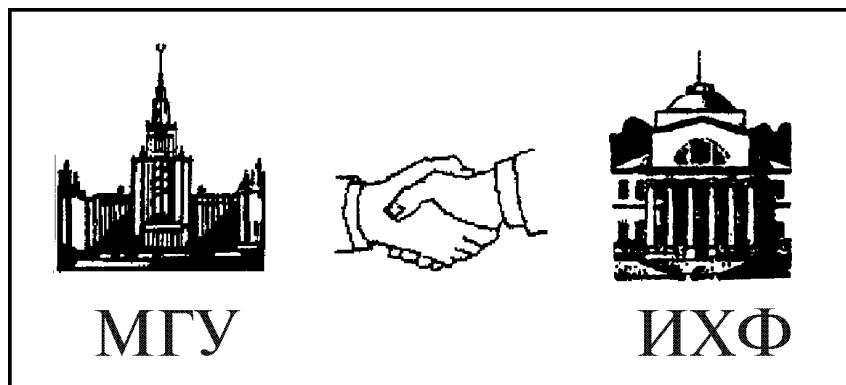


Московский государственный университет
им М.В.Ломоносова



А.Х. Воробьев

**Диффузионные задачи
в химической кинетике**

Издательство Московского университета
2003

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).

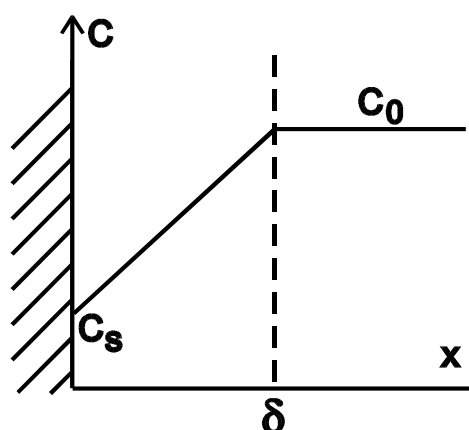


Рис. 2.1. Каталитическая реакция на поверхности.

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 δ 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 δ 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 постоянных 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.

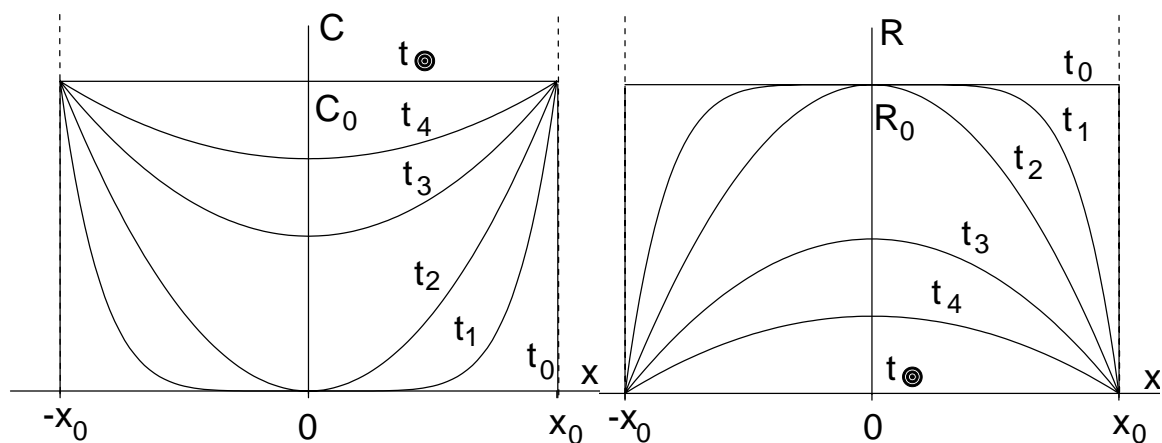


Рис.2.2. Задача об окислении в полимерной среде. Распределение кислорода (а) и реагента (б) по толщине образца в различные моменты времени.

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:

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

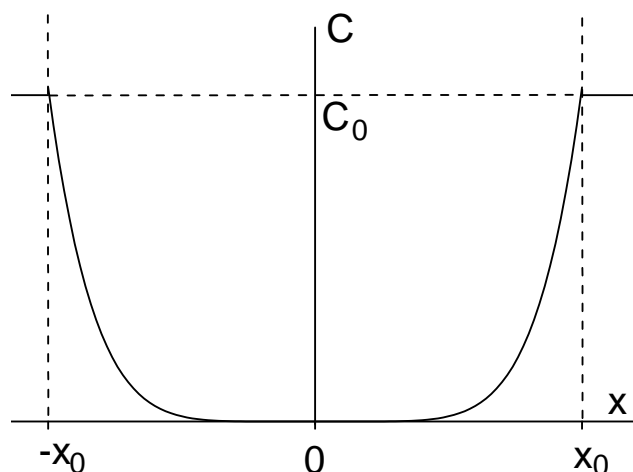


Рис.2.3. Задача об окислении в полимерной среде.
Стационарное распределение кислорода.

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.

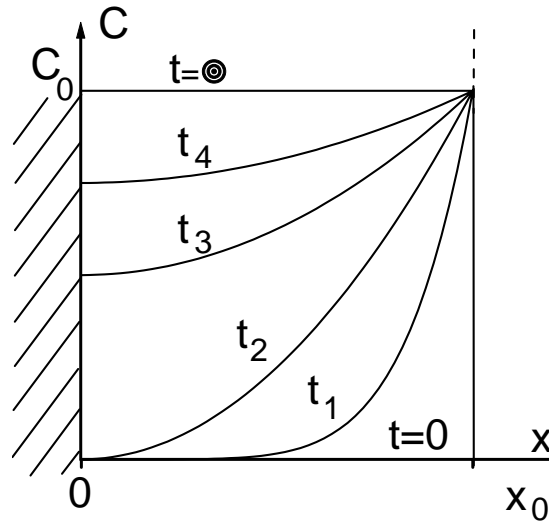


Рис.2.4. Задача об окислении в полимерной среде. Распределение кислорода по толщине образца. Пленка расположена на непроницаемой подложке.

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.

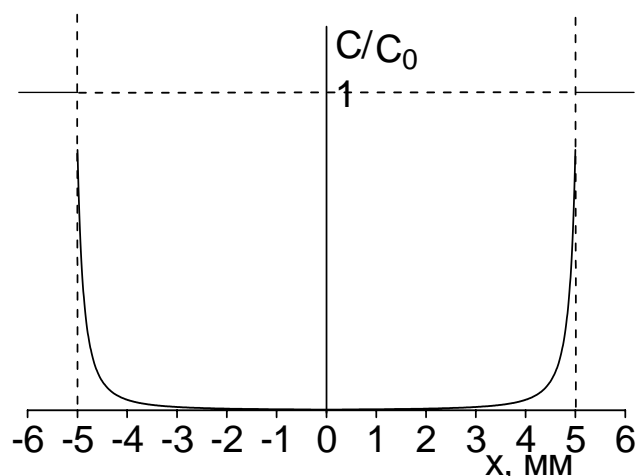


Рис.2.5. Задача об окислении в полимерной среде. Распределение кислорода в образце в соответствии с решением (2.22); $k/D=10^4$ 1/М см², $C_0=10^{-2}$ М.

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 ε 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 ϕ – 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.

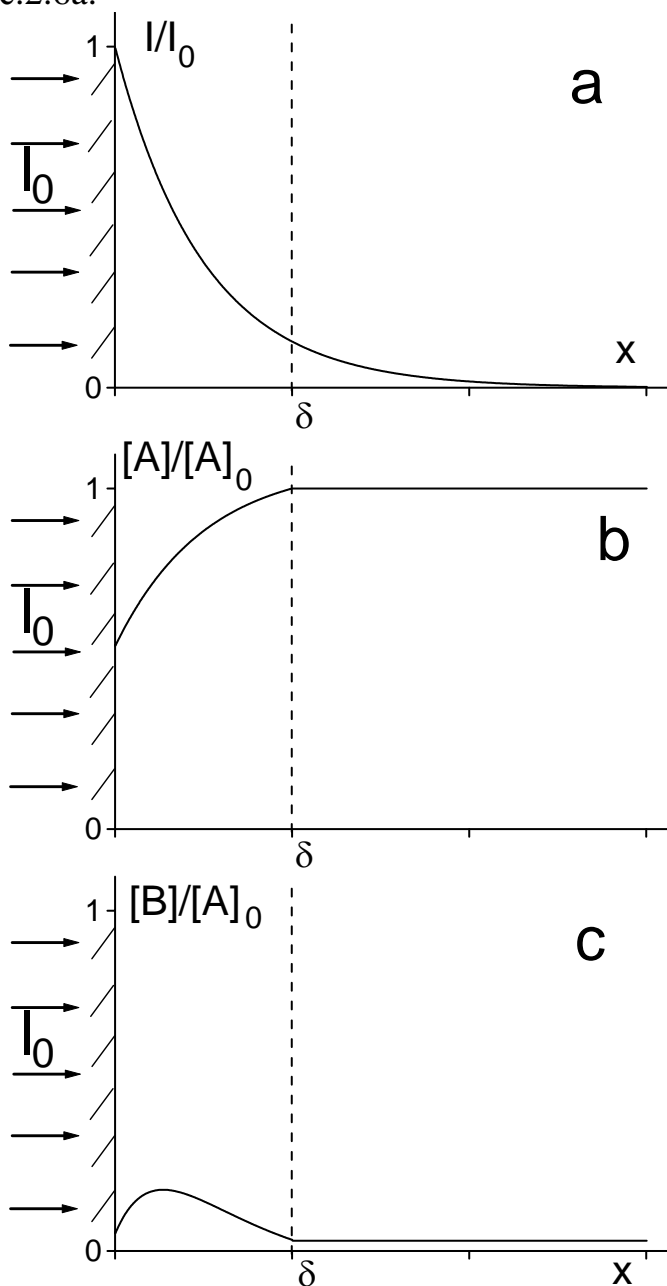


Рис. 2.6 Задача о полярографической регистрации продукта фотохимической реакции. Качественное распределение интенсивности света (а), концентрации веществ **А** (b) и **В** (с). Электрод расположен в точке $x = 0$.

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 успевает 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 ρ 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).

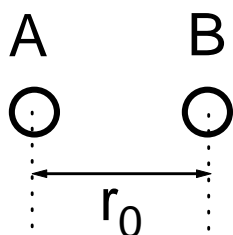


Рис. 2.7 Задача о клеточном эффекте.

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 δ -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):

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

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 δ -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.

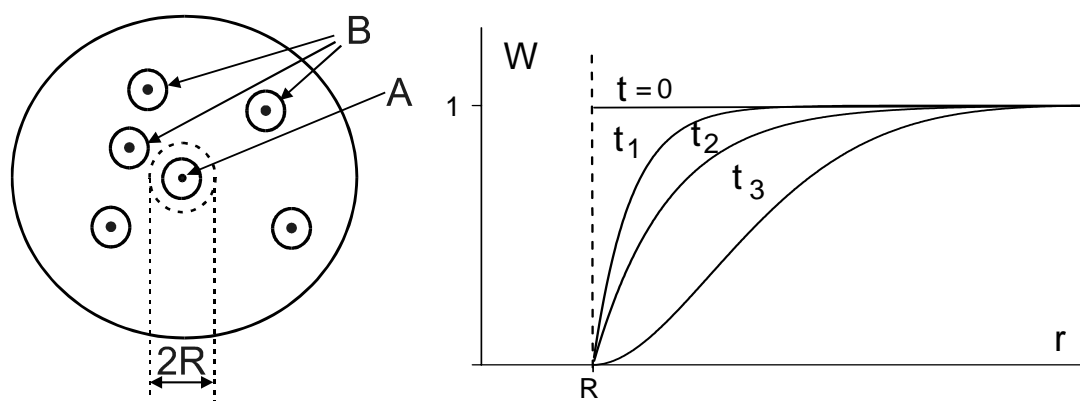


Рис.3.1 Задача Смолуховского

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 Лапласа¹. 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:

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

¹ 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 вероятностей²:

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

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/ 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

²Свойства 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 μ . 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:

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

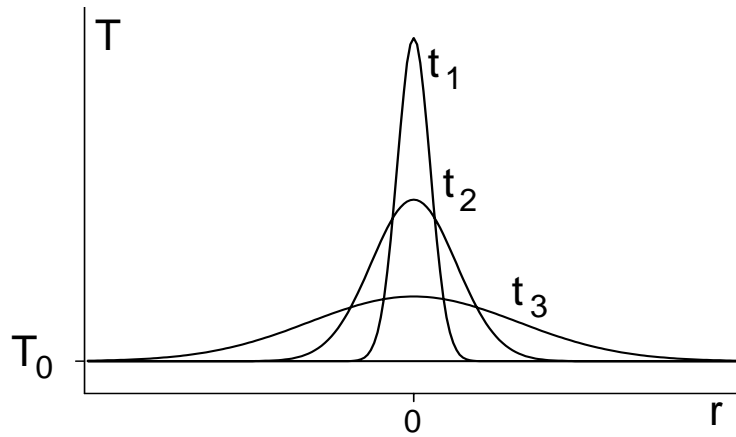


Рис.3.2 Задача о тепловой волне диссипации.

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, ρ – 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:

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

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

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

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

Решим это уравнение методом преобразования Лапласа. Для этого в уравнениях (3.23) - (3.24) перейдем от функции ψ 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:

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

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

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):

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

$$C_2 = 0$$

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

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

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 τ 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.

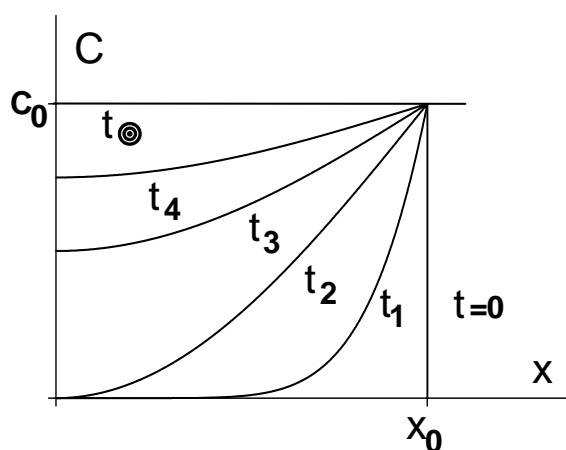


Рис.3.3 Эволюция профиля концентрации в задаче о диффузионном заполнении.

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:

$$\begin{aligned} \text{Существуют такие числа } \alpha, \beta, \gamma \text{ и } \delta, \text{ что} \\ \alpha C(0) + \beta C'(0) = 0 \\ \gamma C(1) + \delta C'(1) = 0 \end{aligned} \quad (3.37)$$

При этом, $\alpha, \beta \geq 0$, $\delta, \gamma \geq 0$, $\alpha + \beta > 0$, $\delta + \gamma > 0$, т.е. хотя бы одно из чисел α, β , а также, хотя бы одно из чисел γ, δ 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 условия¹. 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 (3.32) в (3.28) и разделяя переменные, получим:

¹ 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 λ 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.