



高 等 學 校 教 學 用 書

化 工 原 理

下 冊

A. I. 卡 薩 特 金 著

大連工學院化工原理組研究生合譯

重 工 業 出 版 社

重 工 業 出 版 社

重 工 業 出 版 社

1 0 5 4

高等學校教學用書

化 工 原 理

下 冊

.П. 卡薩特金 著

大連工學院化工原理組研究生合譯

重工業出版社

本書係根據 1950 年蘇聯國家化學科學技術書籍出版局 (государственное научно-техническое издательство химической литературы) 出版的卡薩特金 (А. Г. Касаткин) 著 [化工原理] (Основные процессы и аппараты химической технологии) 第五版譯出。原書經蘇聯高等教育部審定為化工學院及化工系教科書。

本書共十八章分上下兩冊出版。

擔任本書翻譯工作者為大連工學院化工原理組研究生(以姓氏筆劃為序): 王紹亭、李寶鉦、侯香模、袁孝鵠、葉振華、劉中正。擔任本書部分校對者: 丁惠華、袁霽、譚天恩。

本書翻譯工作承華東化工學院顧振軍教授協助, 而將其所譯本書第四版 (1948年) 原稿寄來供譯者參考。

本書譯者係在蘇聯專家龔却林科 (Г. К. Гончаренко) 副教授教導下學完該課程; 翻譯期間又蒙蘇聯專家斯特洛姆 (А. А. Стром) 副教授及米哈依洛夫 (В. В. Михайлов) 副教授予以指導, 特致謝忱。

А. Г. КАСАТКИН

ОСНОВНЫЕ ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Госхимиздат (Москва 1950 Ленинград)

※ ※ ※

化 工 原 理 (下 冊)

大連工學院化工原理組研究生合譯

重工業出版社 (北京東交民巷26號) 出版

北京市書刊出版業營業許可證出字第〇一五號

※ ※ ※

重工業出版社印刷廠印

一九五三年十二月第一版

一九五三年十二月大連第一次印刷 (1-8,000)

一九五四年七月北京第二次印刷 (8,001-10,000)

31"×43"₁₆ • 510,000字 • 印張22₂ • 定價26,000元

※ ※ ※

發行者 新華書店

第三篇 擴散過程

第十章

相平衡和擴散的基本定律

66. 相律及單組份系統

基本定義 物質的物態，為最重要的一種物理特性。我們都知道，物質能以三種物態存在：氣態、液態和固態。當物質由一種物態轉變到另一種物態時，由於溫度、壓力不同，在一定的情況下一種物質可以同時具有兩種或三種物態（例如冰、水及水蒸汽），而且在這種情況下每一種物態的存在和其他的物態無關。

物質的每一種物態為系統的一個均一部分，這種具有分界面而可用機械方法分開的均一部分叫做相(фаза)。

相有三種：氣相、液相與固相。

相在物理上是均一的，其組成可以是一個，也可以是複雜而含幾個組份(компонент)的，例如任一系統中的氣相，可以僅包含一種氣體，也可以包含互相溶解的多種氣體而形成均一的混合物。

在比較複雜的系統中可能同時存在一種物態的兩個相。例如當兩種不互溶的液體被置於同一容器內時，便同時出現兩個液相，彼此之間有顯明的分界面，而且每一個相中可以由一種純粹的液體組成，也可以由多種組份組成。

系統中的組份並非存在於系統中的化學元素或其化合物，而是系統中可獨立改變其在該系統不同相中之濃度的那些組成部分。

理論上可以存在下列諸相系。

- 1) 氣體—氣體，2) 氣體—液體，3) 氣體—固體，4) 液體—氣體，5) 液體—液體，6) 液體—固體，7) 固體—氣體，8) 固體—液體和 9) 固體—固體。

假如在一系統中由於互相溶解而只得出一個相，則這種系統便稱為均一系統或單相系統。

如一系統由幾個相所組成，則該系統稱為非均一系統或多相系統。在非均一系統中諸相中的一相稱為分散物質或分散內相，這種相通常以微粒的（分散的）狀態存在。而圍繞在分散物質諸質點周圍的另一相便稱為分散媒或分散外相。分散媒是一種介質，在此介質中分佈着分散物質的質點。

區分均一系統和非均一系統是相對的，事實上在以上兩種系統中都有分散媒與分散物質，其差異僅在於分散物質粒子之大小而已。在均一系統中，構成分散內相的微粒可

以像分子和原子一樣小。

各種擴散操作（乾燥、蒸餾、吸取及其他操作）的特點便是物質在各相之間的轉移。欲明瞭這些操作的本質，便必須知道相與相之間的關係，而這些關係便由所謂相律來決定。

相律 在均一系統或非均一系統中，一定的相只在一定的條件下才能存在。如果這些條件有所改變，系統的平衡便被破壞，而發生相的移動或物質由一種狀態轉入另一種狀態。

相與其他各相成平衡狀態存在的可能性由相律（правило фаз）決定。

影響系統內各相之間平衡狀態的諸條件可以變化，因而同一系統便可以在不同的溫度、壓力、液體和蒸氣的濃度等條件下存在。

各變化條件又可區分為系統中的獨立變量或變數及非獨立變量或變數。變量或變數為全系統的或系統中個別相的某些物理特性而與相之數目無關。對以後諸操作，僅討論三個變數：溫度、壓力、與濃度。

如各變數在變化時，不會使系統中原有的相消失，也不會產生新的相，則這些變數便稱為自由度。

令

C ——系統中之組份數；

P ——系統中之相數；

V ——自由度數。

則相律可用下式表示

$$C + 2 = P + V. \quad (1)$$

試觀察冰、水和水蒸汽所組成的單組份系統。在此系統中組份數 $C=1$ ，相數 $P=3$ 。按照相律則該系統之自由度數為

$$V = C + 2 - P = 1 + 2 - 3 = 0,$$

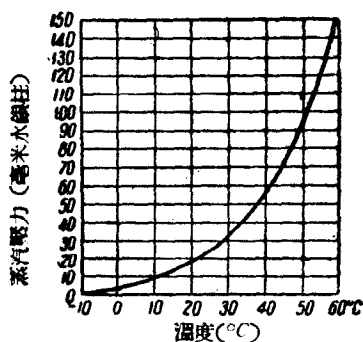
所得結果指出，該系統沒有自由度，或者說該系統為無變量系統，即只有在溫度與壓力都完全確定的條件下，三個相才能同時穩定存在，溫度或壓力有任何改變都將使其中一相消失。

所以相律不僅決定了諸相存在的條件，同時也指出了該系統中相數變化的可能範圍。

單組份系統 如一系統由一個組份及一個相所組成，則根據相律該系統之自由度等於二，也即是說該系統為雙變量系統，如果有兩個相，則該系統便成為單變量系統。

由此可知，在任何純粹液體及其飽和蒸氣所形成的單組份系統中，兩相同時存在時，該系統之自由度等於一，即對於純粹液體的飽和蒸氣而言，每一個確定的溫度相當於一定的蒸氣壓力，或者反過來說，每一種壓力相當於一定的溫度。

因此，對於每種液體都可以繪出所謂蒸氣壓力曲線，如第 292 圖所示，即為水蒸汽之壓力曲線。



第 292 圖 蒸汽壓力曲線

在計算均一混合物之分離時，必須知道組成混合物之各種純粹液體的蒸氣壓力曲線。通常這些曲線係根據實驗數據描出，而很多液體的這種實驗數字可從物理化學數字手冊中查出。

當沒有實驗數據時，便只有從理論上或用一些間接的方法來計算純粹液體之蒸氣壓力。

理論上蒸氣壓力與溫度的關係可用克勞齊烏斯—克萊普朗公式 (уравнение Клаузиуса-Кляпейрона) 表示。

$$\frac{dP}{dT} = \frac{r}{A(V - V_0)T}$$

式中 P ——蒸氣壓力 (仟克/米²)；

r ——每仟克分子液體之氣化潛熱 (仟卡/仟克分子)；

$A = \frac{1}{427}$ ——熱功當量 (仟卡/仟克米)；

T ——蒸氣之絕對溫度 (°K)；

V ——仟克分子蒸氣之體積 (米³)；

V_0 ——仟克分子液體之體積 (米³)。

在溫度變化不大的範圍內氣化潛熱 r 可當作常數，而容積差 $V - V_0$ 可取其等於 V ，因為通常和蒸氣容積 V 比較起來，液體之體積 V_0 很小，可以略去。此外溫度變化不大的範圍內對於一仟克分子氣體可用下式

$$APV = RT,$$

式中 $R = 1.99$ 仟卡/仟克分子 °K

採用這些近似方法時，克勞齊烏斯—克萊普朗公式便成如下之形式

$$\frac{dP}{dT} = \frac{r}{RT^2} \frac{P}{P}$$

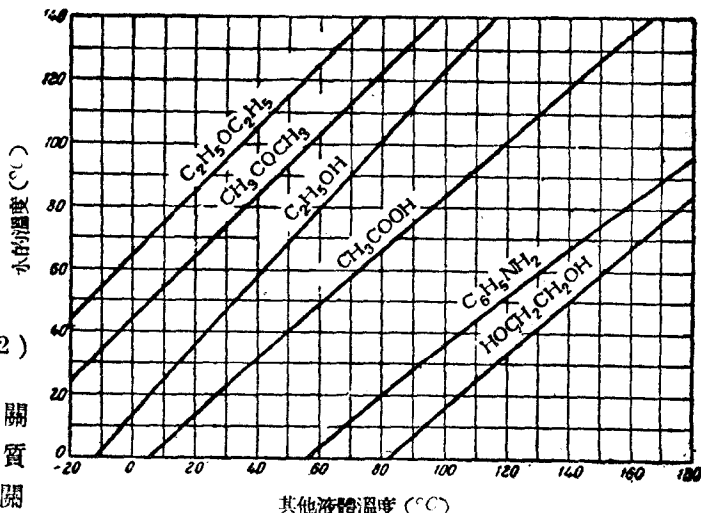
或

$$\frac{dP}{P} = \frac{r}{R} \left(\frac{dT}{T^2} \right)$$

將上式在已知的 P_1, P_2 與 T_1, T_2 之範圍內積分得

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{r}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (2)$$

根據化工函數直線之關係，可製出表示某種標準物質蒸氣壓與任何物質蒸氣壓的關係圖。



第 293 圖 根據溫度以決定各種不同物質蒸氣壓力之圖表

沸點之其他各物質的沸點。例如苯胺在 80° 的蒸氣壓力等於水在 20° 的蒸汽壓力，如已知水在 20° 之蒸汽壓力，因而也就知道了苯胺在 80° 的蒸氣壓力。

爲了便於利用第 293 圖之圖表，而列出了水蒸氣溫度與壓力間的關係。由第 294 圖可找出，在 20° 時水的蒸汽壓力等於 18 毫米水銀柱，此壓力也即是苯胺在 80° 的蒸汽壓力。根據兩點便可決定一直線，因此在圖表上描繪某物質之沸點線時，至少必需知道兩個點，而此兩點即相當於在兩不同的壓力下相應的兩沸點。此時，可將該物質在 760 毫米水銀柱壓力下的已知沸點當作兩點之一，而在其他任意壓力下的沸點則可作爲第二點。如果不知道第二個溫度，可依理論用 (2) 式計算。

此外，還有一種更準確的方法以獲得溫度與蒸氣壓力關係曲線。依照這種方法 (第 295 圖)，縱軸 (採用對數分度) 表示壓力，而橫軸則表示溫度。橫軸上的分度是不均勻的，選取這種座標以使某種標準物質 (水) 的蒸汽壓隨溫度而變化的對數關係可用直線表示之。

在這種圖表上描出了水的蒸汽壓力線後，再將其他物質的蒸氣壓力線繪出。

這種圖表的優點便是對於同系列中彼此相近的諸物質，其蒸汽壓與溫度之關係線相交於共同的一點。所以，如果某物質屬於具有共同點的一組物質，則根據實驗決定一點 (760 毫米水銀柱時之沸點) 已足，全組各直線之共同交點即爲第二點。

表示各相成分之方式 液相之成分通常是用溶液內各組份之重量百分比來表示

在計算和分析擴散過程時，實際上更方便的不是用重量百分比來表示溶液組成，而用組成溶液之各組份的分子濃度表示之。

試研討由一種濃度換爲另一種濃度之公式以及相之成分之各種表示方式。

令

$A, B, C, \dots$ ——溶液諸組份；

$a, b, c, \dots$ ——液體中各組份之重量濃度；

$a', b', c', \dots$ ——蒸氣中各組份之重量濃度；

$x_A, x_B, x_C, \dots$ ——液體中各組份之分子濃度；

$y_A, y_B, y_C, \dots$ ——蒸氣中各組份之分子濃度；

$M_A, M_B, M_C, \dots$ ——各組份之分子量；

$P_A, P_B, P_C, \dots$ ——各組份之蒸氣分壓；

則在 1 千克溶液中各組份之千克分子數等於

$$\frac{a}{M_A}, \frac{b}{M_B}, \frac{c}{M_C}, \dots$$

上列各數之總和即爲 1 千克溶液中之千克分子數，將此總和去除其中之每一項，即可得出溶液中各組份之分子濃度或分子份數：

$$x_A = \frac{\frac{a}{M_A}}{\frac{a}{M_A} + \frac{b}{M_B} + \frac{c}{M_C} + \dots}, \quad (3)$$

$$x_B = \frac{\frac{b}{M_B}}{\frac{a}{M_A} + \frac{b}{M_B} + \frac{c}{M_C} + \dots}, \quad (3a)$$

$$x_C = \frac{\frac{c}{M_C}}{\frac{a}{M_A} + \frac{b}{M_B} + \frac{c}{M_C} + \dots}, \quad (36)$$

而

$$x_A + x_B + x_C + \dots = 1.$$

對於由 A, B 兩組份所組成之雙組份混合物如其重量濃度為 a 及 b , 則 $x_B = 1 - x_A$ 及 $b = 1 - a$, 以上諸式可簡化為

$$x_A = \frac{a M_B}{a M_B + (1-a) M_A} \quad \text{及} \quad x_B = \frac{b M_A}{b M_A + (1-b) M_B}.$$

如已知各組份之分子濃度 $x_A, x_B, x_C, \dots$, 則在一仟克分子混合物中包含下列數量之 A, B, C 各組份 (仟克): $M_A x_A, M_B x_B, M_C x_C, \dots$, 而 1 仟克分子混合物之總重量為

$$M_A x_A + M_B x_B + M_C x_C + \dots = \Sigma Mx,$$

式中 ΣMx ——混合物之平均分子量。

於是各組份之重量濃度為

$$a = \frac{M_A x_A}{\Sigma Mx}, \quad b = \frac{M_B x_B}{\Sigma Mx}, \quad c = \frac{M_C x_C}{\Sigma Mx}, \dots \quad (4)$$

(3), (3a), (36) 及 (4) 各式亦可應用於氣相, 即相應的把分子濃度由 $x_A, x_B, x_C, \dots$ 換成 $y_A, y_B, y_C, \dots$ 而重量濃度由 $a, b, c, \dots$ 換成 $a', b', c', \dots$ 。

在氣相中各組份的分子濃度或分子份數可用各組份的蒸氣分壓 P_A, P_B 及 P_C 以下列形式表示

$$y_A = \frac{P_A}{P}, \quad y_B = \frac{P_B}{P}, \quad y_C = \frac{P_C}{P}, \dots \quad (5)$$

式中 P ——混合物總壓力。

在某些情況下, 氣相的成分用一種組份與另一種組份之重量比來表示。

例如對於由 A, B 兩組份所組成的雙組份系統, 這種比例便等於

$$\frac{G_A}{G_B} = \frac{a'}{b'}.$$

將 (4) 式中之 a', b' 值代入上式則

$$\frac{G_A}{G_B} = \frac{y_A M_A}{y_B M_B}.$$

或用 (5) 式之關係代入, 得

$$\frac{G_A}{G_B} = \frac{P_A M_A}{P_B M_B}. \quad (6)$$

67. 擴散的基本定律

擴散之概念 物質由一相到另一相的轉移係以擴散的方式進行。爲了說明擴散作用之本質，試研討下例。

設在圓筒 1 (第 296 圖) 中具有氣體 B，而圍繞於圓筒外部的空間爲絕對真空。如開啓圓筒蓋 2，則氣體 B 開始向真空中膨脹，其速度將近於氣體分子之平均速度。

現在改變實驗條件，將原來的圓筒，用擋板 3 分隔爲兩部份，左邊部份盛氣體 A，而右邊則盛氣體 B。如由圓筒中抽出擋板 3，則氣體 A 膨脹並侵入圓筒之右邊部份，而氣體 B 則侵入左邊部份，在這種情況下的膨脹比向真空中膨脹要慢得多，因爲一種氣體分子在運動途中將與另一種氣體分子相撞擊，因此它們運動的途徑不是直線，而是曲線。

某物質的這種克服其內部摩擦阻力而轉移到不受該物質所限制的分散媒中之過程稱爲擴散。擴散作用的進行方向是由較高濃度之處趨向較低濃度之處，物質轉移或擴散的推動因素爲在擴散方向 x 上濃度 c 的梯度 $-\frac{dc}{dx}$ ，此項梯度即爲在單位途徑上，擴散物質的濃度變化，擴散速度可以用在單位時間內通過單位面積之擴散物質的數量 $\frac{G}{F d\tau}$ 來測定。

濃度梯度愈大，擴散速度亦愈大，此關係可用等式表示：

$$\frac{G}{F d\tau} = -D \frac{dc}{dx}, \quad (7)$$

式中 F ——擴散面積；

D ——比例係數，稱爲擴散係數。

等式右邊的負號，表示當距離 x 增加時，濃度 c 減少。

解 (7) 式以求出通過擴散之物質數量 G ，得

$$G = -DF \frac{dc}{dx} d\tau. \quad (8)$$

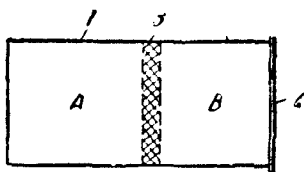
如擴散物質之數量以仟克表示，時間 t 爲小時，面積 F 爲米²，長度 x 爲米，而濃度 c 爲仟克/米³，則擴散係數之因次爲

$$[D] = \left(\frac{\text{仟克} \cdot \text{米}}{\text{米}^2 \cdot \frac{\text{仟克}}{\text{米}^3} \cdot \text{小時}} \right) = \left[\frac{\text{米}^2}{\text{小時}} \right].$$

任意物質之擴散係數爲該物質之物理特性，此特性決定該物質向任意介質中滲透之能力，如在沿擴散方向之單位距離上，氣體濃度降落一個單位，則在單位時間內，通過單位面積的物質數量，即爲該物質之擴散係數。

擴散係數通常用實驗方法決定。各種氣體和液體的擴散係數列於手冊之表中。

在缺乏某種氣體的擴散係數實驗數值時，可用下式計算：



第 296 圖、擴散概念之說明
1—圓筒； 2—蓋； 3—擋板。

$$D = 0.00155 \frac{T^{3/2}}{P(V_A^{1/3} + V_B^{1/3})^2} \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}} \quad (\text{米}^2/\text{小時}),$$

式中 T ——絕對溫度 ($^{\circ}K$);
 P ——總壓力 (絕對大氣壓);

V_A 及 V_B ——氣體的分子體積;

M_A 及 M_B ——氣體的分子量。

上式中之分子體積可由組成擴散物質之諸元素的原子體積相加求得。

茲將某些氣體之擴散係數的值列於第20表中。

第 20 表 諸氣體之擴散係數值

氣 體	擴 散 係 數 D (米 ² /小時)	
	0° 時 在 空 氣 中	20° 時 在 水 中
氫	0.0475	6.9×10^{-6}
氫	0.0612	6.6×10^{-6}
氫	0.22	1.9×10^{-6}
氧	0.064	7.5×10^{-6}
二 氧 化 硫	0.037	—
氮 化 氫	0.0467	8.3×10^{-6} (12° 時)

在運動介質中濃度分配微分方程式 在運動介質中的擴散具有最大的實際意義。

設某氣體由氣體混合物中向液體 (不可壓縮的) 中擴散, 同時該氣體混合物中所包含之其他成分對該液體均為不活潑氣體。又設此氣體混合物之運動速度為 w , 並在此種運動情況下, 該氣體由氣體混合物中侵入液體中。

同樣也可以假設某已溶解的物質由運動的液體中向更能溶解它的另一種液體中擴散。

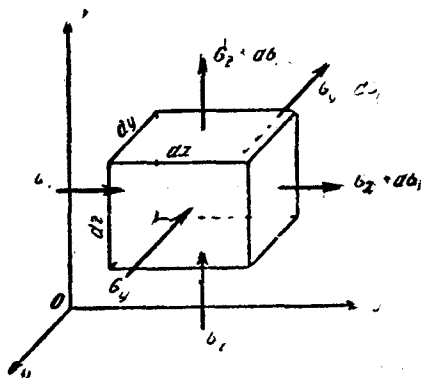
為了能在普遍的形式下, 研究上述問題, 則須列出上述過程之微分方程式。為此, 在某組份向其進行擴散的介質中, 假設有一個各邊為 dx, dy, dz 之單元立方體 (第 297 圖), 以擴散方式穿過分界面而進入吸收介質單元立方體內的某組份, 在時間 $d\tau$ 內, 其被吸收量可用下列方程式求出

$$\text{穿過分界面 } dydz: G_x = -D \frac{\partial c}{\partial x} dydzd\tau,$$

$$\text{穿過分界面 } dx dz: G_y = -D \frac{\partial c}{\partial y} dx dzd\tau,$$

$$\text{穿過分界面 } dx dy: G_z = -D \frac{\partial c}{\partial z} dx dyd\tau.$$

在同一時間內, 穿過各對面的該組份數量為:



第 297 圖

在運動介質中濃度分配微分方程式之引導

$$G_{x+dx} = G_x + dG_x = -D \frac{\partial c}{\partial x} dy dz d\tau - D \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) dx dy dz d\tau,$$

$$G_{y+dy} = G_y + dG_y = -D \frac{\partial c}{\partial y} dx dz d\tau - D \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial c}{\partial y} \right) dy dx dz d\tau,$$

$$G_{z+dz} = G_z + dG_z = -D \frac{\partial c}{\partial z} dx dy d\tau - D \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial c}{\partial z} \right) dz dx dy d\tau.$$

該組份沿坐標軸方向在單元立方體中所增加之量爲：

$$\text{順 } x \text{ 軸方向: } dG_x = G_{x+dx} - G_x = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} dx dy dz d\tau,$$

$$\text{順 } y \text{ 軸方向: } dG_y = G_{y+dy} - G_y = D \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} dx dy dz d\tau,$$

$$\text{順 } z \text{ 軸方向: } dG_z = G_{z+dz} - G_z = D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} dx dy dz d\tau,$$

而在整個單元立方體中之全部增量爲

$$dG = dG_x + dG_y + dG_z = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) dx dy dz d\tau. \quad (10)$$

在穩定流動狀態下，上述單元立方體中該組份被吸組份之增加應等於穿過立方體各分界面時，隨混合物進入立方體和出立方體之該組份數量差額

如混物流動速度爲 w ，混合物中被吸收組份之濃度爲 c ，則在時間 $d\tau$ 內，隨混合物而進入立方體之該組份數量爲

$$\text{經分界面 } dy dz: G_x = w_x c dy dz d\tau,$$

$$\text{經分界面 } dx dz: G_y = w_y c dx dz d\tau,$$

$$\text{經分界面 } dx dy: G_z = w_z c dx dy d\tau.$$

該組份經立方體之各對面而流出之數量如下：

$$G_{x+dx} = G_x + dG_x = w_x c dy dz d\tau + \frac{\partial(w_x c)}{\partial x} dx dy dz d\tau,$$

$$G_{y+dy} = G_y + dG_y = w_y c dx dz d\tau + \frac{\partial(w_y c)}{\partial y} dx dy dz d\tau,$$

$$G_{z+dz} = G_z + dG_z = w_z c dx dy d\tau + \frac{\partial(w_z c)}{\partial z} dx dy dz d\tau,$$

由此可知，在各分界面方向上該組分之增加數量等於：

$$dG_x = \frac{\partial(w_x c)}{\partial x} dx dy dz d\tau,$$

$$dG_y = \frac{\partial(w_y c)}{\partial y} dx dy dz d\tau,$$

$$dG_z = \frac{\partial(w_z c)}{\partial z} dx dy dz d\tau$$

對於整個立方體而言：

$$dG = dG_x + dG_y + dG_z = \left[\frac{\partial(w_x c)}{\partial x} + \frac{\partial(w_y c)}{\partial y} + \frac{\partial(w_z c)}{\partial z} \right] dx dy dz d\tau,$$

由此得

$$dG = \left[c \frac{\partial w_x}{\partial x} + c \frac{\partial w_y}{\partial y} + c \frac{\partial w_z}{\partial z} \right] dx dy dz d\tau \\ + \left[w_x \frac{\partial c}{\partial x} + w_y \frac{\partial c}{\partial y} + w_z \frac{\partial c}{\partial z} \right] dx dy dz d\tau.$$

依照穩定過程中流體之連續性方程式

$$\frac{\partial w_x}{\partial x} + \frac{\partial w_y}{\partial y} + \frac{\partial w_z}{\partial z} = 0$$

因而該組分之增加數量爲

$$dG = \left(w_x \frac{\partial c}{\partial x} + w_y \frac{\partial c}{\partial y} + w_z \frac{\partial c}{\partial z} \right) dx dy dz d\tau. \quad (\text{仟克}). \quad (10a)$$

使 (10) 式及 (10a) 式之右方相等得

$$D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) = w_x \frac{\partial c}{\partial x} + w_y \frac{\partial c}{\partial y} + w_z \frac{\partial c}{\partial z}. \quad (11)$$

方程式 (11) 爲在流動中物質轉移之基本微分方程式。或稱爲擴散方程式，此方程式說明了在運動介質中濃度分配之定律。

從形式上看，擴散方程式與對流傳熱方程式完全相似。因爲在式中除了濃度以外，速度也是一個變數，所以 (10a) 與 (11) 兩式也應和流體流動微分方程式及流體連續性方程式聯繫探討。

運動介質中之擴散方程式具有最普遍的性質，但這些方程式只能在個別的情況下（當流體薄膜在平面上以層流狀態運動時）才能以計算方法求解，因而便不足以解決很多實際問題。

所以我們必需找尋一種方法，以便不必用分析方法解那些擴散微分方程式，而以那些方程式爲基礎，用新方法得出一系列概括的結論。這種方法便是相似論的方法。

68. 擴散之相似

根據基本微分方程式來建立諸擴散操作間之相似關係時，必需使各單值條件相似。

擴散操作之單值條件相似應爲：幾何相似、進口時的運動情況相似、在相應各點上物理數量之相似、相等的雷諾準數（以得到流體力學上的相似）以及在流動中心處與邊界處濃度場的相似。

根據對流熱交換微分方程式與擴散微分方程式之共同性，可以認爲擴散操作之各基本相似準數應與熱操作之各相似準數具有相同之形式。如果研究了在相的分界面上物質被吸收的情況，並由這些方程式引導出相似準數，這一論點便不難予以證實。

顯然，某組份被吸收之數量 (G)（以重量單位表示）與吸收面 (F)，濃度差 (ΔC)，及時間 (τ) 成正比，此項關係可用下式表示

$$G = \beta F \Delta c \tau \quad (\text{仟克}), \quad (12)$$

式中 β ——比例係數，稱為物質傳遞係數，此係數指出，單位時間內在單位濃度差下通過液體單位表面之被吸收組份的數量。

物質傳遞係數之因次為

$$\beta = \left[\frac{\text{仟克}}{\text{米}^2 \cdot \text{小時} \cdot \frac{\text{仟克}}{\text{米}^3}} \right] = \left[\frac{\text{米}}{\text{小時}} \right].$$

顯然，由 (12) 式所求出之被吸收物質數量應等於在同一時間 τ 內，因擴散作用而到達表面 F 的該物質數量，此物質數量等於

$$G = -DF \frac{dc}{dx} \tau \quad (\text{仟克}), \quad (12a)$$

使 (12) 與 (12a) 兩式之右方相等，得邊際條件之數學方程式

$$\beta \Delta c = -D \frac{dc}{dx},$$

因此得出相似準數

$$\frac{\beta l}{D} = \text{idem}, \quad (12b)$$

式中 β ——物質傳遞係數 (米/小時)；

l ——具有決定性的長度 (米)；

D ——擴散係數 (米²/小時)。

如觀察管內進行的擴散操作，則管徑 d 即可作為決定性的長度，因而上述準數便成為，

$$\frac{\beta d}{D} = \text{idem}. \quad (12b)$$

擴散操作之其他相似準數則由改寫擴散微分方程式 (11) 而得出，為簡單起見，下面只寫出對於 x 軸之微分方程式

$$w \frac{\partial c}{\partial x} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2},$$

由此得出相似準數

$$\frac{wl}{D} = \text{idem}, \quad (13)$$

或對於直徑為 d 之管子

$$\frac{wd}{D} = \text{idem}. \quad (13a)$$

上述代表邊界上物質交換特徵的準數 (12b) 與代表邊界上熱交換特徵的努歇特準數 (Nu) 在形式上極相像

$$Nu = \frac{\alpha d}{\lambda},$$

因而便令

$$\frac{\beta d}{D} = Nu'. \quad (14)$$

表示在運動介質中物質交換特性的準數 (13a) 與彼克列準數相像

$$Pe = \frac{wd}{a}$$

故令

$$\frac{wd}{D} = Pe'. \quad (15)$$

如擴散在流體動力學相似的幾個系統中進行，則各系統的決定準數必需具有相同的數值

$$Re = idem \text{ 及 } Fr = idem.$$

所以一般的擴散準數方程式便成爲

$$Nu' = f(Re, Pe', Fr). \quad (16)$$

如用與熱操作中之普蘭德準數類似的準數來代替 Pe' 準數則更方便，

$$Pr' = \frac{Pe'}{Re} = \frac{\frac{wd}{D}}{\frac{wd\rho}{\mu}} = \frac{\mu}{D\rho} = idem,$$

於是擴散方程式便成如下之無因次式

$$Nu' = f(Re, Pr', Fr). \quad (17)$$

如重力影響可略而不計，則準數方程式 (17) 簡化爲

$$Nu' = f(Re, Pr') \quad (18)$$

或

$$\frac{\beta d}{D} = f_1\left(\frac{wd\rho}{\mu}, \frac{\mu}{D\rho}\right). \quad (18a)$$

上述函數之形式由實驗方式決定。

如該相似系統之物理狀況和流體動力學狀態（即決定的準數）均爲已知，便可用 (18) 式以決定物質傳遞係數 β 。

上述關係式之特徵與第六章中熱交換準數方程式 (42a) 類似。

擴散準數中之 d 值爲決定的幾何量。

對於不相似的各系統，例如高度與其直徑之比各不相同的器械，在上述函數關係式中除了 Re 與 Pe' 以外，還須加入代表諸器械幾何相似關係之簡單數群，這種幾何相似關係，係由器械上各種不同的幾何量與一既定的幾何量（如直徑）之比來表示。

應用相似原理可以確定熱操作與擴散操作之一致的範圍及兩者彼此推求的限度。

擴散操作與傳熱操作間相似的必要條件爲：進行操作之諸器械的幾何相似、流體力學相似（ $Re = idem$ ）與邊界條件相似（在邊界上現象的相似）。

例如：在強制流中的傳熱操作作用下式表示

$$Nu = A Re^m Pr^n$$

如果從事擴散操作的模型和從事傳熱操作的模型在幾何形態上相似，而且兩種操作中的流體動力學條件也相似，此時的擴散操作便可由下式表示

$$Nu' = A Re^m (Pr')^n,$$

將上兩式合併即得出下列關係式

$$Nu = Nu' \left(\frac{Pr}{Pr'} \right)^n. \quad (19)$$

由此可知，對擴散操作研究所得之結果可以應用到在相似情況下所進行的傳熱操作上去。曾有人用經鹽酸潤濕之紙模型壁吸收空氣中之氨，並由此測定 Nu' 值及物質傳遞係數 β 。然後再根據 (19) 式及空氣之比例值 $\frac{Pr}{Pr'} \approx 1.06$ 而求出幾何形態上相似的模型中，由氣體向壁面進行熱交換時的準數 Nu 及給熱係數 α 之數值。熱交換模型壁的溫度保持不變，與此相應的量，靠近吸收氣體模型壁面處被吸收氣體的濃度在實際上也保持不變，是為兩種實驗中邊界條件之相似。

以前曾得出當流體或氣體在光滑管中以湍流狀態流動時之傳熱方程式〔第六章之 (46) 式〕，可用下列形式表示。

$$\frac{ad}{\lambda} = 0.023 \left(\frac{wd\rho}{\mu} \right)^{0.8} \left(\frac{\mu}{a\rho} \right)^{0.4},$$

式中 $a = \frac{\lambda}{c_p \gamma}$ ——液體或氣體之溫度傳導係數，

在研究各種液體向空氣中氧化的現象（蒸氣向空氣中之擴散）時，也得出了類似的方程式。

在進行研究時，使空氣以湍流狀態通過被進行氣化的液體所潤濕之光滑管，由此得出下列方程式

$$\frac{d}{x} = 0.023 \left(\frac{wd\rho}{\mu} \right)^{0.83} \left(\frac{\mu}{D\rho} \right)^{0.44}, \quad (20)$$

式中 d ——管徑（米）；

x ——邊界薄膜之厚度（米）；

$\frac{wd\rho}{\mu}$ ——蒸氣之雷諾準數；

$\frac{\mu}{D\rho}$ ——蒸氣之普蘭得準數。

方程式 (20) 可用以計算吸收操作（決定吸收係數）。

