
第廿章 通过相界面的传质	20-1
§20-1 双重阻力传质理论	20-2
§20-2 气—固反应的混合控制	20-7
一、铁渗炭过程中，表面反应和扩散作为限制因素时的情况	20-7
二、气相中输运和扩散作为限制性因素时的情况	20-11
三、氧化物还原反应的混合控制	20-14
§20-3 温度的影响和热稳定性的概念	20-19
第廿一章 传质与化学反应	21-1
§21-1 伴有化学反应的扩散方程	21-1
§21-2 化学反应与传质的关系	21-4
§21-3 炭的燃烧	21-10
§21-4 铁矿石的还原	21-14
§21-5 多孔物料中气体浓度的分布	21-16
§21-6 反应有效系数	21-19

第三篇 质 量 传 输

质量传递是普遍存在的一种自然现象。例如将一块粉放进一杯水中，粉块会逐渐溶化，并且散佈到水的全部。在化工、冶金等许多生产领域内，质量传递起着十分重要的作用，尤其是高温下的冶金反应，例如金属的氧化和还原、渗碳、渣铁反应等，整个过程的速率往往决定于物质在某种介质中的传递，因此，了解和研究质量传递对于提高生产效率是十分必要的。

概括说来，如果一个体系含有两种或两种以上的组份，并且体系内各点的浓度不均匀时，就会产生质量的转移，从而使体系内各点的浓度差减小的自发倾向。某种成分从浓度高的区域向着浓度低的区域的转移，就叫做质量传递，或简称传质。

传质有两种方式，仍以粉溶于水为例，经验告诉我们，粉溶于水所需时间的长短，决定于水是静置的呢？还是我们用调羹来搅拌它。传质的方式，如同传热一样，决定于系统的动力学条件。在静置的水中，粉通过自身分子的不规则运动进入水内，而当搅拌时，则是藉助于流体的运动由固—液表面进入流体。这两种情况是有区别的，正如传热中的传导传热和对流传热一样，在这里，前者叫做分子传质，后者叫对流传质。应该注意，分子传质与系统内是不是有对流完全没有关系。分子传质又叫做分子扩散，从后面的例子可以看到，我们所说的传质主要指的是分子扩散（或原子扩散，离子扩散），因此常把传质过程称作扩散过程。对气体和液体说来，传质过程往往包括扩散和对流（流体运动），固体中没有对流发生，所以原子（原子、分子、离子等）的扩散一般是唯一的传质机构。

分子扩散不仅产生质量的传递，还会产生动量的传递和热的传递。例如当流体的流动保持层流的状态时，由一层流体到另一层流体所进行的动量传递、热量传递以及质量传递的过程，都是借分子扩散来

进行。这时的动量传递、热量传递与质量传递三者是类似的，它们服从于类似的方程式。记住这一点很重要，它可以帮助我们理解传热现象。

第十七章 分子传质—扩散

研究扩散是从两个方面进行的。一是解决如何描述扩散的速率，以及根据测定所得的参数值来确定传质的数量问题。这对于提高反应速率、控制浪费过程十分重要，有关这方面的理论，包括菲克（A. Fick）定律在内，称为扩散的表观理论（Phenomenological Approach）。另一方面是研究扩散的微观机构（Atomic Approach）回答粒子运动是依据什么样的方式进行的。随着微观机构的建立，有可能发展动力学的表观理论，使得对现象的了解更为深入。

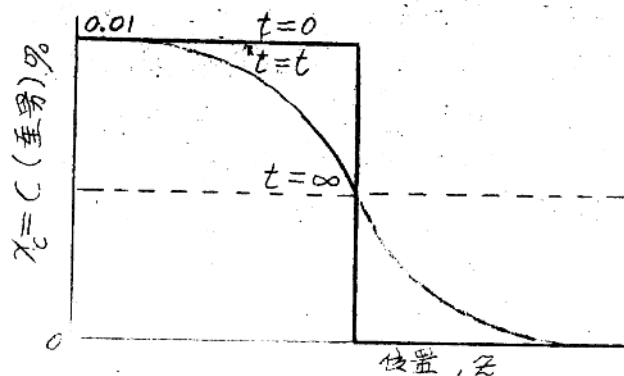
§17-1 菲克定律

和其它一些学科的发展过程相似，研究扩散是从观察大量现象然后总结经验规律开始的。

如将一支纯铁棒和一支钢棒（含C 1%）对焊在一起，组成一个扩散对。（图17-1）图

Fe + 1% C	纯 Fe
-----------	------

图17-1
表示组成随着位置
和时间而变化的扩
散对



中 $t(\text{时间})=0$ 所代表的曲线是扩散退火^前两个棒的含炭量。现将这个扩散对置于 700°C 下进行扩散退火，经过一段时间以后，将棒淬火冷至室温，用化学分析方法分析沿长度方向棒的含炭量^{变化}，得出含炭量与位置的关系如图中的虚线所示。如果把扩散退火时间无限延长 ($t=\infty$)，则两个棒的含炭量会达到均匀一致，并且保持不变。在这个过程中，炭原子显然有一个从右向左的宏观流动。现在的问题是，应该怎样来描述炭原子的运动速率？1855年，菲克在研究了这种类型的问题以后，提出了扩散第一定律：

$$J_A = -D_A \text{grad } C_A \quad (17-1)$$

式中 J_A 是 A 粒子的扩散通量（或叫做扩散流密度）； C_A 是 A 粒子的浓度， D_A 是一个比例系数，叫作 A 粒子的扩散系数。负号表示 A 粒子从浓度高度向浓度低处扩散，即扩散流的方向与浓度梯度的方向相反。

这个定律如同欧姆定律、富里叶导热定律一样，是一个普遍的经验定律。简言之说，它告诉我们扩散速率与浓度梯度成正比。例如有一块薄铁片（图 17-2），两侧都与氢气接触并且氢的压力相等，处于平衡状态。这时溶于铁中氢的浓度应该一致，而且在这片的整个断面上，氢的浓度是均匀的。现如在某时刻 ($t=0$)，

提高上侧的氢气压力，从而使薄片上表面氢的浓度增加，这时在薄片内，就会出现一个由上向下的氢的扩散流。倘若氢有一个稳定不变的流量从气相 ($x=0$)

进入固相，使薄片断面上由上到下氢的浓度差保持^{不变}，这时就会形成一个稳态浓度分布。这种情况，和流体在两块

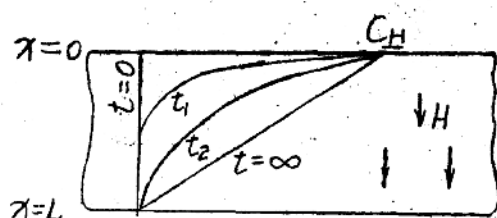


图 17-2 稳态浓度梯度
(菲克第一定律)

平行板之间作层流运动时的速度分布以及稳态传导传热时，平板中的温度分布是一样的。

菲克第一定律的形式虽然和单组分系内动量和能量传递（依靠分子扩散时）的经验定律相似，但是却比后者复杂的多。因为液体中各种成分的扩散速率，必然要受其它成分的影响。例如公式（17-1）中的 C_A 会因其它成分粒子（B, C, ……）的运动而改变。不过应该指出，菲克定律只考虑一种粒子在运动，这隐含看其它成分的质点是不运动的或者运动速度很小，可以略而不计，即认为 C_A 不受其它成分粒子运动的影响。

菲克第一定律没有包括时间这个变量，换句话说，它没有考虑浓度随时间的改变，（ $\frac{\partial C_A}{\partial t} = 0$ ）因此只适用于稳态扩散的过程（介质中各点A的浓度保持不变）。这时的 $\text{grad } C_A$ 不随时间而变。当浓度随时间改变即处于非稳态的扩散条件下，（ $\frac{\partial C_A}{\partial t} \neq 0$ ）这时根据A粒子遵守恒定的连续性方程，可以导出菲克第二定律。

设想有两个平行平板，相距为 $d\alpha$ ，现讨论在扩散过程中在 $d\alpha$ 微元体积内组份A的蓄积量。

组份A通过第一个平板进入微元体的通量 J_A 由方程式（17-1）可知应该等于

$$J_A = -D_A \text{grad } C_A \quad (17-1)$$

在沿 x 方向的一维扩散情况下

$$J_{A,x} = -D_A \frac{\partial C_A}{\partial x} \quad (17-2)$$

通过第二个平板扩散出去的通量 $J'_{A,x}$ 应为

$$J'_{A,x} = J_{A,x} + \frac{\partial J_{A,x}}{\partial x} d\alpha \quad (17-3)$$

令 dS 表示单位时间内组份A在 $d\alpha$ 微元体积内的蓄积量，则

$$dS = J_{A,x} - J'_{A,x} = -\frac{\partial J_{A,x}}{\partial x} d\alpha = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C_A}{\partial x} \right) d\alpha \quad \dots\dots\dots (17-4)$$

因为浓度总量与单位体积联系在一起，所以每秒钟微小体积内的物质数量应等于浓度随时间的变化率。现在浓度是距离 x 和时间 t 的函数，于是应有下列关系存在：

$$\frac{ds}{dx} = \frac{\partial C_A}{\partial t} \quad (17-5)$$

将 (17-5) 式代入式 (17-4)，则得在 x 方向一维扩散的情况下：

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_A \frac{\partial C_A}{\partial x} \right) \quad (17-6)$$

写成通式，则

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = -\text{div} J_A = \text{div} (D_A \text{grad} C_A) \quad (17-7)$$

公式 (17-6) 或 (17-7) 叫做菲克第二扩散定律。很明显，在稳态扩散的情况下，因为 $\frac{\partial C_A}{\partial t} = 0$ ，菲克第二定律即转化为第一定律。

若不考虑扩散系数随浓度的变化，如同通常简化处理时那样，方程式 (17-6) 常改为如下形式：

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} \quad (17-8)$$

在三维情况下，则：

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right) = D \nabla^2 C_A \quad \dots (17-9)$$

在介绍了菲克第一第二定律以后，下面我们对定律中的几个物理量作些说明。

一、浓度：液体中成分的浓度有不同的表示方法，这里着重讲两种，即质量浓度和克分子浓度。

现取液体的一微小体积 dV ，(图 17-3) 命 ρ_A 表示其中组分 A 的质量浓度，定义为单位体积液体中 A 的质量，命 ρ 表示总质量浓度或密度，定义是单位体积的总质量，于是

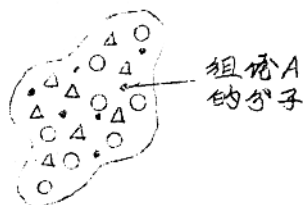
17-6

$$\rho = \sum_{i=1}^n \rho_i$$

(17-10)

n 是溶体中的组元数目。

图 17-3 多组份溶体的体积微元



在冶金过程的计算中，经常用到克分子浓度，组元 A 的克分子浓度的定义是单位体积溶体中 A 的克分子数，用 C_A 表示，即

$$C_A = \frac{\rho_A}{M_A} \quad (17-11)$$

M_A 是组元 A 的分子量。

当浓度用质量分数表示时，方程式 (17-2) 可以写成：

$$W_{A,x} = -D_A \frac{\partial \rho_A}{\partial x}, \quad \text{克(A)/厘米}^2 \cdot \text{秒} \quad (17-12)$$

式中 $W_{A,x}$ 是 x 方向上 A 的质量通量 (克(A)/厘米²·秒)， ρ_A 是 A 的质量浓度，即 1 厘米³ 溶体中 A 的克数 (克(A)/厘米³) D_A 是 A 的扩散系数 (厘米²/秒)

如用克分子浓度表示，则方程式 (17-2) 仍採用原来的形式，

即

$$J_{A,x} = -D_A \frac{\partial C_A}{\partial x}, \quad \text{克分子(A)/厘米}^2 \cdot \text{秒} \quad (17-2)$$

式中 $J_{A,x}$ 是 x 方向上 A 的克分子通量 (克分子(A)/厘米²·秒) C_A 是 A 的克分子浓度 (克分子(A)/厘米³)。

用组元 A 的质量浓度除以总质量浓度 (密度) 则得 A 的质量分数 W_A ，

$$W_A = \frac{\rho_A}{\rho} = \frac{C_A M_A}{\rho} \quad (17-13)$$

根据定义, 各质量分数的总和应等于 1, 即

$$\sum_{i=1}^n w_i = 1 \quad (17-14)$$

如此类推, 液体或固体溶液中 A 的克分子分数 χ_A 和气体溶液中 A 的克分子分数 y_A 是

$$\chi_A = \frac{C_A}{C} \quad (\text{液体、固体}) \quad (17-15a)$$

$$y_A = \frac{C_A}{C} \quad (\text{气体}) \quad (17-15b)$$

式中 C 表示总克分子浓度, 即单位体积溶液中各种物质克分子数的总和。

现以 A-B 二元系为例, 将浓度的各种表示方法和它们之间的关系列表如下:

表 17-1 A-B 二元系中浓度表示法及相互关系表

质量浓度	
ρ = 溶液的总质量浓度、密度 ρ_A = 组分 A 的质量浓度 ρ_B = 组分 B 的质量浓度 w_A = 组分 A 的质量分数 = ρ_A / ρ w_B = 组分 B 的质量分数 = ρ_B / ρ $\rho = \rho_A + \rho_B$ $1 = w_A + w_B$	
克分子浓度	
液态或固态溶液	气态溶液
C = 溶液的克分子浓度 = n/V	$C = n/V = P/RT$
C_A = 组分 A 的克分子浓度 = n_A/V	$C_A = n_A/V = P_A/RT$

续表 1

$$C_B = \text{组分B的克分子浓度} = n_B/V, \quad C_B = n_B/V = P_B/RT$$

$$\chi_A = \text{组分A的克分子分数} = C_A/C = n_A/n, \quad y_A = C_A/C = n_A/n = P_A/P$$

$$\chi_B = \text{组分B的克分子分数} = C_B/C = n_B/n, \quad y_B = C_B/C = n_B/n = P_B/P$$

$$C = C_A + C_B$$

$$C = C_A + C_B = \frac{P_A}{RT} + \frac{P_B}{RT} = \frac{P}{RT}$$

$$1 = \chi_A + \chi_B$$

$$1 = y_A + y_B$$

相互关系

$$P_A = C_A M_A$$

$$\chi_A \text{ 或 } y_A = \frac{w_A/M_A}{w_A/M_A + w_B/M_B} \quad (17-16)$$

$$w_A = \frac{\chi_A M_A}{\chi_A M_A + \chi_B M_B} \quad \text{或} \quad \frac{y_A M_A}{y_A M_A + y_B M_B} \quad (17-17)$$

严格地说，菲克定律只适用于单相的均匀物质，气体和液体能符合这个要求，而在溶体的密度不均匀，以及固体中具有结构不均匀区的状况下，应用菲克定律有时则不完全正确，这时菲克定律的形式次要加以改进，质量通量可以写成：

$$w_{A,\chi} = -\rho D_A \frac{\partial w_A}{\partial \chi} \quad (17-18)$$

式中 w_A 是 A 的质量分数， ρ 是在该溶液的密度（克/厘米³）

同样地，克分子通量应是

$$J_{A,\chi} = -C D_A \frac{\partial \chi_A}{\partial \chi} \quad (17-19)$$

C 是溶液中所选点的局部克分子浓度（克分子/厘米³）， χ_A 是溶体中 A 的克分子分数（ C_A/C ）。

二、扩散系数：菲克定律中的比例系数 D_A 叫做组元 A 的扩散系数，其物理意义是浓度梯度为 1 单位时的扩散通量。 D_A 的基本因次可以根据公式 (17-2) 确定

$$D_A = \frac{-J_A \cdot x}{dc_A/dx} = \left(\frac{M}{L^2 t} \right) \left(\frac{1}{M/L^3 \cdot 1/L} \right) = \frac{L^2}{t}$$

它和动力学粘度 ν 、传热系数 α 的因次是统一的。在 C.G.S 制中， D_A 的单位是厘米²/秒，在 SI 制中为米²/秒，用前者比用后者， D_A 的值要扩大 10^4 倍。

扩散系数的大小决定于体系的压力、温度和组成，因此它是描述系统状态参数的函数。状态改变，扩散系数也随之改变，因此它不一定是个常数。例如当浓度改变时，扩散离子与其周围的离子之间的相互作用会发生变化，因而 D_A 也会随时间而变化，大量的实验数据已经证实这一点。菲克第一定律指出扩散通量与浓度梯度成正比，定义这个比例常数为扩散系数，实验证明它只适用于浓度很低的扩散系统。因此正好像理想气体定律和稀溶液中的亨利定律那样，它也是个具有局限性的自然定律。

在一般情况下，扩散系数是个向量，随扩散方向而异，而在各项同性的气体、液体及立方晶体中， D_A 则是个标量。一般说来，气体的扩散系数最大，数量级为 5×10^{-6} 到 1×10^{-5} 米²/秒，液体次之，为 10^{-10} 到 10^{-9} 米²/秒，固体中的扩散系数最小，为 10^{-14} 到 10^{-10} 米²/秒。

在本章的后几节中，将更详细地讨论在不同物质或不同物态中的扩散系数或扩散率。

三、通量：

单位时间内通过与扩散流方向垂直的单位面积的某一组元的量（以质量单位表示或以克分子单位表示）叫做该组元的通量（质量通量或克分子通量），通量是个向量。

在一个多组元溶液中，各种成分的质点的运动速度一般是不一样的。溶液的平均速度可以有二种，一是质量平均速度 $\bar{v}$ ，

$$V = \frac{\sum_{i=1}^n \rho_i V_i}{\sum_{i=1}^n \rho_i} = \frac{\sum_{i=1}^n \rho_i V_i}{\rho} \quad (17-20)$$

一是克分子平均速度 $\bar{V}$ 。

$$\bar{V} = \frac{\sum_{i=1}^n C_i V_i}{\sum_{i=1}^n C_i} = \frac{\sum_{i=1}^n C_i V_i}{C} \quad (17-21)$$

式(17-20)(17-21)中的 V_i 是组元 i 相对于空间固定坐标的绝对速度, 其它符号含义参阅表 17-1。

对于二元系来说, 应有

$$\text{质点平均速度 } V = \frac{1}{\rho} (\rho_A V_A + \rho_B V_B) \quad (17-22)$$

$$\text{克分子平均速度 } \bar{V} = \frac{1}{C} (C_A V_A + C_B V_B) \quad (17-23)$$

通常所说的扩散速度指的是相对速度, 定义是:

$V_A - V$ = 组元 A 相对于质点平均速度的扩散速度。

$V_A - \bar{V}$ = 组元 A 相对于克分子平均速度的扩散速度。

按照菲克定律, 某一组元只有在溶液中具有浓度梯度时才能产生相对于质点(或克分子)平均速度的扩散速度。

我们把扩散速度的定义引用到通量中来, 可以看出, 根据所选的不同坐标, 通量的表示形式能有二种: 一是相对于空间的固定坐标, 一是相对于具有质点平均速度或克分子平均速度的运动着的坐标。如以组元 A 为例, 其质点通量是:

$$\text{相对于固定坐标 } n_A = \rho_A V_A \quad (17-24)$$

$$\text{根据相对速度 } W_A = \rho(V_A - V), W_A^* = \rho_A(V_A - \bar{V}) \quad (17-25)$$

克分子通量是:

$$\text{相对于固定坐标: } N_A = C_A V_A \quad (17-26)$$

$$\text{根据相对速度: } J_A = C_A(V_A - \bar{V}), J_A^* = C_A(V_A - V) \quad (17-27)$$

式(17-25)中的 W_A^* 和(17-27)中的 J_A^* 实际上不常用。

分子扩散的通量通常採用相对于克分子平均速度的克分子通量, 即式(17-27)中的 J_A 。它与浓度梯度之间的经验关系式, 首先是由菲克定律给出的。即扩散第一定律。第一定律规定的条件是: 一个

温高压体系，在只考虑一维扩散的情况下， $J_{A,x} = -D_A \frac{\partial C_A}{\partial x}$ (17-2)

，公式(17-2)中的 $J_{A,x}$ 指的是相对于克分子平均速度的克分子通量。

1951年，格鲁脱(S. R. de Groot)提出了一个不限限于温高压体系的较为普遍的经验式，定义：

通量 = - (溶体总密度) (扩散系数) (浓度梯度)

$$\text{或 } J_{A,x} = -C D_A \frac{\partial X_A}{\partial x} \quad (17-19)$$

这个公式就是前文的(17-19)式，在恒温高压条件下， C 是一个常数，方程(17-19)变成 $J_{A,x} = -D \frac{\partial C_A}{\partial x}$ (17-2)，所以方程(17-2)

实际上是方程(17-19)的特殊形式。

如通量用质量通量表示，则相应的方程是

$$W_{A,x} = -\rho D_A \frac{\partial w_A}{\partial x} \quad (17-18)$$

这就是前文的(17-18)式，同样当密度不变时，方程(17-18)可以简化为 $w_{A,x} = -D_A \frac{\partial w_A}{\partial x}$ (17-12)。

在只考虑一维扩散的情况下，方程(17-19)和(17-27)表示的通量应该相等：

$$J_{A,x} = C_A (v_{A,x} - v_x) = -C D_A \frac{\partial X_A}{\partial x}$$

整理则得：

$$C_A v_{A,x} = -C D_A \frac{\partial X_A}{\partial x} + C_A v_x \quad (17-28)$$

对二元系来说， v_x 可按式(17-23)求出，即：

$$v_x = \frac{1}{C} (C_A v_{A,x} + C_B v_{B,x}) \quad (17-29)$$

将式两端同乘以 C_A ：

$$C_A v_x = X_A (C_A v_{A,x} + C_B v_{B,x}) \quad (17-30)$$

将式(17-30)代入式(17-28)于是得:

$$C_A \hat{V}_{A,\gamma} = -CD_A \frac{\partial \chi_A}{\partial \gamma} + \chi_A (C_A \hat{V}_{A,\gamma} + C_B \hat{V}_{B,\gamma}) \quad (17-31)$$

公式(17-31)中的 $\hat{V}_{A,\gamma}$ 和 $\hat{V}_{B,\gamma}$, 分别表示组分A和B相对于空间固定坐标系在 γ 方向上的绝对速度, 因此根据式(17-26), 应有:

$$N_{A,\gamma} = C_A \hat{V}_{A,\gamma} \quad (17-32)$$

$$N_{B,\gamma} = C_B \hat{V}_{B,\gamma}$$

代入式(17-31), 则得:

$$N_{A,\gamma} = -CD_A \frac{\partial \chi_A}{\partial \gamma} + \chi_A (N_{A,\gamma} + N_{B,\gamma}) \quad (17-34)$$

对混合气体而言,

$$N_{A,\gamma} = -CD_A \frac{\partial \chi_A}{\partial \gamma} + \chi_A (N_{A,\gamma} + N_{B,\gamma}) \quad (17-35)$$

由此可以得出如下用何曼表示的扩散通量的通式:

$$N_A = -CD_A V \chi_A + \chi_A (N_A + N_B) \quad (17-36)$$

至此可知, 上述总克分子通量 N_A 是右端所表示的两个何曼的和, 其中:

$-CD_A V \chi_A$ 等于 J_A , 是由浓度梯度产生的克分子通量, 这一项属于像扩散对通量的贡献。

$\chi_A (N_A + N_B)$ 等于 $C_A V$, 是由于组分A随流体的体积流运动而产生的克分子通量, 这一项是表示整体流的贡献。

两个何曼或两个何曼之一都可以是总的克分子通量 N_A 的重要组成部分, 在处理实际问题时, 可能只考虑两项中的一项。

上节所讨论的是二元系的情况, 对多元系溶液来说, 组分A的扩散通量式(17-36)显然应具有如下形式:

$$N_A = -CD_{AM} V \chi_A + \chi_A \sum_{i=1}^n N_i \quad (17-37)$$

式中 D_{AM} 表示A在多元溶液中的扩散系数。

§17-2 化学位与扩散

现在我们从较为一般的观点出发来讨论扩散问题，其中主要是联系化学位。

正像一般认为的那样，菲克定律隐含着浓度梯度是扩散的推动力这样一个意义。实质上从热力学考虑，一个更为基本的观点是，扩散的推动力应该是化学位梯度。

要说明这个问题首先必须确定导致扩散的力。在这方面，不可不过程热力学有一个符合大量事实的假设，指出扩散通量与广义的力成线性关系。如以 J 表示物质的扩散通量， X 表示广义力，则：

$$J = LX \quad (17-38)$$

式中 L 叫做表象系数。一般说来，我们已经惯于考虑质点在诸如电场、磁场、重力场作用下的受力情况，这里我们假设液体中有一组群的粒子受到一种称作化学力的作用，它产生于粒子之间的相互作用，显然这个力是非常复杂的，它不可能像主要力场中那样，可以用一个简单的方程去加以描述，但这并不妨碍我们按照下面的方式去加以比较。

设有一个质量为 m 的球，在重力场的作用下沿着图17-4所示的坡面滚下，这时

$$\text{下降的力 } F_{\text{降}} = \frac{KM \cdot m}{z^2} = \frac{\text{常数}}{z^2} \quad \dots\dots (17-39)$$

式中 M 为地球的质量， z 表示高度， K 为一系数。球的势能是高度的函数，于是将式(17-38)积分，得势能

$$\begin{aligned} P.E. &= \int_{\infty}^z F_{\text{降}} dz \\ &= -\frac{\text{常数}}{z} \quad \dots\dots (17-40) \end{aligned}$$

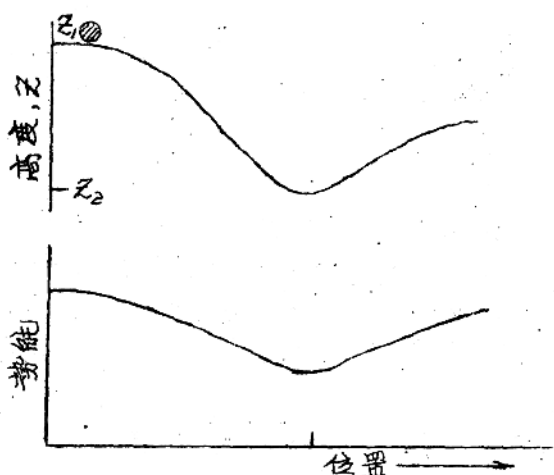


图17-4 势能随位置的变化

这样根据图17-4，可以确定在坡面的任何一个位置上球的势能。给

出的势能曲线如图中的下一部分)。

现在假定图(17-4)的下部分的曲线的方程是已知的, 而希望知道的是作用在球上的力, 显而易见, 这个力应该等于

$$F_{\text{降}} = - \frac{d(P, E_s)}{dz} \quad (17-41)$$

这里须要强调两点: 1 球的自身重力会降到相应于最低势能的位置; 2 作用在球上的力可以通过势能函数对高度的导数给出。

从受力图我们知道, 一个体系, 在特定条件下的任何自发变化, 随着过程进行, 热力学位要减少到该状态下的最小值。在恒温、恒压条件下, 就是减少到体系的自由能的最小值。吉布斯

(J.W.Gibbs) 并且引进了化学位的概念来处理敞开体系。化学位的(狭义的)定义是: 在保持温度和压力以及 $\sum n_j$ 不变的条件下, 体系的自由能对第 i 种物质的偏微分。通常这又作偏克分子自由能。写成公式就是:

$$\text{组份 } i \text{ 的化学位} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, j} = \mu_i \quad (17-42)$$

式中 G 是体系的自由能, n_i 是组份 i 的克分子数, n_j 是其它组份的克分子数。

现在我们把化学位比作球的势能, 并且仿照式(17-41), 便可得出在 z 方向上作用于 i 克分子组份 i 的化学力:

$$\text{化学力} = - \frac{\partial \mu_i}{\partial z} \quad (17-43)$$

负号表示化学力作用的方向和化学位梯度的方向相反, 公式(17-43)是一个基本公式, 表示体系中什么时候出现化学位梯度, 就会有一个力作用于某种组份的粒子, 使其沿化学位降低的方向运动。

设体系有 α, β 两相, 在两相中有几种物质共存。从热力学我们知道, 如果两相要保持平衡, 除了两相的温度、压力必须相等以外, 任何一种成分 i 在两相中的化学位一定相等, 即 $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$ 。现在假设在恒温、恒压下, β 相中有极微量的第 i 物质 dn_i^β 转移到 α 相。如果这个转移过程是自发的进行的, 则这时体系的自由能是变化为

$$dG = dG^{(\alpha)} + dG^{(\beta)} = \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \mu_i^\beta dn_i^\beta$$