

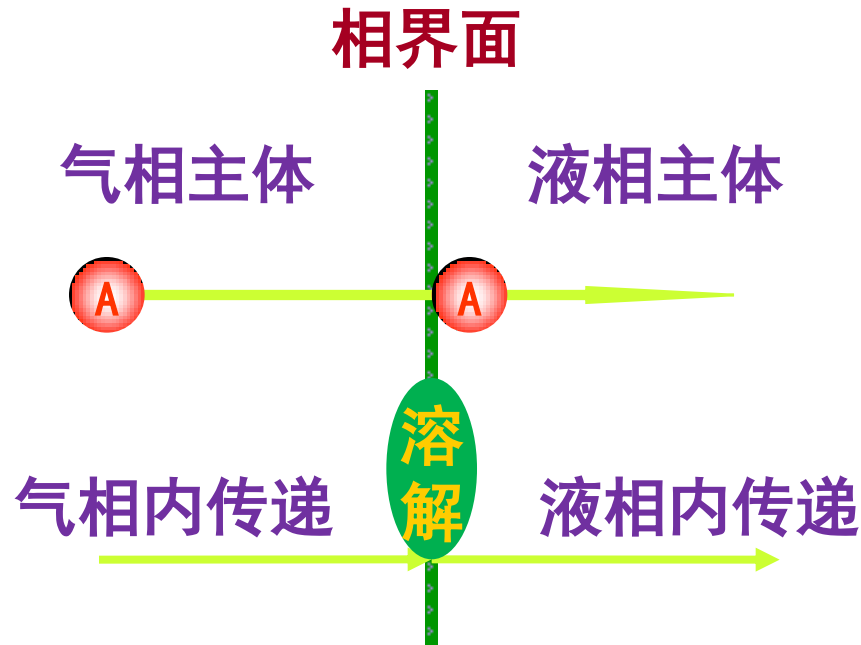
分子扩散与费克定律

- 扩散与相内传质
- 分子扩散与费克定律
- 等分子反向扩散
- 总体流动及对传质的影响
- 单向扩散
- 漂流因子（漂流因数）
- 扩散系数

扩散与相内传质

吸收过程是溶质由气相向液相转移的相际传质过程，经过以下三步完成：

- ①溶质由气相主体扩散至两相界面气相侧(气相内传质)；
- ②溶质在界面上溶解(通过相界面的传质)；
- ③溶质由相界面液相侧扩散至液相主体(液相内传质)。



相内物质的分子扩散

分子扩散：当流体内部存在着某一组分的浓度差，则因分子的热运动使该组分由浓度较高处传递至浓度较低处，此现象称为分子扩散。如香水的气味扩散。

分子扩散也可由温度梯度、压力梯度产生。在此，仅讨论因浓度梯度产生的分子扩散。

分子扩散与传热中由于温度差而引起的热传导相似。

对流扩散：在流动的流体中的传质不仅会有分子扩散，而且有流体的宏观运动也将导致物质的传递，这种现象称为对流传质。

对流传质与对流传热类似，且通常是指流体与某一界面之间的传质。

双组分混合物中的分子扩散

费克定律：

T、P一定时，一维定态的分子扩散速率与浓度梯度成正比

$$J_A = -D_{AB} \frac{dC_A}{dz}$$

J_A —组分A的扩散通量， $kmol/m^2s$

D_{AB} —组分A在A、B双组分混合物中的扩散系数， m^2/s

dc_A/dz —浓度梯度， $kmol/m^4$

负号表示扩散由高浓度向低浓度区域进行。

费克定律表明只要混合物中有浓度梯度，就有物质的扩散流。

等分子反向扩散

由于 $c_{A1} > c_{A2}$ 必产生 J_A 扩散流，方向向右。

对于定态过程，界面处不存在物质的积累。组分A必在界面上以同样的速率溶解并传递到液相主体中。与此同时，由于 $c_{B2} > c_{B1}$ ，组分的浓度差必导致一反向的扩散流，组分B将以同样的速率 J_B 由界面向气相主体扩散。

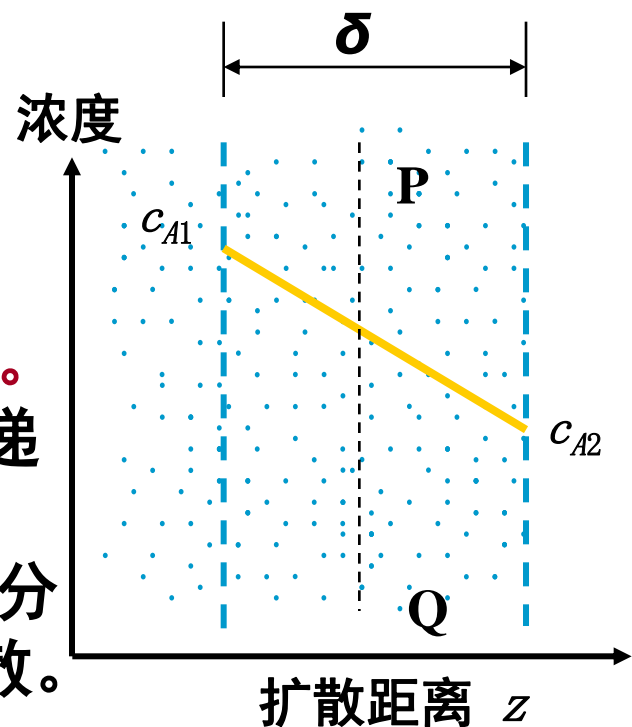
如果液体能以同一速率向界面输送组分B，则界面的浓度 C_{Bi} 保持不变，使扩散过程保持稳态。

任一截面PQ上， $J_A = -J_B$ 或 $J_A + J_B = 0$ ，即扩散方向上没有流体的宏观运动，通过PQ面的净物质质量为零。

此现象即为等分子反向扩散。

前提：界面可以等速率地向气相提供组分B。

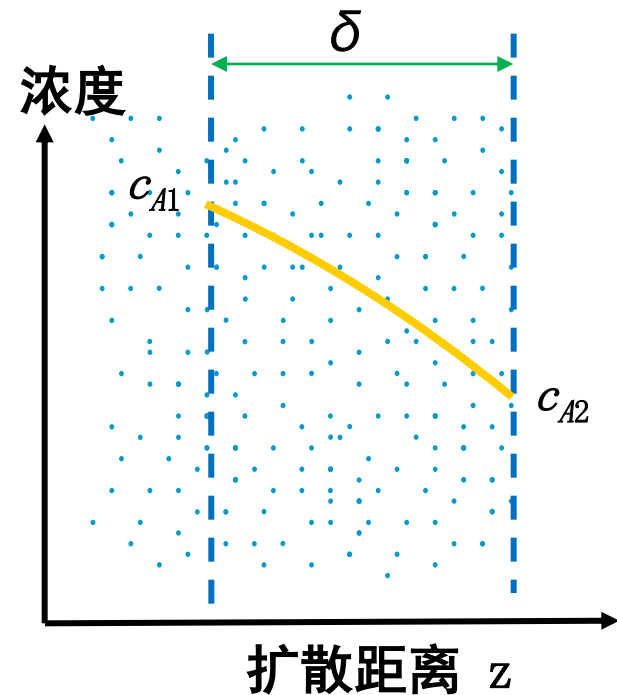
应用于：两组分混合物的蒸馏操作。



总体流动及对传质的影响

在气体吸收过程中，由于液相中不存在物质B，故不可能向界面输送组分B，而是组分A的**单相扩散**。

对于定态的吸收过程，溶质A在气相静止层因存在浓度差产生扩散流 J_A ，到达相界面的A分子溶解于液相中；另一方面因B分子在界面处与气相主体中存在的浓度差必导致B分子的扩散流，B分子的扩散方向与A分子的相反，并 $J_B = -J_A$ ，这二方面的作用使相界面处产生了较多的分子**空穴**（即原A、B分子**占据的位置**），导致气相主体与界面间产生微小压差。这一压差促使混合气体整体向界面流动，称为**总体流动**。



稳定分子扩散的计算

等分子反向扩散

$N=0$ 净物流为零 $N_A = -N_B$

扩散通量表达式 $N_A = J_A = -D \frac{dc_A}{dz}$

$$N_A = J_A = \frac{D}{\delta} (c_{A0} - c_{A\delta})$$

对于理想气体 $c_A = \frac{p_A}{RT}$

$$N_A = \frac{D}{RT\delta} (p_{A0} - p_{A\delta})$$

单向扩散：组分A通过停滞组分B的分子扩散

$$N_A \int_0^\delta dz = -D \int_{c_{A0}}^{c_{A\delta}} \frac{c_m}{c_m - c_A} dc_A$$

$$\begin{aligned} N_A &= \frac{D}{\delta} c_m \ln \frac{c_{B\delta}}{c_{B0}} = \frac{D}{\delta} c_m (c_{A0} - c_{A\delta}) \frac{\ln \frac{c_{B\delta}}{c_{B0}}}{c_{A0} - c_{A\delta}} \\ &= \frac{D}{\delta} c_m (c_{A0} - c_{A\delta}) \frac{\ln \frac{c_{B\delta}}{c_{B0}}}{(c_m - c_{A\delta}) - (c_m - c_{A0})} \\ &= \frac{D}{\delta} c_m \frac{\ln \frac{c_{B\delta}}{c_{B0}}}{c_{B\delta} - c_{B0}} (c_{A0} - c_{A\delta}) \\ &= \frac{D}{\delta} \frac{c_m}{c_{Bm}} (c_{A0} - c_{A\delta}) \end{aligned}$$

对于理想气体

$$c_M = \frac{P}{RT} \quad c_A = \frac{p_A}{RT}$$

$$N_A = \frac{D}{RT\delta} \frac{P}{p_{Bm}} (p_{A1} - p_{A2})$$

B组分浓度的对数平均值

$$c_{Bm} = \frac{c_{B\delta} - c_{B0}}{\ln \frac{c_{B\delta}}{c_{B0}}} \quad x_{Bm} = \frac{x_{B\delta} - x_{B0}}{\ln \frac{x_{B\delta}}{x_{B0}}} \quad p_{Bm} = \frac{p_{B\delta} - p_{B0}}{\ln \frac{p_{B\delta}}{p_{B0}}}$$

与等摩尔反方向的扩散传质通量式进行比较

$$N_A = J_A \frac{c_m}{c_{Bm}} = J_A \frac{1}{x_{Bm}} = J_A \frac{p}{p_{Bm}}$$

漂流因子（数）

——反映总体流动对传质速率的增强

因为 $P > p_{Bm}$ ($c_m > c_{Bm}$)，所以 P/p_{Bm} 或 c_m/c_{Bm} 恒大于1

小结

组分A通过停滞组分B的分子扩散

$$N_A = \frac{D_{AB} c_m}{\delta} \frac{1}{x_{Bm}} (x_{A0} - x_{A\delta})$$

$$N_A = \frac{D_{AB}}{\delta} \frac{c_m}{c_{Bm}} (c_{A0} - c_{A\delta})$$

$$N_A = \frac{D_{AB}}{RT\delta} \frac{p}{p_{Bm}} (p_{A0} - p_{A\delta})$$

$$x_{Bm} = \frac{x_{B\delta} - x_{B0}}{\ln \frac{x_{B\delta}}{x_{B0}}}$$

$$c_{Bm} = \frac{c_{B\delta} - c_{B0}}{\ln \frac{c_{B\delta}}{c_{B0}}}$$

$$p_{Bm} = \frac{p_{B\delta} - p_{B0}}{\ln \frac{p_{B\delta}}{p_{B0}}}$$

$\left. \begin{array}{l} 1/x_{Bm} \\ c/c_{Bm} \\ p/p_{Bm} \end{array} \right\}$ 漂流因子

漂流因子 > 1:

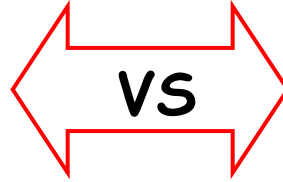
反映总体流动对传质通量的增强作用

等物质的量反方向分子扩散

$$N_A = \frac{D_{AB} c_m}{\delta} (x_{A0} - x_{A\delta})$$

$$N_A = \frac{D_{AB}}{\delta} (c_{A0} - c_{A\delta})$$

$$N_A = \frac{D_{AB}}{RT\delta} (p_{A0} - p_{A\delta})$$



扩散系数

扩散系数是物质的一种传递性质，一般由实验测定。
某些物质的扩散系数可通过半经验公式估计；
常见物质的扩散系数可在手册中查到。

组分在气相中的扩散系数

$$D_{AB} = \frac{1.8825 \times 10^{-7}}{p \sigma_{AB}^2 \Omega_D} T^{3/2} \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}}$$

$$D_{AB} = D_{AB0} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \left(\frac{p_0}{p} \right)$$

T↑, P↓→D↑

p —绝对压强，kPa；

T —绝对温度，K；

M_A 、 M_B —组分A、B的摩尔质量，kg/kmol；

σ_{AB} —平均碰撞直径，nm；

σ_A 、 σ_B —A、B分子的碰撞直径，nm；

Ω_D —分子扩散的碰撞积分；

k —波尔茨曼（Boltzmann）常数（ $=1.3806 \times 10^{-23} \text{J/K}$ ）；

ε_{AB} —A、B分子间作用的能量，J；

ε_A 、 ε_B —A、B分子的势常数，J。