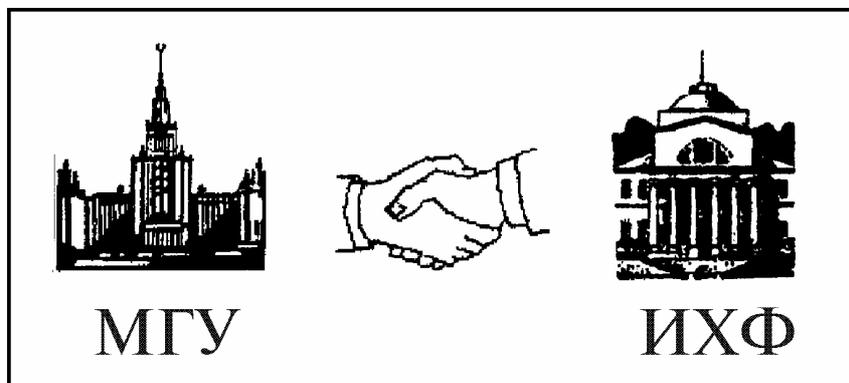


Московский государственный университет  
им М.В.Ломоносова



А.Х. Воробьев

**Диффузионные задачи  
в химической кинетике**

Издательство Московского университета  
2003

УДК 541.1

ББК 24.54

В 75

**Воробьев А.Х.**

В 75 Диффузионные задачи в химической кинетике. Учебное пособие – М.: Изд-во Моск. ун-та, 2003. – 98с.  
ISBN 5-211-06096-2

Рассмотрены методы решения диффузионных задач, возникающих в практике исследований в области химической кинетики.

Для студентов старших курсов и аспирантов химических специальностей университетов.

УДК 541.1

ББК 24.54

ISBN 5-211-06096-2

© Воробьев А.Х., 2003

## Предисловие.

Настоящее пособие написано на основе курса лекций и семинарских занятий, которые в течение ряда лет проводятся на кафедре химической кинетики химического факультета МГУ. Пособие предназначено для студентов четвертого курса, специализирующихся в области химической кинетики и химической физики. Предполагается, что читатель знаком с основными понятиями формальной кинетики и теории элементарного акта химических реакций. Целью настоящего пособия является ознакомление читателя с моделями, используемыми для описания диффузионно-контролируемых процессов в химии, и методами решения диффузионных задач.

Пособие состоит из шести глав и приложений. В конце каждой главы предложены задачи и вопросы. Следует иметь в виду, что предлагаемые задачи направлены не на формальное использование приведенных в тексте формул, а требуют некоторой самостоятельности – выбора модели процесса, оценки необходимых величин и т.п.

## Оглавление.

<b><u>1. Вводные замечания и повторение</u></b>	<b>6</b>
<u>1.1. Механизмы диффузионных процессов.</u>	7
<u>1.2. Законы Фика.</u>	12
<u>1.3. Коэффициент диффузии.</u>	13
<u>1.4. Уравнение теплопроводности.</u>	16
<u>Задачи.</u>	17
<b><u>2. Диффузионные задачи в стационарном приближении</u></b>	<b>19</b>
<u>2.1. Стационарное приближение.</u>	
<u>Кинетический и диффузионный режимы реакции.</u>	19
<u>2.2. Простейшая диффузионная задача.</u>	
<u>Граничные условия.</u>	21
<u>2.3. Задача об окислении в полимерной среде.</u>	
<u>Распределенный сток.</u>	24
<u>2.4. Задача полярографической регистрации</u>	
<u>продукта фотохимической реакции.</u>	
<u>Распределенные источник и сток.</u>	29
<u>2.5. Задача о росте коллоидной частицы.</u>	
<u>Диффузия в сферических координатах.</u>	33
<u>2.6. Задача о клеточном эффекте.</u>	
<u>Дельта-функция источника. Нахождение решений</u>	
<u>с помощью свертки.</u>	35
<u>Задачи.</u>	39
<b><u>3. Нестационарная диффузионная кинетика.</u></b>	<b>41</b>
<u>3.1. Задача Смолуховского.</u>	41
<u>3.2. Задача о тепловой волне диссипации.</u>	
<u>Интегральные граничные условия.</u>	45
<u>3.3. Задача о диффузионном заполнении.</u>	
<u>Метод разделения переменных.</u>	48
<u>Задачи.</u>	52
<b><u>4. Вращательная диффузия.</u></b>	<b>54</b>
<u>4.1. Механизм вращательных движений молекул.</u>	54
<u>4.2. Влияние вращательной подвижности</u>	
<u>на скорость химической реакции</u>	55
<u>4.3. Кинетическое описание вращательной диффузии</u>	57
<u>4.4. Задача о вращательной диффузии</u>	61
<u>при импульсном фотолизе</u>	
<u>Задачи.</u>	64

<b><u>5 Диффузионная кинетика взаимодействующих частиц.</u></b>	<b>65</b>
<u>5.1. Обобщенная задача Смолуховского.</u>	65
<u>5.2. Диффузионно-контролируемые реакции в растворах электролитов.</u>	68
<u>5.3. Диффузионно-контролируемые реакции с распределенным стоком.</u>	70
<u>Задачи.</u>	75
<b><u>6. Численное решение диффузионных задач.</u></b>	<b>76</b>
<u>6.1. Вводные замечания.</u>	76
<u>6.2. Задача о клеточной рекомбинации (тестирование программы SSDP).</u>	79
<u>6.3. Задача о рекомбинации ионной пары.</u>	82
<u>6.4. Задача о диффузионном заполнении, осложненном химическим превращением.</u>	85
<b><u>Приложение 1.</u></b>	<b>90</b>
Дополнительная литература.	
<b><u>Приложение 2.</u></b>	<b>91</b>
Коэффициенты диффузии газов в воздухе.	91
Коэффициенты диффузии некоторых веществ в водном растворе.	91
Коэффициенты самодиффузии.	92
Коэффициенты и энергии активации диффузии газов в полимерах при 25С.	92
Коэффициенты диффузии в твердых телах.	93
<b><u>Приложение 3.</u></b> Коэффициенты теплопроводности и температуропроводности некоторых сред.	<b>94</b>
<b><u>Приложение 4.</u></b> Преобразования Лапласа.	<b>95</b>
<b><u>Приложение 5.</u></b> Некоторые специальные функции.	<b>97</b>

## **1. Вводные замечания и повторение**

Диффузия – один из самых распространенных процессов, которые рассматривает молекулярная физика. При протекании химических реакций диффузия обеспечивает перемещения молекул друг к другу, необходимые для их столкновения и протекания собственно химического взаимодействия. В связи с этим трудно представить себе химический процесс, в ходе которого не было бы диффузионной стадии. Теоретическое описание диффузионных явлений хорошо разработано. Поэтому логично начать рассмотрение прямых и обратных кинетических задач с кинетики диффузионных процессов.

Под диффузионными процессами будем понимать процессы самопроизвольного перемещения частиц по механизму броуновских случайных скачков. В химической кинетике и химической физике встречаются два типа диффузионных задач. Первый тип связан с макроскопической диффузией, т.е. перемещением вещества на макроскопические расстояния. Такие задачи описывают массоперенос в реакторах, диффузию газов в исследуемом материале и т. д. Закономерности диффузии и соответствующие диффузионные уравнения применимы к этим задачам почти без ограничений. Задачи второго типа можно назвать микроскопическими задачами. К этим задачам относятся проблемы перемещения, взаимной ориентации и столкновения индивидуальных частиц – молекул, ионов и радикалов. Диффузионное приближение при решении этих задач является не вполне корректным. Действительно, на расстояниях, сравнимых с размером молекулы, строго говоря, нельзя рассматривать среду как изотропный и бесструктурный континуум, в котором перемещается молекула. Шарообразная форма молекулы также не отвечает действительному положению дел. Таким образом, диффузионное приближение при рассмотрении индивидуальных актов столкновения молекул является сильным упрощением. Широкое применение такого упрощения связано с разработанностью и достаточной простотой методов описания диффузии, плодотворностью такого подхода для качественного объяснения наблюдаемых в эксперименте закономерностей и возможностью простыми методами получить количественные оценки, не расходящиеся с экспериментом по порядку величины. В нашем курсе методы решения диффузионных задач будут иллюстрироваться на задачах обоих типа.

Цель настоящего пособия, а также соответствующего курса лекций, – не только познакомить читателя (слушателя) с наиболее распространенными теоретическими подходами и моделями для описания диффузионно-контролируемых процессов, но и дать ему возможность получить практические навыки решения реальных диффузионных задач, которые могут встать перед исследователем. В

связи с этим в настоящем пособии особое внимание будет уделено последовательности шагов, которые приводят к правильному решению задачи. Опыт показывает, что большая часть затруднений в ходе решения диффузионных задач связана с формулировкой модели, применимой к исследуемой реальной системе, и выбором адекватного приближения. Поэтому именно эти стадии решения задачи будут рассматриваться наиболее подробно.

### 1.1 Механизмы диффузионных процессов

Механизмы диффузионных перемещений молекул в средах в различных агрегатных состояниях – газообразном, жидком и твердом – существенно различаются. Вспомним, как оценивается частота столкновений молекул в газовой фазе. Для этого рассмотрим молекулу, перемещающуюся в газовой фазе со скоростью  $V$ . Пусть  $\sigma = \pi R^2$  – сечение столкновения этой молекулы с эффективным радиусом столкновения  $R$ . За единицу времени молекула в своем движении "заметает" объем  $V\sigma$ , сталкиваясь с каждой из молекул газа, находящейся в этом объеме. Таким образом, среднее число столкновений молекулы в единицу времени составляет  $Z = V\pi R^2 N$ , где  $N$  – число молекул в единице объема, а время между столкновениями –  $\frac{1}{V\pi R^2 N}$ . Время контакта молекул в ходе столкновения оценим как время пролета через расстояние, равное радиусу столкновения. Тогда время контакта приблизительно равно  $\tau = R/V$ . Отношение времени, в течение которого молекулы находятся в контакте, ко времени их свободного полета будет  $\pi R^3 N$ . В этой формуле  $R^3$  характеризует объем молекулы, а  $1/N$  – объем, приходящийся на одну молекулу. В газовой фазе величина  $\pi R^3 N$  много меньше единицы. Таким образом, случайные блуждания и диффузионные процессы в газовой фазе имеет смысл рассматривать, только если интересующие исследователя расстояния много больше длины свободного пробега, а времена – много больше времени между столкновениями.

В жидкой и твердой фазах указанные выше условия выполняются автоматически, поскольку в этих условиях движущиеся молекулы непрерывно находятся в контакте с молекулами среды. Механизм диффузионных перемещений в конденсированной фазе вследствие этого становится другим. На рис.1.1 схематически показаны механизмы перемещения примесной молекулы замещения и примесной молекулы внедрения в кристаллической решетке.

Самодиффузия, т.е. диффузия молекул, из которых состоит сама кристаллическая матрица, протекает с помощью дефектов. На рис.1.2 показаны вакансии и дефект Френкеля, перемещению которых обязан

процесс самодиффузии в твердых материалах. Дефект Френкеля – это вакансия, образовавшаяся в результате перемещения атома в междоузельное положение.

Кроме показанных на рисунках точечных дефектов, большой вклад в процесс самодиффузии вносит также перемещение протяженных дефектов – дислокаций. Следует оговорить, что с термодинамической точки зрения идеальных кристаллических решеток не существует. Необходимо отметить, что любой дефект повышает энергию кристалла, т.е. образование дефекта есть энергетически невыгодный процесс. Однако при любой температуре установление термодинамического равновесия предполагает некоторое, определяемое распределением Максвелла-Больцмана, заселение энергетически невыгодных состояний. Таким образом, даже в совершенных кристаллах всегда существует некоторая равновесная концентрация дефектов, и всегда протекают процессы диффузионного перемещения молекул.

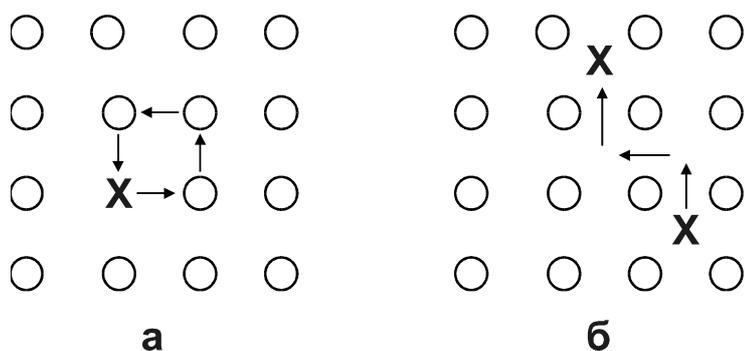


Рис.1.1. Механизмы диффузионного перемещения в конденсированной фазе примеси замещения (а) и примеси внедрения (б).

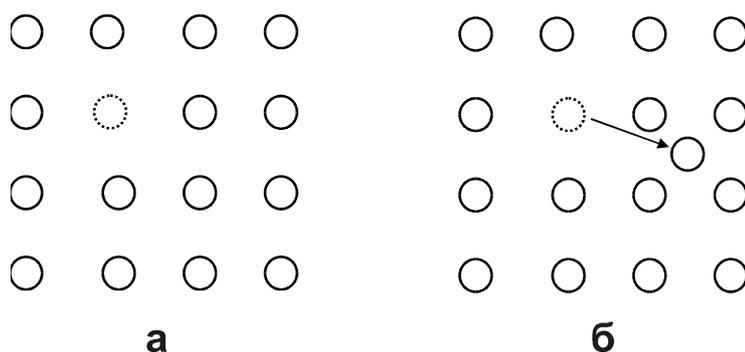


Рис.1.2. Точечные дефекты в кристалле - вакансия (а) и дефект Френкеля (б).

Механизм процесса самодиффузии молекул жидкости в значительной степени подобен диффузии в кристаллах, поскольку подавляющее большинство молекул находится в квазикристаллической клетке окружающих частиц.

Второе важное отличие механизма перемещения частиц в конденсированной фазе от диффузии в газе носит название "клеточный эффект". Это отличие с очевидностью следует из рассмотренных на рисунках 1.1 и 1.2 механизмов. Действительно, если две молекулы в газе могут прореагировать между собой только в течение достаточно короткого времени контакта в ходе их столкновения, то в конденсированной фазе две молекулы, встретившиеся в "клетке" матрицы, долгое время остаются в соседних узлах квазикристаллической решетки (рис.1.3).

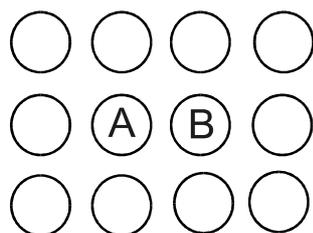


Рис.1.3. Схематическое изображение клеточного эффекта.

Значительное время ожидания следующего скачка может использоваться молекулами для протекания реакции. Результатом клеточного эффекта является существенное изменение направления и скорости химической реакции в конденсированной фазе по сравнению с газовой фазой. Так, квантовый выход распада молекул хлора в ходе его облучения светом в газовой фазе близок к единице. Это означает, что при поглощении света молекула переходит в неустойчивое диссоциативное возбужденное состояние и с единичной вероятностью распадается на два атома. Совершенно другая картина наблюдается при фотолизе хлора в конденсированной фазе. Возбужденное состояние молекулы хлора остается диссоциативным. Однако после распада молекулы образующиеся два атома хлора остаются рядом друг с другом в соседних узлах квазикристаллической решетки. Окружающие молекулы матрицы не позволяют им немедленно покинуть место своего рождения. За время ожидания диффузионного скачка атомы размещают имеющуюся у них избыточную энергию на тепловое движение молекул среды и получают возможность вновь образовать устойчивую молекулу хлора в основном состоянии, т.е. рекомбинировать. В результате квантовый выход диссоциации хлора в жидкости и твердой фазе уменьшается на два-три порядка.

Клеточный эффект может существенным образом сказаться на направлении химического превращения. Например, в ходе облучения светом азометана *в газовой фазе* протекает реакция его фотодиссоциации. *В жидкой фазе* с квантовым выходом  $\sim 0,5$  протекает реакция *транс-цис* фотоизомеризации и с квантовым

выходом  $\sim 0,15$  – внутриклеточная реакция с образованием этана и молекулы азота (рис.1.4).

Клеточный эффект в конденсированной фазе приводит к целому ряду других, более тонких явлений. Механизм переноса электрона с участием молекул среды (теория Маркуса) и магнитные эффекты, возникающие в ходе синглет-триплетной эволюции радикальных пар, рассмотренные в предыдущем разделе настоящего курса, также являются результатом длительного нахождения пары реагирующих молекул в клетке растворителя.

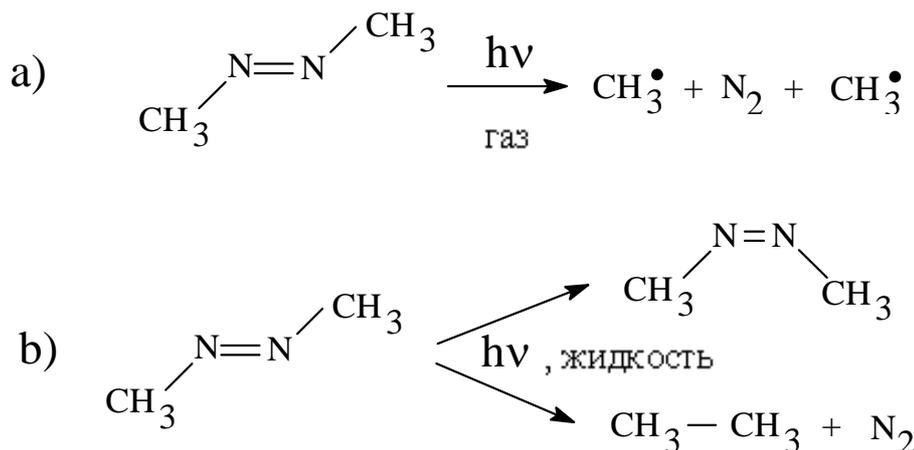


Рис.1.4. Направление первичных фотохимических реакций азометана в газовой и конденсированной фазе.

Диффузионные закономерности могут быть использованы не только для описания процессов физического перемещения молекул. Они могут описывать также другие процессы движения частиц. В качестве примера приведем эстафетный механизм перемещения радикальных центров. На рис.1.5 схематически показан механизм смещения метильного радикала в кристалле метана за счет отрыва атома водорода от соседней молекулы метана.

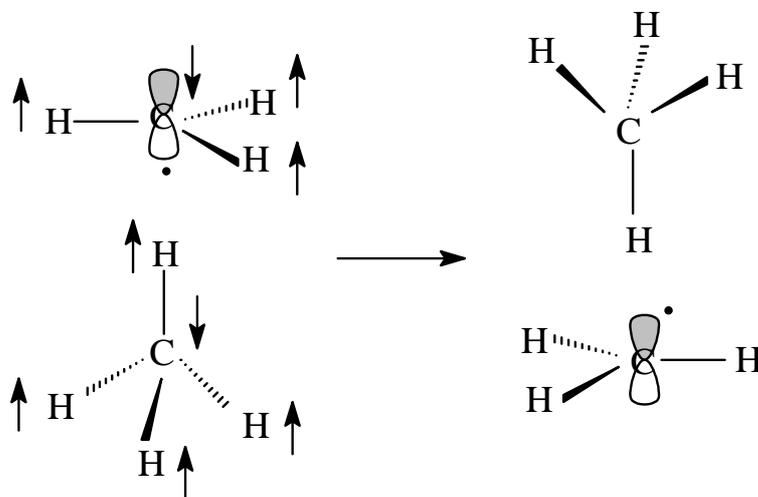


Рис.1.5. Перемещение метильного радикала в кристалле метана. Стрелками показаны смещения атомов в

ходе элементарного акта реакции отрыва атома водорода.

Интересным является также процесс перемещения протонов в кристаллах воды и других веществ, образующих водородные связи. Необычно высокая электропроводность таких кристаллов объясняется эстафетным переносом протона от одной молекулы воды к другой по направлению водородной связи. Детальные расчеты и эксперименты показали, что подвижность протонов в таких средах объясняется наличием квазичастиц – солитонов. Представим себе цепочку молекул воды, связанных водородными связями (рис.1.6).

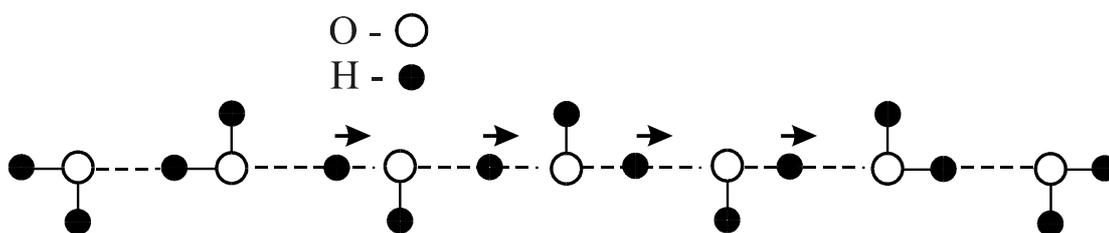


Рис.1.6. Цепочка молекул воды, связанных водородными связями.

Перенос протона по цепочке водородных связей качественно обозначен стрелками на рис.1.6. В паре молекул воды с правой стороны этой цепочки протон находится у левой молекулы воды, а с левой стороны цепочки – у правой молекулы воды. В остальных точках цепочки соответствующие протоны находятся в некотором промежуточном состоянии, так что степень переноса протона плавно изменяется вдоль всей цепочки. Таким образом, система протонов образует волну – солитон. Такая волна, перемещаясь по кристаллу, демонстрирует свойства, подобные свойствам реальных частиц. Солитон имеет эффективную массу и, следовательно, несет импульс. Размеры солитона определяются характерной длиной волны. Эффективная скорость перемещения солитона и вероятность его рассеяния на дефектах решетки кристалла определяют эффективный коэффициент диффузии солитонов.

Солитон – не единственная квазичастица, известная в физике. Распространение колебательного возбуждения по кристаллу описывается с помощью введения квазичастицы "фонон". Электронное возбуждение в кристаллах может перемещаться, образуя синглетные и триплетные "экситоны". Известны также "поляритоны", "магноны" и т.п. Перемещение этих квазичастиц в некоторых случаях также происходит в соответствии с законами диффузии и описывается диффузионными уравнениями.

## 1.2. Законы Фика

Процессы диффузионного перемещения вещества описываются диффузионными уравнениями Фика. Определим диффузионный поток  $j$  в заданном направлении как количество вещества, которое за единицу времени пересекает плоскую поверхность единичной площади, расположенную перпендикулярно этому направлению:

$$j = \frac{\Delta m}{S \Delta t} \quad (1.1)$$

где  $m$  – количество вещества,  $t$  – время,  $S$  – площадь.

Первый закон Фика связывает величину диффузионного потока  $j$  с величиной градиента концентрации  $C$ :

$$j = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1.2)$$

Выражение (1.2) показывает, что диффузионное перемещение вещества происходит только в тех случаях, когда вещество распределено в среде неравномерно, т.е. градиент концентрации не равен нулю. Величина диффузионного потока пропорциональна величине градиента концентрации, а направление – противоположно направлению градиента.

Коэффициент пропорциональности  $D$  характеризует эффективность диффузионного перемещения исследуемого вещества. Он называется коэффициентом диффузии и имеет размерность  $m^2/s$ . Коэффициент диффузии в изотропных средах является скалярной величиной. Однако если рассмотреть анизотропные материалы (кристаллы, растянутые полимеры, биологические мембраны и т.п.), то необходимо учесть, что диффузионные перемещения по различным направлениям такого материала протекают с различной скоростью. В этом случае коэффициент диффузии представляет собой тензорную величину.

Второй закон Фика описывает изменение общей концентрации диффундирующего вещества в каждой точке среды. Рассчитаем, насколько изменится вследствие диффузии концентрация вещества  $C$  между двумя плоскостями, показанными на рис.1.7.

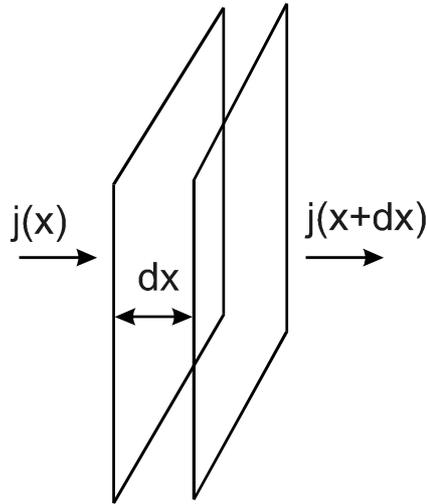


Рис.1.7. К выводу закона диффузии.

Это изменение будет равно разности диффузионных потоков через эти две поверхности:

$$\frac{\partial C}{\partial t} dx = j(x) - j(x + dx) = j(x) - \left[ j(x) + \frac{\partial j}{\partial x} dx \right] \quad (1.3)$$

Подставив (1.2) в (1.3), получим:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1.4)$$

Это выражение фактически является уравнением материального баланса. При рассмотрении диффузии в трехмерной среде с учетом возможных химических превращений оно обобщается до следующего вида:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \Delta(C) + f(x, y, z, t) \quad (1.5)$$

где  $\Delta = \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$  – оператор Лапласа,

$f(x, y, z, t)$  – функция, описывающая рождение или гибель диффундирующих молекул в каждой точке среды.

### 1.3. Коэффициент диффузии

Величина коэффициента диффузии для интересующей исследователя пары диффундирующее вещество – среда чаще всего измеряется экспериментально. Однако коэффициент диффузии можно также оценить по порядку величины из простых модельных соображений.

Учитывая, что среднее смещение частицы при ее случайном блуждании

$$\bar{L}^2 = Dt$$

коэффициент диффузии молекул в газовой фазе может быть выражен в следующем виде:

$$D = \frac{1}{3} \bar{l} \bar{v} = \frac{1}{3} \frac{\bar{l}^2}{\bar{\tau}} = \frac{1}{3} \bar{v}^2 \bar{\tau} \quad (1.6)$$

где  $\bar{l}$ , и  $\bar{v}$  и  $\bar{\tau}$  – средние величины длины свободного пробега, скорости и времени между столкновениями.

Учитывая зависимость средней скорости молекулы от температуры, а также зависимость длины свободного пробега от давления, из (1.6) следует, что в газовой фазе коэффициент диффузии прямо пропорционален температуре в степени 1/2 и обратно пропорционален давлению газа.

Рассмотрим теперь процесс диффузии примесных молекул внедрения в кристалле. Пусть на двух соседних плоскостях в кристалле расположены примесные молекулы с поверхностной концентрацией  $n_1$  и  $n_2$ , соответственно. Рассматриваемые плоскости находятся на расстоянии параметра решетки  $l$  друг от друга. Соответствующая поверхностной концентрации объемная концентрация  $C$  может быть рассчитана из соотношения  $n = lC$ .

Диффузионный поток в такой модели есть результат перескоков диффундирующих молекул с одной плоскости на другую. Число таких перескоков с каждой из плоскостей пропорционально концентрации молекул на этой плоскости и вероятности перескока для одной молекулы в единицу времени  $\nu$ . Тогда суммарный диффузионный поток может быть выражен следующим образом:

$$j = (n_1 - n_2) \frac{\nu}{6} \quad (1.7)$$

В этом выражении учтено, что скачки направлены случайным образом по всем шести направлениям в кристалле и в результате только каждый шестой из них направлен в нужную сторону. Если теперь оценить разность  $(n_1 - n_2)$  как:

$$(n_1 - n_2) = -l \frac{\partial n}{\partial x}$$

и перейти к объемным концентрациям  $C$ , получим:

$$j = -\frac{\nu l^2}{6} \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1.8)$$

Из формулы (1.8) видно, что коэффициент диффузии для такой модели может быть оценен с помощью соотношения:

$$D = \frac{\nu l^2}{6} \quad (1.9)$$

Для оценки коэффициента диффузии крупных молекул в жидких растворах часто применяется формула Стокса-Эйнштейна. Для ее

вывода определим величину  $U$  подвижности молекулы с помощью соотношения

$$U = V/F \quad (1.10)$$

где  $V$  – стационарная скорость перемещения частицы в вязкой среде под действием силы  $F$ .

Теперь рассмотрим следующий мысленный эксперимент. Пусть в единице объема вязкой среды находится  $n_0$  молекул веществ, на каждую из которых действует сила, созданная наложенным на среду потенциалом  $\varphi$ . За счет этой силы молекулы перемещаются в одну и ту же сторону, и создается градиент концентраций. Наличие градиента концентраций вызывает диффузию молекул, направленную в сторону, противоположную направлению приложенной силы. В таком эксперименте через некоторое время должен установиться стационарный профиль концентрации вещества в среде. Это стационарное состояние будет обеспечиваться равенством потока, вызванного приложенной к частицам силы, и противоположно направленному диффузионному потоку. Используя (1.10) выразим поток, вызванный приложенной силой, как

$$Vn = UF_n \quad (1.11)$$

и запишем условие стационарности:

$$UF_n - D \frac{dn}{dx} = 0 \quad (1.12)$$

Выразим силу  $F$ , как градиент потенциала  $\varphi$ . Тогда уравнение (1.12) примет вид:

$$U \frac{d\varphi}{dx} n - D \frac{dn}{dx} = 0 \quad (1.13)$$

Поделив это уравнение на  $n$ , после интегрирования получим:

$$U\varphi + D \ln(n) = 0 \quad (1.14)$$

Т.е. для распределения молекул по образцу мы получили выражение:

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{U\varphi}{D}\right) \quad (1.15)$$

С другой стороны, заметим, что равновесное распределение молекул в заданном потенциале описывается распределением Больцмана:

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{\varphi}{kT}\right) \quad (1.16)$$

Сравнивая (1.15) и (1.16) получим соотношение

$$D = UkT, \quad (1.17)$$

которое носит имя Эйнштейна. Это соотношение связывает подвижность молекулы, как она определена в (1.10), с коэффициентом диффузии и температурой.

Поскольку величина подвижности  $U$  не всегда легко определяется, воспользуемся известной формулой Стокса для силы

сопротивления, испытываемой макроскопическим шариком при движении в вязкой жидкости:

$$F = 6\pi\eta Rv \quad (1.18)$$

где  $\eta$  – вязкость жидкости,  $R$  – радиус шарика,  $v$  – его скорость.

Подставляя (1.10) и (1.18) в (1.17), получим формулу Стокса-Эйнштейна:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta R}, \quad (1.19)$$

которая широко используется для оценки коэффициента диффузии в жидкостях.

Очевидно, что использование макроскопических величин и закономерностей для характеристики движения молекул не может дать очень точных результатов. Иногда для приближения результатов расчета к эксперименту коэффициент  $6$  в формуле (1.19) заменяют коэффициентом  $4$ . Часто также предполагают, что микроскопическая вязкость, характерная для молекулярных движений, ниже, чем вязкость, измеренная в макроскопических экспериментах. Несмотря на необходимость таких чисто эмпирических поправок, формула Стокса-Эйнштейна дает правильные по порядку величины оценки коэффициента диффузии.

При анализе скорости химической реакции кроме поступательной диффузии иногда приходится учитывать вращательные диффузионные движения. Процесс вращательной диффузии и методы его описания будут более подробно рассмотрены в одной из последующих глав. Сейчас отметим только, что в случае диффузионного вращения выражение Стокса-Эйнштейна выглядит следующим образом:

$$D = \frac{kT}{8\pi\eta R^3} \quad (1.20)$$

#### 1.4. Уравнение теплопроводности

Уравнения, описывающие перенос тепла за счет теплопроводности во многом подобны уравнениям диффузии. Поскольку скорости химических реакций зависят от температуры, а сами реакции являются источниками тепла, процессы теплопередачи часто являются определяющими при описании химических реакций в реальных системах. В связи с этим рассмотрим кратко уравнения теплопроводности.

Тепловой поток  $q$ , протекающий через единицу поверхности, определяется градиентом температуры (закон Фурье):

$$q = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \quad (1.21)$$

где  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности, Вт/м.с.

Изменение температуры в данной точке за счет теплопроводности описывается уравнением:

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \text{div}(\lambda \text{grad}(T)) \quad (1.22)$$

где  $\rho$  и  $c$  – плотность и теплоемкость среды.

Это уравнение фактически является уравнением теплового баланса в точке, аналогично тому, как второй закон Фика представляет собой уравнение материального баланса.

Если коэффициент теплопроводности одинаков во всех направлениях, т.е. среда изотропна, то выражение (1.22) принимает вид:

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \Delta(T) \quad (1.23)$$

Поделим выражение (1.23) на  $\rho c$  и учтем источники и стоки тепла:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \Delta(T) + q(x, y, z, T) \quad (1.24)$$

где  $q(x, y, z, T)$  – функция источников и стоков тепла;  $a = \frac{\lambda}{\rho c}$  –

коэффициент температуропроводности.

Коэффициент температуропроводности  $a$ , так же как коэффициент диффузии, является коэффициентом переноса и имеет размерность м<sup>2</sup>/с.

Выражение (1.24) полностью идентично уравнению диффузии. Неудивительно поэтому, что методы решения задач диффузии и теплопроводности в значительной степени одинаковы.

### Задачи.

1. Оцените частоту диффузионных скачков молекулы воды в жидкой воде.
2. Используя формулы (1.9), (1.19), (1.20) определите размерность коэффициентов поступательной и вращательной диффузии.
3. Оцените коэффициент диффузии молекулы фуллерена C<sub>60</sub> в жидком бензоле.
4. Что можно сказать о температурной зависимости коэффициентов диффузии в газовой, жидкой и твердой фазах? Рассчитайте энергию активации самодиффузии бензола и воды, используя данные табл.3 приложения 2.
5. Попробуйте предсказать зависимость коэффициента диффузии иона в водной среде от размера и заряда иона. Учтите сольватное и ионное окружение.

6. Сравните по порядку величины коэффициенты диффузии и коэффициенты температуропроводности (приложения 2,3). Объясните, почему для некоторых веществ эти величины близки между собой, а для других веществ они существенно различны.

## 2. Диффузионные задачи в стационарном приближении

### 2.1. Стационарное приближение. Кинетический и диффузионный режимы реакции.

Как уже отмечалось выше, очень редко встречаются химические системы, в которых не происходит диффузионных процессов. Однако далеко не всегда процессы диффузии необходимо принимать во внимание и учитывать в явном виде. Рассмотрим модель каталитической реакции, протекающей на поверхности твердого катализатора (рис.1).

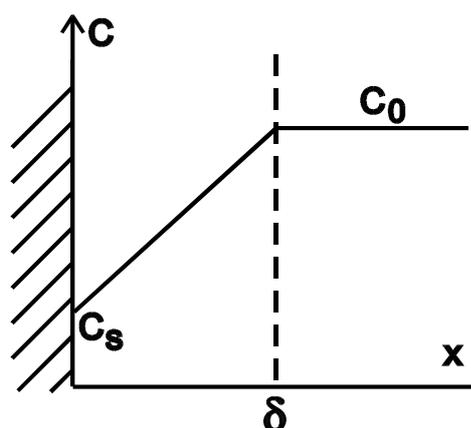


Рис. 2.1. Каталитическая реакция на поверхности.

Пусть концентрация реагирующего вещества в объеме в исходный момент времени составляет  $C_0$ . С началом реакции вблизи поверхности катализатора концентрация исходного вещества начнет уменьшаться. Возникший градиент концентрации вызовет диффузионный поток реагента, направленный к поверхности катализатора.

Следует учесть, что в жидкой и газообразной средах кроме диффузионного перемещения молекул осуществляется перемещение вещества за счет конвекции. Чтобы исключить из рассмотрения неравномерность распределения вещества в объеме будем предполагать, что жидкая или газообразная среда на рис.2.1 достаточно быстро перемешивается. Тогда концентрация вещества  $C$  вдали от поверхности одинакова во всех точках. Однако в непосредственной близости от поверхности твердого тела даже очень эффективное перемешивание не может привести к перемешиванию среды. Таким образом, некоторое расстояние вблизи твердой поверхности реагирующая молекула должна преодолеть только за счет диффузии. Этот слой будем называть пограничным слоем. Толщина пограничного слоя  $\delta$  зависит от вязкости среды, эффективности перемешивания и

других факторов. Для жидкого раствора в воде она составляет при обычных условиях величину порядка 0,01 см.

Рассмотрим диффузию в пограничном слое. Через некоторое время после начала реакции в нем установится стационарный профиль концентрации, который будет характеризоваться равенством диффузионного потока реагента на каталитическую поверхность и скоростью реакции на ней. Стационарная концентрация реагирующего вещества в непосредственной близости от каталитической поверхности обозначена на рис.2.1 как  $C_s$ . В такой ситуации диффузионное уравнение (1.5) упрощается до

$$D\nabla^2(C) + f(x, y, z, t) = 0 \quad (2.1)$$

где функция  $f(x, y, z, t)$  описывает образование и расход диффундирующего вещества в химических реакциях.

Решение уравнения (2.1) всегда проще, чем решение уравнения (1.5), которое описывает эволюцию профиля концентрации во времени. Вследствие этого стационарное приближение, т.е. решение диффузионной задачи в предположении установившегося стационарного профиля концентраций, является наиболее часто используемым приемом при решении сложных диффузионных задач.

Рассмотрим качественно условие стационарности, т.е. равенство скоростей собственно химической реакции  $w_r$  и диффузионного процесса транспортировки реагента к каталитической поверхности  $w_d$ :

$$w_r = w_d \quad (2.2)$$

Пусть реакция протекает в соответствии с кинетическим уравнением первого порядка

$$w_r = k_r C_s \quad (2.3)$$

где  $w_r$  – скорость реакции,  $k_r$  – константа скорости реакции,  $C_s$  – стационарная концентрация реагента на поверхности катализатора. Будем полагать, что скорость диффузии реагента к поверхности катализатора равна:

$$w_d = k_d (C - C_s) \quad (2.4)$$

где  $w_d$  – скорость диффузионного поступления вещества на поверхность,  $k_d$  – эффективная константа диффузии.

Подставив выражения (2.3) и (2.4) в условие стационарности (2.2), найдем величину стационарной концентрации на поверхности

$$C_s = \frac{k_d}{k_r + k_d} C \quad (2.5)$$

Подставив эту концентрацию в выражение для скорости реакции, получим

$$w_r = \frac{k_r k_d}{k_r + k_d} C \quad (2.6)$$

Из (2.6) следует, что наблюдаемая константа скорости реакции  $k^*$  выражается как

$$k^* = \frac{k_r k_d}{k_r + k_d} \text{ или } \frac{1}{k^*} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_d} \quad (2.7)$$

Выражения (2.7) в крайне упрощенном виде иллюстрируют два возможных режима протекания реакции.

При условии  $k_d \gg k_r$  наблюдается кинетический режим реакции. В этих условиях экспериментально наблюдаемая константа скорости реакции равна кинетической константе скорости,  $k^* = k_r$ .

При условии  $k_d \ll k_r$  реакция протекает в диффузионном режиме. В этом случае экспериментально наблюдаемая константа скорости реакции определяется скоростью диффузии,  $k^* = k_d$ .

Выражения (2.7) иногда называют законом сложения кинетических сопротивлений, подчеркивая, что наиболее медленная стадия определяет наблюдаемую кинетику процесса. Таким образом, необходимость явного рассмотрения диффузионных процессов для объяснения и описания конкретных экспериментов определяется соотношением скоростей кинетической и диффузионной стадии наблюдаемой реакции.

Следует отметить, что приведенное рассмотрение кинетического и диффузионного режима реакции и полученные в ходе этого рассмотрения формулы имеют лишь качественный, иллюстративный характер. Действительно, в выражении (2.4) мы использовали целый ряд недостаточно определенных терминов. Неясно в частности, что такое константа скорости диффузии  $k_d$ , какой физический смысл имеет величина  $w_d$ , какой именно точке образца соответствует использованная концентрация вещества  $C$ . Эти неточности не позволяют использовать формулы (2.5) - (2.7) в любых диффузионных задачах. Возможность применения этих формул для расчетов ограничена достаточно специфическими условиями, которые будут ясны из дальнейших примеров решения диффузионных задач.

## 2.2. Простейшая диффузионная задача. Граничные условия.

Рассмотрим сформулированную в предыдущем разделе задачу количественно. В отсутствие реакций с участием диффундирующего вещества в объеме растворителя (отсутствие источников и стоков) диффузионное уравнение (2.1) принимает простейший вид:

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = 0$$

Поскольку в этом уравнении имеется производная только по одной независимой переменной, можно заменить частную производную полными дифференциалами:

$$\frac{d^2 C}{dx^2} = 0 \quad (2.8)$$

В этом уравнении оператор Лапласа принял простейший вид в связи с тем, что по условиям задачи рассматривается диффузия только в одном направлении – вдоль оси  $x$ . Таким образом, уравнение (2.8) отражает стационарную задачу одномерной диффузии.

Решением уравнения (2.8) является линейная функция:

$$C(x) = Ax + B \quad (2.9)$$

где  $A$  и  $B$  – постоянные интегрирования.

Постоянные интегрирования  $A$  и  $B$  необходимо найти из граничных условий. Таким образом, наибольшая сложность этой диффузионной задачи, так же как и многих других, состоит в правильной формулировке физической и химической картины процесса и нахождении соответствующих этой картине граничных условий. В математике такие задачи получили название "краевые задачи".

Граничными условиями в рассматриваемой задаче могут служить значения концентрации  $C$ , которые известны в какой-то точке из физических соображений. Например, очевидно, что на границе пограничного слоя концентрация диффундирующего вещества равна его концентрации в объеме, поскольку мы предполагали быстрое и эффективное перемешивание раствора. Если считать объем раствора достаточно большим, так что расходом реагирующего вещества за время эксперимента можно пренебречь, то концентрация вещества на расстоянии  $\delta$  от поверхности составляет  $C_0$ . Таким образом, одно из граничных условий можно записать в виде:

$$C(\delta) = C_0 \quad (2.10)$$

Такой тип граничных условий, при котором указывается значение искомой функции в конкретной точке, носит название "условие Дирихле".

Из физической модели следует, что на поверхности катализатора протекает химическая реакция. Пусть это – реакция первого порядка с константой скорости реакции  $k_s$ . Условие стационарного режима протекания реакции на поверхности может быть выражено через равенство диффузионного потока и скорости реакции:

$$D\left(\frac{dC}{dx}\right)_{x=0} = k_s C(0) \quad (2.11)$$

Используем равенство (2.11) в качестве второго граничного условия.

Граничные условия, которые накладывают требования на первую производную искомой функции, носят название "условие Неймана".

Используя условия (2.10) и (2.11) совместно с (2.9), легко получить выражения для постоянного интегрирования и для искомой функции:

$$C(x) = \frac{C_0}{\frac{D}{k_s \delta} + 1} \left( \frac{D}{k_s \delta} + \frac{x}{\delta} \right) \quad (2.12)$$

Из решения (2.12) видно, что безразмерный параметр  $\frac{D}{k_s \delta}$  полностью определяет кинетику рассматриваемой реакции. Обратим внимание на то, что константа скорости реакции  $k_s$  является величиной, рассчитанной на единицу поверхности катализатора. Если коэффициент диффузии имеет размерность  $\text{м}^2/\text{с}$ , то размерность  $k_s$  соответственно  $\text{м}/\text{с}$ .

Использование конечной величины  $k_s$  означает, что скорость реакции диффундирующей молекулы на поверхности конечна. Таким образом, существует конечная вероятность того, что столкнувшаяся с поверхностью молекула не прореагирует, а снова уйдет в объем за счет диффузии. Такое условие часто называют "условие серой стенки", в противоположность "условию черной стенки" или "условию поглощающей стенки", которые предполагают мгновенную реакцию при столкновении молекулы с поверхностью. Решение в условиях серой стенки, очевидно, является более правильным и более общим. Действительно, при устремлении  $k_s$  к бесконечности решение задачи всегда может быть сведено к условиям поглощающей стенки.

Решение (2.12) показывает также, что стационарная концентрация реагента на поверхности катализатора отличается от его концентрации в объеме:

$$C(0) = \frac{C_0}{1 + \frac{k_s \delta}{D}} \quad (2.13)$$

Скорость реакции  $w$  может быть получена как из правой, так и из левой части уравнения (2.11):

$$w = k_s \frac{C_0}{1 + \frac{k_s \delta}{D}} \quad (2.14)$$

Приведенные решения соответствуют полученным нами ранее формулам (2.5) - (2.7). В частности, решение (2.14) можно переписать в виде:

$$w = \frac{k_s \frac{D}{\delta} C_0}{k_s + \frac{D}{\delta}} \quad (2.15)$$

Сравнение (2.6) и (2.15) показывает, что в качестве константы скорости диффузии в рассматриваемой задаче выступает величина  $\frac{D}{\delta}$ .

Заключительным этапом решения задачи является анализ полученного результата. Необходимой стадией такого анализа является проверка размерностей в полученных выражениях. Обратим еще раз внимание на то, что константа скорости реакции  $k_s$  является величиной, рассчитанной на единицу поверхности. Точно так же скорость реакции в решении (2.14) и константа скорости диффузии  $\frac{D}{\delta}$  рассчитаны на единицу поверхности катализатора и имеют соответствующую размерность. Совокупность констант  $\frac{D}{k_s \delta}$ , входящая в решения (2.12) - (2.14), является безразмерной.

Выяснив размерности входящих в решение величин, можно построить графики найденных решений и сравнивать их с результатами эксперимента.

### 2.3. Задача об окислении в полимерной среде. Распределенный сток.

В предыдущей задаче химическая реакция рассматриваемого реагента происходила только в одной точке диффузионного пространства – на поверхности катализатора. Во многих других случаях необходимо учитывать реакции рассматриваемого вещества одновременно с его диффузией в объеме образца. В качестве примера рассмотрим задачу об окислении вещества в полимерной среде.

Пусть имеется плоский слой полимерного материала с растворенным в нем веществом, способным к окислению кислородом. Пусть кислород поступает в полимер диффузионным образом через плоские границы полимера. Для решения задачи о кинетике реакции окисления необходимо сначала сформулировать физическую модель процесса. Пусть в начальный момент времени окисляемое вещество в полимере распределено равномерно с концентрацией  $R_0$ , а кислорода в начальный момент времени в полимере нет вообще, т.е. концентрация кислорода  $C_0 = 0$ . На рис.2.2. качественно показано распределение концентрации кислорода и окисляемого вещества в ходе реакции окисления.

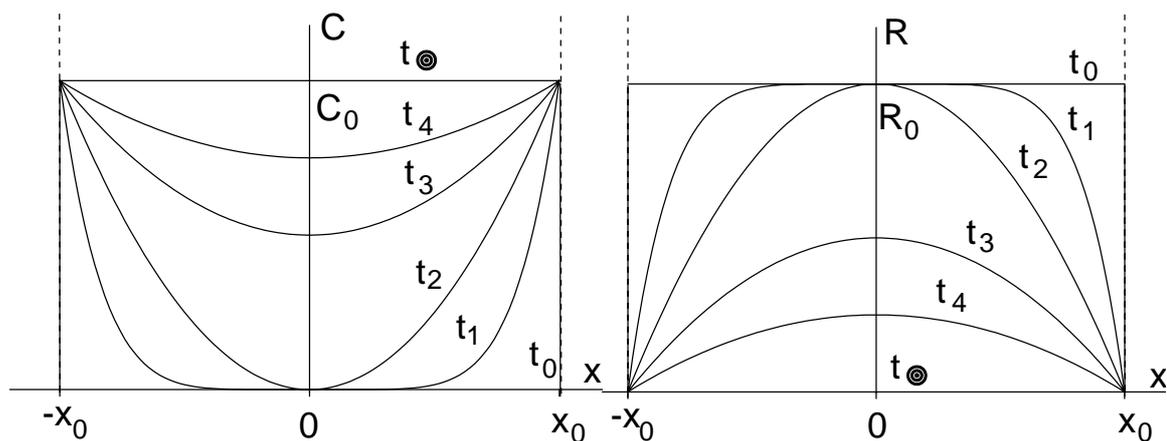


Рис.2.2. Задача об окислении в полимерной среде. Распределение кислорода (а) и реагента (б) по толщине образца в различные моменты времени.

На рис.2.2 направление диффузии кислорода соответствует оси  $x$ . Вследствие того, что кислород проникает в плоский полимерный слой через две противоположные поверхности, т.е. вследствие симметрии задачи, начало координат выберем в середине полимерного слоя. Толщину полимерного слоя обозначим, как  $2x_0$ .

Очевидно, что в ходе реакции кислород постепенно проникает вглубь полимера, а окисляющееся вещество расходуется, начиная с поверхности образца. Видно, что в ходе процесса распределение концентраций кислорода и реагента меняются во времени.

Для того чтобы стало возможным применение стационарного приближения, переформулируем задачу с другими условиями эксперимента. Предположим, что концентрация окисляющегося вещества настолько велика, что значительное время в ходе процесса изменениями концентрации этого реагента можно пренебрегать. Примем, что порядок по кислороду рассматриваемой реакции равен  $n$ , а порядок по реагенту –  $m$ . Тогда скорость окисления в любой точке образца описывается выражением  $-k'C^nR^m$ . Если пренебречь расходом окисляемого вещества ( $R = \text{const}$ ), то его концентрацию можно внести в эффективную константу скорости реакции  $k = k'R^m$ . В таком случае в ходе реакции установится стационарное состояние, в котором диффузионный поток кислорода, проникающего в образец, равен расходу кислорода в реакции окисления. Такое стационарное состояние качественно показано на рис.2.3.

Для нахождения этого стационарного распределения и скорости реакции окисления необходимо решить в стационарном приближении следующее диффузионное уравнение:

$$D \frac{d^2C}{dx^2} - kC^n = 0 \quad (2.16)$$

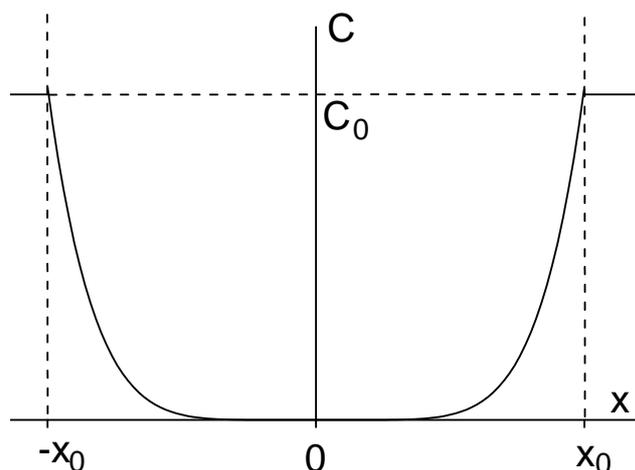


Рис.2.3. Задача об окислении в полимерной среде.  
Стационарное распределение кислорода.

Уравнение (2.16) справедливо для всех точек образца. Слагаемое  $kC^n$  описывает скорость реакции окисления. Члены диффузионных уравнений, описывающие появление и исчезновение диффундирующих частиц в произвольной точке образца, принято называть распределенным источником или распределенным стоком, соответственно.

Для решения уравнения (2.16) необходимо сформулировать граничные условия. Первое граничное условия будет выражать постоянство концентрации кислорода в газовой фазе и, соответственно, на внешней поверхности образца:

$$C(x_0) = C_0 \quad (2.17)$$

В качестве второго граничного условия используем условие симметрии задачи. Действительно, распределение кислорода в правой и левой части образца должны быть симметричным. Отсюда следует, что в центре образца градиент концентрации кислорода должен быть равен нулю:

$$\left(\frac{dC}{dx}\right)_{x=0} = 0 \quad (2.18)$$

Отметим, что условие вида (2.18) может быть использовано не только в случае симметричной задачи. Модифицируем рассматриваемую задачу следующим образом. Пусть пленка, показанная на рис.2.2а, имеет вдвое меньшую толщину, но расположена на непроницаемой подложке. Качественно модифицированная задача показана на рис.2.4.

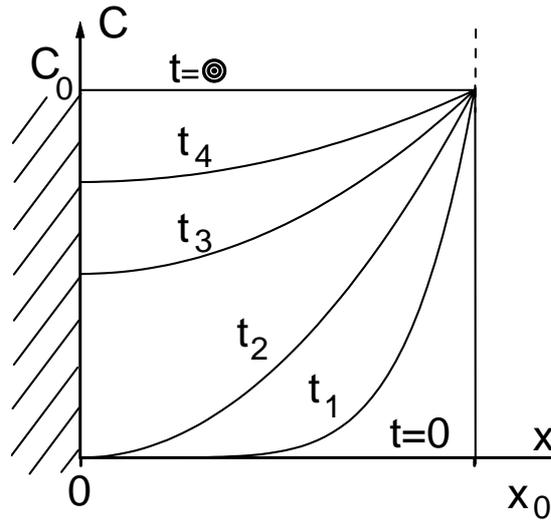


Рис.2.4. Задача об окислении в полимерной среде. Распределение кислорода по толщине образца. Пленка расположена на непроницаемой подложке.

Условие непроницаемости подложки означает, что диффузионный поток через границу, примыкающую к подложке, равен нулю. Таким образом, модификация задачи не изменила вида граничных условий. Граничное условие вида (2.18) может быть использовано во всех случаях, когда граница непроницаема для диффундирующего вещества. Такое условие часто называют "отражающим" граничным условием.

Уравнение (2.16) является нелинейным уравнением второго порядка. Для его решения используем метод понижения порядка. Для этого обозначим  $\frac{dC}{dx} = p$ . Используя эту замену переменных, перепишем уравнение (2.16):

$$\text{Поскольку } \frac{d^2C}{dx^2} = \frac{dp}{dx} = \frac{dp}{dC} \frac{dC}{dx} = \frac{dp}{dC} p$$

$$Dp \frac{dp}{dC} - kC^n = 0 \quad (2.19)$$

Граничным условием для уравнения (2.19) будет условие, которое можно получить из (2.18):

$$\left(\frac{dC}{dx}\right)_{x=0} = p(C(0)) = 0 \quad (2.20)$$

Решение уравнения (2.19) с граничным условием (2.20) будет выглядеть следующим образом:

$$p = \frac{dC}{dx} = \sqrt{\frac{2k}{(n+1)D}} [C^{n+1} - C(0)^{n+1}]^{1/2} \quad (2.21)$$

Для упрощения вида решения примем, что стационарная концентрация кислорода в центре образца равна нулю (величина  $C(0)$  пренебрежимо мала). Это условие соответствует достаточно большой скорости реакции окисления и большой толщине образца. Тогда интегрируя уравнение (2.21), можно в явном виде получить стационарное распределение концентрации кислорода. В частности, при  $n = 2$  распределение кислорода будет описываться выражением:

$$C = \frac{1}{\left[ \sqrt{\frac{k}{6D}}(x_0 - x) + \frac{1}{\sqrt{C_0}} \right]^2} \quad (2.22)$$

Графическое изображение распределения кислорода в образце, полученного в соответствии с решением (2.22), показано на рис.2.5.

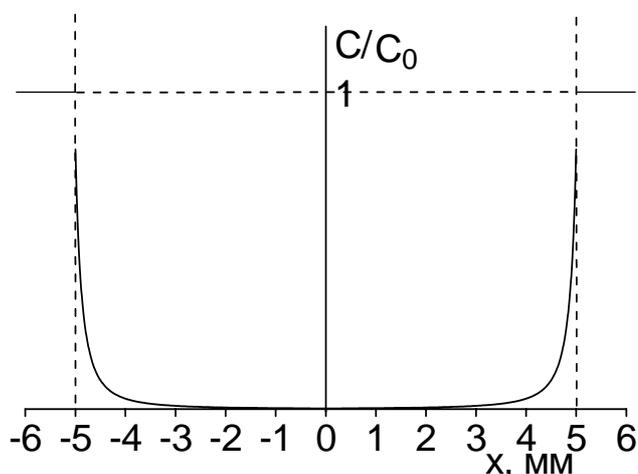


Рис.2.5. Задача об окислении в полимерной среде. Распределение кислорода в образце в соответствии с решением (2.22);  $k/D=10^4$  1/М см<sup>2</sup>,  $C_0=10^{-2}$  М.

Однако, для того, чтобы определить стационарную скорость реакции, получение решения (2.22) не является обязательным. Действительно, суммарная скорость реакции окисления в образце равна общему поглощению кислорода в единицу времени. Таким образом, для определения этой величины достаточно определить диффузионный поток кислорода через поверхность образца. Из уравнения (2.21), пренебрегая концентрацией кислорода в центре образца, имеем:

$$w = \left( \frac{dC}{dx} \right)_{x=x_0} = \sqrt{\frac{2k}{(n+1)D}} C_0^{(n+1)/2} \quad (2.23)$$

При анализе решений начинаем с проверки правильности размерностей в полученных выражениях. Затем обратим внимание на воспроизведение приближений, которые были использованы в ходе решения. В частности, условие малости концентрации кислорода в

центре образца, которое было использовано при получении решений (2.22) и (2.23) действительно выполняется только при достаточно больших  $k$  и  $x_0$ , как это видно из (2.22).

Отметим, что в соответствии с решением (2.23) экспериментально определяемый порядок реакции по кислороду в рассматриваемых условиях не соответствует кинетическому порядку реакции:

$$n_{\text{эксп}} = \frac{n_{\text{кин}} + 1}{2}$$

#### 2.4. Задача полярографической регистрации продукта фотохимической реакции. Распределенные источник и сток.

Пусть в эксперименте полярографическим методом регистрируется нестабильный продукт фотохимического превращения  $A \rightarrow B$ . Как известно, в полярографии транспорт вещества к электроду происходит диффузионным образом. В рассматриваемом случае регистрируемое вещество образуется в ходе фотохимического процесса, т.е. при поглощении света в объеме раствора. Пусть свет проникает в раствор через прозрачный электрод. При такой постановке эксперимента задача может быть рассмотрена как одномерная с направлением  $x$ , перпендикулярным плоскости электрода. Для протекания фотохимической реакции вещество  $A$  должно поглощать свет, поэтому будем называть вещество  $A$  красителем. Примем также, что вещество  $B$  не поглощает свет.

Как известно, поглощение света описывается законом Ламберта-Бера. В частности распределение интенсивности света в поглощающей среде описывается выражением:

$$I = I_0 \exp(-2,3\varepsilon[A]x) \quad (2.23)$$

где  $\varepsilon$  и  $[A]$  – десятичный молярный коэффициент поглощения и концентрация красителя, соответственно,  $x$  – расстояние от облучаемой поверхности образца.

Скорость зарождения регистрируемого нестабильного продукта  $B$  в слое  $dx$  пропорциональна интенсивности света, поглощенного красителем  $A$  в этом слое:

$$w = 2,3\varepsilon A \phi I_0 \exp(-2,3\varepsilon[A]x)$$

где  $\phi$  – квантовый выход фотохимической реакции.

Таким образом, скорость зарождения интересующего нас вещества **В** различна в различных точках образца.

Пусть гибель нестабильного продукта **В** происходит по реакции первого порядка с константой скорости  $k_f$ .

Попробуем качественно представить себе картину процессов, происходящих в системе. Распределение света в растворе представлено на Рис.2.6а.

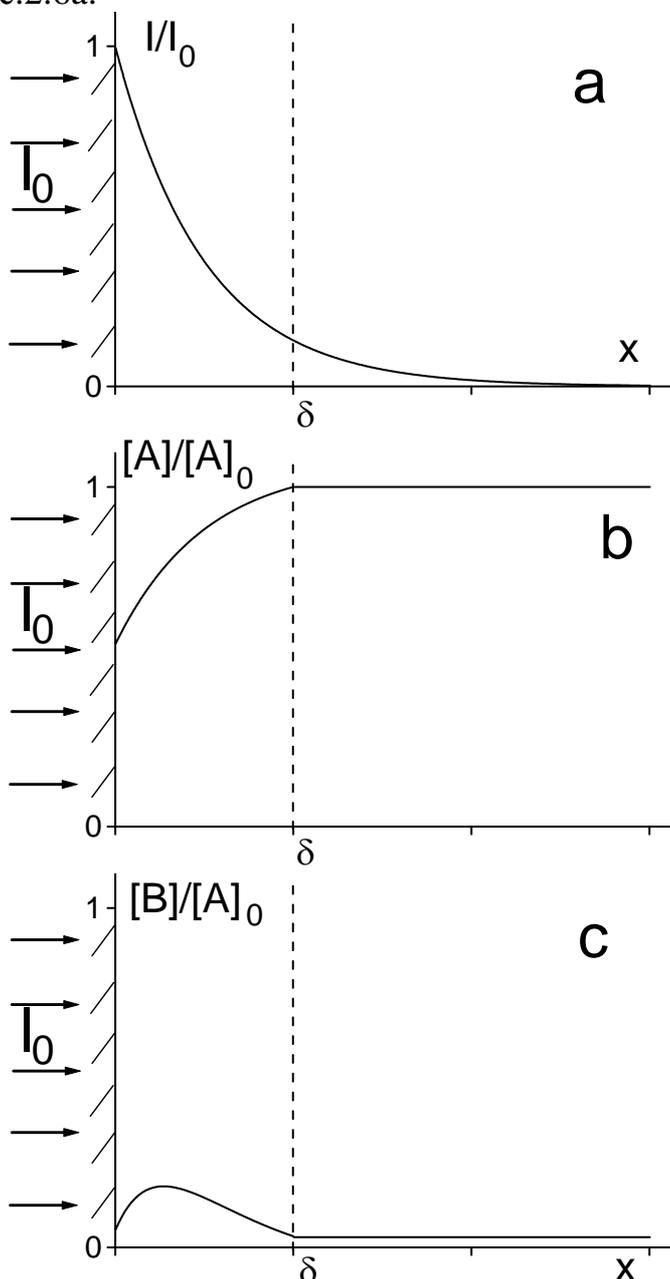


Рис. 2.6 Задача о полярографической регистрации продукта фотохимической реакции. Качественное распределение интенсивности света (а), концентрации веществ **А** (b) и **В** (с). Электрод расположен в точке  $x = 0$ .

В соответствии с этим распределением происходит фотохимическое превращение молекул вещества **А** в молекулы

вещества **В**. Таким образом, распределение концентрации веществ **А** и **В** в растворе будет неравномерным. На это распределение окажет влияние также самопроизвольная гибель вещества **В**, электрохимическая реакция вещества **В** на полярографическом электроде и конвекционное перемешивание раствора вдали от поверхности электрода. Качественное распределение веществ в растворе приведено на Рис.2.6 б,с.

В ходе эксперимента в растворе будет происходить уменьшение концентрации исходного вещества **А**. Поскольку распределение концентраций веществ **А** и **В** неравномерно, необходимо учитывать два диффузионных процесса, вообще говоря, с разными коэффициентами диффузии. Распределение света по образцу определяется распределением вещества **А**. В связи с этим распределение света в образце также будет изменяться во времени. Таким образом, в представленной формулировке задача оказывается весьма сложной. Кроме того, в ней отсутствует стационарное распределение веществ в растворе, и она не может быть решена в стационарном приближении.

Вторым осложнением является то, что распределение вещества имеет излом в точке  $x = \delta$ . Действительно, неравномерное распределение веществ характерно для приэлектродного слоя. В объеме раствора концентрация веществ усредняется за счет конвекции или перемешивания.

Рассмотрим, какие упрощения условий задачи можно произвести, для того чтобы иметь возможность решить ее в стационарном приближении.

1. Пусть концентрация вещества **А** настолько велика, что изменениями в его концентрации в ходе эксперимента можно пренебречь. Тогда распределения вещества **А** и света в образце перестанут зависеть от времени.

2. Для того, чтобы упростить выражения для распределения света и вещества **В** в массе раствора, можно использовать два различных приближения.

а) Пусть оптическое поглощение красителя **А** мало. Тогда раствор поглощает лишь пренебрежимо малую часть падающего на него света. Интенсивность света и скорость фотохимического образования продукта **В** одинакова во всех точках раствора. Стационарная концентрация вещества **В** в массе раствора определяется равенством скоростей его образования и распада.

б) Пусть оптическое поглощение красителя **А** велико настолько, что падающий свет полностью поглощается в пограничном приэлектродном слое. Тогда скорость образования продукта фотохимической реакции **В** в массе раствора равна нулю. Если объем раствора считать очень большим, а перемешивание достаточно

быстрым, то концентрация **B** везде, кроме приэлектродного слоя, также равна нулю.

Прежде, чем решать задачу в одном из приведенных приближений, необходимо произвести оценку реальности выполнения принятых условий. В частности, нужно выяснить, каковы должны быть коэффициенты поглощения света красителем, а также концентрация красителя, чтобы выполнялись условия а) и б). Существуют ли красители с такими коэффициентами поглощения, и возможно ли создать в растворе нужные концентрации? Оставим получение ответов на эти вопросы для самостоятельного анализа читателем.

Запишем диффузионное уравнение для рассматриваемой задачи в приближении б). Скорость зарождения нестабильного продукта с учетом закона поглощения света (2.23) будет выглядеть следующим образом:

$$w = 2,3\varepsilon[A]I_0\phi \exp(-2,3\varepsilon[A]x) = I_0\phi\gamma \exp(-\gamma x) \quad (2.24)$$

где  $\gamma = 2,3\varepsilon[A]$ .

Тогда диффузионное уравнение (2.1) для концентрации нестабильного продукта **B** примет вид:

$$D \frac{\partial^2 [B]}{\partial x^2} - k_r [B] = -I_0\phi\gamma \exp(-\gamma x) \quad (2.25)$$

Граничные условия в рассматриваемом приближении запишутся в виде:

$$[B](\infty) = 0$$

$$D \left( \frac{\partial [B]}{\partial x} \right)_{x=0} = k_s B(0) \quad (2.26)$$

где  $k_s$  – константа скорости электродной реакции.

Уравнение (2.25) является неоднородным. Его решением, как известно, является решение однородного уравнения с добавлением частного решения неоднородного уравнения. Известно, что если неоднородный член имеет вид  $F(x) = Ke^{kx}$ , то частным решением будет:

$$v = \frac{Ke^{kx}}{P_n(k)}, \quad \text{где } P_n \text{ – характеристический многочлен}$$

дифференциального уравнения.

Учитывая это, решение уравнения (2.25) имеет вид:

$$[B] = C_1 \exp\left(-x\sqrt{\frac{k_r}{D}}\right) + C_2 \exp\left(x\sqrt{\frac{k_r}{D}}\right) - \frac{I_0\phi\gamma}{D\gamma^2 - k_r} \exp(-\gamma x) \quad (2.27)$$

где  $C_1$  и  $C_2$  – постоянные интегрирования.

Из начальных условий (2.26) находим постоянные интегрирования:

$$C_1 = \frac{I_0 \phi \gamma (D\gamma + k_s)}{(D\gamma^2 - k_r)(\sqrt{Dk_r} + k_s)} \quad (2.28)$$

$$C_2 = 0$$

Завершающим этапом решения задачи является анализ размерностей полученных решений и нахождение экспериментально определяемых величин. Не останавливаясь подробно на этом этапе, отметим лишь, что выражение  $\sqrt{\frac{k_r}{D}}$ , входящее в полученное решение, имеет ясный физический смысл. Эта величина обратна расстоянию, на которое успевают в среднем продиффундировать молекула вещества **B** за время ее жизни.

Решение (2.27) с коэффициентами (2.28) позволяет определить величину полярографического тока в ходе рассматриваемого эксперимента, а также зависимость тока от всех параметров. Для этого решение (2.27) надо подставить во второе из условий (2.26).

### 2.5. Задача о росте коллоидной частицы. Диффузия в сферических координатах.

На примере задачи о росте коллоидной частицы проиллюстрируем методы решения сферически симметричной диффузионной задачи.

Рассмотрим коллоидную частицу радиусом  $R$ . Пусть рост коллоидной частицы происходит за счет прилипания к ее поверхности молекул вещества, растворенного в среде. Исходную концентрацию этих молекул обозначим  $n_0$ . Таким образом, скорость роста коллоидной частицы будет определяться интенсивностью диффузионного потока молекул растворенного вещества на поверхность частицы.

Качественное рассмотрение поставленной задачи показывает, что она, вообще говоря, не имеет стационарного решения. Действительно, рост частицы предполагает непрерывное изменение ее радиуса, и, следовательно, площади поверхности. Поэтому скорость роста также должна быть непостоянна. Однако применить стационарное приближение можно, если ввести условие, что профиль концентрации молекул в растворе, определяемый диффузией, устанавливается значительно быстрее, чем изменяется размер коллоидной частицы. Тогда можно рассмотреть в стационарном приближении форму этого профиля и выяснить скорость роста частицы при постоянном радиусе частицы. Будем решать задачу в этом приближении.

Уравнение диффузии (1.5) для сферически симметричной задачи следует записать в сферических координатах:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\Delta(n) \quad (2.29)$$

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \quad (2.30)$$

В выражении для оператора Лапласа в сферических координатах (2.30) принято во внимание, что в рассматриваемой задаче все пространственные направления идентичны, то есть в операторе сохранена только радиальная часть.

Для упрощения диффузионного уравнения (2.29) с оператором (2.30) часто используется замена переменных:

$$w = rn \quad (2.31)$$

С использованием этой замены переменных уравнение (2.29) примет вид:

$$\frac{\partial w}{\partial t} = D \frac{\partial^2 w}{\partial r^2} \quad (2.32)$$

В стационарном приближении (2.32) превращается в

$$\frac{\partial^2 w}{\partial r^2} = 0 \quad (2.33)$$

Решим задачу в предположении "черной сферы", т.е. в предположении быстрой реакции прилипания молекул к поверхности коллоидной частицы. Это предположение позволяет записать граничные условия в виде:

$$n(R) = 0 \quad (2.34)$$

$$n(\infty) = n_0$$

Решим уравнение (2.33), произведем обратную замену переменных в соответствии с (2.31) и воспользуемся граничными условиями (2.34) для нахождения постоянных интегрирования. Получим решение

$$n(r) = n_0 \left(1 - \frac{R}{r}\right), \quad (2.35)$$

которое описывает стационарный профиль концентрации молекул вблизи коллоидной частицей.

Решение задачи должно дать выражение для скорости роста частицы. Для нахождения этого выражения учтем, что диффузионный поток за единицу времени доставляет к поверхности частицы некоторое количество молекул. После прилипания к поверхности они образуют тело частицы. Пусть плотность  $\rho$  частицы определяет, сколько молекул необходимо, чтобы образовать единицу объема коллоидной частицы. Тогда:

$$4\pi R^2 \rho \frac{dR}{dt} = 4\pi R^2 D \left(\frac{dn}{dr}\right)_{r=R} \quad (2.36)$$

Условие (2.36) фактически является дифференциальным уравнением для радиуса коллоидной частицы. В качестве начального условия примем, что в момент времени  $t = 0$  радиус зародыша частицы составлял  $R_0$ . Решая уравнения (2.36) с этим начальным условием, получим:

$$R^2 = R_0^2 + \frac{2Dn_0t}{\rho} \quad (2.37)$$

Из этого решения видно, что в соответствии с рассмотренной моделью радиус коллоидной частицы должен меняться пропорционально корню из времени.

Рассмотренная задача показывает, что в некоторых случаях можно получать приближенное описание кинетики нестационарного процесса, решая задачу в стационарном, то есть не зависящем от времени, приближении.

### 2.6. Задача о клеточном эффекте. Дельта-функция источника. Нахождение решений с помощью свертки.

Рассмотрим следующую модель клеточного эффекта (Рис.2.7).

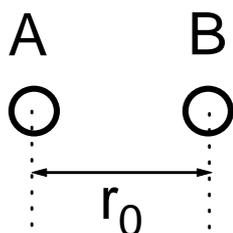


Рис. 2.7 Задача о клеточном эффекте.

Пусть пара реагирующих частиц с радиусами  $r_A$  и  $r_B$  зарождается на расстоянии  $r_0$ . Обе частицы диффундируют случайным образом. В случае их столкновения протекает химическая реакция рекомбинации с константой скорости  $k_S$ . Это условие будем называть условием "серой сферы", в отличие от условия "черной сферы", соответствующего бесконечно быстрой реакции частиц, находящихся в контакте.

Отметим, что в действительности явление клеточного эффекта не совсем корректно рассматривать как диффузионную задачу движения частиц в изотропной среде. Клетка, построенная из молекул растворителя, более похожа на ячейку кристалла, т.е. не является бесструктурной изотропной средой. Движения частиц в клетке не являются малыми случайными скачками. Поэтому они не всегда могут быть количественно описаны в рамках диффузионных моделей.

Тем не менее, решим задачу в описанном приближении. Нам необходимо найти вероятность рекомбинации частиц **A** и **B**. Поместим начало координат в центр частицы **A**. Тогда расстояние, на котором происходит рекомбинация  $R=r_A+r_B$ , а их совместное движение описывается коэффициентом диффузии  $D=D_A+D_B$ . Очевидно, что судьба пары реальных частиц не может служить предметом нашего рассмотрения. Для использования диффузионного приближения необходимо рассматривать большой ансамбль таких пар. Тогда вероятность  $W(r)$  найти частицу **B** на заданном расстоянии от **A** станет аналогом концентрации и может быть найдена из решения диффузионной задачи. Для того, чтобы при решении задачи использовать стационарное приближение, предположим, что пары на расстоянии  $r_0$  зарождаются непрерывно с постоянной скоростью, равной единице. Тогда распределение  $W(r)$  через некоторое время станет стационарным, а скорость рекомбинации будет численно равна вероятности рекомбинации пары.

Так же, как мы это делали в задаче о росте коллоидной частицы, используем в диффузионном уравнении оператор Лапласа в сферических координатах (2.30) и воспользуемся заменой переменных

$$w = rW \quad (2.38)$$

Диффузионное уравнение в стационарном приближении

$$\frac{\partial^2 w}{\partial r^2} = 0 \quad (2.39)$$

Уравнение (2.39) необходимо теперь решить в соответствующих граничных условиях. Прежде чем рассмотреть граничные условия, обратим внимание на то, что функция  $W(r)$  не является гладкой. Действительно, в точке  $r_0$  непрерывно образуются новые пары, то есть в этой точке уравнение (2.39) должно быть дополнено членом, описывающим зарождение пар. Фактически в условия задачи входит  $\delta$ -функция источника, которая описывает зарождение частиц на фиксированном расстоянии  $r_0$ . В результате этого в точке  $r_0$  функция концентрации  $W(r)$  имеет разрыв ее первой производной. Это осложнение приводит к тому, что невозможно найти решение диффузионного уравнения, справедливое для всех значений радиуса  $r$ . В связи с этим будем искать решения отдельно для области  $r < r_0$  и  $r > r_0$ . Обозначим решения уравнения (2.39) для двух областей следующим образом:

$$r < r_0 \quad w_1 = A_1 + B_1 r, \text{ следовательно } W_1 = \frac{A_1}{r} + B_1 \quad (2.40)$$

$$r > r_0 \quad w_2 = A_2 + B_2 r, \text{ следовательно } W_2 = \frac{A_2}{r} + B_2 \quad (2.41)$$

где  $A_1, A_2, B_1$  и  $B_2$  – постоянные интегрирования. Две из этих постоянных необходимо найти из граничных условий, а две – из условий сшивки функций  $W_1$  и  $W_2$  в точке  $r_0$ . Граничные условия запишем в виде:

$$W(\infty) = 0$$

$$D\left(\frac{\partial W}{\partial r}\right)_{r=R} = k_s W(R) \quad (2.42)$$

Условиями сшивки двух функций будет, во-первых, равенство их значений в точке  $r_0$ :

$$W_1(r_0) = W_2(r_0) \quad (2.43)$$

во вторых, – равенство в точке  $r_0$  суммы диффузионных потоков, направленных в разные стороны, и скорости образования пар, которая принята равной 1:

$$1 = 4\pi r_0^2 D\left(\frac{\partial W_1}{\partial r}\right)_{r+0} - 4\pi r_0^2 D\left(\frac{\partial W_2}{\partial r}\right)_{r-0} \quad (2.44)$$

В выражении (2.44) учтено, что зарождение пар происходит с произвольным расположением частицы **B** относительно начала координат, т.е. на поверхности сферы радиуса  $r_0$ .

Использование условий (2.42) - (2.44) позволяет найти все коэффициенты интегрирования в решениях (2.40) и (2.41):

$$A_1 = -\frac{1}{4\pi D r_0} \frac{R}{\frac{D}{k_s R} + 1}$$

$$A_2 = \frac{1}{4\pi D r_0} \left( r_0 - \frac{R}{\frac{D}{k_s R} + 1} \right) \quad (2.45)$$

$$B_1 = \frac{1}{4\pi D r_0}$$

$$B_2 = 0$$

Таким образом, решения (2.40) и (2.41) с подстановкой коэффициентов (2.45) описывают стационарное распределение, т.е. вероятность найти частицу **B** на заданном расстоянии от частицы **A**. Искомая вероятность рекомбинации  $P_R$  есть скорость реакции на границе  $r = R$ :

$$P_R = 4\pi R^2 \left( D \frac{\partial W}{\partial r} \right)_{r=R} \quad (2.46)$$

Вычислив ее, получим:

$$P_R = \frac{R}{r_0 \left( \frac{D}{k_s R} + 1 \right)} \quad (2.47)$$

Из полученного выражения видно, что при очень быстрой реакции ( $k_s \rightarrow \infty$ ) вероятность рекомбинации равна отношению радиуса рекомбинации к расстоянию между частицами  $P_R = \frac{R}{r_0}$ .

Результат (2.47) позволяет определить вероятность рекомбинации не только пар на заданном расстоянии  $r_0$ , но и пар, расстояние между которыми подчиняется какому-либо распределению. Действительно, если имеется распределение пар по расстояниям, каждая подгруппа, частицы в которой расположены на конкретном расстоянии, ведет себя независимо от остальных подгрупп. Вероятность рекомбинации для пар в этой подгруппе описывается выражением (2.47). Для получения результата для всего распределения необходимо просуммировать вероятность рекомбинации для всех подгрупп с их весом. Математически это означает вычисление свертки функции (2.47) с функцией распределения пар.

В качестве примера рассмотрим экспоненциальную функцию распределения пар по расстоянию между частицами в паре:

$$\rho(r) = \frac{dn}{dr} = \alpha \exp[-\alpha(r - R)] \quad (2.48)$$

Для получения верную величины вероятности рекомбинации, необходимо, чтобы использованная функция распределения была нормирована, т.е. чтобы выполнялось условие:

$$\int_R^{\infty} \rho(r) dr = 1 \quad (2.49)$$

Вероятность рекомбинации может быть записана в виде свертки заданной функции распределения (2.48) с вероятностью рекомбинации для подгруппы частиц (2.47):

$$P_R = \int_R^{\infty} \frac{R}{R \left( \frac{D}{k_s R} + 1 \right)} \frac{\rho(r)}{r} dr \quad (2.50)$$

Для экспоненциальной функции распределения получим:

$$P_R = \frac{\alpha R \exp(\alpha R)}{\frac{D}{k_s R} + 1} \text{Ei}(-\alpha R) \quad (2.51)$$

где  $\text{Ei}(x) = \int_{-\infty}^x \frac{e^x}{x} dx$  – интегральная показательная функция.

Приведенное решение показывает, что решение задачи с  $\delta$ -функцией источника позволяет затем легко получить решение для аналогичной задачи с произвольной функцией зарождения.

#### Задачи.

1. Приведите примеры диффузионно-контролируемых реакций. Каким образом можно выяснить в каком режиме – диффузионном или кинетическом – протекает реакция?

2. Предложите способ оценки времени, которое проходит с начала диффузионно-контролируемого процесса до установления стационарного режима. Оцените это время для задачи об окислении в полимерной среде (раздел 2.3).

3. Используя закон поглощения света, оцените реальность выполнения условий стационарного приближения в задаче о полярографической регистрации продукта фотохимической реакции.

4. Используя закон поглощения света в дифференциальной форме, получите выражение для расчета количества света, поглощаемого красителем А и красителем В в единицу времени при их совместном нахождении в растворе (формулу смешанного поглощения).

5. Решите задачу полярографической регистрации продукта фотохимической реакции в случае малого поглощения раствора (раздел 2.4, приближение а).

6. Получите уравнение (2.32) с помощью замены переменных (2.31).

7. Решите задачу о росте коллоидной частицы в приближении "серой сферы", т.е. считая, что скорость прилипания молекулы к поверхности частицы описывается поверхностной константой скорости  $k_s$ . Продемонстрируйте диффузионный и кинетический режим этого процесса.

8. Найдите вероятность рекомбинации пар радикалов, зарождающихся с линейной функцией распределения, простирающейся от  $R$  до  $3R$ .

9. Задачу о полярографическом определении нестабильного продукта фотопревращения (раздел 2.4) решите в предположении зарождения молекул нестабильного продукта только на расстоянии  $r_0$  от электрода. Используйте полученное решение для получения зависимости полярографического тока от интенсивности света.

10. Пленка органического материала толщиной  $d$  получалась напылением паров этого материала на металлическую поверхность, охлажденную до 77 К. Температура испарения материала  $T_{и}$ , скорость напыления  $U$ . В предположении, что скорость установления профиля температуры много больше скорости роста пленки, определите,

насколько отличается температура поверхности пленки в ходе напыления от температуры подложки? Сделайте оценки для какого-либо конкретного материала при  $T_{\text{и}} = 400$ ,  $d = 1, 10$  и  $100$  мкм и времени формирования пленки 1 час.

11. Решите задачу 10 в условиях протекания в пленке экзотермической реакции с тепловым эффектом  $Q$ .

12. Чистый азот подается в реактор по резиновой трубке длиной  $L$ , диаметром  $d$ , с толщиной стенки  $r$  и объемной скоростью  $V$ . Рассчитайте концентрацию кислорода в газовом потоке на выходе из трубки. Сделайте оценки для реальных значений указанных величин.

13. Рассчитайте скорость реакции, в которой реагент **A** за счет диффузии поступает внутрь плоского слоя катализатора толщиной  $d$ , где претерпевает реакцию первого порядка с константой  $k_r$ . Определите зависимость скорости реакции от концентрации реагента и толщины слоя.

### 3. Нестационарная диффузионная кинетика.

#### 3.1. Задача Смолуховского.

Рассмотрим кинетику контролируемой диффузией реакции между двумя реагентами **A** и **B** в растворе. Воспользуемся подходом, который мы использовали при рассмотрении задачи о клеточном эффекте. Для этого поместим начало координат в центр частицы **A**. Будем рассматривать ансамбль пар реагирующих частиц, рассматривая концентрацию вещества **B** как вероятность  $W$  найти частицу **B** на расстоянии  $r$  от частицы **A**. Тогда скорость реакции можно рассчитать как диффузионный поток этой вероятности на границу сферы реакции радиусом  $R = r_A + r_B$ . Будем считать, что концентрация вещества **A** мала, так что можно не учитывать их взаимное влияние. Это означает, что вокруг каждой молекулы **A** можно выделить сферу достаточно большого радиуса, в которой вероятность нахождения частицы **B** определяется только реакцией с молекулой **A**, расположенной в ее центре.

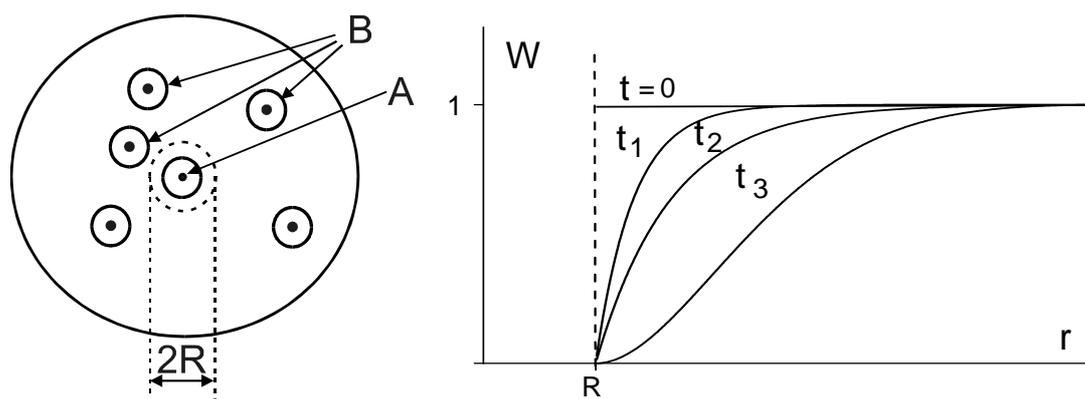


Рис.3.1 Задача Смолуховского

Качественное рассмотрение задачи проиллюстрировано на рис.3.1. На нем показана эволюция вероятности нахождения частицы **B** в окрестности молекулы **A** во времени. Очевидно, что равномерное начальное распределение этой вероятности будет изменяться за счет реакции наиболее близко расположенных пар. Затем скорость реакции несколько замедлится, поскольку в нее начнут вступать пары реагентов с большим расстоянием, которым нужно время для диффузионного сближения. После некоторого времени установится стационарное распределение вероятности  $W$ .

Рассмотрим соответствующее этой физической модели диффузионное уравнение в сферических координатах:

$$\frac{\partial W}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 W}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial W}{\partial r} \right) \quad (3.1)$$

Используя замену переменных  $w = rW$ , получим:

$$\frac{\partial w}{\partial t} = D \frac{\partial^2 w}{\partial r^2} \quad (3.2)$$

Для решения этого уравнения необходимо произвести интегрирование по времени и дважды проинтегрировать по пространственной координате. Таким образом, решение будет содержать три постоянных интегрирования. Для определения постоянных нужно использовать начальное и два граничных условия. Решим задачу для равномерного исходного распределения молекул в приближении черной сферы:

$$\text{начальное условие} \quad W(r,0) = W_0 \quad \text{или} \quad w(r,0) = rW_0 \quad (3.3)$$

$$\text{условие черной сферы} \quad W(R,t) = 0 \quad \text{или} \quad w(R,t) = 0 \quad (3.4)$$

$$\text{условие на бесконечности} \quad W(\infty,t) = W_0 \quad \text{или} \quad w(\infty,t) = rW_0 \quad (3.5)$$

Решим уравнение (3.2) с условиями (3.3) - (3.5) методом преобразования Лапласа<sup>1</sup>. Пусть изображением функции  $w(r,t)$  является функция  $\tilde{w}(r,s)$

Тогда уравнение (3.2) для изображения функции запишется в виде:

$$s\tilde{w} - rW_0 = D \frac{\partial^2 \tilde{w}}{\partial r^2} \quad (3.6)$$

Решение линейного уравнения (3.6) имеет следующий вид:

$$\tilde{w} = \frac{rW_0}{s} + C_1 \exp\left(-r\sqrt{\frac{s}{D}}\right) + C_2 \exp\left(+r\sqrt{\frac{s}{D}}\right) \quad (3.7)$$

На этой стадии необходимо найти постоянные интегрирования  $C_1$  и  $C_2$ . Для этого, вообще говоря, граничные условия, сформулированные для функции  $w(r,t)$ , необходимо подвергнуть преобразованию Лапласа для получения граничных условий для функции  $\tilde{w}(r,s)$ . В рассматриваемой задаче условия (3.4), (3.5) превратятся в:

$$\text{условие черной сферы} \quad w(R,s) = 0 \quad (3.8)$$

$$\text{условие на бесконечности} \quad w(\infty,s) = \frac{rW_0}{s} \quad (3.9)$$

Условие (3.9) требует ограниченности решения на бесконечности и, следовательно,  $C_2 = 0$ . Из условия (3.8) может быть найден коэффициент  $C_1$ . Решение (3.7) приобретает вид:

$$\tilde{w} = \frac{rW_0}{s} - \frac{RW_0}{s} \exp\left[-(r-R)\sqrt{\frac{s}{D}}\right] \quad (3.10)$$

<sup>1</sup> Свойства преобразования Лапласа см. Приложение 4.

Теперь, если произвести обратное преобразование Лапласа и вернуться к исходной переменной  $W$ , получим:

$$W(r, t) = W_0 \left[ 1 - \frac{R}{r} \operatorname{erfc} \left( \frac{r - R}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (3.11)$$

где  $\operatorname{erfc}(z)$  – дополнительный интеграл вероятностей<sup>2</sup>:

$$\operatorname{erfc}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_z^{\infty} \exp(-u^2) du \quad (3.12)$$

Решение (3.11) описывает эволюцию распределения реагента  $B$  в окрестности реагента  $A$  во времени. Из этого решения можно найти константу скорости диффузионно-контролируемой реакции. Действительно, скорость реакции в расчете на одну молекулу  $A$  равна общему диффузионному потоку  $j$  через границу  $R$ :

$$j = 4\pi R^2 D \left( \frac{\partial W}{\partial r} \right)_{r=R} = 4\pi R D W_0 \left( 1 + \frac{R}{\sqrt{\pi D t}} \right) \quad (3.13)$$

Учтем, что вероятность  $W_0$  мы рассматриваем как концентрацию молекул  $B$ . Тогда в более привычных обозначениях скорость реакции  $w_r = 4\pi R D \left( 1 + \frac{R}{\sqrt{\pi D t}} \right) [A][B]$ . Наблюдаемую константу скорости реакции  $k_r$  определим так, как это обычно делается в химической кинетике, т.е. как коэффициент в уравнении  $w_r = k_r [A][B]$ . Из сравнения двух выражений для скорости реакции получим наблюдаемую константу скорости диффузионно-контролируемой реакции:

$$k_r = 4\pi R D \left( 1 + \frac{R}{\sqrt{\pi D t}} \right) \quad (3.14)$$

Отметим, что в формуле (3.14) константа скорости реакции имеет размерность  $\text{м}^3/\text{с}$ , то есть справедлива, если концентрация реагентов имеет размерность частиц/ $\text{м}^3$ .

Выражение (3.14) показывает, что скорости реакции зависит от времени, то есть, вообще говоря, термин "константа" для нее неприменим. Однако с течением времени второй член в скобке становится мал, и константа скорости реакции упрощается:

$$k_r = 4\pi R D \quad (3.15)$$

Таким образом, нестационарная часть кинетики реакции описывается вторым слагаемым в выражении (3.14). Для определения характеристического времени нестационарной части кинетики можно использовать условие  $R = \sqrt{\pi D t}$ . Эта часть кинетической кривой не

<sup>2</sup>Свойства дополнительного интеграла вероятностей см. Приложение 5.

описывается обычным уравнением второго порядка. Однако, как только установится стационарный диффузионный режим, реакция подчинится обычным кинетическим закономерностям.

Решение (3.13) и константа скорости (3.14) имеют существенный недостаток. Он заключается в том, что в момент времени  $t = 0$  константа и, соответственно, скорость реакции оказываются бесконечно большими. Это свойство полученного решения не противоречит принятой к рассмотрению физической модели. Оно отражает, во-первых, условие "черной сферы", т.е. условие мгновенной реакции частиц, находящихся в контакте, а во-вторых, случайное исходное распределение реагентов, которое предполагает наличие таких контактирующих пар до начала реакции. Начальный участок кинетической кривой с бесконечной скоростью реакции, очевидно, не может наблюдаться в эксперименте. Однако при обычных экспериментальных условиях вклад нестационарного члена в кинетическую кривую реакции пренебрежимо мал. В связи с этим кинетическая кривая, полученная с использованием константы скорости реакции (3.14), практически совпадает с кинетической кривой, предсказываемой константой скорости (3.15).

Если желательной является более корректная физическая модель, то необходимо рассматривать эту задачу с граничным условием "серой сферы":

$$D\left(\frac{\partial W}{\partial r}\right)_{r=R} = k_s W(R) \quad (3.16)$$

В стационарном приближении константа скорости реакции в этом случае будет выглядеть следующим образом:

$$k_r = \frac{4\pi RD}{1 + \frac{D}{k_s R}} \quad (3.17)$$

На примере константы скорости (3.17) можно еще раз проследить переход процесса из кинетического режима (при  $\frac{D}{k_s R} \gg 1$ ) в

диффузионный ( $\frac{D}{k_s R} \ll 1$ ).

Константа скорости реакции (3.15) определяется размерами молекул реагентов и их коэффициентом диффузии. Коэффициент диффузии можно оценить по формуле Стокса-Эйнштейна (1.19). Подставив (1.19) в (3.15), получим формулу для оценки константы скорости диффузионно-контролируемой реакции:

$$k_r = \frac{2kT}{3\eta} \quad (3.18)$$

Оказывается, что константа скорости диффузионно-контролируемой реакции не зависит даже от размеров реагирующих частиц, а определяется только вязкостью растворителя  $\mu$ . Этот вывод, конечно, не совсем точен, поскольку он получен в гидродинамическом приближении. Действительно, как формула Стокса-Эйнштейна, так и формула (3.16), получены в предположении изотропной бесструктурной среды, молекулы которой много меньше движущихся частиц. Тем не менее, одним из наиболее часто используемых критериев диффузионно-контролируемой реакции является проверка зависимости скорости реакции от вязкости среды.

### 3.2. Задача о тепловой волне диссипации. Интегральные граничные условия

В предыдущей задаче мы рассмотрели кинетику диффузионно-контролируемой реакции, которая имеет нестационарную и стационарную части. Такое рассмотрение, вообще говоря, возможно для всех задач, которые были представлены в предыдущей главе. Действительно, стационарному течению любого процесса предшествует более или менее длительная нестационарная фаза. Существуют, однако, процессы, которые не имеют стационарного решения. Кинетика таких процессов целиком описывается нестационарными закономерностями. В качестве примера рассмотрим задачу о тепловой волне диссипации энергии поглощенного фотона. Аналогичные задачи возникают при рассмотрении растворения вещества в среде без перемешивания, при рассмотрении кинетики процессов, стимулированных импульсным воздействием света или радиации на малую часть образца и т.п.

Пусть в некоторой точке среды произошло поглощение фотона. Вызванные этим поглощением быстрые фотофизические процессы приводят к выделению в точке поглощения энергии фотона в виде теплоты. Выделившееся тепло распространяется от точки поглощения в результате теплопроводности. Нашей задачей является ответ на вопрос, до какой температуры и на какое время разогреются области образца, прилегающие к точке поглощения фотона.

Представим графически поведение рассматриваемой системы. На рис.3.2 качественно представлены профили температуры в окрестности точки выделения тепла в различные моменты времени.

Как уже указано в главе 1, уравнение теплопроводности практически полностью эквивалентно уравнению диффузии. В случае рассматриваемой задачи уравнение теплопроводности (1.24) принимает вид:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a\Delta(T) \quad (3.19)$$

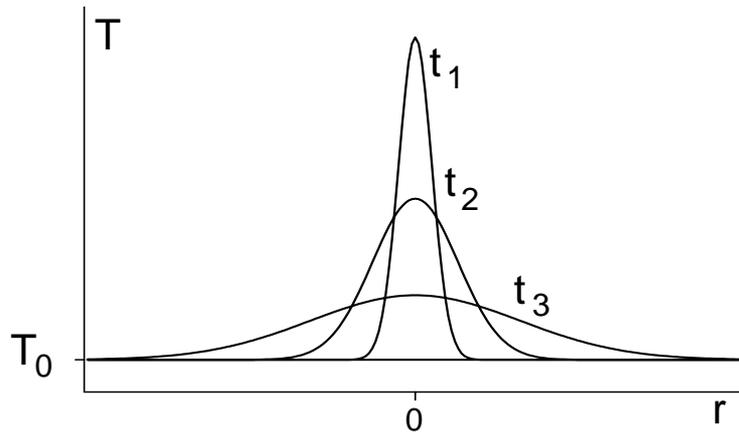


Рис.3.2 Задача о тепловой волне диссипации.

В качестве начального условия для решения этого уравнения можно использовать условие:

$$T(r,0) = T_0 \quad (3.20)$$

Действительно, в начальный момент времени среда имеет исходную температуру во всех точках, кроме точки  $r = 0$ .

Первое граничное условие также легко находится:

$$T(\infty,t) = T_0 \quad (3.21)$$

Оно выражает постоянство температуры на достаточном удалении от точки выделения тепла.

Сложнее найти второе граничное условие. Для нахождения этого условия учтем, что в ходе всего процесса количество выделившегося в начальный момент времени тепла далее не изменяется. Обозначим это количество тепла  $Q$ . Тогда, для нахождения постоянных интегрирования можно использовать соотношение:

$$c\rho \int_0^{\infty} 4\pi r^2 T dr = Q \quad (3.22)$$

где  $c$  – теплоемкость,  $\rho$  – плотность среды.

Для упрощения задачи выберем температуру  $T_0$  в качестве точки отсчета. Это означает, что мы используем замену переменных  $T_1 = T - T_0$ . В соответствии с симметрией задачи используем сферические координаты и сделаем замену переменных:  $\psi = rT_1$ . После этих преобразований уравнение (3.19) с краевыми условиями (3.20) - (3.22) примет вид:

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = a \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} \quad (3.23)$$

$$\psi(r,0) = 0$$

$$\psi(\infty, t) = 0 \quad (3.24)$$

$$c\rho \int_0^{\infty} 4\pi r \psi dr = Q$$

Решим это уравнение методом преобразования Лапласа. Для этого в уравнениях (3.23) - (3.24) перейдем от функции  $\psi$  к ее изображению  $\tilde{\psi}$ . Уравнение (3.23) будет выглядеть следующим образом:

$$s\tilde{\psi} = a \frac{\partial^2 \tilde{\psi}}{\partial r^2} \quad (3.25)$$

Граничные условия из (3.24) примут вид:

$$\tilde{\psi}(\infty, t) = 0$$

$$c\rho \int_0^{\infty} 4\pi r \tilde{\psi} dr = \frac{Q}{s} \quad (3.26)$$

Решение уравнения (3.25)

$$\tilde{\psi} = C_1 \exp\left(-r\sqrt{\frac{s}{a}}\right) + C_2 \exp\left(r\sqrt{\frac{s}{a}}\right) \quad (3.27)$$

содержит постоянные интегрирования  $C_1$  и  $C_2$ , которые находятся из граничных условий (3.26):

$$C_1 = \frac{Q}{4\pi a c\rho}$$

$$C_2 = 0$$

С помощью таблиц произведем обратное преобразование Лапласа и найдем искомую функцию  $\psi$ . Возвращаясь к переменной  $T$ , получим решение задачи:

$$T = T_0 + \frac{Q}{c\rho(4\pi a t)^{3/2}} \exp\left(-\frac{r^2}{4at}\right) \quad (3.28)$$

Решение (3.28) позволяет количественно определить профиль температуры в любой момент времени после выделения тепла. Напомним еще раз, что прежде чем использовать полученное решение для конкретных расчетов, нужно убедиться в правильности размерностей входящих в него величин. Кроме того, необходимо проверить, что полученное решение действительно удовлетворяет начальным и граничным условиям.

Решение (3.28) позволяет также получить формулу для оценки характерного времени, за которое тепло распространяется от точечного источника на заданное расстояние. Действительно, приравнявая единице показатель степени в выражении (3.28), получаем, что за время  $\tau$  волна нагрева распространится на расстояние

$$r = \sqrt{4a\tau} \quad (3.29)$$

Учитывая полную эквивалентность уравнения теплопроводности и уравнения диффузии, можно сделать вывод, что для трехмерной диффузии из точечного источника справедливо аналогичное соотношение:

$$r = \sqrt{4D\tau} \quad (3.30)$$

Выражения (3.29) и (3.30) позволяют делать оценки характерных величин кинетики теплопроводности и диффузии для сферически симметричных задач.

### 3.3. Задача о диффузионном заполнении. Метод разделения переменных.

Нестационарные диффузионные задачи могут быть решены также с использованием метода разделения переменных. В качестве примера рассмотрим задачу о диффузионном заполнении. Пусть некоторый объем материала заполняется веществом, которое проникает в него через границу этого объема и распространяется внутри объема за счет диффузии. Такого типа задачи возникают в большом числе реальных приложений. В качестве примеров приведем проникновение красителя в полимерную нить в ходе процесса крашения, растворение вещества в неподвижной фазе в процессе разделения веществ в жидкостной хроматографии, диффузию вещества в живую клетку через мембрану и т.п.

Протекание одного из таких процессов качественно представлено на рис.3.3. На рисунке плоский объем толщиной  $x_0$  заполняется диффузионным образом веществом, концентрация которого на границе объема составляет  $C_0$ . Положим, что диффузия через противоположную границу объема невозможна.

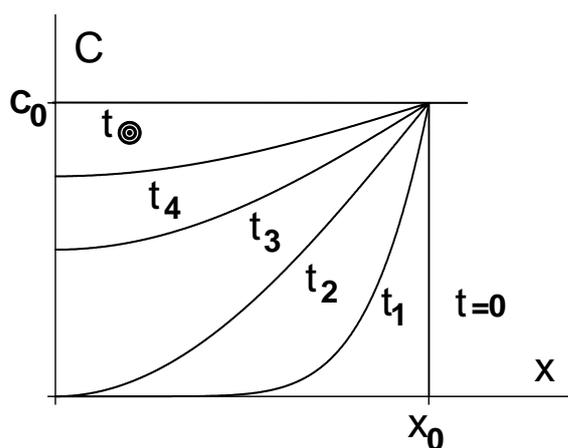


Рис.3.3 Эволюция профиля концентрации в задаче о диффузионном заполнении.

Запишем диффузионное уравнение для этой задачи:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (3.29)$$

Начальное и одно из граничных условий очевидны. Действительно, в начальный момент времени концентрация диффундирующего вещества в объеме равна нулю:

$$C(x,0) = 0 \quad (3.30)$$

На границе  $x_0$  концентрация вещества  $C_0$  сохраняется в любой момент времени:

$$C(x_0, t) = C_0 \quad (3.31)$$

Некоторые затруднения вызывает определение второго граничного условия в подобных задачах. Действительно, значение концентрации диффундирующего вещества, справедливое для любого момента времени, из физических условий задачи не определяется. В связи с этим второе граничное условие необходимо искать в форме Неймана в виде условия, наложенного на поток диффундирующего вещества. Обратим внимание на вторую границу рассматриваемого объема. Поскольку эта граница непроницаема, диффузионный поток через нее равен нулю. Это условие используем в качестве граничного:

$$\left( \frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} = 0 \quad (3.32)$$

Несколько упростим рассматриваемую задачу с помощью замены переменных  $\xi = \frac{x}{x_0}$ . Физический смысл этой замены переменных заключается в выборе естественной для рассматриваемой задачи единицы измерения длины. Уравнение (3.29) примет вид:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \theta^2 \frac{\partial^2 C}{\partial \xi^2} \quad (3.33)$$

$$\text{где } \theta^2 = \frac{D}{x_0^2}.$$

Граничные условия (3.30) - (3.32) соответствующим образом изменятся:

$$C(\xi,0) = 0 \quad (3.34)$$

$$C(1, t) = C_0 \quad (3.35)$$

$$\left( \frac{\partial C}{\partial \xi} \right)_{\xi=0} = 0 \quad (3.36)$$

Попробуем решить уравнение (3.33) с условиями (3.34) - (3.36) методом разделения переменных. Известно, что метод разделения переменных применим к задачам, имеющим однородные граничные условия. Однородными называются условия, которые удовлетворяют следующему требованию:

$$\begin{aligned} \alpha C(0) + \beta C'(0) &= 0 \\ \gamma C(1) + \delta C'(1) &= 0 \end{aligned} \quad (3.37)$$

При этом,  $\alpha, \beta \geq 0$ ,  $\delta, \gamma \geq 0$ ,  $\alpha + \beta > 0$ ,  $\delta + \gamma > 0$ , т.е. хотя бы одно из чисел  $\alpha$ ,  $\beta$ , а также, хотя бы одно из чисел  $\gamma$ ,  $\delta$  не равно нулю.

Видно, что условия (3.35), (3.36) не удовлетворяют требованию (3.37). Для того чтобы решить рассматриваемую задачу методом разделения переменных, необходимо трансформировать уравнение и граничные условия<sup>1</sup>. Для этого произведем еще одну замену переменных:

$$z = C - C_0$$

После такой замены переменных уравнение (3.33) с краевыми условиями (3.34)-(3.36) может быть записано следующим образом:

$$\frac{\partial z}{\partial t} = \theta^2 \frac{\partial^2 z}{\partial \xi^2} \quad (3.38)$$

$$z(\xi, 0) = -C_0 \quad (3.39)$$

$$z(1, t) = 0 \quad (3.40)$$

$$\left( \frac{\partial z}{\partial \xi} \right)_{\xi=0} = 0 \quad (3.41)$$

В этом виде граничные условия удовлетворяют требованию (3.37).

Теперь для решения уравнения (3.38) можно применить метод разделения переменных. Представим искомую функцию  $z(\xi, t)$  в виде произведения двух функций, каждая из которых зависит только от одной переменной:

$$z(\xi, t) = P(\xi)Q(t) \quad (3.42)$$

Подставив (3.42) в (3.38) и разделяя переменные, получим:

---

<sup>1</sup> Неоднородная краевая задача может быть сведена к однородной с помощью решения стационарной задачи. Представим искомую функцию в виде  $U(x, t) = U_1(x) + U_2(x, t)$  где  $U_1(x)$  – решение стационарной задачи, а  $U_2(x, t)$  – дополнительный член, описывающий нестационарную часть процесса. Решение стационарной задачи должно удовлетворять неоднородным граничным условиям, которые соответствуют физическим условиям задачи. Тогда нахождение нестационарного слагаемого превращается в решение задачи с однородными нулевыми граничными условиями.

$$\frac{1}{\theta^2} \frac{1}{Q(t)} \frac{\partial Q}{\partial t} = \frac{1}{P(\xi)} \frac{\partial^2 P}{\partial \xi^2} \quad (3.43)$$

Поскольку левая часть уравнения (3.43) зависит только от времени, а правая часть – только от пространственной координаты, мы обязаны заключить, что обе части этого уравнения равны постоянной величине. Обозначим эту постоянную  $k$ . Теперь уравнение (3.43) распадается на два независимых уравнения:

$$\frac{1}{Q(t)} \frac{\partial Q}{\partial t} = \theta^2 k \quad (3.44)$$

$$\frac{1}{P(\xi)} \frac{\partial^2 P}{\partial \xi^2} = k \quad (3.45)$$

Решением уравнения (3.44) является функция:

$$Q(t) = \exp(k\theta^2 t) \quad (3.46)$$

Функция  $Q(t)$  должна описывать зависимость искомого решения от времени. Эта зависимость должна быть ограниченной по физическим условиям задачи. Отсюда заключаем, что величина  $k$  является отрицательной. Обозначим  $k = -\lambda^2$  и, используя это обозначение, найдем решение уравнения (3.45):

$$P(\xi) = A \sin \lambda \xi + B \cos \lambda \xi \quad (3.47)$$

Совокупность решений (3.46) и (3.47) образуют фундаментальное решение задачи:

$$z(\xi, t) = \exp(-\theta^2 \lambda^2 t) (A \sin \lambda \xi + B \cos \lambda \xi) \quad (3.48)$$

Отметим, что величина  $\lambda$  в полученном решении не определена. Таким образом, фундаментальное решение (3.48) описывает бесконечное множество решений уравнения (3.43). Из этого множества необходимо выбрать те решения, которые удовлетворяют граничным условиям рассматриваемой задачи. Учитывая (3.40) и (3.41), заключаем, что граничными условиями для уравнения (3.45) являются соотношения:

$$P(1) = 0 \text{ и } P'(0) = 0$$

Решение (3.47) должно подчиняться этим граничным условиям:

$$A \sin \lambda + B \cos \lambda = 0 \quad (3.49)$$

$$(A \lambda \cos \lambda \xi - B \lambda \sin \lambda \xi)_{\xi=0} = 0 \quad (3.50)$$

Из (3.50) следует, что  $A = 0$ . Учитывая это в (3.49), имеем  $B \cos \lambda = 0$ . Это условие может выполняться либо при  $B = 0$ , что соответствует тривиальному нулевому решению уравнения, либо, при  $\cos \lambda = 0$ . Это последнее уравнение позволяет найти собственные значения рассматриваемой краевой задачи:

$$\lambda_n = \frac{2n+1}{2}\pi, n = 0, 1, 2, \dots \quad (3.51)$$

Подставляя (3.51) в фундаментальное решение (3.48) получаем собственные функции задачи:

$$z_n(\xi, t) = B_n \exp\left[-\theta^2 \frac{(2n+1)^2}{4} \pi^2 t\right] \cos\left(\frac{2n+1}{2} \pi \xi\right) \quad (3.52)$$

Каждая из собственных функций (3.52) удовлетворяет граничным условиям задачи.

Решение задачи должно быть найдено в виде суммы собственных функций (3.52):

$$z(\xi, t) = \sum_n B_n \exp\left[-\theta^2 \frac{(2n+1)^2}{4} \pi^2 t\right] \cos\left(\frac{2n+1}{2} \pi \xi\right) \quad (3.52)$$

Коэффициенты  $B_n$  должны быть выбраны таким образом, чтобы удовлетворять начальному условию (3.39). Оно принимает вид:

$$\sum_n B_n \cos\left(\frac{2n+1}{2} \pi \xi\right) = -C_0 \quad (3.53)$$

Фактически для нахождения коэффициентов  $B_n$  необходимо разложить функцию ( $z = -C_0$ , при  $-1 < \xi < 1$ ;  $z = 0$ ,  $\xi \geq 1$ ,  $\xi \leq -1$ ) в ряд Фурье по косинусам. Коэффициенты разложения имеют вид:

$$B_n = -\frac{4C_0}{(2n+1)\pi} (-1)^n \quad (3.54)$$

Подставив их в решение (3.52) и вернувшись к естественным координатам, получим решение задачи:

$$C = C_0 \left[ 1 - \sum_n (-1)^n \frac{4}{(2n+1)\pi} \exp\left[-\frac{D}{x_0^2} \frac{(2n+1)^2}{4} \pi^2 t\right] \cos\left(\frac{2n+1}{2} \pi \frac{x}{x_0}\right) \right] \quad (3.55)$$

Полученное решение (3.55) выражено в виде бесконечного ряда. Это обстоятельство, конечно, затрудняет качественный анализ решения. Тем не менее, оно позволяет произвести проверку размерностей величин, входящих в решение. Графическое представление полученного решения (3.55) приходится получать с помощью численного расчета.

### Задачи.

1. Оцените продолжительность нестационарной части кинетической кривой диффузионно-контролируемой реакции. Определите, какая часть исходных веществ прореагирует в ходе нестационарной кинетики.

2. Получите решение (3.17) в стационарном приближении задачи Смолуховского для условия "серой сферы".
3. Оцените, используя выражения (3.15) и (3.18), значение бимолекулярной константы скорости диффузионно-контролируемой реакции в водном растворе.
4. Решите нестационарную задачу об окислении в полимерной среде (задача 2.3) для  $n = 1$ .
5. Рассчитайте кинетику десорбции газа из сферической гранулы адсорбента, считая, что концентрация газа вне адсорбента всегда равна нулю.

## 4. Вращательная диффузия

### 4.1 Механизм вращательных движений молекул

Кроме поступательной диффузии, в практике исследователя в области химической кинетики и химической физики встречаются также задачи о броуновской вращательной диффузии. Макроскопические вращательные задачи возникают при описании перемещений белковых глобул, мицелл, везикул и т.п. Микроскопические задачи, то есть задачи о вращательных движениях отдельных молекул, связаны с экспериментальными методами изучения элементарного акта реакции. Прежде чем обратиться к краткому рассмотрению вращательных задач, кратко напомним механизмы вращательных молекулярных движений в различных средах и определим, в каких условиях имеет смысл говорить о вращательной диффузии. Напомним, что диффузионные уравнения справедливы, если изучаемое смещение молекул происходит посредством большого числа элементарных перемещений (диффузионных скачков), направленных случайным образом. При этом длина элементарного перемещения должна быть много меньше изучаемого смещения.

В газовой фазе вращательные движения молекул определяются тремя моментами инерции молекулы. Они указывают те три оси, вращение вокруг которых следует рассматривать как независимые степени свободы молекулы. На каждой из этих степеней свободы в среднем сосредоточена одна и та же энергия, определяемая Максвелл-Больцмановским распределением. Изменение вращательного состояния молекул происходит в основном при их столкновениях, то есть меняется относительно редко и "скачком". Таким образом, диффузионное приближение к таким системам не применимо.

В твердой кристаллической фазе ориентация молекулы в пространстве жестко задана структурой кристаллической решетки. Можно качественно нарисовать вид потенциала, в котором находится поворачивающаяся молекула. Рассмотрим, например, кристалл метана. На рис. 4.1 показан потенциал для вращения молекулы метана вокруг оси третьего порядка. Очевидно, что если энергия молекулы достаточно велика, то могут происходить переходы через потенциальный барьер высотой  $U_0$ , то есть будут наблюдаться дискретные повороты молекулы. Если же энергия молекулы недостаточна, то она будет участвовать в колебательных движениях вблизи дна потенциальной ямы. Такие ориентационные колебания носят название либраций. Либрационные движения заменяют вращательные степени свободы при переходе из газовой в твердую фазу. Ясно, что в этом случае диффузионное рассмотрение процесса вращения также неприемлемо.

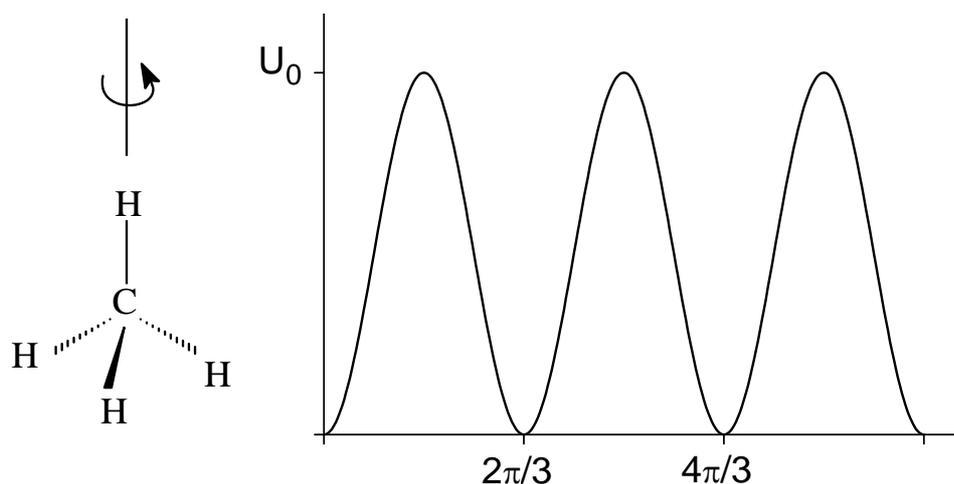


Рис.4.1 Потенциальные барьеры вращения молекулы метана в кристалле.

Перейдем теперь к рассмотрению жидких сред. Наличие ближнего порядка в структуре жидкости позволяет заключить, что либрационные движения молекул будут наблюдаться и в этом случае. Однако сам этот ближний порядок в жидкости подвижен, все время изменяется, и, таким образом, потенциал, в котором находится молекула, все время меняет свое направление и форму. Перестройка клетки в жидкости происходит случайным образом. Поэтому исследуемая молекула, отслеживая структуру клетки, будет изменять свою ориентацию случайно. Этот процесс может быть описан как броуновская вращательная диффузия, если элементарный поворот молекулы по величине много меньше  $\pi$ . Естественно, чем больше величина рассматриваемой частицы по сравнению с молекулами растворителя, тем точнее будет диффузионное приближение. В этом случае вращательную подвижность молекулы принято характеризовать вращательным временем корреляции  $\tau_r$ . По своему физическому смыслу эта величина характеризует время, за которое частица "забывает" свою ориентацию в пространстве, то есть теряет корреляцию с исходной ориентацией.

#### 4.2 Влияние вращательной подвижности на скорость химической реакции.

Для того чтобы определить возможное влияние вращательной диффузии на кинетику реакции, рассмотрим следующую модель. Пусть пара столкнувшихся молекул может прореагировать, только если они ориентированы друг относительно друга определенным образом. Отразим это в нашей модели тем, что выделим на поверхности шаров черные пятна, площадь которых занимает долю  $S$  всей поверхности шара, изображающего молекулу. Будем считать, что если черные пятна столкнувшихся молекул перекрываются, то реакция протекает

мгновенно. Таким образом, реакция протекает в диффузионном режиме, то есть ее скорость определяется поступательной и вращательной диффузией. Рассмотрим два предельных случая, предсказываемых такой моделью.

Пусть поступательная диффузия происходит значительно медленнее, чем вращательная. То есть:

$$\tau_t \approx \frac{R^2}{D_t} \gg \tau_r \quad (4.1)$$

где  $\tau_t$  – характеристическое время поступательной диффузии на расстояние радиуса молекулы  $R$ , а  $\tau_r$  – время вращательной корреляции,  $D_t$  – коэффициент диффузии для поступательного сближения молекул.

Тогда времени нахождения в контакте двух столкнувшихся частиц достаточно для того, чтобы они в ходе вращательных движений нашли нужную взаимную ориентацию и прореагировали. Таким образом, вращательные движения в этом случае не являются ограничением для вероятности протекания реакции. Константа скорости диффузионно-контролируемой реакции будет, как и раньше, определяться поступательной диффузией:  $k_r = 4\pi R D_t$ .

Пусть теперь вращательная диффузия происходит много медленнее поступательной:

$$\tau_t \approx \frac{R^2}{D_t} \ll \tau_r \quad (4.2)$$

Тогда за время контакта столкнувшейся пары вращательные движения не успевают происходить. Пары, столкнувшиеся в удачной взаимной ориентации, прореагируют, а пары, столкнувшиеся неудачно, снова разделятся. В этом случае скорость реакции уменьшится за счет малой вероятности для молекул столкнуться в нужной ориентации. Можно показать, что в этом случае в стационарном приближении константу скорости реакции можно оценить как

$$k_r = 4\pi R D_t S^2 \quad (4.3)$$

В этом случае свойство молекул вступать в реакцию только при благоприятной взаимной ориентации, которое выражено величиной  $S < 1$ , приводит к уменьшению константы скорости диффузионно-контролируемой реакции на величину так называемого геометрического стерического фактора  $S^2$ .

В приведенных двух предельных случаях нет необходимости рассматривать процесс вращательной диффузии. Аналогичная ситуация возникает всякий раз, когда интересующий исследователя процесс протекает за время много большее или много меньшее, чем характерное время вращательной корреляции. Таким образом, рассмотрение

вращательной диффузии следует предпринимать только тогда, когда время вращательной корреляции сравнимо по величине с характерным временем изучаемого процесса.

### 4.3 Кинетическое описание вращательной диффузии.

Для рассмотрения вращательных движений необходимо сначала описать ориентацию молекулы в пространстве. Для этого в общем случае надо задать расположение молекулярной системы координат XYZ в лабораторной системе координат xyz. В этих целях обычно используются углы Эйлера, которые обозначают либо  $\alpha, \beta, \gamma$  либо  $\phi, \theta, \psi$  (рис. 4.2).

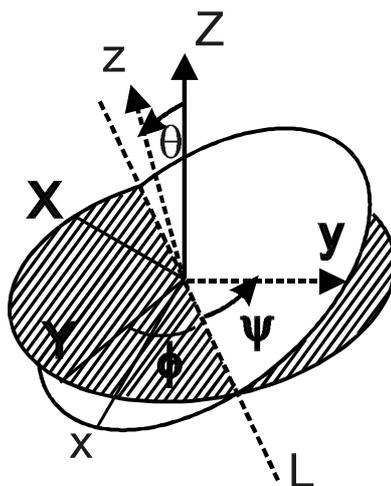


Рис.4.2 Углы Эйлера  $\phi, \theta, \psi$ . Ось L второго вращения часто называют линией узлов.

Угол  $\theta$  есть угол между осями Z и z. Угол  $\phi$  – это угол между осью Y и линией пересечения плоскости XY и xy. Аналогично угол  $\psi$  – это угол между линией пересечения этих же плоскостей и осью y. Используя эти углы, можно перевести систему координат XYZ в систему координат xyz с помощью трех последовательных вращений:

- вращения вокруг оси Z на угол  $\phi$ ; при этом ось Y принимает положение, отмеченное буквой L;
- вращения вокруг оси L (нового положения оси Y) на угол  $\theta$ ;
- вращения вокруг оси z на угол  $\psi$ .

Три угла Эйлера позволяют найти направляющие косинусы молекулярных осей в лабораторной системе координат. Эти направляющие косинусы образуют матрицу Эйлера:

$$\begin{pmatrix} \cos \phi \cos \theta \cos \psi - \sin \phi \sin \psi & -\cos \phi \cos \theta \sin \psi - \sin \phi \cos \psi & \cos \phi \sin \theta \\ \sin \phi \cos \theta \cos \psi + \cos \phi \sin \psi & -\sin \phi \cos \theta \sin \psi + \cos \phi \cos \psi & \sin \phi \sin \theta \\ -\sin \phi \cos \psi & \sin \theta \sin \psi & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (4.4)$$

Матрица Эйлера задает направляющие косинусы молекулярных осей  $XYZ$  в лабораторной системе координат  $xyz$ . Обратим внимание на то, что вид матрицы Эйлера меняется в зависимости от направления поворотов и от выбора осей. В связи с этим существует двенадцать разных систем углов Эйлера и соответствующих им матриц типа (4.4).

Рассмотрение диффузионных движений с использованием всех трех углов Эйлера соответствует физической модели, в которой предполагается, что вращательные движения вокруг всех трех осей частицы происходят с различной скоростью. Такая модель редко встречается в практике и приводит к достаточно сложным уравнениям. Поэтому ограничимся более простым случаем. Пусть молекула имеет аксиальную симметрию, то есть имеет одну выделенную ось, изменение направления которой в пространстве нас интересует. Будем также рассматривать изотропную среду.

Ориентированность ансамбля частиц зададим ориентационной функцией распределения

$$\rho(\theta) = \frac{\partial N}{\partial \theta} \quad (4.5)$$

Эта функция показывает плотность распределения частиц по ориентации, то есть число частиц, которые ориентированы под углами в интервале от  $\theta$  до  $\theta + d\theta$ .

Найдем функцию  $\rho(\theta)$  для равномерного статистического распределения молекул по ориентации. Для этого представим каждую молекулу как единичный вектор, который характеризует ее ориентацию. Совместим начала этих векторов для всех молекул в начале координат (рис. 4.3).

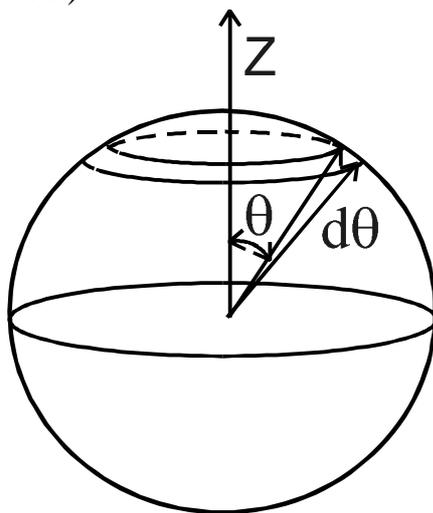


Рис.4.3. К расчету функции распределения аксиальных молекул по ориентации в пространстве.

Теперь функция распределения по углу  $\theta$  указывает, сколько векторов попадают своими концами в пояс, описанный на поверхности шара линиями  $\theta$  и  $\theta + d\theta$ . При случайном статистическом распределении на любой участок шара единичной площади попадает одинаковое число векторов. Таким образом, искомая функция распределения определяется площадью показанного на рисунке пояса. Для того чтобы получить нормированную функцию распределения, необходимо разделить эту площадь на площадь шара. Полученная таким образом функция распределения для ансамбля случайно ориентированных частиц имеет вид:

$$\rho(\theta) = \frac{\sin \theta}{2} \quad (4.6)$$

Большинство физических свойств, по которым может быть зафиксирована ориентация молекулы, зависят только от величины угла  $\theta$ , но не зависят от направления вектора вверх или вниз на рис. 4.3. Таким образом, при определении числа молекул, расположенных под углом  $\theta$ , необходимо учитывать пояс не только в верхней, но и в нижней части сферы. Тогда функция случайного распределения удвоится:

$$\rho(\theta) = \sin \theta \quad (4.7)$$

Для того чтобы учесть ориентацию частиц, в диффузионном уравнении (1.5) нужно использовать оператор Лапласа в сферических координатах ( $r, \theta, \phi$ ):

$$r^2 \nabla^2 = \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial}{\partial r}) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta}) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \quad (4.8)$$

Ранее мы использовали радиальную (зависящую от  $r$ ) часть оператора (4.8), поскольку рассматриваемые задачи были сферически симметричными, т.е. не зависели от направления в пространстве. Теперь нас интересует только угловая часть оператора. Поэтому примем  $r = 1$ .

Решение аксиально-симметричной задачи зависит только от угла  $\theta$ . В связи с этим упростим вид оператора Лапласа, используя условие  $\frac{\partial}{\partial \phi} = 0$ .

Тогда диффузионное уравнение принимает вид:

$$\frac{1}{D_r} \frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta \frac{\partial \rho}{\partial \theta}) = \frac{\partial^2 \rho}{\partial \theta^2} + \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \frac{\partial \rho}{\partial \theta} \quad (4.9)$$

Для решения используем стандартную замену переменных  $x = \cos \theta$ . Перепишем уравнение (4.9) в новых переменных:

$$\frac{1}{D_r} \frac{\partial \rho}{\partial t} = (1 - x^2) \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} - 2x \frac{\partial \rho}{\partial x} \quad (4.10)$$

Функцию распределения также выразим в новых переменных:

$$\rho(x) = \frac{\rho(\theta)}{\sin \theta} \quad (4.11)$$

Решение уравнения (4.10) можно найти, разложив искомую функцию по полиномам Лежандра<sup>1</sup>  $P_n(x)$ :

$$\rho(x) = \sum_n B_n P_n(x) \quad (4.12)$$

Воспользуемся производящим дифференциальным уравнением:

$$(1 - x^2) \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} - 2x \frac{\partial w}{\partial x} + n(n+1)w = 0, \quad (4.13)$$

решением которого являются полиномы Лежандра. Тогда уравнение (4.10) примет вид:

$$\frac{1}{D_r} \sum_n P_n(x) \frac{\partial B_n}{\partial t} = - \sum_n n(n+1) B_n P_n(x) \quad (4.14)$$

В соответствии с (4.14) для коэффициентов разложения  $B_n(t)$ , зависящих от времени, получается дифференциальное уравнение:

$$\frac{1}{D_r} \frac{\partial B_n}{\partial t} = -n(n+1) B_n, \quad (4.15)$$

решение которого:

$$B_n(t) = B_n(0) \exp[-n(n+1)D_r t] \quad (4.16)$$

позволяет записать решение задачи для эволюции во времени ориентационной функции распределения:

$$\rho(x, t) = \sum_n B_n(0) P_n(x) e^{-n(n+1)D_r t} \quad (4.17)$$

Вернувшись к переменной  $\theta$ , получим

$$\rho(\theta, t) = \sin \theta \sum_n B_n(0) P_n(\cos \theta) e^{-n(n+1)D_r t} \quad (4.18)$$

В этом решении  $B_n(0)$  – коэффициенты разложения исходной функции распределения по полиномам Лежандра. Видно, что с течением времени ориентационная функция распределения приближается к статистической, поскольку все члены разложения с  $n \geq 1$  экспоненциально убывают со временем.

---

<sup>1</sup> Свойства полиномов Лежандра см. Приложение 5.

#### 4.4 Задача о вращательной диффузии при импульсном фотолизе.

Применим полученное решение к предсказанию результатов эксперимента по импульсному лазерному фотолизу. Пусть короткий импульс поляризованного лазерного света вызывает образование молекул в возбужденном состоянии или продуктов фотохимической реакции. Известно, что вероятность поглощения света зависит от ориентации молекулы относительно вектора электрической компоненты поляризованного света. Действительно, с поглощающей свет молекулой связан вектор дипольного момента перехода  $\mu$ . Если этот вектор совпадает по направлению в пространстве с направлением электрического вектора света  $E$ , то вероятность поглощения света максимальна. Если же направление вектора дипольного момента перехода перпендикулярно направлению электрического вектора световой волны, то поглощение света молекулой невозможно. В неупорядоченной среде – жидком растворе, полимере, стекле и т.п. – молекулы и, следовательно, их дипольные моменты перехода ориентированы в пространстве случайным образом. В такой среде молекулы оказываются неэквивалентными по отношению к вероятности поглотить свет и, следовательно, прореагировать. Это явление называется явлением фотоселекции. Качественно оно проиллюстрировано на рис.4.4 и 4.5.

Вероятность поглощения света молекулами с различной ориентацией различна. Количественно она может быть выражена как зависящий от ориентации коэффициент поглощения, входящий в формулу Ламберта-Бера:

$$\varepsilon(\theta) = 3\bar{\varepsilon} \cos^2 \theta \quad (4.19)$$

где  $\bar{\varepsilon}$  – средний коэффициент поглощения, который определяется экспериментально,  $\theta$  – угол между направлением электрического вектора света и направлением дипольного момента оптического перехода в молекуле.

В ходе облучения поляризованным светом поглощать свет будут в основном те молекулы, дипольный момент перехода которых направлен параллельно электрическому вектору световой волны. Таким образом, после лазерного импульса образуется ансамбль молекул в возбужденном состоянии, ориентированных неслучайным образом.

Будем следить за судьбой этих молекул с помощью другого луча поляризованного света, который назовем зондирующим лучом. Пусть поляризация зондирующего луча параллельна поляризации зарождающего импульса. Будем считать, что длина волны зондирующего света выбрана таким образом, что он поглощается только возбужденными молекулами. Тогда о судьбе возбужденных молекул можно судить по величине ослабления зондирующего луча при прохождении его через образец. Таким образом, измеряемой

характеристикой в таком эксперименте будет служить оптическое поглощение возбужденных молекул.

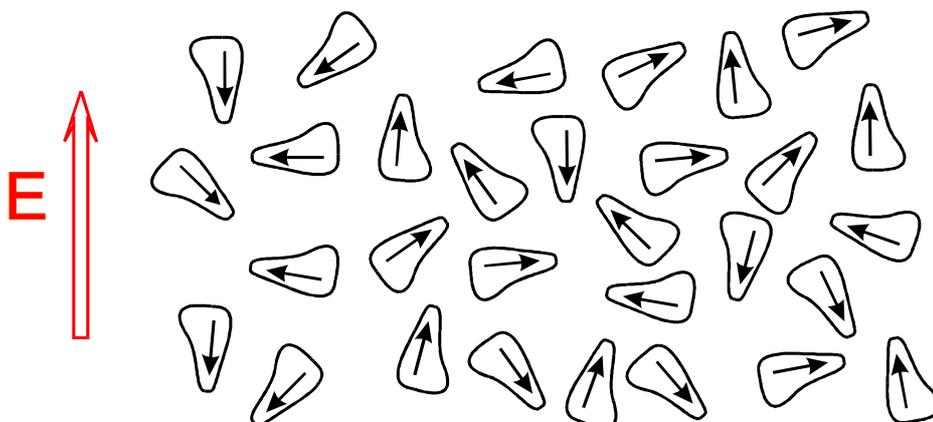


Рис.4.4 Случайное распределение молекул исходного вещества по их ориентации в пространстве. Большая стрелка показывает направление электрического вектора зарождающего света. Стрелки внутри молекул обозначают направление дипольного момента перехода молекулы.

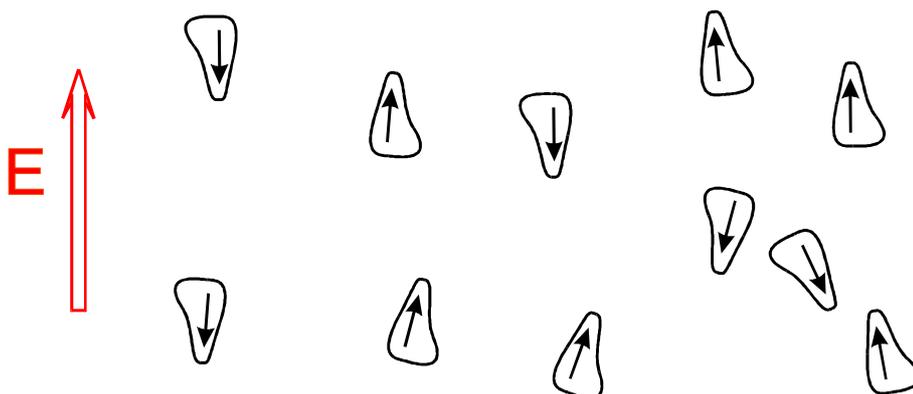


Рис.4.4 Преимущественная ориентация возбужденных молекул после импульсного возбуждения. Пунктиром показаны молекулы, вступающие в реакцию с меньшей вероятностью.

Для расчета величины оптического поглощения необходимо просуммировать вероятности поглощения света молекулами с различными ориентациями:

$$A = Cl \int_0^{\pi} \rho(\theta) \varepsilon(\theta) d\theta \quad (4.20)$$

где  $A$  – текущая величина оптического поглощения регистрируемого вещества,  $C$  – его концентрация,  $\varepsilon(\theta)$  – коэффициент поглощения, задаваемый формулой (4.19),  $\rho(\theta)$  – нормированная ориентационная функция распределения молекул регистрируемого вещества,  $l$  – длина оптического пути.

Для расчета поглощения по уравнению (4.20) выразим коэффициент поглощения (4.19) через полином Лежандра:

$$\varepsilon(\theta) = \bar{\varepsilon}[2P_2(\cos\theta) + 1] \quad (4.21)$$

где  $P_2(\cos\theta) = \frac{3\cos^2\theta - 1}{2}$

Подставив коэффициент поглощения (4.21) и выражение для функции распределения (4.18) в интеграл (4.20), получим:

$$A = Cl \int_0^\pi \bar{\varepsilon}[2P_2(\cos\theta) + 1] \sum_n B_n(0) P_n(\cos\theta) e^{-n(n+1)D_r t} \sin\theta d\theta \quad (4.22)$$

Воспользовавшись ортогональностью полиномов Лежандра, получим решение:

$$A = Cl \bar{\varepsilon} \left( \frac{4}{5} B_2(0) e^{-6D_r t} + 2B_0 \right) \quad (4.23)$$

Из анализа решения (4.23) можно сделать несколько выводов.

1. Оптическая плотность возбужденных молекул или других продуктов реакции будет изменяться во времени за счет их вращательной диффузии, даже если число этих частиц остается постоянным.
2. Вращательная диффузия проявляется в результатах экспериментов по импульсному фотолизу как изменение оптической плотности, происходящее по экспоненциальному закону.
3. Время экспоненциального затухания в решении (4.23) характеризует вращательную подвижность регистрируемых молекул. Таким образом, из экспериментально определяемой величины времени вращательной корреляции можно оценить вращательный коэффициент диффузии:

$$\tau_r = \frac{1}{6D_r}; \quad (4.24)$$

4. Оптическими методами невозможно определить экспериментально реальную ориентационную функцию распределения. Оптическая плотность отражает только один из коэффициентов разложения этой функции распределения, а именно  $B_2$ .

В реальном эксперименте по импульсному фотолизу, как правило, задачей ставится определение кинетики изменения концентрации молекул в возбужденном состоянии или кинетики реакций первичных продуктов фотопревращения. Поэтому изменение во времени оптической плотности, вызванное вращательной диффузией, является нежелательным фактором. Для того чтобы избежать это осложнение, измерения оптической плотности производят лучом света, поляризация которого не совпадает с поляризацией зарождающего импульса. Величину угла  $\theta_m$  между направлениями поляризации зондирующего и зарождающего лучей выбирают в соответствии с условием равенства нулю второго полинома Лежандра.

Можно показать, что в этом случае выражение (4.21) для поглощения зондирующего луча может быть представлено в виде:

$$\varepsilon(\theta) = \bar{\varepsilon}[2P_2(\cos\theta)P_2(\cos\theta_m) + 1] \quad (4.25)$$

Таким образом, если выполняется условие

$$P_2(\cos\theta_m) = 3\cos^2\theta_m - 1 = 0 \quad (4.26)$$

то в уравнении (4.22) и решении (4.23) слагаемое, содержащее коэффициент  $B_2$  оказывается равным нулю. Условию (4.26) соответствует угол  $54,7^\circ$ , который называют "магическим" углом. В эксперименте, в котором зондирующий луч света поляризован под "магическим углом" относительно зарождающего луча, кинетика вращательной диффузии не искажает кинетической кривой реакции.

### Задачи.

1. Как можно оценить по порядку величины частоту вращения метильных групп в молекуле этана. Какие факторы определяют эту величину?
2. Оцените по порядку величины частоту либрационных движений молекулы бензола в водном растворе.
3. Оцените время вращательной корреляции молекулы бензола в водном растворе.
4. Оцените время вращательной корреляции белковой глобулы диаметром 10 нм в водном растворе.
5. Оказывает ли влияние ориентационный фактор и вращательная диффузия на скорость ферментативной реакции  $F + S \rightarrow \text{продукты}$ , если молекула фермента  $F$  представляет собой белковую глобулу размером 10 нм, а субстратом является этиловый спирт?
6. Решите задачу вращательной диффузии при импульсном фотолизе для перпендикулярной взаимной поляризации зарождающего и зондирующего света.
7. Определите, как будет меняться во времени оптическая плотность продукта импульсного фотолиза в результате одновременно протекающей вращательной диффузии и мономолекулярной гибели этого продукта.
8. Запишите уравнения для описания кинетики следующей реакции. Молекулы реагентов  $A$  и  $B$  находятся в клетке матрицы в произвольной взаимной ориентации. Ориентация молекул меняется в ходе вращательной диффузии с коэффициентом диффузии  $D$ . Реакция происходит при благоприятной взаимной ориентации.

## 5 Диффузионная кинетика взаимодействующих частиц

### 5.1 Обобщенная задача Смолуховского.

В предыдущих главах была рассмотрена диффузия частиц, которые взаимодействовали между собой только при непосредственном контакте. Между тем, во многих случаях реагирующие частицы могут влиять друг на друга, находясь на значительном расстоянии. В связи с этим рассмотрим задачу диффузионно-контролируемой реакции между частицами, связанными между собой далекодействующим взаимодействием. Такое взаимодействие может, вообще говоря, быть как притяжением, так и отталкиванием. Примером может служить электростатическое взаимодействие между заряженными частицами. В общем случае сила взаимодействия приводит к дополнительному, по сравнению с броуновским движением, потоку, который проявляется как увеличение или уменьшение скорости реакции.

Пусть реагенты **A** и **B** в растворе характеризуются потенциалом взаимодействия  $V$ . Пусть, так же как и ранее,  $W$  – вероятность найти частицу **B** на заданном расстоянии от частицы **A**. Диффузионное уравнение для вероятности  $W$  в общем виде можно записать следующим образом:

$$\frac{\partial W}{\partial t} + \text{div}(j) = 0 \quad (5.1)$$

Поток  $j$  в этом уравнении состоит из диффузионной части и смещения частиц, вызванного силой взаимодействия. Обозначим скорость смещения под действием этой силы через  $v$ . Используя соотношение Эйнштейна (1.10) и (1.17) получим:

$$j = -D \text{grad}W + vW = -D(\text{grad}W + \frac{W}{kT} \text{grad}V) \quad (5.2)$$

где  $V$  – потенциал взаимодействия, а  $-\text{grad}V$  – сила взаимодействия между частицами.

В сферических координатах диффузионное уравнение (5.1) запишется в следующем виде:

$$\frac{\partial W}{\partial t} = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} [r^2 (\frac{\partial W}{\partial r} + \frac{W}{kT} \frac{\partial V}{\partial r})] \quad (5.3)$$

Уравнение (5.3) называется обобщенным уравнением Смолуховского.

Константа скорости химической реакции, так же как и раньше (формулы (3.13), (3.14)), может быть выражена через поток на границе сферы реакции радиусом  $R = r_A + r_B$ :

$$k_r(t) = -\frac{4\pi R^2 D}{W_0} (\frac{\partial W}{\partial r} + \frac{W}{kT} \frac{\partial V}{\partial r})_{r=R} \quad (5.4)$$

В приближении черной сферы начальными и граничными условиями будут служить равенства

$$\begin{aligned} W(r,0) &= W_0, \\ W(R,t) &= 0 \\ W(\infty,t) &= W_0 \end{aligned} \quad (5.5)$$

Ограничимся решением уравнения (5.3) в стационарном приближении. Тогда

$$\frac{\partial}{\partial r} \left[ r^2 \left( \frac{\partial W}{\partial r} + \frac{W}{kT} \frac{\partial V}{\partial r} \right) \right] = 0 \quad (5.6)$$

После первого интегрирования получим:

$$\frac{\partial W}{\partial r} + \frac{W}{kT} \frac{\partial V}{\partial r} = \frac{C_1}{r^2} \quad (5.7)$$

Обратим внимание, что для левой части уравнения (5.7) справедливо тождество:

$$\frac{\partial W}{\partial r} + \frac{W}{kT} \frac{\partial V}{\partial r} = e^{-\frac{V}{kT}} \frac{\partial}{\partial r} \left( W e^{\frac{V}{kT}} \right) \quad (5.8)$$

Используя тождество (5.8), после второго интегрирования уравнения (5.7) получим решение:

$$W = e^{-\frac{V}{kT}} \left[ C_2 + C_1 \int_r^\infty \exp\left(\frac{V}{kT}\right) \frac{dr}{r^2} \right] \quad (5.9)$$

Постоянные интегрирования  $C_1$  и  $C_2$  в решении (5.9) найдем из граничных условий (5.5). Обозначив интеграл

$$\int_r^\infty \exp\left(\frac{V}{kT}\right) \frac{dr}{r^2} = S(r) \quad (5.10)$$

можно записать решение (5.9) в виде:

$$W(r) = W_0 e^{-\frac{V}{kT}} \left[ 1 - \frac{S(r)}{S(R)} \right] \quad (5.11)$$

Используя (5.3) и (5.11), получим для константы скорости реакции следующее выражение:

$$k = \frac{4\pi D}{S(R)} \quad (5.12)$$

Из формулы (5.12) видно, что константа скорости реакции зависит от вида потенциала взаимодействия. Однако эта зависимость определяется числом  $S(R)$ , которое может быть вычислено для конкретного вида потенциала в соответствии с (5.10). Выражение (5.12) также показывает, что кинетические закономерности диффузионно-контролируемой реакции взаимодействующих частиц подобны закономерностям

реакции частиц в отсутствие взаимодействия. Отличие заключается в том, что эффективный радиус столкновения в случае взаимодействующих частиц не определяется их геометрическими размерами. Эффективный радиус взаимодействия  $R_{\text{eff}} = \frac{1}{S(R)}$  может

быть как больше, так и меньше геометрического радиуса столкновения.

Наиболее часто встречающееся взаимодействие – это кулоновское притяжение или отталкивание заряженных частиц. Кулоновский потенциал при подстановке в (5.3) приводит к уравнению:

$$\frac{\partial W}{\partial t} = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r^2 \frac{\partial W}{\partial r} + WR_{\text{on}} \right] \quad (5.13)$$

где  $R_{\text{on}} = \frac{q_1 q_2}{\epsilon kT}$  – радиус Онзагера,  $q_1, q_2$  – заряды

взаимодействующих частиц,  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость среды.

Для кулоновского потенциала решение задачи приводит к следующему выражению для константы скорости реакции:

$$k_r = 2\pi D R_{\text{on}} \left[ 1 + \text{cth} \left( \frac{R_{\text{on}}}{2R} \right) \right] \equiv \frac{4\pi R_{\text{on}} D}{1 - e^{-R_{\text{on}}/R}} \quad (5.14)$$

Обратим внимание на то, что в формуле (5.14) при  $R_{\text{on}} \rightarrow 0$   $k_r \rightarrow 4\pi D R$ , т.е. воспроизводится ранее полученный результат (3.15).

При  $R_{\text{on}} \rightarrow \infty$

$$k_r = 4\pi D R_{\text{on}} \quad (5.15)$$

т.е. при сильном взаимодействии (большом радиусе Онзагера) в ранее полученной формуле в качестве радиуса реакции выступает радиус Онзагера.

Точное решение задачи диффузионно-контролируемой реакции взаимодействующих молекул в нестационарном приближении либо невозможно, либо дает слишком сложный, неудобный для анализа и использования результат. Чаще всего анализ приходится проводить для двух условий – условия близкого расположения частиц, при котором их движение определяется в основном потенциалом взаимодействия, и условия большого расстояния между частицами, при котором взаимодействием можно пренебречь. Получающиеся для этих условий решения затем сшиваются в точке, где движение под действием силы взаимодействия сравнимо по величине с движениями под действием случайных сил. Во многих случаях такое рассмотрение приводит к выражениям для константы скорости нестационарной реакции типа:

$$k_r = 4\pi R_{\text{eff}} D \left( 1 + \frac{R_{\text{eff}}}{\sqrt{\pi D t}} \right), \quad (5.16)$$

которое по структуре совпадает с точным решением (3.14) задачи Смолуховского для невзаимодействующих молекул с той разницей, что

эффективный радиус реакции  $R_{\text{eff}}$  определяется потенциалом взаимодействия. Именно эта величина определяется из анализа экспериментальной кинетики реакции. Рассмотрим, как оценить эту величину при различных типах взаимодействия реагирующих частиц.

## 5.2. Диффузионно-контролируемые реакции в растворах электролитов.

Ионные реакции в растворах электролитов являются одним из самых распространенных химических процессов. Поэтому кинетика таких реакций всегда привлекала весьма пристальное внимание исследователей. На этот счет существует обширнейшая литература, в которой можно найти целый ряд моделей, различающихся использованными приближениями. Изложение этих моделей выходит далеко за рамки настоящего курса. Отметим только, что точное и достаточно общее решение этой задачи до сих пор не получено вследствие чрезвычайной сложности. При рассмотрении реакции необходимо учесть, что подвижность заряженной частицы определяется ее электростатическим взаимодействием со всеми окружающими ионами. Наиболее часто используемая модель ионного раствора, известная как теория Дебая-Хюккеля, рассматривает самосогласованное решение задачи о расположении ионов в растворе. Это решение для разбавленных растворов показывает, что потенциал, создаваемый в растворе ионом **A** с зарядом  $Z_1$  имеет вид:

$$\psi = \frac{eZ_1 \exp[\kappa_D(r_A - r)]}{\epsilon r (1 + \kappa_D r_A)} \quad (5.17)$$

где  $r_A$  – радиус иона **A**;  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость;  $e$  – заряд электрона;  $\kappa_D$  есть величина, обратная радиусу ионной атмосферы Дебая  $R_D$ :

$$\kappa_D = \frac{1}{R_D} = \left( \frac{4\pi e^2}{\epsilon kT} \sum N_i Z_i^2 \right)^{1/2} = \left( \frac{4\pi e^2}{\epsilon kT} \mu \right)^{1/2} \quad (5.18)$$

где  $\mu$  – ионная сила среды.

Разлагая экспоненту в выражении (5.17) в ряд Тейлора и ограничиваясь двумя членами, получим:

$$\psi = \psi' + \psi'' = \frac{eZ_1}{\epsilon r} - \frac{eZ_1 \kappa_D}{\epsilon (1 + \kappa_D a)} \quad (5.19)$$

Таким образом, потенциал, создаваемый ионом, можно приближенно разбить на два слагаемых,  $\psi'$  и  $\psi''$ . Первое из слагаемых описывает электростатическое взаимодействие пробного заряда с рассматриваемым, а второе – электростатическое влияние остальных ионов в среде, то есть влияние ионной атмосферы.

Потенциал (5.17) или (5.19) можно использовать для определения  $S(R)$  в соответствии с (5.10). Напомним, что  $S(R)$  является величиной,

обратной эффективному радиусу  $R_{\text{eff}}$  диффузионно-контролируемой реакции. Таким образом, расчет  $S(R)$  с потенциалами (5.17) или (5.19) дает возможность оценить константу скорости диффузионно-контролируемой реакции в растворе электролита.

Описанный выше подход, однако, осложняется тем, что само протекание реакции изменяет распределение ионов в пространстве, делает его неравновесным, и, следовательно, изменяет потенциал взаимодействия между реагирующими частицами. Таким образом, описанная модель, вообще говоря, не совсем верна. Именно это обстоятельство вызывает основные сложности в строгом решении задачи. В связи с этим полезным является рассмотрение достаточно медленной реакции между сильно взаимодействующими частицами. В этом случае можно считать, что распределение ионов в ионной атмосфере определяется их электростатическим взаимодействием, то есть диффузия успевает поддерживать равновесное распределение, нарушаемое реакцией. Таким образом, рассматриваемое приближение соответствует кинетическому режиму протекания реакции. Скорость реакции с участием заряженных частиц в этом случае изменяется по сравнению со скоростью реакции незаряженных частиц только за счет изменения под действием потенциала (5.19) стационарной концентрации реагентов, находящихся в контакте.

Пусть молекулы второго реагента **B** имеют заряд  $Z_2$ . Распределение концентрации  $N$  молекул реагента **B** вокруг молекулы **A**, создающей потенциал (5.19), подчиняется закону Максвелла-Больцмана:

$$N(r) = N_0 \exp\left(-\frac{eZ_2\psi(r)}{kT}\right) \quad (5.20)$$

где  $N_0$  – концентрация молекул **B** в отсутствие взаимодействия.

Скорость реакции определяется концентрацией молекул **B** на расстоянии  $R$ , то есть вероятностью найти реагент **B** на границе сферы столкновения:

$$N(R) = N_0 \exp\left(-\frac{eZ_2\psi(R)}{kT}\right) \quad (5.21)$$

Константа скорости реакции в отсутствие взаимодействия  $k_0$  изменится в соответствии с концентрацией  $N(R)$ . Таким образом, для константы скорости реакции  $k$  взаимодействующих частиц справедливо:

$$k_r = k_0 \frac{N(R)}{N_0} = k_0 \exp\left(-\frac{eZ_2\psi(R)}{kT}\right) \quad (5.22)$$

где  $k_0$  – константа скорости реакции невзаимодействующих молекул.

Подставив (5.19) в (5.22), получим:

$$\ln \frac{k_r}{k_0} = -\frac{e^2 Z_1 Z_2}{\epsilon R k T} + \frac{e^2 Z_1 Z_2}{\epsilon k T} \frac{\kappa_D}{1 + \kappa_D a} \quad (5.23)$$

Эта формула приближенно может быть переписана в виде:

$$\ln \frac{k_r}{k_0} = \frac{R_{on}}{R} + \frac{R_{on}}{R_D} \quad (5.24)$$

Формула (5.23) показывает, что скорость реакции зависит от диэлектрической постоянной среды  $\epsilon$  и ионной силы раствора  $\mu$ . В частности, для констант скорости одной и той же реакции в средах с различной полярностью справедливо:

$$\ln \frac{k_r(\epsilon_1)}{k_r(\epsilon_2)} \sim \frac{1}{\epsilon_1} - \frac{1}{\epsilon_2} \quad (5.25)$$

Отметим еще раз, что при получении выражений (5.23) - (5.25) кроме других приближений и допущений предполагалась большая скорость диффузии по сравнению со скоростью химической реакции, т.е. рассматривалось протекание реакции в кинетическом режиме. В случае перехода реакции в диффузионно-контролируемый режим константа скорости реакции уменьшится. Таким образом, полученные формулы предназначены для оценки константы скорости  $k_{max}$ , которая является верхним пределом для константы скорости диффузионно-контролируемой реакции.

### 5.3. Диффузионно-контролируемые реакции с распределенным стоком.

Мы рассмотрели дальнедействующее взаимодействие реагирующих частиц, заключающееся в их взаимном притяжении или отталкивании. При этом реакция между ними протекала только в случае их физического контакта, то есть при столкновении. Другим типом дальнедействия являются такие взаимодействия, которые делают возможным протекание реакции между частицами, находящимися на некотором расстоянии друг от друга. Будем называть такую реакцию дистанционной.

В качестве примера химической реакции, которая может протекать дистанционно в отсутствие физического контакта между реагентами, рассмотрим туннельную реакцию переноса легкой частицы. Туннелирующей частицей в первую очередь может быть электрон. В некоторых случаях необходимо рассматривать туннелирование протона или атома водорода. Туннелирование больших по массе частиц встречается достаточно редко. В любом случае вероятность туннельного переноса частицы между двумя молекулами приближенно описывается следующим выражением:

$$P(r) = P_0 \exp(-\alpha r) \quad (5.26)$$

где  $\alpha$  – коэффициент затухания вероятности туннелирования.

Другим примером реакции, протекающей между разделенными молекулами, является процесс тушения электронно-возбужденных молекул. Этот процесс заключается в следующем. Пусть раствор некоторого вещества облучается светом. Растворенные молекулы поглощают свет и переходят в электронно-возбужденное состояние. Для определенности будем считать, что исходная молекула находилась в основном синглетном состоянии. Поглощение света приводит к переходу молекулы в первое синглетное возбужденное состояние. Дальнейшая судьба возбужденной молекулы описывается диаграммой Яблонского, показанной на Рис. 5.1.

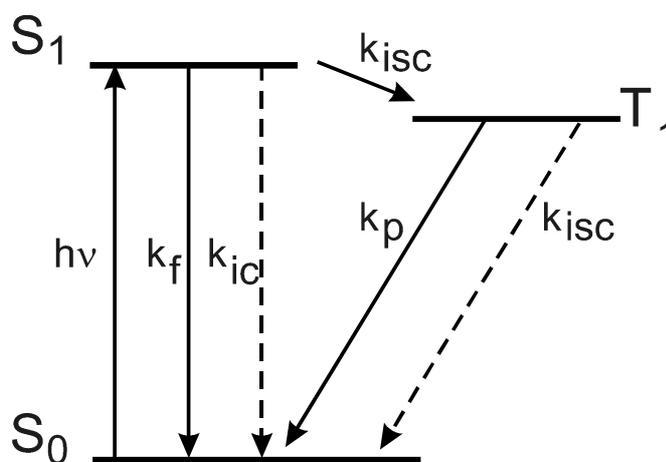
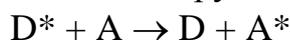


Рис. 5.1 Диаграмма возбужденных состояний молекулы (диаграмма Яблонского). Стрелками показаны процессы поглощения света, флуоресценции ( $k_f$ ), фосфоресценции ( $k_p$ ), внутренней конверсии ( $k_{ic}$ ) и интеркомбинационной конверсии ( $k_{isc}$ ).

Одним из путей гибели возбужденных состояний, не показанным на Рис.5.1, является процесс тушения за счет переноса энергии при столкновении с молекулой другого вещества, находящегося в растворе. Этот процесс качественно можно представить себе как переход возбужденной молекулы в основное электронное состояние и одновременный переход другой молекулы в возбужденное состояние, то есть как перенос энергии возбуждения от донора энергии - возбужденной молекулы  $D^*$ , к акцептору энергии -  $A$ .



Процесс тушения экспериментально наблюдается как уменьшение интенсивности флуоресценции исходного вещества при введении в раствор вещества-тушителя. Подробное изложение закономерностей процессов тушения можно найти в книгах по фотохимии. Для нас

сейчас важно, что процесс тушения является аналогом химической реакции, в котором возбужденное состояние гибнет при столкновении с молекулой тушителя. Известно, что вероятность переноса энергии возбуждения с одной молекулы на другую определяется матричным элементом взаимодействия дипольных моментов перехода этих молекул. Поскольку диполь-дипольное взаимодействие уменьшается пропорционально шестой степени расстояния, вероятность процесса тушения в единицу времени описывается зависимостью:

$$P(r) = \frac{P_0}{r^6}. \quad (5.27)$$

где  $P_0$  – коэффициент пропорциональности, зависящий от фотофизических свойств пары донор-акцептор.

Таким образом, диполь-дипольное тушение также является примером дистанционной реакции.

Приведенные примеры показывают, что в зависимости от механизма реакции вероятность протекания элементарного акта может описываться различными нелинейными функциями. Учет возможности протекания реакции между разделенными молекулами может быть произведен с помощью решения задачи Смолуховского с соответствующими граничными условиями. Вероятность реакции теперь должна быть введена в диффузионное уравнение в виде рекомбинационного члена, зависящего от пространственной координаты  $r$  (распределенный сток):

$$\frac{\partial W}{\partial t} = D\Delta(W) - P(r) \quad (5.28)$$

Подстановка (5.26) или (5.27) в (5.28) позволяет получить диффузионные уравнения, соответствующие двум приведенным примерам. Часто решение диффузионного уравнения с распределенным стоком является достаточно сложной задачей даже в стационарном случае. Методы решения задачи и используемые приближения являются специфическими для каждого конкретного случая. Поэтому мы ограничимся лишь оценками константы скорости реакции в кинетическом и диффузионном режимах.

Пусть диффузия протекает значительно быстрее, чем химическая реакция. Это означает, что статистическое, случайное распределение пар реагентов эффективно поддерживается диффузией. Скорость реакции каждой пары частиц, находящихся на расстоянии  $r$ , определяется вероятностью  $P(r)$ . Тогда усредненная константа скорости реакции может быть найдена с помощью суммирования по всем частицам:

$$k_{\max} = \int_R^{\infty} P(r) 4\pi r^2 dr \quad (5.29)$$

Индекс  $\max$  подчеркивает, что выражение (5.29) соответствует кинетическому режиму протекания реакции.

Пусть теперь скорость диффузии недостаточна для поддержания равномерного распределения пар реагентов по расстоянию. На Рис. 5.2 качественно показано распределение молекул **B** по расстоянию до реагента **A** в случае дистанционной реакции между ними. На рисунке  $R = R_A + R_B$ , где  $R_A$  и  $R_B$  – радиусы реагирующих частиц.

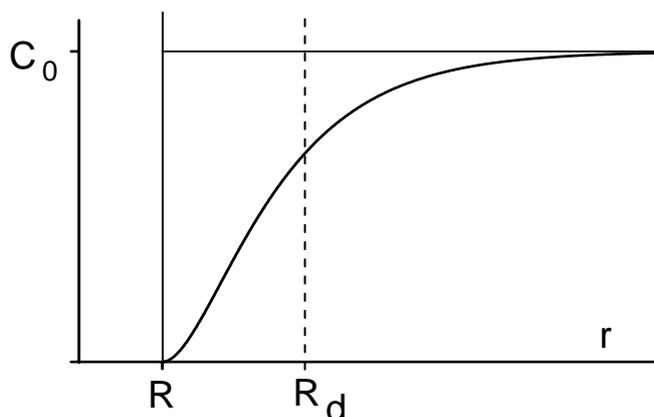


Рис. 5.2 Распределение молекул **B** по расстоянию до реагента **A** в ходе реакции с распределенным стоком.

Число пар молекул реагентов, расположенных на малых расстояниях, будет меньше, чем при обычной диффузионной реакции за счет дистанционного переноса. Поскольку скорость дистанционной реакции быстро растет с уменьшением расстояния, очевидно, что для пар реагентов на небольших расстояниях вероятность дистанционной реакции больше, чем вероятность диффузионного переноса до столкновения на расстоянии  $R$ . Выберем вокруг реагирующей частицы **A** сферу радиусом  $R_d$  таким, что время диффузионного переноса на расстояние  $(R_d - R)$  равно времени ожидания дистанционной реакции на расстоянии  $R_d$  (Рис.5.2). Равенство этих времен означает равенство вероятностей соответствующих процессов. Запишем это равенство:

$$P(R_d) = \frac{D}{(R_d - R)^2} \quad (5.30)$$

Уравнение (5.30) можно решить относительно  $R_d$ . Полученная величина характеризует эффективный радиус взаимодействия частиц. Действительно на расстояниях меньших  $R_d$  протекает быстрая дистанционная реакция, а на расстояниях больших  $R_d$  диффузионный перенос происходит быстрее дистанционной реакции. Таким образом, подставляя  $R_d$  в качестве эффективного радиуса диффузионно-контролируемой реакции можно оценить константу скорости процесса:

$$k_r = 4\pi R_d D \quad (5.31)$$

Поскольку вероятность дистанционного взаимодействия обычно представляет собой нелинейную функцию, уравнение (5.30) часто оказывается трансцендентным. В связи с этим его решение приходится получать либо численно, либо приближенно. В качестве примера найдем оценку эффективного радиуса взаимодействия для туннельной реакции. Подставив (5.26) в (5.30) получим уравнение:

$$P_0 \exp(-\alpha R_d) = \frac{D}{(R_d - R)^2} \quad (5.32)$$

Для получения искомой величины прологарифмируем уравнение (5.32) и после простых преобразований получим:

$$R_d = \frac{1}{\alpha} \ln\left(\frac{P_0 (R_d - R)^2}{D}\right) \quad (5.33)$$

Поскольку экспонента с отрицательным показателем степени всегда меньше единицы, из (5.32) можно заключить, что выражение под логарифмом в (5.33) больше единицы. В этом диапазоне значений аргумента логарифмическая функция относительно медленно изменяется. Используя это обстоятельство, получим приближенное решение уравнения (5.32), подставляя в выражение под логарифмом вместо величины  $R_d$  его оценку  $R_d \approx \frac{1}{\alpha}$ :

$$R_d \approx \frac{1}{\alpha} \ln\left(\frac{P_0 \left(\frac{1}{\alpha} - R\right)^2}{D}\right) \quad (5.34)$$

Для получения более точного решения эту процедуру можно повторить, вычислив оценку  $R_d$  в соответствии с (5.34) и снова подставив ее в (5.33). Еще более грубое, но наглядное выражение для оценки  $R_d$  можно получить из (5.34) в предположении, что  $\frac{1}{\alpha} \gg R$ .

Тогда

$$R_d \approx \frac{1}{\alpha} \ln\left(\frac{P_0}{D\alpha^2}\right) \quad (5.35)$$

Используем (5.35) для оценки константы скорости реакции:

$$k_r = \frac{4\pi D}{\alpha} \ln\left(\frac{P_0}{D\alpha^2}\right) \quad (5.36)$$

Выражения (5.36) показывает, что константа скорости реакции, протекающей по туннельному механизму, растет с уменьшением параметра затухания  $\alpha$  и с ростом коэффициента диффузии. Однако, этот вывод справедлив только до тех пор, пока диффузионный перенос медленнее чем дистанционный, то есть пока реакция протекает в диффузионном режиме.

Задачи.

1. Оцените радиус Онзагера для растворов KCl и MgSO<sub>4</sub> в воде и спирте.
2. Оцените радиус ионной атмосферы Дебая для 1М и 10<sup>-3</sup>М растворов KCl в воде и спирте.
3. Найдите выражения для константы скорости  $k_{\max}$  для туннельной реакции, протекающей в кинетическом режиме.
4. Найдите выражения для константы скорости  $k_{\max}$  для реакции, протекающей в кинетическом режиме и контролируемой диполь-дипольным взаимодействием.
5. Получите константу скорости диполь-дипольного тушения в диффузионном режиме. Сравните полученное выражение с константой скорости этого процесса в кинетическом режиме.
6. При каких условиях (большом или малом радиусе Дебая) можно использовать кулоновский потенциал и формулы (5.14), (5.15)?

## **6. Численное решение диффузионных задач.**

### **6.1. Вводные замечания.**

Как видно из предыдущих глав, решение простых диффузионных задач, как правило, может быть получено аналитическими методами. Однако при усложнении задачи математические трудности такого решения быстро растут. Особенно трудно, а часто и вообще невозможно, получение аналитического решения нестационарных задач с учетом нелинейных членов. К таким задачам относятся:

- задачи диффузии в потенциальном поле;
- задачи связанной диффузии двух и более веществ, например, веществ, являющихся реагентами в какой-либо реакции;
- задачи диффузии в пространственно неоднородных материалах;
- задачи диффузии с учетом меняющегося во времени внешнего воздействия и т.п.

Такого типа диффузионные задачи часто возникают в реальных прикладных исследованиях, когда усложняющие факторы не могут быть сведены к нулю, поскольку они заданы условиями реального процесса. В таких случаях ответы на интересующие исследователя вопросы можно получить, применяя численное решение задачи.

Численное решение дифференциальных уравнений, к которым сводятся диффузионные задачи, является предметом большой специальной области знания. Поэтому настоящий курс не может служить учебным пособием по этой теме. Остановимся лишь на возможностях, которые доступны неспециалистам в этой области.

Проанализируем сначала возможности численного решения диффузионной задачи. К достоинствам численного подхода можно отнести следующее:

1. Происходящее в настоящее время быстрое развитие компьютерной техники дает возможности численного решения сложных математических проблем на рабочем месте. Таким образом, применение численных методов стало доступным практически для любого исследователя.

2. Использование стандартного программного обеспечения позволяет почти полностью избежать стадии программирования, ограничиваясь лишь адаптацией известной программы к условиям решаемой задачи.

3. Численное решение задачи позволяет сразу получить количественные характеристики изучаемого процесса, такие как:

- время, необходимое для протекания процесса до заданной глубины,
- концентрацию вещества в заданной точке образца в заданное время,
- величину диффузионного потока в заданной точке и т.п.

В случае аналитического решения получение таких характеристик все равно требует численных расчетов.

4. Численное решение задачи обычно получается в виде, удобном для визуализации результата, например, с помощью известных программ трехмерной графики.

Кроме достоинств, численный способ решения задачи несет в себя ряд недостатков.

1. Численный способ решения задачи затрудняет выяснение зависимости результата от величины параметров, таких как коэффициент диффузии, концентрации веществ, характеристические размеры образца и т.п. В связи с этим для получения более общего решения при использовании численных методов необходимой стадией является нахождение безразмерных координат, которое обеспечивает минимальное число параметров задачи. Тем не менее, получение решений на достаточно плотной сетке значений параметров значительно увеличивает время расчета.

2. Численное решение задачи сильно затрудняет качественный анализ поведения системы. Трудно, например, получить надежный ответ на вопрос: имеются ли области параметров, в которых поведение системы качественно различно и сколько таких областей. Особенно сложной становится проблема определения областей устойчивости решений в случае нелинейных задач.

3. Численное решение задачи часто связано с неполной доказанностью правильности результата. Независимо от того, какое программное обеспечение используется, оригинальное или стандартное, исследователь не может быть уверен, что полученное решение достаточно точно и вообще верно. Причинами неправильного решения могут быть как особенности использованного алгоритма, так и необнаруженные ошибки программирования. В связи с этим для увеличения достоверности результатов численного расчета необходимым является проведение тестовых расчетов на модельных системах, для которых точное решение известно. Такие тестовые задачи должны быть как можно более подобны решаемой задаче.

Из представленного анализа достоинств и недостатков численного подхода к решению диффузионных задач можно сделать вывод, что к такому методу решения необходимо относиться не менее ответственно, чем к решению аналитическими методами. Неверным является представление, что "машина за меня все сделает".

Автору известна лишь одна программа, специально разработанная для решения диффузионных задач и снабженная графическим интерфейсом. Эта программа предназначена для решения сферически симметричной диффузионной задачи (SSDP) и описана в статье E.V.Krissinel, N.Agmon, "Spherical Symmetric Diffusion Problem",

Journal of Computational Chemistry, V. 17, No.9, 1085-1098 (1996).  
Использование этой программы не требует навыков программирования.

Для численного решения диффузионной задачи в некоторых случаях достаточно использования стандартных интегрированных пакетов программ, таких как:

"Mathematica" (Wolfram Research Inc., <http://www.wolfram.com/>),

"Maple" (Waterloo Maple Inc., <http://www.maplesoft.com/flash/index.html>),

"Mathcad"(MathSoft Engineering & Education Inc., <http://www.mathcad.com/>),

"Matlab" (The MathWorks Inc., <http://www.mathworks.com/index.shtml>),

Каждый из перечисленных пакетов предназначен для решения весьма широкого круга математических задач. Таким образом, они предоставляют значительно более широкий круг возможностей, чем только решение дифференциальных уравнений диффузионного типа. Возможности этих программ, так же как системные требования, сильно зависят от версии. Использование таких пакетов требует изучения системы команд, специфической для каждого пакета. В некоторых случаях команды приближены к привычной математической записи. В других пакетах система команд образует некий специфический язык программирования высокого уровня.

Более специальные программы, направленные на решение дифференциальных уравнений, могут быть найдены в Интернете по следующим адресам и ссылкам в них:

<http://www.sai.msu.su/sal/A/>

<http://www.yahoo.com/Science/Mathematics/>

<http://www-fp.mcs.anl.gov/petsc/>

<http://gams.nist.gov/>

<http://www.netlib.org/>

<http://www.mathcom.com/corpdir/techinfo.mdir/index.html>

<http://www.math.fsu.edu/Science/math.html>

<http://www.nag.co.uk/>

Приведенные ссылки представляют собой лишь малую часть ресурсов, в которых имеются банки программного обеспечения для решения математических задач. Любая программа, полученная из этих источников, предназначена для решения какой-нибудь достаточно узкой математической задачи и написана на одном из распространенных языков программирования. Таким образом, для решения конкретной диффузионной задачи исследователь должен выбрать из имеющегося многообразия программ ту, которая способна эту задачу решить. Чаще всего такую программу придется дополнить удобными процедурами ввода/вывода и при необходимости модифицировать. Полученная программа должна быть откомпилирована, отлажена и протестирована. После этого она может быть использована для решения задачи. Очевидно, что такая

последовательность действий требует достаточно большого опыта программирования.

В качестве примера численного решения диффузионной задачи найдем решение задачи о геминальной рекомбинации ионной пары. Для этого используем упомянутую выше программу SSDP. Прежде чем решать поставленную задачу, необходимо провести тестирование программы. В качестве тестовой задачи попробуем решить более простую задачу – задачу о вероятности геминальной рекомбинации в приближении черной сферы в отсутствие взаимодействия между частицами. Под геминальной рекомбинацией понимают реакцию гибели пары радикалов (или ионов) в пренебрежении вероятностью их реакции с радикалом (или ионом) из другой пары. Аналитическое решение задачи геминальной рекомбинации незаряженных частиц мы получили ранее (см. задачу 2.6 о клеточном эффекте). Найденное ранее решение выглядело следующим образом:

$$P_R = \frac{R}{r_0} \quad (6.1)$$

где  $R = r_A + r_B$  – радиус рекомбинации, являющийся суммой радиусов реагирующих частиц;

$r_0$  – исходное расстояние между частицами;

$P_R$  – вероятность рекомбинации пары.

## 6.2. Задача о клеточной рекомбинации (тестирование программы SSDP).

Программа SSDP предназначена для решения одного или двух связанных диффузионных уравнений. Размерность диффузионного пространства  $d$  может быть задана равной 1, 2 или 3. Процесс диффузии рассматривается как протекающий в интервале  $a < r < A$ , на концах которого заданы граничные условия. Алгоритм решения основан на методе конечных разностей для пространственной координаты и на аппроксимации полиномами Чебышева или использовании схемы Эйлера для зависимости от времени (по желанию пользователя).

Графический интерфейс программы показан на рис.6.1. Все условия задачи задаются с использованием диалоговых окон. В рассматриваемой задаче размерность  $d = 3$ . По условию задачи размер диффузионного пространства не ограничен. В связи с этим координату внешней границы следует выбрать достаточно большой.

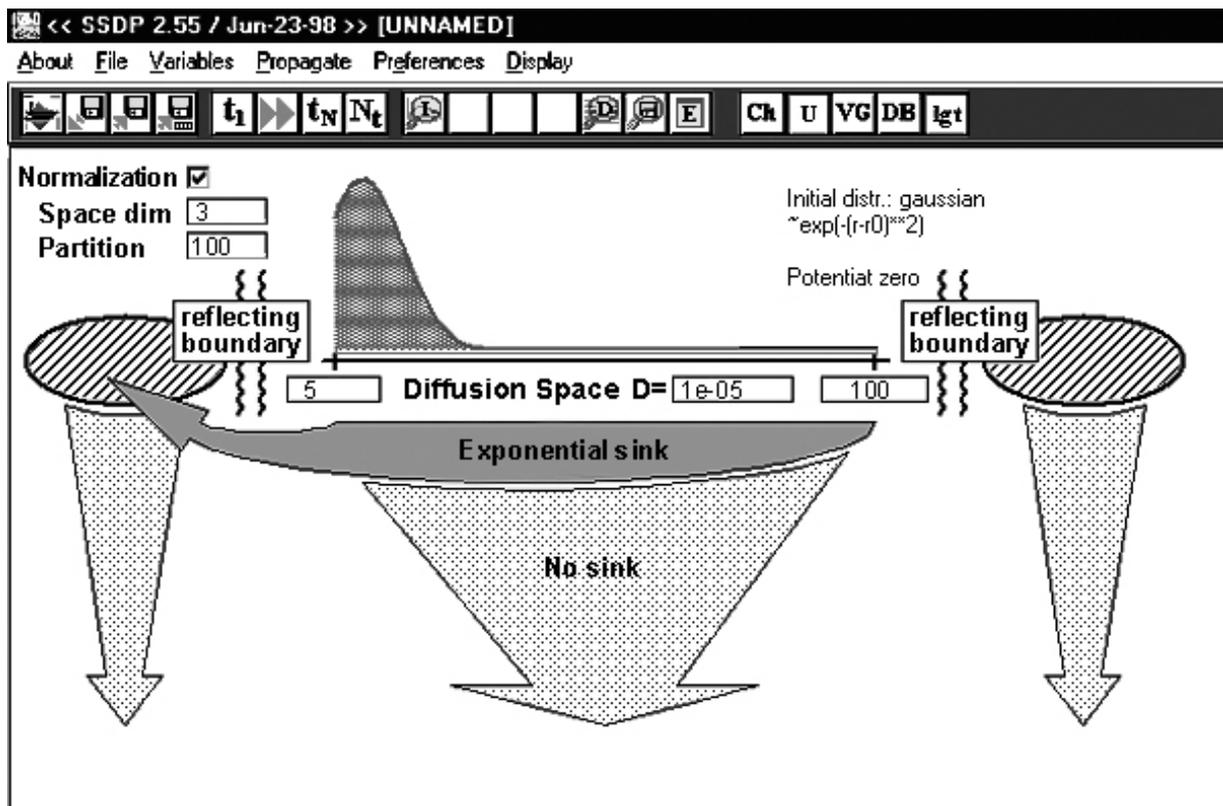


Рис. 6.1. Графический интерфейс программы SSDP.

Программа SSDP предусматривает введение только размерных параметров. Для решения тестовой задачи зададим параметры  $R = 5\text{\AA}$ ,  $r_0 = 20\text{\AA}$ . Обратим внимание, что в соответствии с точным решением (6.1) вероятность рекомбинации при этих значениях параметров  $P_R = 0,25$ . Пусть коэффициент диффузии  $D = 1,0 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ . Для численного решения необходимо также определить размер пространства и интервал времени, для которых будет рассчитываться кинетика процесса. Выберем размер пространства  $1000\text{\AA}$  и интервал времени  $1000 \text{ нс}$ .

Для решения задачи зададим поглощающие граничные условия на обеих границах интервала. При этом мы предполагаем, что пары, в которых расстояние между частицами достигло внешней границы пространственного интервала, уже никогда не рекомбинируют. Используя графический интерфейс программы, установим также отсутствие распределенных стоков и потенциала, действующего на диффундирующие частицы.

Кинетическая кривая, полученная в результате расчета, показана на рис.6.2. На кривой отложена вероятность рекомбинации  $P$  пары в зависимости от времени. Обратим внимание на то, что в соответствии с рис.6.2 вероятность рекомбинации не достигает величины  $0,25$ , которая найдена нами из точного решения. Вероятность рекомбинации составила величину  $\sim 0,236$  при  $1000 \text{ нс}$  и демонстрирует медленный

рост во времени. Можно предположить, что причинами этого расхождения являются:

- недостаточность интервала времени, поскольку с течением времени продолжает протекать процесс рекомбинации;
- недостаточность пространственного интервала, которая приводит к исключению из рассмотрения частиц, достигших внешней границы пространственного интервала и таким образом уменьшает вероятность рекомбинации;
- погрешность расчета, связанная с недостаточностью числа разбиений по пространственной координате;
- погрешность расчета, связанная с недостаточностью числа членов разложения по времени.

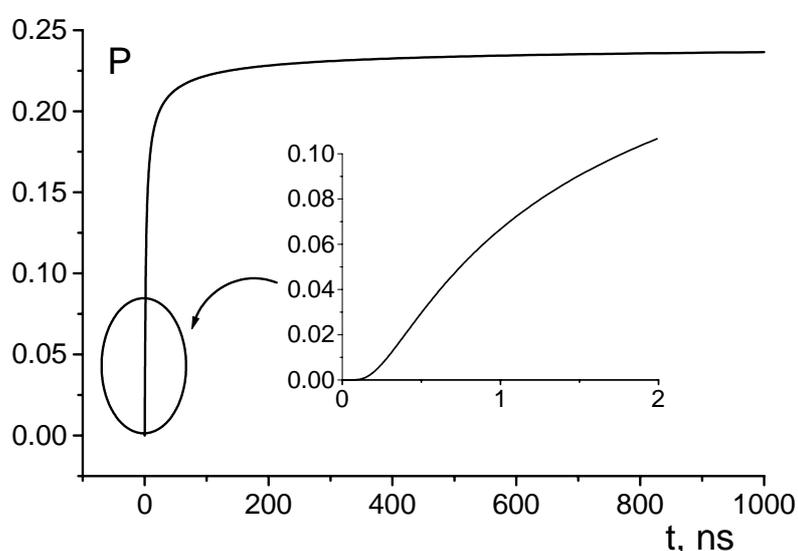


Рис.6.2 Результат численного расчета кинетики клеточной рекомбинации с использованием программы SSDP. На врезке представлен начальной участок кинетической кривой.

Справедливость каждого из этих предположений необходимо проверить для выбора адекватных условий решения численной задачи. В качестве примера в табл. 6.1 показано влияние размера диффузионного пространства  $A$  на вероятность рекомбинации.

Таблица 6.1 Вероятность рекомбинации пар, рожденных на расстоянии  $20 \text{ \AA}$ , за время 5000 нс. Результат численного расчета задачи о клеточной рекомбинации с пространственной сеткой  $\Delta r = 0.25 \text{ \AA}$ .

$A, \text{ \AA}$	$P_R$	время расчета, с
100	0.2102	139
250	0,2333	314
500	0.2441	623
1000	0.2469	1321
2500	0.2471	4296

Из таблицы видно, что вероятность рекомбинации действительно растет с увеличением размера диффузионного пространства и приближается к аналитически полученной величине. таблица 6.1 и рис. 6.2 иллюстрируют один из недостатков численного решения диффузионных задач. Действительно, численный способ нахождения величин при  $t \rightarrow \infty$ , также как величин при  $x \rightarrow \infty$  затруднено и требует больших затрат времени.

На приведенном примере можно также проиллюстрировать зависимость времени расчета от выбранного алгоритма. Величины, представленные в табл.6.1, получены при использовании полиномов Чебышева. Если же использовать схему Эйлера, время расчета уменьшается для рассматриваемого случая приблизительно в 500 раз.

Решение, полученное численным методом, следует проверить также на правильность характерных величин по порядку величины. В рассматриваемой задаче обратим внимание на начальный участок кинетической кривой, показанный на врезке на рис.6.2. Видно, что расчет предсказывает наличие индукционного периода при малых временах развития процесса. Этот индукционный период имеет ясный физический смысл – он характеризует время, необходимое частицам на преодоление расстояния  $20 \text{ \AA}$ , на котором они исходно зародились. Это время легко оценить, используя полученное нами ранее соотношение (3.30):

$$t = \frac{(r_0 - R)^2}{4D} \quad (6.2)$$

Оно составляет  $\sim 0,55$  нс. Из рис.6.2 видно, что полученная оценка соответствует результату численного расчета.

Приведенные результаты решения одной задачи, конечно, нельзя рассматривать в качестве надежного тестирования программы. При реальном использовании незнакомого программного обеспечения исследователю, как правило, приходится производить значительно большее число тестовых расчетов. Однако рассмотренный пример показывает, что целью решения тестовых задач является не только проверка программы, но и подбор параметров и условий расчета, позволяющих получить правильное решение задачи с достаточной точностью.

### 6.3 Задача о рекомбинации ионной пары.

После проведения необходимых тестовых расчетов исследователь может приступить к решению интересующей его задачи. В нашем случае это задача о геминальной рекомбинации ионной пары. Уточним условия задачи. Пусть под действием излучения в среде образуется пара ионов, находящихся на небольшом расстоянии друг от друга. Целью задачи является определение вероятности гибели пары в ходе геминальной рекомбинации. Для упрощения задачи будем считать, что

все ионные пары зарождаются на одном и том же расстоянии в неполярном растворе. Принимая такое предположение, мы пренебрегаем распределением пар по расстоянию и поляризацией (ионным окружением) среды. Пусть рекомбинация пар может протекать не только при их столкновении, но и по механизму туннелирования электрона. Таким образом, задача представляет собой диффузионно-контролируемую реакцию в кулоновском потенциале с распределенным стоком.

Установим необходимые параметры с помощью диалоговых окон программы. Размер диффузионного пространства, коэффициент диффузии, а также число разбиений по координате и по времени оставим такими же, которые использовались в тестовой задаче. Пусть время развития диффузионного процесса равно 5000 нс.

Кулоновский потенциал взаимодействия ионов указывается в программе в виде значений радиуса Онзагера (см. формулу (5.13) и пояснения к ней). Радиус Онзагера зависит от полярности среды и температуры. Для неполярной среды выберем

$$R_{\text{он}} = \frac{e^2}{\epsilon kT} = 300 \text{ \AA} \quad (6.3)$$

Исследуем с помощью численного расчета, как изменяется вероятность рекомбинации при изменении исходного расстояния в паре и при изменении параметра затухания туннельного переноса. Экспоненциальный сток в программе может быть задан в следующей форме:

$$W(r) = W_0 \exp[-2(r - a)/L] \quad (6.4)$$

где  $W(r)$  – вероятность рекомбинации в единицу времени;

$W_0$  – вероятность реакции в единицу времени при контакте реагентов, выраженная в  $(\text{нс})^{-1}$ ;

$a$  – радиус рекомбинации;

$L$  – характерная длина туннелирования.

Если реакция при контакте реагентов происходит безактивационно, то величина  $W_0$  равна предэкспоненту обычной реакции первого порядка, то есть частоте колебаний реагентов в паре. Примем, что частота колебаний реагентов составляет  $10^{12} \text{ с}^{-1}$ . Тогда  $W_0 = 1000 \text{ нс}^{-1}$ .

Результаты расчетов с указанными параметрами показаны в табл.6.2 и табл.6.3.

Представленные в таблицах результаты иллюстрируют некоторые закономерности, которые можно было бы ожидать заранее. Из табл.6.2 видно, что пары ионов, рожденные на расстоянии менее радиуса Онзагера, рекомбинируют с большой вероятностью. В действительности эта закономерность следует из физического смысла радиуса Онзагера. В соответствии с формулой (6.3) этот радиус представляет собой такое расстояние между ионами, на котором

энергия кулоновского взаимодействия равна средней кинетической энергии молекул кТ. Ясно, что при меньших расстояниях энергия кулоновского взаимодействия превышает энергию теплового движения, т.е. ионы движутся под действием кулоновского притяжения до тех пор, пока не рекомбинируют. Очевидно также, что туннелирование на малые расстояния не может существенно изменить вероятность рекомбинации ионов. Эта закономерность видна из табл.6.3.

Таблица 6.2 Вероятность рекомбинации ионной пары в зависимости от исходного расстояния между ионами. Результат численного расчета задачи для  $L = 10 \text{ \AA}$ .

$r_0, \text{ \AA}$	$P_R$
50	0.997
100	0.933
200	0.700
300	0.503
400	0.3261

Таблица 6.3 Вероятность рекомбинации ионной пары в зависимости от параметра затухания туннельного переноса. Результат численного расчета задачи для  $r_0=200 \text{ \AA}$ .

$L, \text{ \AA}$	$P_R$
5	0.700
10	0.700
20	0.730
30	0.826
50	0.995

Значения, полученные в ходе численного решения задачи (и в частности, приведенные в табл. 6.2 и 6.3), всегда определены с некоторой погрешностью. Для оценки погрешности следует использовать результаты решения тестовых задач, для которых известно точное решение. В рассматриваемом случае в качестве оценки погрешностей полученных значений следует использовать результаты, рассмотренные в разделе 6.2.

#### 6.4. Задача о диффузионном заполнении, осложненном химическим превращением.

В качестве примера использования интегрированного пакета программ для решения диффузионной задачи, решим задачу о диффузионном заполнении с помощью пакета "Mathematica". В Главе 3 была решена задача о диффузионном заполнении при отсутствии химических превращений диффундирующего вещества. Предположим теперь, что в среде находится некоторое количество вещества В, которое способно реагировать с диффундирующим веществом А в соответствии со стехиометрическим уравнением:



Обратим внимание на то, что кинетический порядок реакции  $m$  может не совпадать со стехиометрическим коэффициентом  $n$ .

Пусть скорость этой реакции описывается уравнением:

$$\frac{1}{n} \frac{dA}{dt} = \frac{dB}{dt} = -kA^m B \quad (6.5)$$

Тогда изменение во времени концентрации веществ в любой точке образца описывается системой уравнений:

$$\frac{\partial A}{\partial t} = D \frac{\partial^2 A}{\partial x^2} - nkA^m B \quad (6.6)$$

$$\frac{\partial B}{\partial t} = -kA^m B$$

В качестве начальных условий выберем:

$$A(x, 0) = 0 \quad (6.7)$$

$$B(x, 0) = B_0$$

Начальные условия (6.7) означают, что в исходный момент времени вещество А в образце отсутствует, а концентрация вещества В одинакова во всех точках образца и равна  $B_0$ .

Уравнения (6.6) предполагают, что вещество В не способно к диффузии в условиях эксперимента. В связи с этим запишем граничные условия только для диффундирующего вещества А:

$$A(x_0, t) = A_0$$

$$\left( \frac{\partial A}{\partial x} \right)_{x=0} = 0 \quad (6.8)$$

Упростим систему уравнений (6.6) с помощью введения безразмерных переменных  $\xi = \frac{x}{x_0}$  и  $\tau = \frac{D}{x_0^2} t$ :

$$\frac{\partial A}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 A}{\partial \xi^2} - n\beta A^m B \quad (6.9)$$

$$\frac{\partial B}{\partial \tau} = -\beta A^m B$$

$$\text{где } \beta = k \frac{x_0^2}{D}$$

Соответствующим образом перепишем также начальные условия (6.7) и граничные условия (6.8):

$$A(\xi, 0) = 0 \quad (6.10)$$

$$B(\xi, 0) = B_0$$

$$A(1, \tau) = A_0$$

$$\left( \frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{\xi=0} = 0 \quad (6.11)$$

При внимательном рассмотрении выражений (6.10) и (6.11) можно заметить, что эти условия внутренне противоречивы. Действительно, в точке  $\xi = 1, \tau = 0$ , в соответствии с первым из начальных условий  $A(1, 0) = 0$ , а в соответствии с первым из граничных условий  $A(1, 0) = A_0$ . Это противоречие является следствием выбранного нами начального распределения вещества  $A$ . Мы действительно предполагали, что в точке  $(1, 0)$  концентрация  $A$  скачком меняется от 0 до 1. Если в ходе решения задачи аналитическими методами разрыв функции в одной точке часто можно обойти, при численном решении задачи разрыв функции может привести к непредсказуемым результатам. В связи с этим модифицируем начальное распределение вещества  $A$  так, чтобы начальное условие стало непрерывным. Например, аппроксимируем ступенчатую функцию следующим образом:

$$A(\xi, 0) = \left[ 1 - \cos\left(\xi \frac{\pi}{2}\right) \right]^k \quad (6.12)$$

$$B(\xi, 0) = B_0$$

где  $k$  – достаточно большое целое число.

Решим теперь уравнения (6.9) с условиями (6.11) и (6.12), используя пакет программ "Mathematica". Для этого воспользуемся имеющейся в этом пакете встроенной функцией **NDSolve**, предназначенной для решения дифференциальных уравнений. Поскольку решение ищется численным методом, необходимо задать конкретные значения всем необходимым параметрам. Таким образом, команда для решения задачи будет выглядеть следующим образом:

```

 $\tau_{\max} = 5; \text{betta} = 2; B0 = 2; A0 = 1; n = 2; m = 2;$ 
sol =
NDSolve[
{Derivative[1, 0][A][ $\tau, \xi$ ] ==
D[A[ $\tau, \xi$ ],  $\xi, \xi$ ] - n * betta * A[ $\tau, \xi$ ] ^ m * B[ $\tau, \xi$ ],
Derivative[1, 0][B][ $\tau, \xi$ ] ==
- betta * A[ $\tau, \xi$ ] ^ m * B[ $\tau, \xi$ ],
A[0,  $\xi$ ] == (1 - Cos[ $\xi * \text{Pi} / 2$ ]) ^ 128, A[ $\tau, 1$ ] == A0,
Derivative[0, 1][A][ $\tau, 0$ ] == 0, B[0,  $\xi$ ] == B0},
{A, B}, { $\tau, 0, \tau_{\max}$ }, { $\xi, 0, 1$ }, MaxSteps -> 10000,
AccuracyGoal -> 24]

```

Рис.6.3 Команда в пакете программ "Mathematica" для численного решения системы дифференциальных уравнений (6.9) с условиями (6.11) и (6.12).

Результат расчета выводится программой в виде интерполирующих функций, показанных на рис.6.4.

```

{{ A -> InterpolatingFunction[{{0.,5.}, {0.,1.}], <>],
B -> InterpolatingFunction[{{0.,5.}, {0.,1.}], <>] }}

```

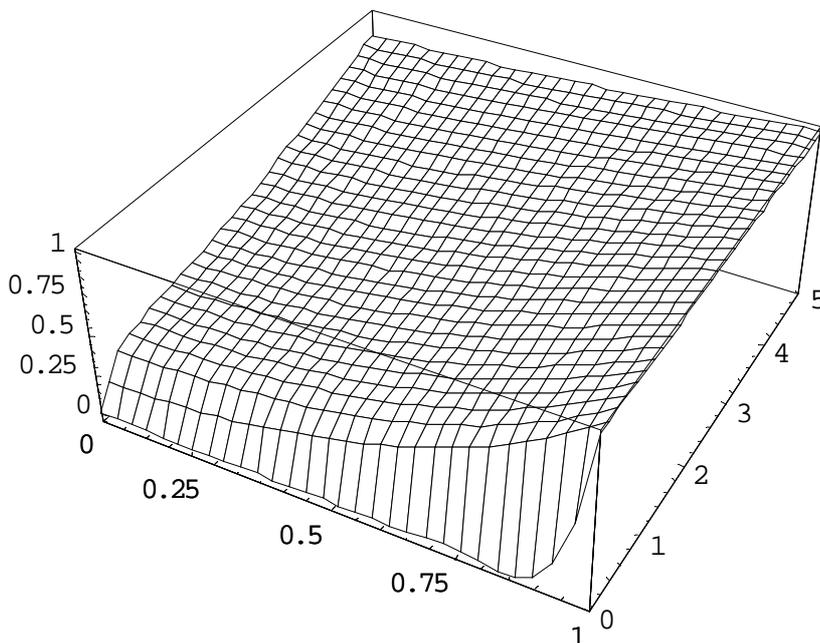
Рис.6.4 Результат выполнения команды, представленной на рис.6.3.

Полученные функции могут быть использованы для визуализации и анализа решения. В частности, имеется возможность построения трехмерных поверхностей для функций  $A(\xi, \tau)$  и  $B(\xi, \tau)$ :

```

Plot3D[Evaluate[A[ $\tau, \xi$ ] /. First[sol]], { $\xi, 0, 1$ },
{ $\tau, 0, \tau_{\max}$ }, PlotPoints -> 30]
Plot3D[Evaluate[B[ $\tau, \xi$ ] /. First[sol]], { $\xi, 0, 1$ },
{ $\tau, 0, \tau_{\max}$ }, PlotPoints -> 30]

```



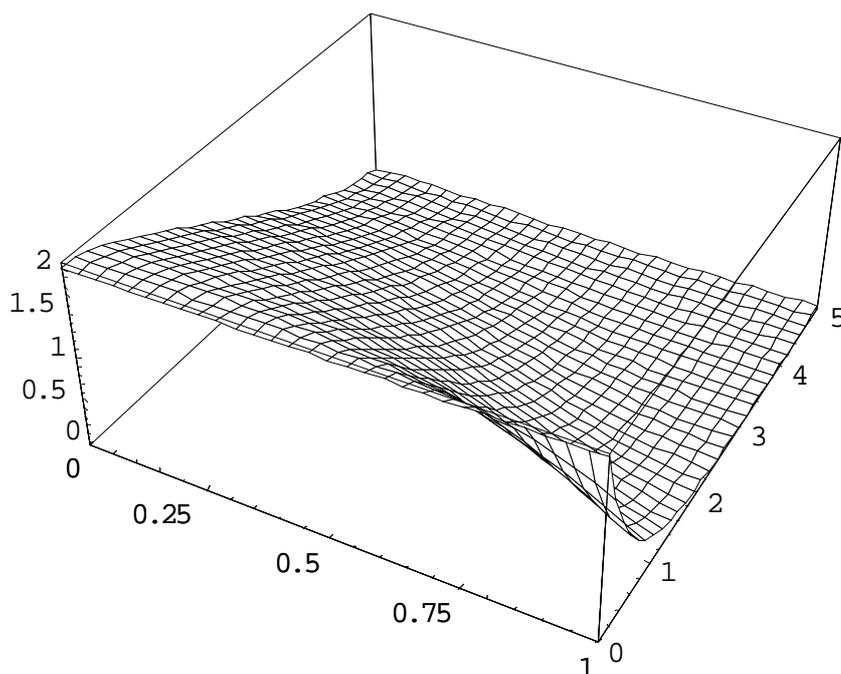


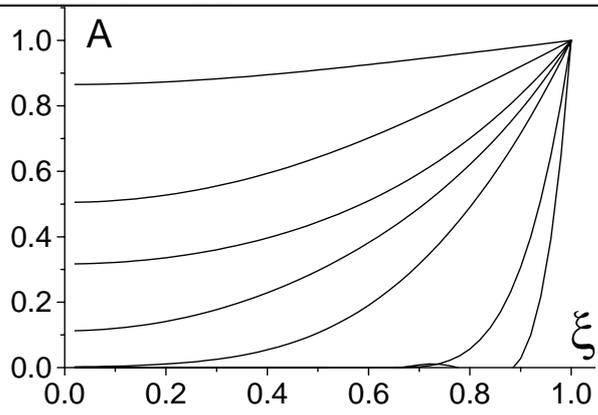
Рис.6.5 Трехмерное изображение функций  $A(\xi, \tau)$  и  $B(\xi, \tau)$ , полученное с помощью численного решения задачи.

Распределение исследуемых веществ по образцу в данный момент времени является сечением поверхности, показанной на рис.6.5. Такие распределения могут быть представлены графически с помощью следующих команд:

```

Plot [
  Evaluate[
    A[ {.0001 * τmax, .001 * τmax, .01 * τmax, .03 * τmax,
      .1 * τmax, .5 * τmax, τmax}, ξ] /. sol],
  {ξ, 0, 1}, PlotRange -> {0, A0}]
Plot [
  Evaluate[
    B[ {.01 * τmax, .1 * τmax, .2 * τmax, .3 * τmax,
      .4 * τmax, .5 * τmax, .6 τmax, .7 τmax, .8 τmax,
      .9 τmax}, ξ] /. sol], {ξ, 0, 1},
  PlotRange -> {0, B0}]

```



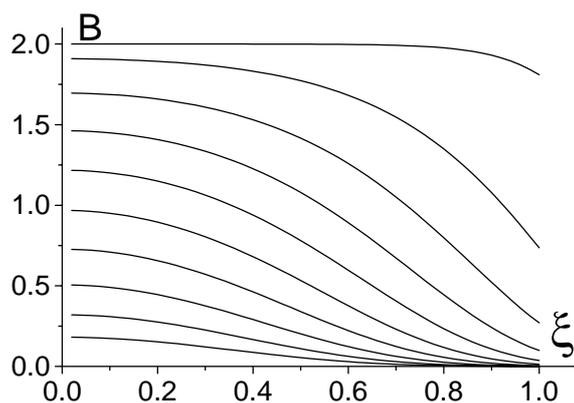


Рис.6.6 Распределение концентрации веществ А и В в зависимости от времени протекания процесса.

Для получения кинетики изменения общего количества веществ А и В в образце необходимо проинтегрировать функции распределения по всему образцу, как это показано на рис.6.7.

```
Plot[{Integrate[Evaluate[A[τ, ξ] /. sol], {ξ, 0, 1}],
      Integrate[Evaluate[B[τ, ξ] /. sol], {ξ, 0, 1}]},
      {τ, 0, τmax}, PlotRange → {0, Max[A0, B0]}]
```

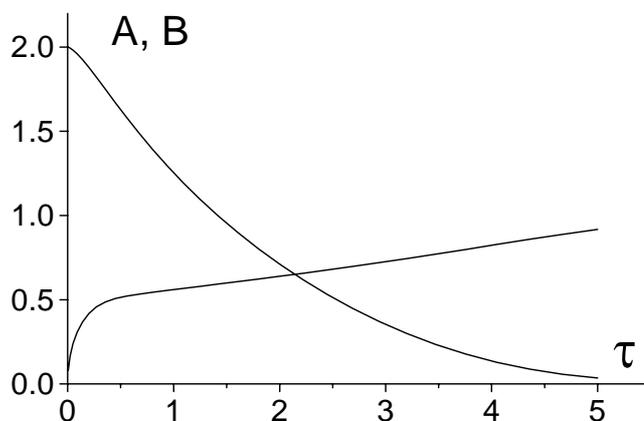


Рис.6.7 Кинетика изменения количества веществ А и В в образце.

Рисунки 6.5, 6.6 и 6.7 иллюстрируют некоторые возможности, которые предоставляют исследователю интегрированные пакеты математических программ. Следует отметить, что прежде чем анализировать полученные с помощью таких пакетов результаты, необходимо убедиться в их правильности и достаточной точности. Как сказано выше, для достижения этой цели служит решение тестовых задач. В рассматриваемом примере в качестве тестовых задач можно использовать задачу 3.3 (о диффузионном заполнении) и задачу 2.3 (об окислении в полимерной среде), которые были ранее решены нами аналитически.

### **Приложение 1.**

Дополнительная литература:

1. А.А.Овчинников, С.Ф.Тимашев, Ф.Ф.Белый. Кинетика диффузионно-контролируемых химических процессов. М.Ж.: Химия, 1986, 287 с.
2. Д.А.Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике, М.:, 1947, 368 с.
3. Н.Н.Туницкий, В.А.Каминский, С.Ф.Тимашев. Методы физико-химической кинетики, М.: Химия, 1972. 197с.

## Приложение 2.

Таблица 1.

Коэффициенты диффузии газов и паров в воздухе [2,3].

	t, (°C)	D, м <sup>2</sup> /с
CO <sub>2</sub>	0	1,39·10 <sup>-5</sup>
O <sub>2</sub>	0	1,78·10 <sup>-5</sup>
H <sub>2</sub> O	8	2,39·10 <sup>-5</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	20	0,77·10 <sup>-5</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	40	1,37·10 <sup>-5</sup>

Таблица 2.

Коэффициенты диффузии некоторых веществ в водном растворе [1-3].

	t, (°C)	D, м <sup>2</sup> /с		t, (°C)	D, м <sup>2</sup> /с
H <sub>2</sub> O (самодиффузия)	25	2,43·10 <sup>-9</sup>	D <sup>+</sup>	25	6,65·10 <sup>-9</sup>
Cl <sub>2</sub>	12	1,4·10 <sup>-9</sup>	H <sup>+</sup>	25	9,31·10 <sup>-9</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	20	1,02·10 <sup>-9</sup>	K <sup>+</sup>	25	1,96·10 <sup>-9</sup>
Глицерин	15	0,72·10 <sup>-9</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	25	1,95·10 <sup>-9</sup>
Глюкоза	11	0,52·10 <sup>-9</sup>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>+</sup>	25	1,90·10 <sup>-9</sup>
Сахароза	11	0,36·10 <sup>-9</sup>	Br <sup>-</sup>	25	2,07·10 <sup>-9</sup>
CH <sub>3</sub> OH	11	1,28·10 <sup>-9</sup>	Cl <sup>-</sup>	25	2,03·10 <sup>-9</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	11	1,00·10 <sup>-9</sup>	F <sup>-</sup>	25	1,47·10 <sup>-9</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	20	1,24·10 <sup>-9</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	25	9,23·10 <sup>-10</sup>
К-та бензойная	25	1,21·10 <sup>-9</sup>	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	25	1,13·10 <sup>-9</sup>
К-та уксусная	20	1,19·10 <sup>-9</sup>	[Co(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>	25	8,76·10 <sup>-10</sup>
Ag <sup>+</sup>	25	1,65·10 <sup>-9</sup>	[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup>	25	7,36·10 <sup>-10</sup>
Ba <sup>2+</sup>	25	8,46·10 <sup>-10</sup>	[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>	25	8,96·10 <sup>-10</sup>
Ca <sup>2+</sup>	25	7,92·10 <sup>-10</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	25	1,90·10 <sup>-9</sup>
Co <sup>2+</sup>	25	7,32·10 <sup>-10</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	25	1,07·10 <sup>-9</sup>
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	25	9,04·10 <sup>-10</sup>	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	25	1,09·10 <sup>-9</sup>

Таблица 3.

Коэффициенты самодиффузии [1,2].

	t, (°C)	D, м <sup>2</sup> /с
He, 1 атм	0	$1,62 \cdot 10^{-4}$
N <sub>2</sub> , 1 атм	0	$1,7 \cdot 10^{-5}$
н-Гексан	25	$4,21 \cdot 10^{-9}$
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	25	$2,15 \cdot 10^{-9}$
	45	$2,67 \cdot 10^{-9}$
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	25	$1,05 \cdot 10^{-9}$
	45	$1,71 \cdot 10^{-9}$
CCl <sub>4</sub>	25	$1,41 \cdot 10^{-9}$
	45	$1,99 \cdot 10^{-9}$
H <sub>2</sub> O	25	$2,43 \cdot 10^{-9}$
	45	$3,84 \cdot 10^{-9}$

Таблица 4.

Коэффициенты и энергии активации диффузии газов в полимерах при 25°C [4].

	O <sub>2</sub>		CO <sub>2</sub>		C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	
	D, м <sup>2</sup> /с	E <sub>D</sub> кДж/ моль	D, м <sup>2</sup> /с	E <sub>D</sub> кДж/ моль	D, м <sup>2</sup> /с	E <sub>D</sub> кДж/ моль
Полиэтилен (r=0,914)	$4,6 \cdot 10^{-11}$	40,1	$3,7 \cdot 10^{-11}$	38,4	$3,2 \cdot 10^{-12}$	55,6
Полиэтилен (r=0,964)	$1,7 \cdot 10^{-11}$	36,8	$1,24 \cdot 10^{-11}$	35,5	$4,9 \cdot 10^{-13}$	56,9
Каучук (нат.)	$1,73 \cdot 10^{-10}$	33,5	$1,25 \cdot 10^{-10}$	34,3	$2,1 \cdot 10^{-11}$	46,4
Полибутадиен	$1,5 \cdot 10^{-10}$	28,4	$1,05 \cdot 10^{-10}$	30,5	-	-
Полистирол	$1,1 \cdot 10^{-11}$	34,7	$5,8 \cdot 10^{-12}$	36,4	-	-
Поливинил-хлорид	$1,2 \cdot 10^{-12}$	-	$2,5 \cdot 10^{-13}$	-	-	-

Таблица 5.

Параметры эмпирической зависимости  $D = D_0 \exp(-Q/RT)$  для коэффициента диффузии в твердых телах и значения коэффициента диффузии на нижней границе температурного интервала [1].

Примесь	Среда	Tmin – Tmax, К	D <sub>0</sub> , см <sup>2</sup> /с	Q, кДж/моль	D при Tmin, см <sup>2</sup> /с
H <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	773	1,1·10 <sup>-5</sup>	42,7	1,4·10 <sup>-8</sup>
He	SiO <sub>2</sub>	293	5,7·10 <sup>-6</sup>	23	4,5·10 <sup>-10</sup>
-"	SiO <sub>2</sub>	773	2,9·10 <sup>-6</sup>	23	8,0·10 <sup>-8</sup>
H	Pd	<900	2,9·10 <sup>-3</sup>	22,2	1,5·10 <sup>-4</sup>
H	Ta	>273	4,4·10 <sup>-4</sup>	13,5	1,1·10 <sup>-6</sup>
Fe	Ag	718-927	2,42	205	2,9·10 <sup>-15</sup>
Fe	Cu	719-1074	1,4	217	2,4·10 <sup>-16</sup>
Fe	Au	700-950	0,082	174	8,5·10 <sup>-15</sup>
Cu	Pb	>500	7,9·10 <sup>-3</sup>	33,5	2,5·10 <sup>-6</sup>
Ag	Pb	390-570	7,5·10 <sup>-2</sup>	63,6	2,3·10 <sup>-10</sup>
Au	Pb	460-570	4,1·10 <sup>-3</sup>	39,1	1,5·10 <sup>-7</sup>
Zn	Pb	450-570	1,6·10 <sup>-2</sup>	47,3	5,2·10 <sup>-8</sup>
Hg	Pb	470-570	1,05	95	2,9·10 <sup>-11</sup>
Na	Pb	480-870	6,3	119	7,1·10 <sup>-13</sup>
Na <sup>+</sup>	NaCl	550-820	3,5·10 <sup>-6</sup>	81,2	6,8·10 <sup>-14</sup>
-"	NaCl	860-1070	76,9	196	9,6·10 <sup>-11</sup>
Cl <sup>-</sup>	NaCl	770-1020	60,7	206	6,4·10 <sup>-13</sup>
Cs	NaCl	870-970	1,62	192	4,8·10 <sup>-12</sup>
Ag	NaCl	850-1000	380	192	6,0·10 <sup>-10</sup>
Ar	Ar	78	350	17,4	7,8·10 <sup>-10</sup>
Xe	Xe	121-158	7,3	34,9	6,2·10 <sup>-15</sup>
C	C(графит)	2270-2620	10	680	2,2·10 <sup>-15</sup>
Ge	Ge	1000-1200	10,8	291	6,8·10 <sup>-15</sup>
P	P(белый)	273-303	1,1·10 <sup>-3</sup>	39,3	3,3·10 <sup>-11</sup>

- [1] Физические величины. Справочник." М.: Энергоиздат, 1991.  
 [2] Краткий справочник физико-химических величин, М.: Химия, 1967.  
 [3] Handbook of Chemistry and Physics 73 Ed. CRC Press, 1992-1993  
 [4] Polymer Handbook, Second Edition, 1975.

### Приложение 3.

Коэффициенты теплопроводности ( $\lambda$ ), температуропроводности ( $\alpha$ ), плотность ( $\rho$ ) и теплоемкость ( $C$ ) некоторых сред.

	T, К	$\lambda$ , Вт/(м·К)	$\alpha$ , м <sup>2</sup> /с	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	C, Дж/(кг·К)
воздух, 1 атм	300	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	1,29	1020
He, 1 атм	300	$1,52 \cdot 10^{-1}$	$1,27 \cdot 10^{-4}$	0,23	5197
N <sub>2</sub> , 1 атм	300	$2,57 \cdot 10^{-2}$	$1,98 \cdot 10^{-5}$	1,25	1040
H <sub>2</sub> O	273	$5,6 \cdot 10^{-1}$	$1,35 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^3$	4170
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	300	$1,4 \cdot 10^{-1}$	$9,6 \cdot 10^{-8}$	$0,88 \cdot 10^3$	1693
Al	300	237	$9,9 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^3$	892
Cu	300	401	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$9,0 \cdot 10^3$	384
сталь	300	40-50	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$7,8 \cdot 10^3$	460
константан	290	22,5	-	$8,8 \cdot 10^3$	-
асбест	293	$1,6 \cdot 10^{-1}$	$7,9 \cdot 10^{-8}$	$2,5 \cdot 10^3$	813
эбонит	293	$1,6 \cdot 10^{-1}$	$9,3 \cdot 10^{-8}$	$1,2 \cdot 10^3$	1430
стекло (Na)	293	0,9	$4,5 \cdot 10^{-7}$	$2,5 \cdot 10^3$	803
кварц (стекло)	300	1,36	$6,6 \cdot 10^{-7}$	$2,3 \cdot 10^3$	890
кварц (крист.) □ □	300	14,3	$7 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^3$	890
□ □ □ □ □ □	300	7,0	$3,4 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^3$	890
полистирол	293	$1,3 \cdot 10^{-1}$	$9,9 \cdot 10^{-8}$	$1,1 \cdot 10^3$	1260
ПВХ	293	$1,7 \cdot 10^{-1}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$	(1,3- 1,4)·10 <sup>3</sup>	~1500
ПММА	293	$1,9 \cdot 10^{-1}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^3$	

Физические величины. Справочник. М.: Энергоиздат, 1991.

Энциклопедия полимеров. М.: Сов. Энциклопедия, 1972.

Химическая энциклопедия. В 5-ти тт. М.: Б. Рос. Энци. 1988.

**Приложение 4.** Преобразование Лапласа (одностороннее)<sup>1</sup>.

$$\text{Преобразование Лапласа} \quad F(s) = \int_0^{\infty} f(t)e^{-st} dt$$

ставит в соответствие каждой однозначной функции **f(t)** (**t** – действительно), которую называют **оригиналом**, единственную функцию **F(s)** комплексной переменной **s**, которую называют **изображением**.

Преобразование Лапласа записывают следующим образом:

$$F(s) \doteq f(t)$$

Обратное преобразование Лапласа удобно находить по специальным таблицам. Как прямое, так и обратное преобразования Лапласа для непрерывных функций **f(t)** единственны (если они существуют).

Таблица 1. Свойства преобразования Лапласа.

Пусть **F(s) ≐ f(t)** и **G(s) ≐ g(t)**,

Операция	Оригинал	Изображение
Линейность ( $\alpha, \beta$ – постоянные)	$\alpha f(t) + \beta g(t)$	$\alpha F(s) + \beta G(s)$
Дифференцирование оригинала	$f'(t)$	$sF(s) - f(0)$
Интегрирование оригинала	$\int_0^t f(\tau) d\tau$	$\frac{F(s)}{s}$
Изменение масштаба	$f(at), a > 0$	$\frac{1}{a} F\left(\frac{s}{a}\right)$
Сдвиг аргумента оригинала	$f(t - b),$ $b > 0, f(t) = 0$ для всех $t \leq 0$	$e^{-bs} F(s)$
Свертка оригиналов	$f(t) * g(t) = \int_0^t f(\tau)g(t - \tau) d\tau$	$F(s)G(s)$
Дифференцирование параметру	по $\frac{\partial f(t, \alpha)}{\partial \alpha}$	$\frac{\partial F(s, \alpha)}{\partial \alpha}$
Интегрирование параметру	по $\int_a^b f(t, \alpha) d\alpha$	$\int_a^b F(s, \alpha) d\alpha$
Дифференцирование изображения	$-tf(t)$	$F'(s)$

<sup>1</sup> Обратим внимание на то, что достаточно часто используется также двухстороннее преобразование Лапласа. Формулы для одностороннего и двухстороннего преобразования Лапласа могут несовпадать.

Интегрирование изображения	$\frac{1}{t}f(t)$	$\int_s^{\infty} F(s)ds$
Сдвиг аргумента изображения	$e^{at}f(t)$	$F(s - a)$

Таблица 2. Преобразования Лапласа для простейших функций.

$f(t), t > 0$	$F(s)$
1	$1/s$
t	$1/s^2$
$\frac{t^{n-1}}{(n-1)!}$	$1/s^n$
$\frac{1}{\sqrt{\pi t}}$	$\frac{1}{\sqrt{s}}$
$e^{at}$	$\frac{1}{s-a}$
$\frac{1}{a-b}(e^{at} - e^{bt})$	$\frac{1}{(s-a)(s-b)}$
$\frac{1}{a}\sin(at)$	$\frac{1}{s^2 + a^2}$
$\cos(at)$	$\frac{s}{s^2 + a^2}$

Таблицы преобразований Лапласа, а также более подробные сведения об их свойствах см:

1. Г.Корн, Т.Корн, Справочник по математике, М.: Наука, 1984.
2. В.А.Диткин, А.П.Прудников, Интегральные преобразования и операционное исчисление, Физматгиз, 1961.
3. Г.Бейтмен, А.Эрдейи, Таблицы интегральных преобразований в двух томах, т.1. Преобразования Фурье, Лапласа, Меллина., М.:Наука, 1969.

**Приложение 5.** Некоторые специальные функции.

Интеграл вероятностей (функция ошибок):

$$\operatorname{erf}(x) = -\operatorname{erf}(-x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left( x - \frac{x^3}{3} + \frac{1}{2!} \frac{x^5}{5} - \frac{1}{3!} \frac{x^7}{7} + \dots \right)$$

$$\operatorname{erf}(0) = 0, \quad \operatorname{erf}(\infty) = 1$$

Дополнительный интеграл вероятностей:

$$\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{\infty} e^{-t^2} dt$$

$$x \rightarrow 0 \quad \operatorname{erfc}(x) = 1$$

$$x \rightarrow \infty \quad \operatorname{erfc}(x) \cong \frac{\exp(-x^2)}{x\sqrt{\pi}}$$

Интегральная показательная функция:

$$\operatorname{Ei}(x) = \int_{-\infty}^x \frac{e^t}{t} dt, \quad x < 0$$

$$\operatorname{E}_n(x) = \int_1^{\infty} e^{-xu} u^{-n} du, \quad x > 0$$

$$\operatorname{Ei}(x) = C + \ln(-x) + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{x^k}{k!k}, \quad C = 0,577216 - \text{постоянная Эйлера.}$$

Многочлены Лежандра:  $P_n(x)$ ,  $x = \cos\theta$ .

Дифференциальное уравнение:

$$(1-x^2) \frac{d^2 w}{dx^2} - 2x \frac{dw}{dx} + n(n+1)w = 0$$

Ортогональность и нормировка:

$$\int_{-1}^1 P_n(x) P_m(x) dx = \begin{cases} 0 & m \neq n \\ \frac{2}{2n+1} & m = n \end{cases}$$

$$P_0(x) = 1$$

$$P_1(x) = x = \cos\theta$$

$$P_2(x) = \frac{1}{2}(3x^2 - 1) = \frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1)$$

$$P_3(x) = \frac{1}{2}(5x^3 - 3x) = \frac{1}{2}(5\cos^3\theta - 3\cos\theta)$$

$$P_4(x) = \frac{1}{8}(35x^4 - 30x^2 + 3) = \frac{1}{8}(35\cos^4\theta - 30\cos^2\theta + 3)$$

Учебное издание

Воробьев Андрей Харлампьевич

Диффузионные задачи  
в химической кинетике

Учебное пособие для студентов химических факультетов  
университетов

Изд. лиц. № 040414 от 18.04.97.

Подписано в печать 30.05.2003 . Формат 60x90/16.

Бумага офс. № 1. Печать Ризо.

Усл. печ. л. 6,0 . Уч.-изд. л. 5,55 . Тираж 120 экз.

Заказ №

Ордена "Знак Почета" Издательство Московского университета.

103009, Москва, ул.Б.Никитская,5/7.

Отдел оперативной печати и информации

химического факультета МГУ.

119992, ГСП-2, Москва. Ленинские горы, д1, стр.3.