

## 扩散系数

二元扩散系数  $D_{AB}$  和  $D_{BA}$  是共同的, 或称为二元扩散率。其他的扩散系数包括:  $D_{iM}$  是组分  $i$  在多元混合物中的扩散系数;  $D_{ii}$  是自身扩散系数; 以及示踪剂或相互扩散 (interdiffusion) 系数。

### 气体混合物中的扩散系数

正如 Poling, Prausnitz 和 O'Connell[2] 所论述的, 有许多理论的和经验的方程式用来计算低压到中等压力的气体混合物中的  $D_{AB} = D_{BA}$ 。理论方程式以波尔兹曼的气体运动论、对比态原理和一个适当的分子间势能函数为基础, 例如由 Chapman 和 Enskog 开发的方程式, 它预测  $D_{AB}$  与压力成反比, 而与组成几乎无关。下面 Fuller, Schettler 和 Giddings[3] 的经验方程具有使用方便和较好的正确性, 该方程保留 Chapman-Enskog 理论的形式, 但采用从实验数据得来的经验常数:

$$D_{AB} = D_{BA} = \frac{0.00143T^{1.75}}{pM_{AB}^{1/2}[(\sum_V)_A^{1/3} + (\sum_V)_B^{1/3}]^2} \quad (3-36)$$

式中:  $D_{AB}$  的单位为  $\text{cm}^2/\text{s}$ ,  $p$  的单位为  $\text{atm}$ ,  $T$  的单位为  $\text{K}$ 。

$$M_{AB} = \frac{2}{(1/M_A) + (1/M_B)} \quad (3-37)$$

以及  $\sum_V$  为原子的和结构的扩散体积之和, 表 3.1 中列出了某些简单分子的扩散体积值。在  $1\text{atm}$  和常温附近的二元气体扩散系数的实验值约在  $0.10$  到  $10.0\text{cm}^2/\text{s}$  之间。Poling 等 [2] 选了 51 组处于低压和  $195 \sim 1068\text{K}$  温度区间的不同二元气体混合物, 并对这些混合物将式 (3-36) 与实验数据进行了比较, 平均误差仅  $5.4\%$ , 最大误差为  $25\%$ , 69 点中仅 9 点的计算值偏离实验值超过  $10\%$ 。当有温度  $T$  和压力  $p$  下的扩散系数实验值, 但此  $T$ 、 $p$  不是所需要的条件时, 式 (3-36) 表明  $D_{AB}$  与  $T^{1.75}/p$  成正比, 用此关系可得到需要的扩散系数值。一些有代表性的二元气体扩散系数的实验值列于表 3.2。

表 3.1 Fuller, Ensley 和 Giddings 的扩散体积  
(供 Fuller 等<sup>[3]</sup>的估算二元气体扩散系数方法用)  
[J. Phys. Chem., 73, 3679-3685(1969)]

原子扩散体积和结构扩散体积增量			
C	15.9	F	14.7
H	2.31	Cl	21.0
O	6.11	Br	21.9
N	4.54	I	29.8
芳烃环	-18.3	S	22.9
杂环	-18.3		
简单分子的扩散体积			
He	2.67	CO	18.0
Ne	5.98	CO <sub>2</sub>	26.7
Ar	16.2	N <sub>2</sub> O	35.9
Kr	24.5	NH <sub>3</sub>	20.7
Xe	32.7	H <sub>2</sub> O	13.1
H <sub>2</sub>	6.12	SF <sub>6</sub>	71.3
D <sub>2</sub>	6.84	Cl <sub>2</sub>	38.4
N <sub>2</sub>	18.5	Br <sub>2</sub>	69.0
O <sub>2</sub>	16.3	SO <sub>2</sub>	41.8
空气	19.7		

例

利用 Fuller 等的方法计算氧(A)/苯(B)系统在 38°C 和 2atm 条件下的扩散系数。

解

由式(3-37)得

$$M_{AB} = \frac{2}{(1/32) + (1/78.11)} = 45.4$$

由表 3.1 得  $(\sum v)_A = 16.3$  和  $(\sum v)_B = 6 \times 15.9 + 6 \times 2.31 - 18.3 = 90.96$   
于 2atm 和 311.2K 下,由式(3-36)得

$$D_{AB} = D_{BA} = \frac{0.00143 \times 311.2^{1.75}}{2 \times 45.4^{1/2} \times (16.3^{1/3} + 90.96^{1/3})^2} = 0.0495 \text{ cm}^2/\text{s}$$

一个大气压下的扩散系数计算值是 0.0990 cm<sup>2</sup>/s,比表 3.2 中的实测值 0.101 cm<sup>2</sup>/s 约低 2%。可以应用式(3-36)的温度依赖关系由 38°C 的实测值预测 200°C 下的值

$$\text{在 } 200^\circ\text{C 和 } 1 \text{ atm, } D_{AB} = 0.102 \left( \frac{200 + 273.2}{38 + 273.2} \right)^{1.75} = 0.212 \text{ cm}^2/\text{s}$$

表 3.2 某些气体二元对在 1 atm 下的扩散系数实测值

气体对, A-B	温度/K	$D_{AB}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
空气-二氧化碳	317.2	0.177
空气-乙醇	313	0.145
空气-氮	317.2	0.765
空气-正己烷	328	0.093
空气-水	313	0.288
氧-氮	333	0.253
氧-氢	242.2	0.562
氧-氢	806	4.86
氧-甲烷	298	0.202
二氧化碳-氮	298	0.167
二氧化碳-氧	293.2	0.153
二氧化碳-水	307.2	0.198
一氧化碳-氮	373	0.318
氮-苯	423	0.610
氮-甲烷	298	0.675
氮-甲醇	423	1.032
氮-水	307.1	0.902
氢-氮	298	0.783
氢-氮	533	2.149
氢-环己烷	288.6	0.319
氢-甲烷	288	0.694
氢-氮	298	0.784
氮-苯	311.3	0.102
氮-环己烷	288.6	0.0731
氮-二氧化硫	263	0.104
氮-水	352.1	0.256
氧-苯	311.3	0.101
氧-四氯化碳	296	0.0749
氧-环己烷	288.6	0.0746
氧-水	352.3	0.352

摘自 Marrero, T. R., and E. A. Mason, J. Phys. Ref. Data, 1, 3-118 (1972).

对于轻质气体的二元混合物,在压力直到 10atm 左右的范围内,扩散系数与压力间的关系可以用式(3-36)的简单反比关系正确预测,也即对于给定的温度和混合物  $pD_{AB} = \text{常数}$ 。在较高压力下与此关系的偏离可以用这样的方法来处理,它有点类似于用基于对比态原理的压缩因子来修正理想气体定律的方法。虽然高压下只有很少可靠实验数据,但 Takahasi [4]发表了一个尝试性的对比态关联,如图 3.3 所示,他在形式上参照了 Slattery[5]对自身扩散系数的较早的关联。在 Takahashi 的标绘中,  $D_{AB} p / (D_{AB} p)_{LP}$  是作为对比温度和对比压力的函数的,此处  $(D_{AB} p)_{LP}$  是式(3-36)适用的低压下的值。混合物的临界温度和压力是个摩尔平均值,因此,高压时组成的有限影响是被预测了。高压对扩散系数的影响对于在第 11 章中讨论的超临界萃取是重要的。

是情况不同于二元气体混合物,二元液体混合物中  $D_{AB}(=D_{BA})$  可能随组成变化非常大,这如例 3.7 所示那样。由于斯托克斯-爱因斯坦方程并未提供将稀溶质情况推广到较浓溶质情况的基础,式(3-38)的推广被局限于溶质 A 的稀二元液体混合物,浓度可达 5%,或许到 10%(mol)。

一个这样的推广是 Wilke-Chang[6]的经验关联式,它可以较好地预测小分子溶质的扩散系数:

$$(D_{AB})_{\infty} = \frac{7.4 \times 10^{-8} (\phi_B M_B)^{1/2} T}{\mu_B v_A^{0.6}} \quad (3-39)$$

式中  $D_{AB}$  的单位为  $\text{cm}^2/\text{s}$ ; 溶剂黏度  $\mu_B$  单位为厘泊(cP);  $T$  的单位为 K; 溶质在其沸点时的液体摩尔体积  $v_A$  为  $\text{cm}^3/\text{mol}$ 。参数  $\phi_B$  是溶剂的缔合因子,水是 2.6,甲醇是 1.9,乙醇是 1.5,像烃类那样不会缔合的溶剂则为 1.0。可以注意到此式中温度和黏度的影响与斯托克斯-爱因斯坦方程的相同,而溶质分子半径的影响被  $v_A$  替换了,  $v_A$  则由原子体积加和而得,原子体积和一些轻质气体的  $v_A$  值列于表 3.3 中。溶质在二元溶液中的扩散系数的一些有代表性的实验值列于表 3.4。

表 3.3 溶解轻质气体的分子体积和沸点下其他分子的原子体积

原子体积/ ( $\text{m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1} \times 10^3$ )		原子体积/ ( $\text{m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1} \times 10^3$ )	
C	14.8	环	
H	3.7	三元素,如乙烯氧	-6
O(不包括以下情况)	7.4	化物	
羰基中的双键	7.4	四元素	-8.5
与两个其他元素结合		五元素	-11.5
在醛、酮中	7.4	六元素	-15
在甲酯中	9.1	萘环	-30
在甲醚中	9.9	萘环	-47.5
在乙酯中	9.9		
在乙醚中	9.9		
在更高酯中	11.0		
在更高醚中	11.0	空气	29.9
在酸(-OH)中	12.0	$\text{O}_2$	25.6
与 S, P, N 结合	8.3	$\text{N}_2$	31.2
N		$\text{Br}_2$	53.2
双键	15.6	$\text{Cl}_2$	48.4
在伯胺中	10.5	CO	30.7
在仲胺中	12.0	$\text{CO}_2$	34.0
Br	27.0	$\text{H}_2$	14.3
RCHClR'中的 Cl	24.6	$\text{H}_2\text{O}$	18.8
RCl(末端)中的 Cl	21.6	$\text{H}_2\text{S}$	32.9
F	8.7	$\text{NH}_3$	25.8
I	37.0	NO	23.6
S	25.6	$\text{N}_2\text{O}$	36.4
P	27.0	$\text{SO}_2$	44.8

源自:G. Le Bas, The Molecular Volumes of Liquid Chemical Compounds, David McKay, New York (1915).



表 3.4 低浓度的溶质 A 在溶剂 B 中的二元液体扩散系数的实测值

溶剂/B	溶质/A	温度/K	扩散系数
			$D_{AB}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \times 10^5)$
水	醋酸	293	1.19
	苯胺	293	0.92
	二氧化碳	298	2.00
	乙醇	288	1.00
乙醇	甲醇	288	1.26
	烯丙醇	293	0.98
	苯	298	1.81
	氧	303	2.64
	吡啶	293	1.10
苯	水	298	1.24
	醋酸	298	2.09
	环己烷	298	2.09
	乙醇	288	2.25
	正庚烷	298	2.10
	甲苯	298	1.85
	四氯化碳	298	3.70
正己烷	甲乙酮	303	3.74
	丙烷	298	4.87
	甲苯	298	4.21
	丙酮	288	2.92
丙酮	甲酸	298	3.77
	硝基苯	293	2.94
	水	298	4.56

摘自 Poling et al. [2].

### 例

采用 Wilke-Chang 的方程式计算苯胺(A)在其 20°C 的、0.5%(mol)的水溶液中的扩散系数。在此温度下,苯胺在水中的溶解度约 4g/100g(水)或 0.77%(mol)苯胺。在无限稀释混合物中的扩散系数的实验值是  $0.92 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。

### 解

$$\mu_B = \mu_{\text{H}_2\text{O}} = 1.01 \text{ cP (20°C 时)}$$

$$v_A = \text{苯胺在其沸点 457.6 K 下的液体摩尔体积} = 107 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\text{水的 } \phi_B = 2.6, \quad \text{水的 } M_B = 18, \quad T = 293 \text{ K}$$

由式(3-39),

$$D_{AB} = \frac{7.4 \times 10^{-8} \times (2.6 \times 18)^{0.5} \times 293}{1.10 \times 107^{0.5}} = 0.89 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

此值约比苯胺在无限稀释水溶液中的实测值小 3%。

更现代的扩散系数方程式由 Hayduk 和 Minhas[7]给出,对于非水溶液这些方程式比 Wilke-Chang 式更符合实验数据值。对于稀的正链烷烃( $C_5$  到  $C_{32}$ )溶质在另一正链烷烃( $C_5$  到  $C_{16}$ )中的溶液:

$$(D_{AB})_{\infty} = 13.3 \times 10^{-8} \frac{T^{1.47} \mu_B^{\epsilon}}{v_A^{0.71}} \quad (3-40)$$

式中

$$\epsilon = \frac{10.2}{v_A} - 0.791 \quad (3-41)$$

其他变量的单位与式(3-29)中的相同。

对于一般的非水溶液:

$$(D_{AB})_{\infty} = 1.55 \times 10^{-8} \frac{T^{1.29} (\mathcal{P}_B^{0.5} / \mathcal{P}_A^{0.42})}{\mu_B^{0.92} v_B^{0.23}} \quad (3-42)$$

式中  $\mathcal{P}$  是等张比容,其定义为:

$$\mathcal{P} = v\sigma^{1/4} \quad (3-43)$$

当液体的摩尔体积单位为  $\text{cm}^3/\text{mol}$  和表面张力  $\sigma$  为  $\text{g}/\text{s}^2$  (即  $\text{dynes}/\text{cm}$ ), 等张比容的单位为  $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{1/4} / (\text{s}^{1/2} \cdot \text{mol})$ 。通常在常温常压附近,  $\mathcal{P}$  当作常数处理。Quayle[8] 提供了等张比容的大量表格, 对表中未列入的化合物, 他还提供了计算等张比容的基团贡献法。表 3.5 列出了一些代表性化合物等张比容, 表 3.6 中列举有结构贡献, 供在没有等张比容数据时作估算用。

式(3-42)有下列限制:

- (1) 溶剂黏度不应超过 30cP。
- (2) 对于有机酸溶质和非水、乙醇和丁醇溶剂, 有机酸应作二聚物处理,  $\mathcal{P}_A$  和  $v_A$  值应加倍。
- (3) 对于一元醇中的非极性溶质,  $v_B$  和  $\mathcal{P}_B$  之值应乘以  $8\mu_B$  (单位为 cP)。

溶质在稀的二元系中的液体扩散系数约在  $10^{-6}$  到  $10^{-4} \text{cm}^2/\text{s}$  区间, 此处溶质的相对分子质量可达到 200, 溶剂的黏度可到 10cP 左右, 因此, 液相的扩散系数约比 1atm 下的二元气体混合物的扩散系数小 5 个数量级。然而, 对于给定的摩尔分率浓度梯度液体中的扩散速率却不一定比气体中的小 5 个数量级, 这是因为决定扩散速率的是浓度(摩尔密度)和扩散系数的乘积(由式(3-5)示明)。在 1atm 时, 液体的摩尔密度的数量级是气体的三倍<sup>①</sup>, 因此, 液体的扩散速率仅比 1atm 下气体扩散速率低两个数量级。

表 3.5 一些代表性化合物的等张比容

等张比容/ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{1/4} \cdot (\text{s}^{1/2} \cdot \text{mol})^{-1}$	等张比容/ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{1/4} \cdot (\text{s}^{1/2} \cdot \text{mol})^{-1}$	等张比容/ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{1/4} \cdot (\text{s}^{1/2} \cdot \text{mol})^{-1}$			
醋酸	131.2	氯苯	244.5	甲胺	95.9
丙酮	161.5	联苯	380.0	甲酸甲酯	138.6
乙腈	122	乙烷	110.8	萘	312.5
乙炔	88.6	乙烯	99.5	正辛烷	350.3
苯胺	234.4	丁酸乙酯	295.1	1-戊烯	218.2
苯	205.3	乙醚	211.7	1-戊炔	207.0
氰苯	258	乙硫醇	162.9	酚	221.3
正丁酸	209.1	甲酸	93.7	正丙醇	165.4
二硫化碳	143.6	异丁苯	365.4	甲苯	245.5
环己烷	239.3	甲醇	88.8	三乙胺	297.8

源于: Meissner, Chem. Eng. Prog., 45, 149-153 (1949)

表 3.6 计算等张比容中结构的贡献值

碳-氢:		R-[-CO-]-R'(酮)	
C	9.0	R+R'=2	51.3
H	15.5	R+R'=3	49.0
CH <sub>3</sub>	55.5	R+R'=4	47.5
CH <sub>2</sub> (在-(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> 中)		R+R'=5	46.3
n<12	40.0	R+R'=6	45.3
n>12	40.3	R+R'=7	44.1
		-CHO	66
烷基:			
1-甲基乙基	133.3	O(前面未提及的)	20
1-甲基丙基	171.9	N(前面未提及的)	17.5
1-甲基丁基	211.7	S	49.1
2-甲基丙基	173.3	P	40.5
1-乙基丙基	209.5	F	26.1
1,1-二甲基乙基	170.4	Cl	55.2
1,1-二甲基丙基	207.5	Br	68.0
1,2-二甲基丙基	207.9	I	90.3
1,1,2-三甲基丙基	243.5	烯键:	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	189.6	末端	19.1
		2,3一位	17.7
		3,4一位	16.3
特殊基团:		三键	40.6
-COO-	63.8	闭环:	
-COOH	73.7	三元素	12
-OH	29.8	四元素	6
-NH <sub>2</sub>	42.5	五元素	3
-O-	20.0	六元素	0.8
-NO <sub>2</sub>	74		
-NO <sub>3</sub> (硝酸盐)	93		
-CO(NH <sub>2</sub> )	91.7		

源自:Quale [8]。