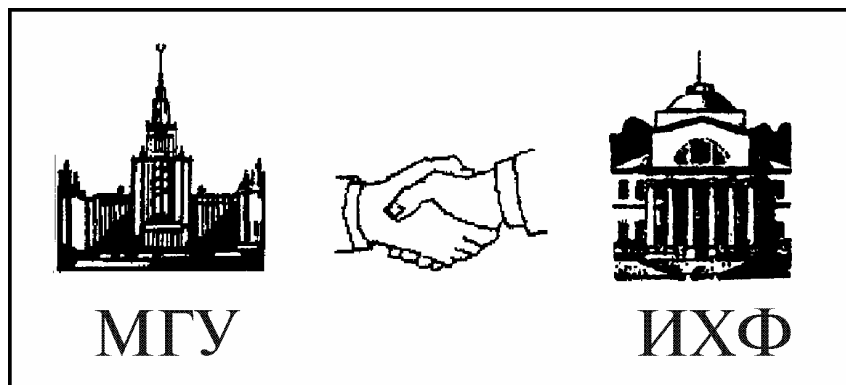


Московский государственный университет
им М.В.Ломоносова



А.Х. Воробьев

**Диффузионные задачи
в химической кинетике**

Издательство Московского университета
2003

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 обнаруженные 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.

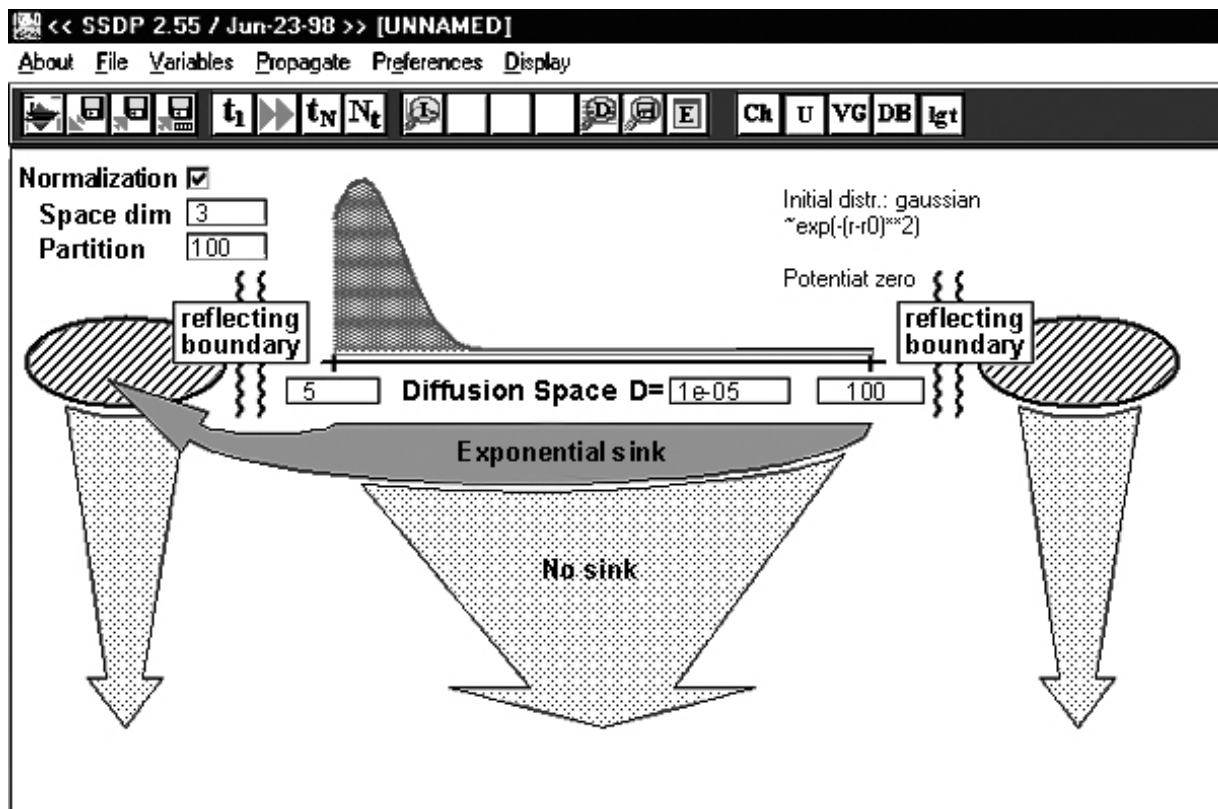


Рис. 6.1. Графический интерфейс программы SSDP.

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\AA и интервал времени 1000 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 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.

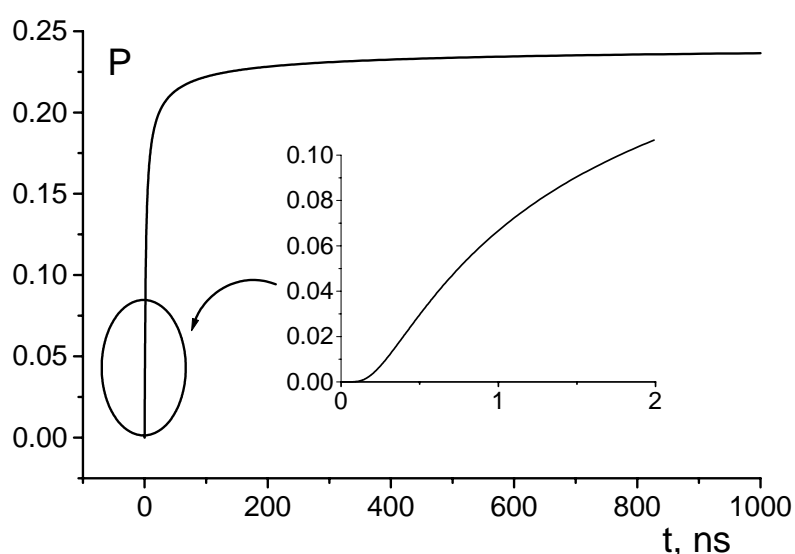


Рис.6.2 Результат численного расчета кинетики клеточной рекомбинации с использованием программы SSDP. На врезке представлен начальной участок кинетической кривой.

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 \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 \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} 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

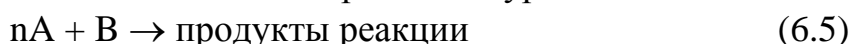
Таблица 6.3 Вероятность рекомбинации ионной пары в зависимости от параметра затухания туннельного переноса. Результат численного расчета задачи для $r_0=200 \text{ \AA}$.

$L, \text{ \AA}$	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.}}, <>] }}

```

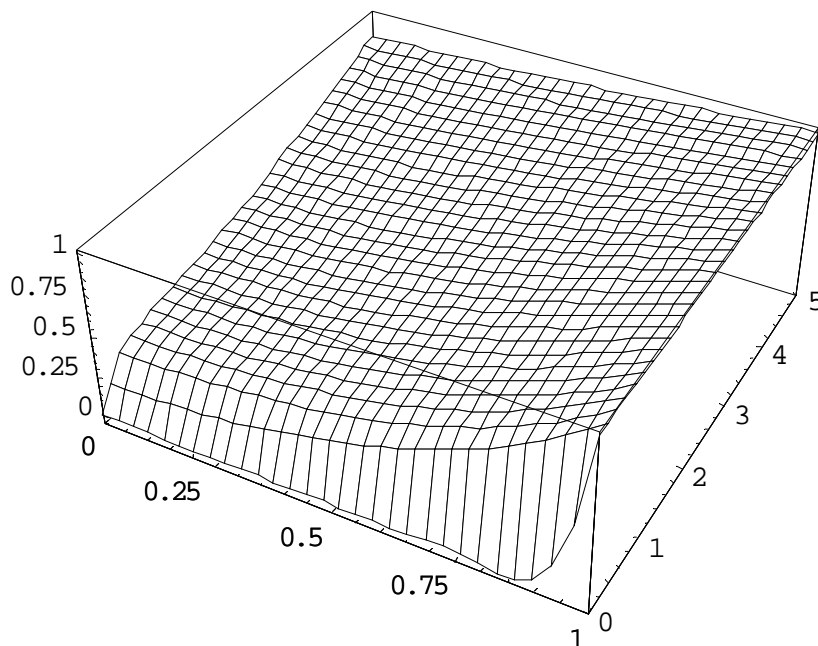
Рис.6.4 Результат выполнения команды, представленной на рис.6.3.

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]

```



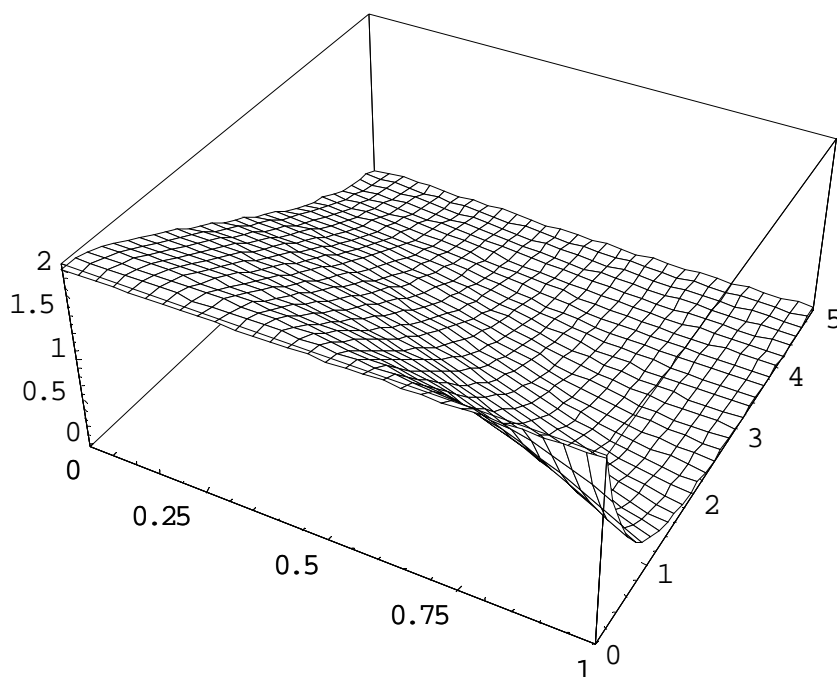
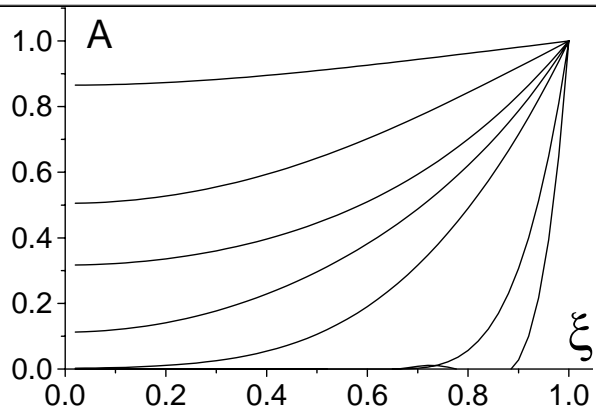


Рис.6.5 Трехмерное изображение функций $A(\xi, \tau)$ и $B(\xi, \tau)$, полученное с помощью численного решения задачи.

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}]
```



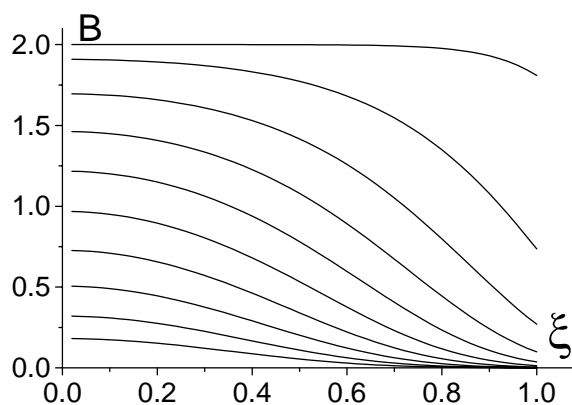


Рис.6.6 Распределение концентрации веществ А и В в зависимости от времени протекания процесса.

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[tau, xi] /. sol], {xi, 0, 1}],
      Integrate[Evaluate[B[tau, xi] /. sol], {xi, 0, 1}]},
      {tau, 0, tau_max}, PlotRange -> {0, Max[A0, B0]}]
```

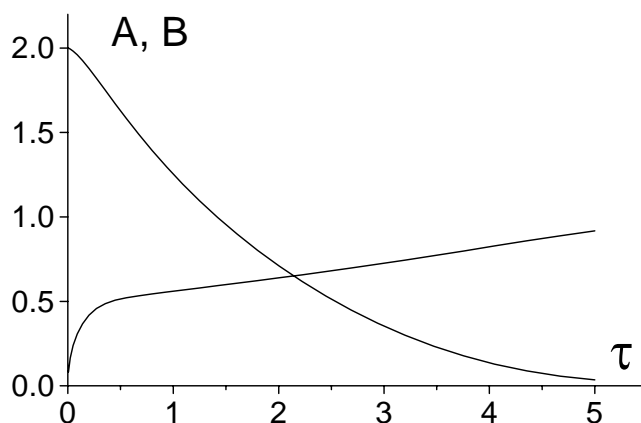


Рис.6.7 Кинетика изменения количества веществ А и В в образце.

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 ² /с
CO ₂	0	1,39·10 ⁻⁵
O ₂	0	1,78·10 ⁻⁵
H ₂ O	8	2,39·10 ⁻⁵
C ₆ H ₆	20	0,77·10 ⁻⁵
C ₂ H ₅ OH	40	1,37·10 ⁻⁵

Таблица 2.

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

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

Таблица 3.

Коэффициенты самодиффузии [1,2].

	t, (°C)	D, м ² /с
He, 1 атм	0	$1,62 \cdot 10^{-4}$
N ₂ , 1 атм	0	$1,7 \cdot 10^{-5}$
н-Гексан	25	$4,21 \cdot 10^{-9}$
C ₆ H ₆	25	$2,15 \cdot 10^{-9}$
	45	$2,67 \cdot 10^{-9}$
C ₂ H ₅ OH	25	$1,05 \cdot 10^{-9}$
	45	$1,71 \cdot 10^{-9}$
CCl ₄	25	$1,41 \cdot 10^{-9}$
	45	$1,99 \cdot 10^{-9}$
H ₂ 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 ₂		CO ₂		C ₃ H ₈	
	D, м ² /с	E _D кДж/ моль	D, м ² /с	E _D кДж/ моль	D, м ² /с	E _D 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 ₀ , см ² /с	Q, кДж/моль	D при Tmin, см ² /с
H ₂	SiO ₂	773	1,1·10 ⁻⁵	42,7	1,4·10 ⁻⁸
He	SiO ₂	293	5,7·10 ⁻⁶	23	4,5·10 ⁻¹⁰
-"	SiO ₂	773	2,9·10 ⁻⁶	23	8,0·10 ⁻⁸
H	Pd	<900	2,9·10 ⁻³	22,2	1,5·10 ⁻⁴
H	Ta	>273	4,4·10 ⁻⁴	13,5	1,1·10 ⁻⁶
Fe	Ag	718-927	2,42	205	2,9·10 ⁻¹⁵
Fe	Cu	719-1074	1,4	217	2,4·10 ⁻¹⁶
Fe	Au	700-950	0,082	174	8,5·10 ⁻¹⁵
Cu	Pb	>500	7,9·10 ⁻³	33,5	2,5·10 ⁻⁶
Ag	Pb	390-570	7,5·10 ⁻²	63,6	2,3·10 ⁻¹⁰
Au	Pb	460-570	4,1·10 ⁻³	39,1	1,5·10 ⁻⁷
Zn	Pb	450-570	1,6·10 ⁻²	47,3	5,2·10 ⁻⁸
Hg	Pb	470-570	1,05	95	2,9·10 ⁻¹¹
Na	Pb	480-870	6,3	119	7,1·10 ⁻¹³
Na ⁺	NaCl	550-820	3,5·10 ⁻⁶	81,2	6,8·10 ⁻¹⁴
-"	NaCl	860-1070	76,9	196	9,6·10 ⁻¹¹
Cl ⁻	NaCl	770-1020	60,7	206	6,4·10 ⁻¹³
Cs	NaCl	870-970	1,62	192	4,8·10 ⁻¹²
Ag	NaCl	850-1000	380	192	6,0·10 ⁻¹⁰
Ar	Ar	78	350	17,4	7,8·10 ⁻¹⁰
Xe	Xe	121-158	7,3	34,9	6,2·10 ⁻¹⁵
C	C(графит)	2270-2620	10	680	2,2·10 ⁻¹⁵
Ge	Ge	1000-1200	10,8	291	6,8·10 ⁻¹⁵
P	P(белый)	273-303	1,1·10 ⁻³	39,3	3,3·10 ⁻¹¹

- [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 (λ), температуропроводности (α), плотность (ρ) и теплоемкость (C) некоторых сред.

	T, К	λ , Вт/(м·К)	α , м ² /с	ρ , кг/м ³	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 ₂ , 1 атм	300	$2,57 \cdot 10^{-2}$	$1,98 \cdot 10^{-5}$	1,25	1040
H ₂ O	273	$5,6 \cdot 10^{-1}$	$1,35 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^3$	4170
C ₆ H ₆	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 ³	~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)¹.

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

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 $F(s) \doteq f(t)$ и $G(s) \doteq g(t)$,

Операция	Оригинал	Изображение
Линейность (α, β – 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	$-tf(t)$	$F'(s)$

¹ 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.