

Лекция 2

Кинетика диффузионно-  
контролируемых реакций

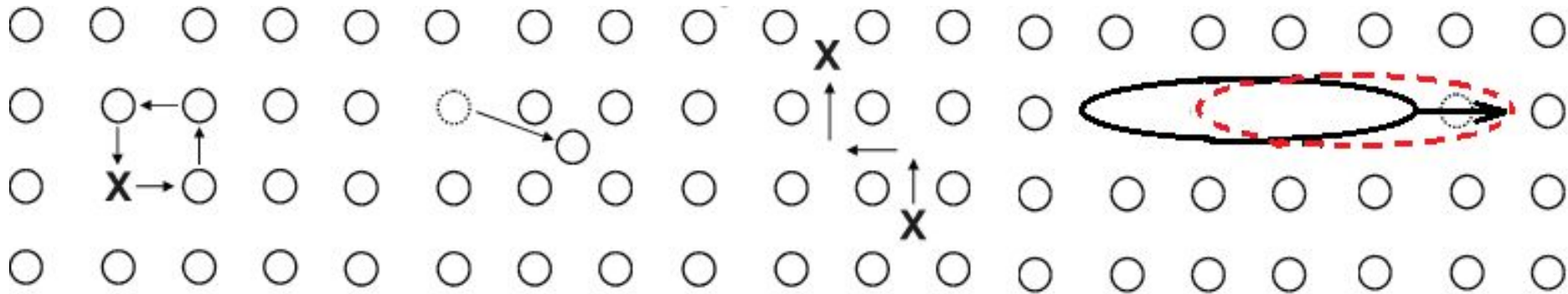
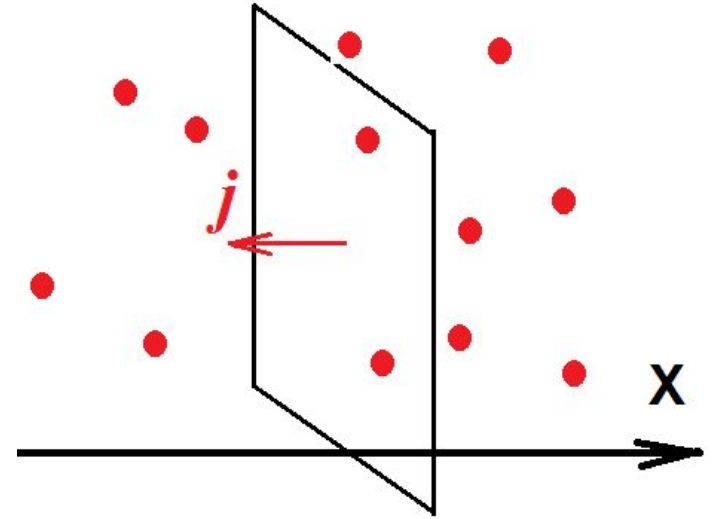
Воробьев А.Х.

2012

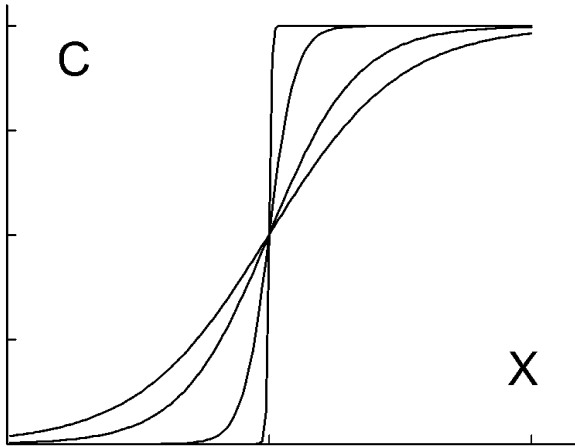
# Диффузионное приближение

Поток: 
$$j = \frac{\Delta m}{S \Delta t}$$

Уравнение Фика: 
$$j = -D \frac{\partial C}{\partial x}$$



# Коэффициент диффузии

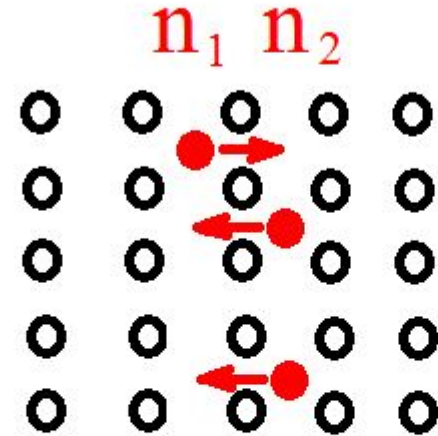


$$D = \frac{1}{3} \bar{l} \bar{v} = \frac{1}{3} \frac{\bar{l}^2}{\bar{\tau}} = \frac{1}{3} \bar{v}^2 \bar{\tau}$$

$$D = \frac{v l^2}{6}$$

Формула Стокса-Эйнштейна:

$$D = UkT = \frac{kT}{6\pi\eta R}$$



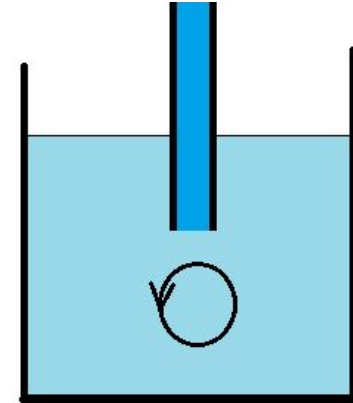
$$j = (n_1 - n_2) \frac{v}{6}$$

# Методы определения

Интегральные:

Истечение из капилляра.

Полярография.



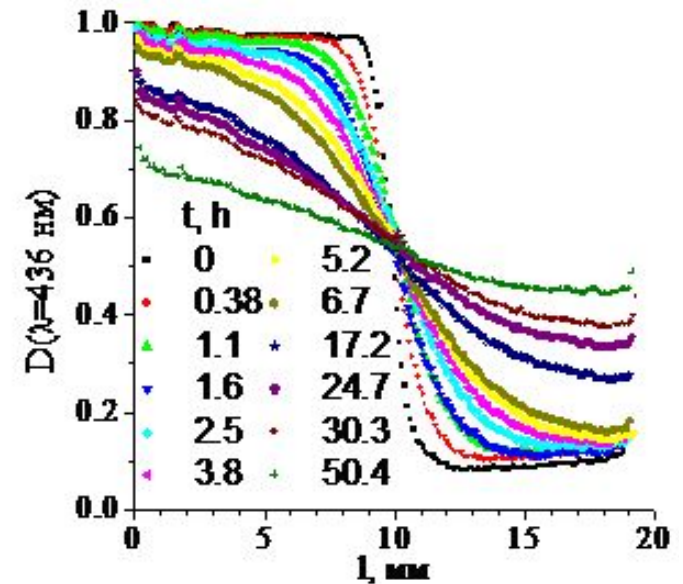
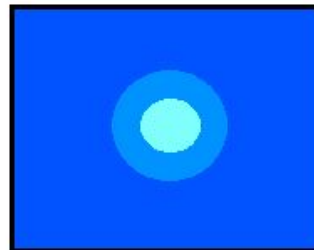
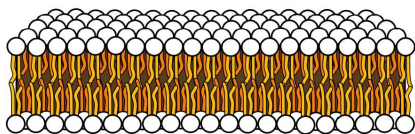
Измерение профиля.

Томография.

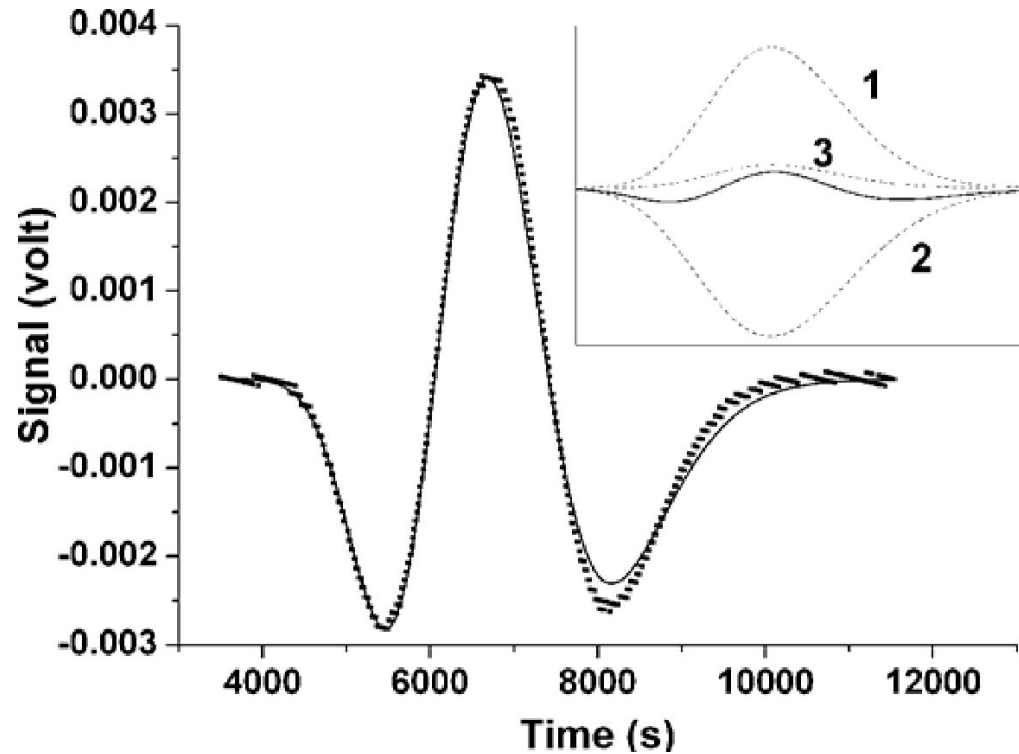
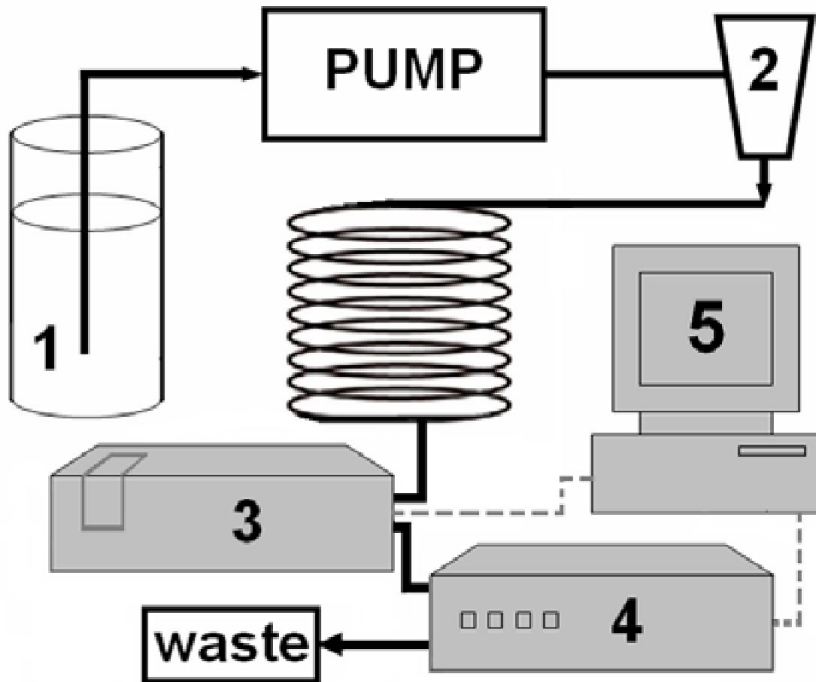


Восстановление флуоресценции  
после фотообесцвечивания

Bilayer sheet



# Метод Тейлора



Четырехкомпонентная смесь

# Кросс-диффузия

$$j_i = -D_{ii} \frac{\partial C_i}{\partial x} + \sum_k D_{ik} \frac{\partial C_k}{\partial x}$$

Три механизма:

- электростатическое взаимодействие;
- исключенный объем;
- комплексообразование.

$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} 1.156 & 1.284 \\ 0.131 & 0.751 \end{pmatrix} \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

at  $c_1 = 2.845 \text{ M}$ , (NaCl)

$c_2 = 0.948 \text{ M}$  ( $\text{MgCl}_2$ )

(distearyldimethylammonium hydroxide) ( $c_1$ )–NaCl ( $c_2$ )

$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} 0.349 & 0.006 \\ -7.2 & 1.5 \end{pmatrix} \quad (c_2 = 5 \text{ mM}, c_1 = 40 \text{ mM})$$

in units of  $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$

# Коэффициент диффузии

	t, (°C)	D, м <sup>2</sup> /с
He, 1 атм	0	$1,62 \cdot 10^{-4}$
N <sub>2</sub> , 1 атм	0	$1,7 \cdot 10^{-5}$
н-Гексан	25	$4,21 \cdot 10^{-9}$
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	25	$2,15 \cdot 10^{-9}$
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	25	$1,05 \cdot 10^{-9}$
CCl <sub>4</sub>	25	$1,41 \cdot 10^{-9}$
H <sub>2</sub> O	25	$2,43 \cdot 10^{-9}$
O <sub>2</sub> в ПЭ	25	$4,6 \cdot 10^{-11}$
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> в ПЭ	25	$3,2 \cdot 10^{-12}$

В воде	t, (°C)	D, м <sup>2</sup> /с
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	20	$1,24 \cdot 10^{-9}$
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	20	$1,02 \cdot 10^{-9}$
Глицерин	15	$0,72 \cdot 10^{-9}$
Глюкоза	11	$0,52 \cdot 10^{-9}$
Сахароза	11	$0,36 \cdot 10^{-9}$
H <sup>+</sup>	25	$9,31 \cdot 10^{-9}$
K <sup>+</sup>	25	$1,96 \cdot 10^{-9}$
Ag <sup>+</sup>	25	$1,65 \cdot 10^{-9}$
Ca <sup>2+</sup>	25	$7,92 \cdot 10^{-10}$
[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup>	25	$7,36 \cdot 10^{-10}$

# Уравнение диффузии

$$\frac{\partial C(r)}{\partial t} = \operatorname{div}[D(r)\operatorname{grad}(C(r))] + f(r, t, C)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\Delta C + f(r, t) = D\left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}\right) + f(x, y, z, t)$$

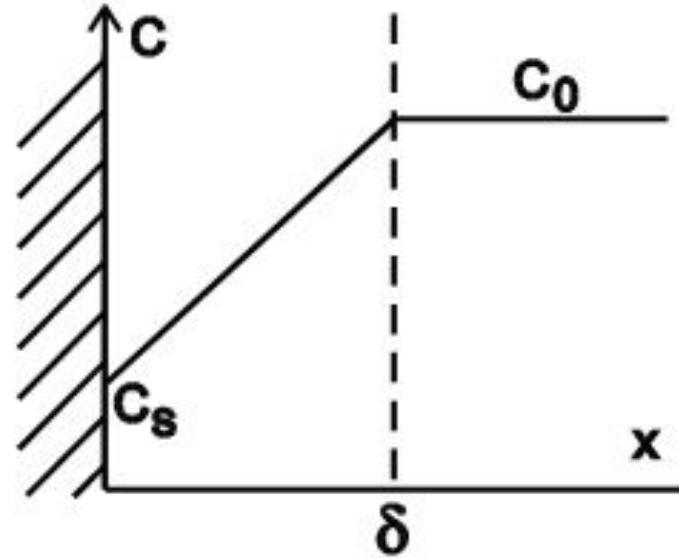
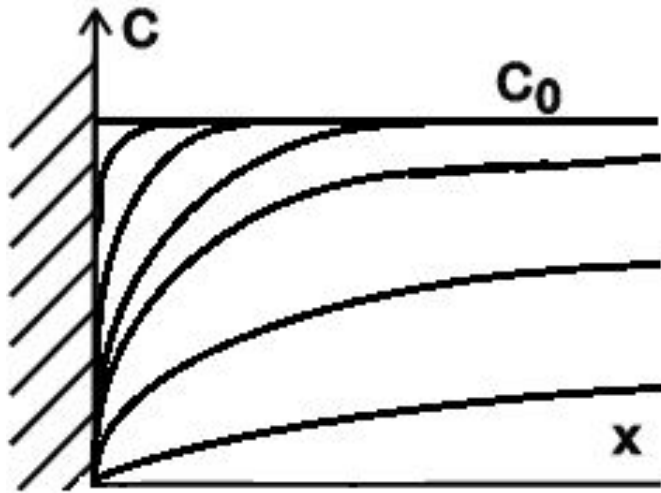
$$r^2\Delta = \frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + f(x, t, C)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{c\rho} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + q(x, t, T)$$



# Стационарная диффузионная задача



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

Граничные условия:

- 1)  $C(\delta) = C_0$
- 2)  $D \left( \frac{dC}{dx} \right)_{x=0} = k_s C(0)$

Решение:

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

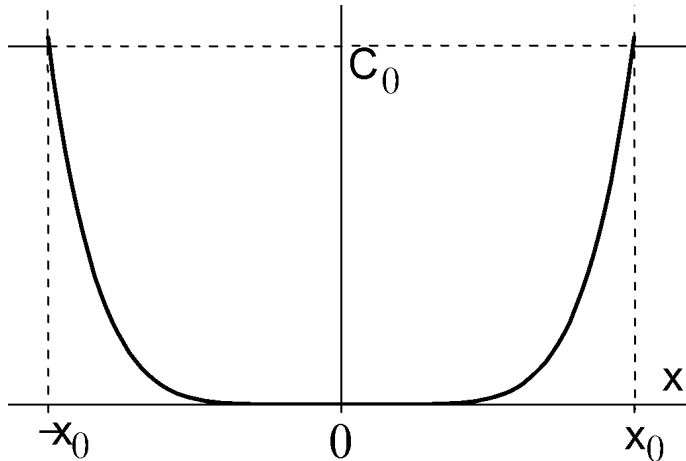
$$C(0) = C_0 / (1 + k_s \delta / D)$$

$$w = k_s / (1 + k_s \delta / D)$$

# Нелинейное уравнение

Задача о диффузии реагента

$nC \rightarrow \text{Prod}$



$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{d^2 C}{dx^2} - kC^n$$

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

$$C(x_0) = C_0$$

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

Неполное решение:

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

Понижение степени:

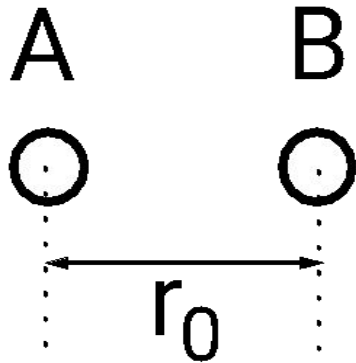
$$Dp \frac{dp}{dC} - kC^n = 0$$

$$\frac{dC}{dx} = p$$

Скорость реакции:

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

# Искусственная стационарность



$$R = r_A + r_B$$

$$D = D_A + D_B$$

Задача о клеточном эффекте

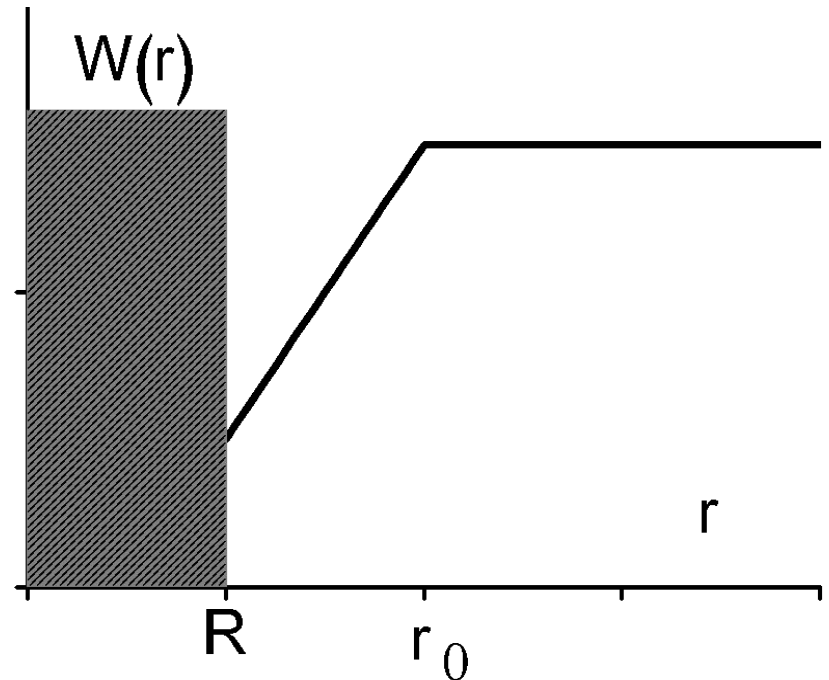
$$\frac{\partial W}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 W}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial W}{\partial r} \right)$$

$$w = rW$$

$$\frac{\partial w}{\partial t} = D \frac{\partial^2 w}{\partial r^2} = 0$$

Ответ:

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

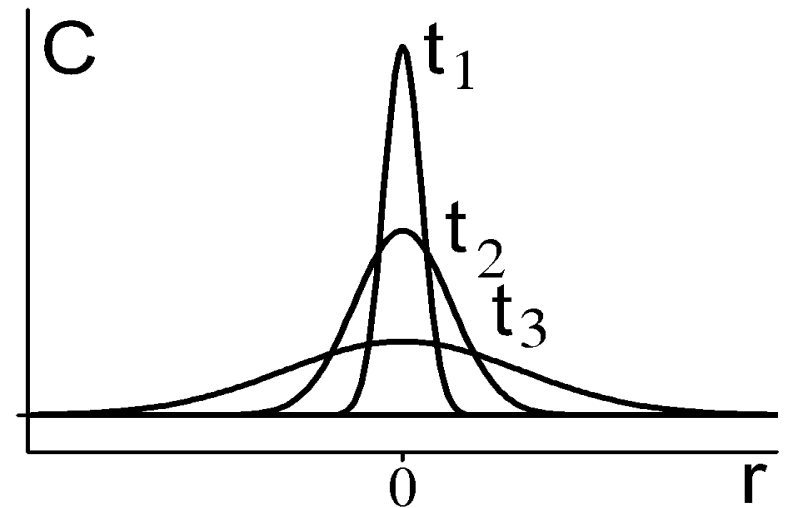


# Нестационарная кинетика

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

$$\mathbb{W} = r \quad \frac{\partial w}{\partial t} = D \frac{\partial^2 w}{\partial r^2}$$

$$C = \frac{N}{(4\pi Dt)^{3/2}} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right)$$



$$\bar{x} = \sqrt{2Dt}$$

# Методы решения

Преобразование Лапласа

$$\mathbf{F(s)} \stackrel{\cdot}{=} \mathbf{f(t)}$$
$$F(s) = \int_0^{\infty} f(t)e^{-st} dt$$

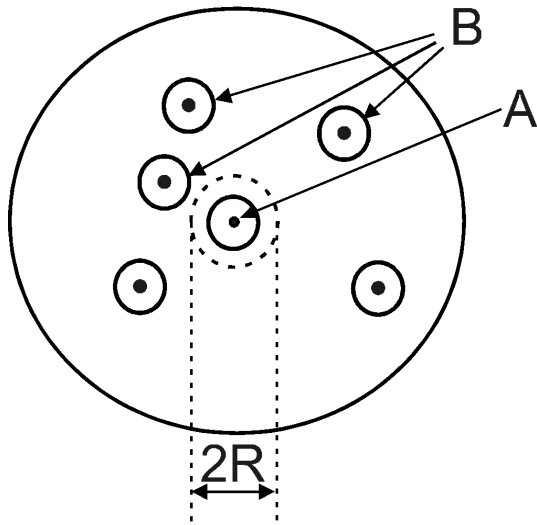
Разделение переменных:

$$C(x, t) = P(x)Q(t)$$

$$\frac{1}{D^2} \frac{1}{Q(t)} \frac{\partial Q}{\partial t} = \frac{1}{P(x)} \frac{\partial^2 P}{\partial x^2}$$

Недостаток: применимы к линейным уравнениям!

# Задача Смолуховского



$$R = r_A + r_B$$

$$D = D_A + D_B$$

$$w = rW$$

$$\frac{\partial w}{\partial t} = D \frac{\partial^2 w}{\partial r^2}$$

Граничные условия:

1)  $W(r, 0) = W_0$

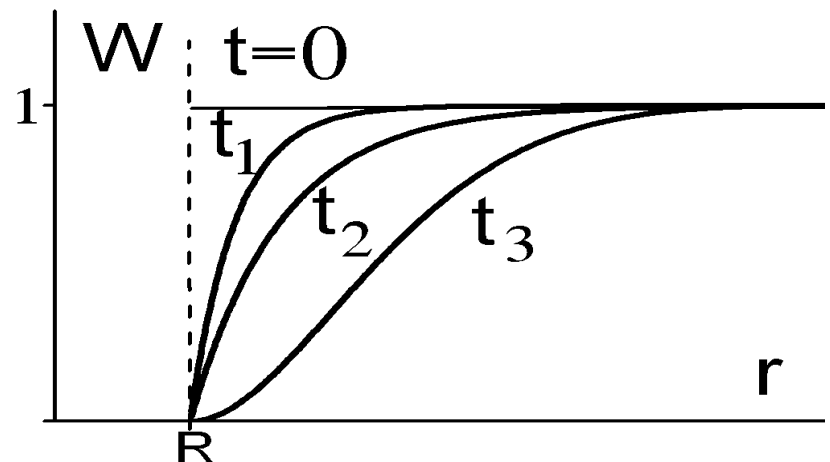
2)  $W(R, t) = 0$

3)  $W(\infty, t) = W_0$

Решение:

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

$$w_r = 4\pi R D \left( 1 + \frac{R}{\sqrt{\pi Dt}} \right) [A][B]$$



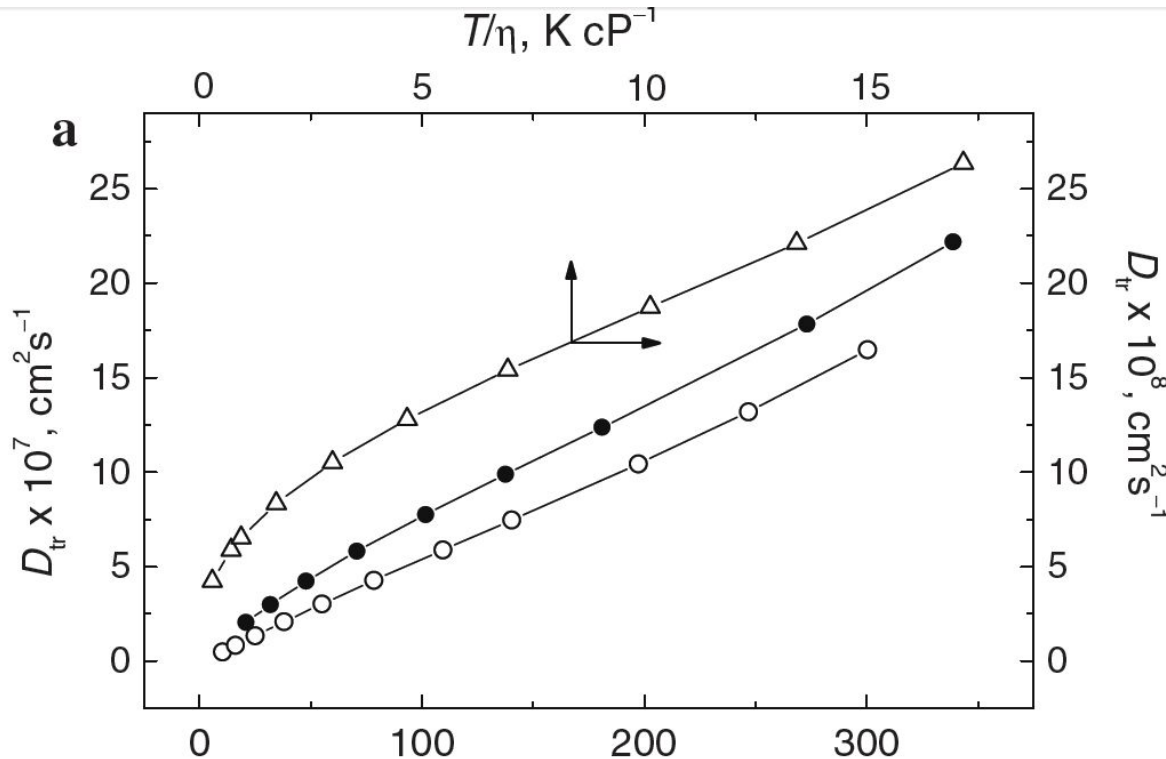
# Константа скорости реакции

$$k_r = 4\pi RD\left(1 + \frac{R}{\sqrt{\pi Dt}}\right) \approx 4\pi RD$$

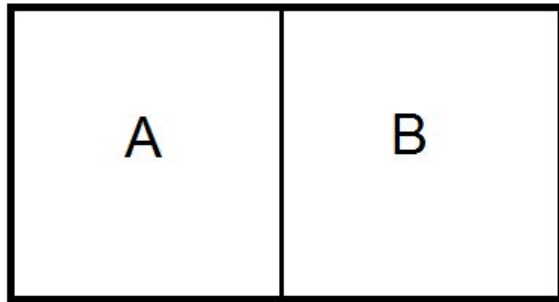
$$D = \frac{kT}{6\pi\eta R} \quad k_r = \frac{2kT}{3\eta}$$

Нестационарная часть  
КИНЕТИКИ

$$t < \frac{R^2}{\pi D}$$

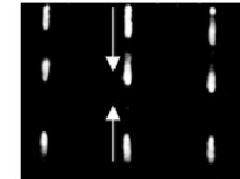
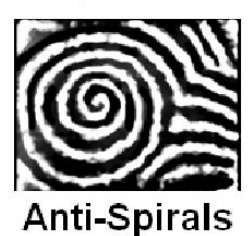
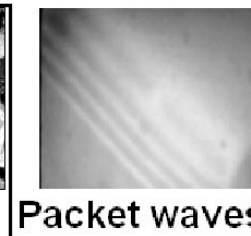
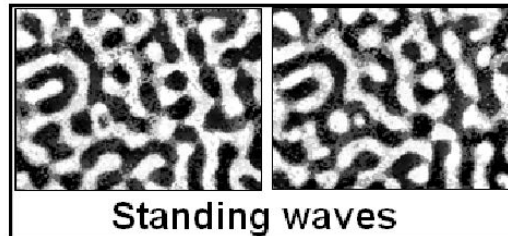
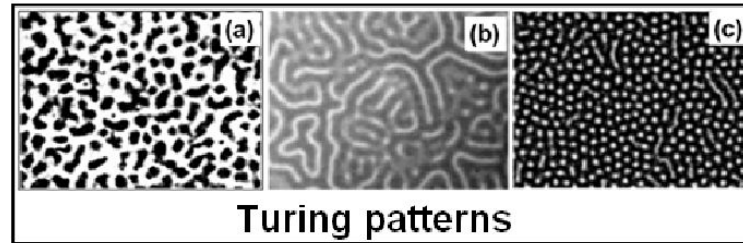
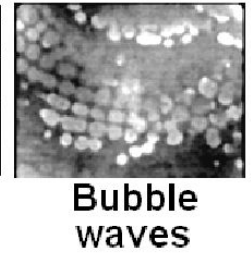
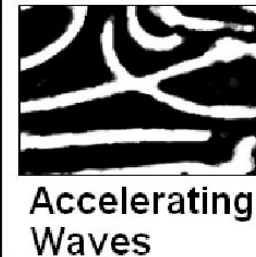
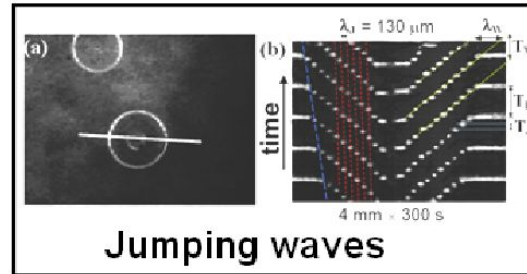


# Диффузия-реакция



Структуры в реакции Белоусова-Жаботинского

Два коэффициента диффузии, константа скорости реакции





# Смещение при диффузии

$$x \propto \sqrt{Dt}$$

Нормальная (Гауссова) диффузия

$$x \propto t^\alpha; \alpha < \frac{1}{2}$$

Аномальная (странная) диффузия  
медленная (заторможенная)  
subdiffusion

$$x \propto t^\alpha; \alpha > \frac{1}{2}$$

Аномальная (странная) диффузия  
быстрая (ускоренная)  
superdiffusion

Полимеры

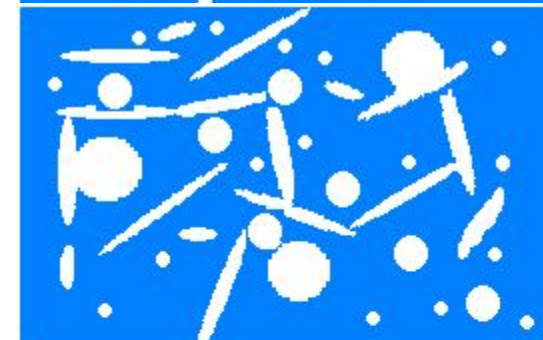
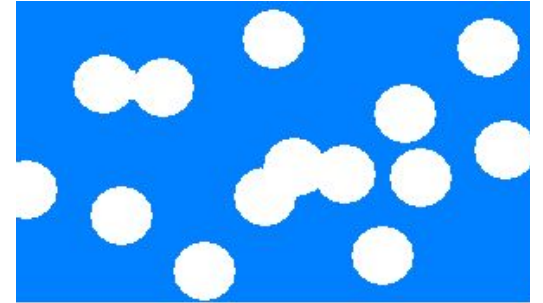
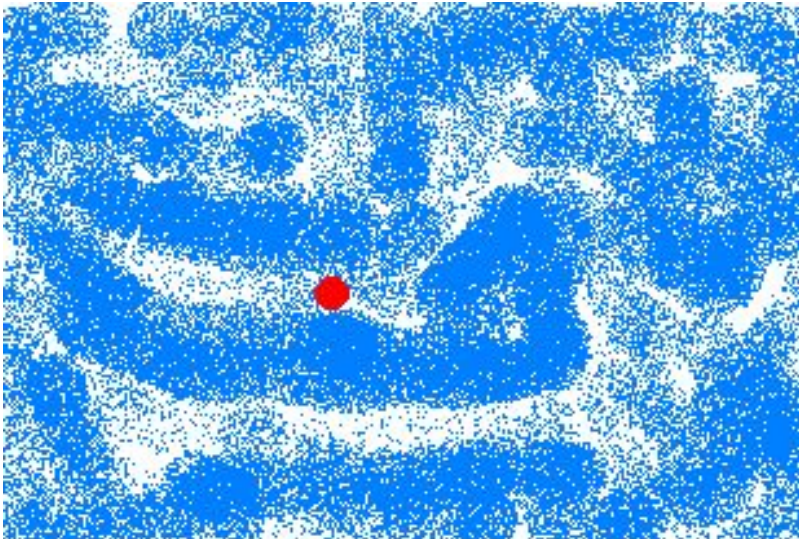
Пористые материалы

Потоки жидкости

Геологические породы и т.д.

# Неоднородность среды

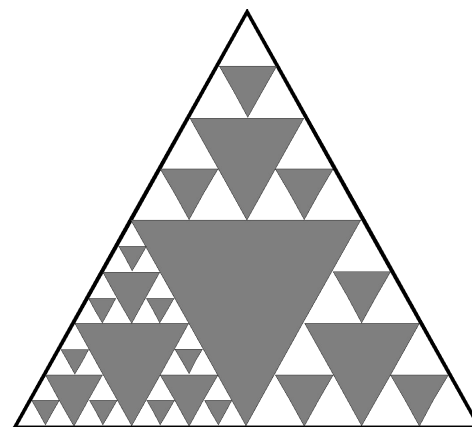
Теория перколяции (протекания)



# Фрактальная размерность

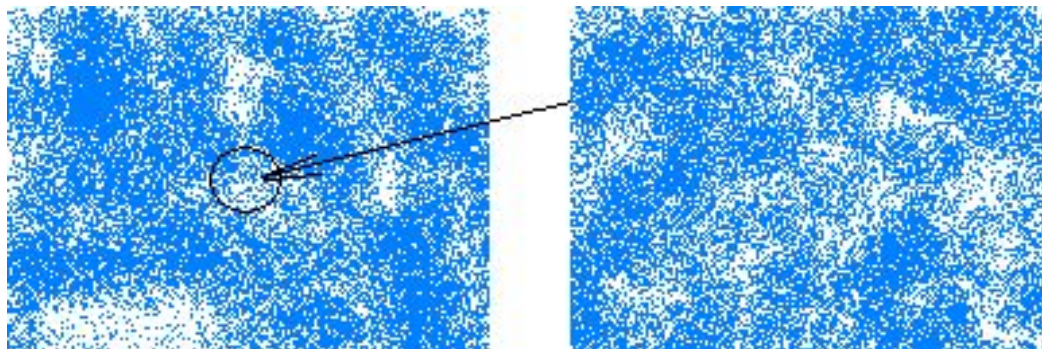
Размерность по Хаусдорфу

$$d = \lim_{\varepsilon \rightarrow \infty} \left\{ \frac{\ln[N(\varepsilon)]}{\ln[1/\varepsilon]} \right\}$$

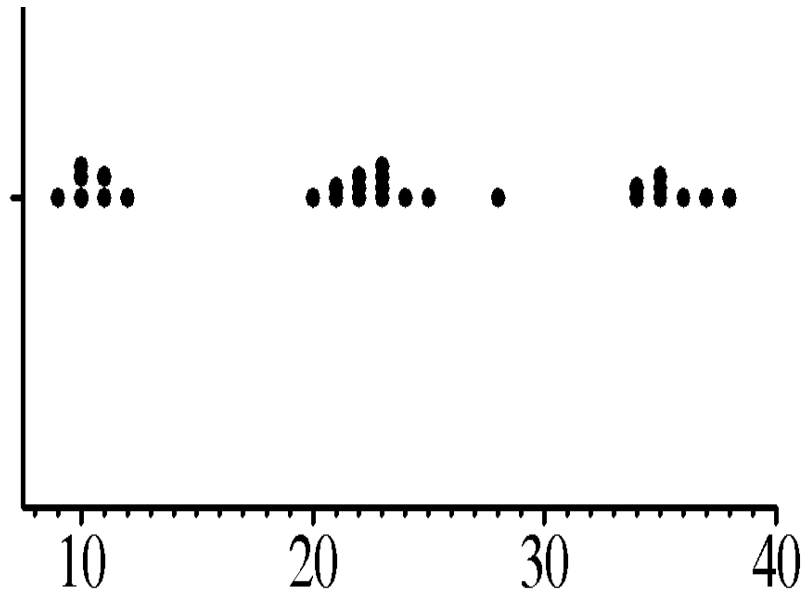


Салфетка Серпиннского

Самоподобие при увеличении разрешения:



# Фрактальные блуждания



Диффузионные скачки на различные расстояния.  
Модель подвижного свободного объема.

$$P\{R > r\} \propto r^{-\alpha}, r \rightarrow \infty$$

$$P\{\tau > t\} \propto t^{-\beta}, r \rightarrow \infty$$

**T** - память среды

# Обобщенное уравнение диффузии

$$\frac{\partial^\beta p(x, t)}{\partial t^\beta} = -D \left( -\frac{\partial^2}{\partial x^2} \right)^{\alpha/2} p(x, t) + \frac{t^{-\beta}}{\Gamma(1-\beta)} \delta(x)$$

$$0 < \alpha \leq 2, \quad 0 < \beta \leq 1$$

где производная дробного порядка:

$$\frac{\partial^\beta p(x, t)}{\partial t^\beta} = \frac{t^{-\beta}}{\Gamma(1-\beta)} \frac{\partial}{\partial t} \int_0^t \frac{p(x, \tau) d\tau}{(t-\tau)^\beta}$$

# Диффузия взаимодействующих частиц

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \text{div}(j) = 0 \quad j = -D(\text{grad}C + \frac{C}{kT} \text{grad}V)$$

$$k = 4\pi DR_{\text{eff}}$$

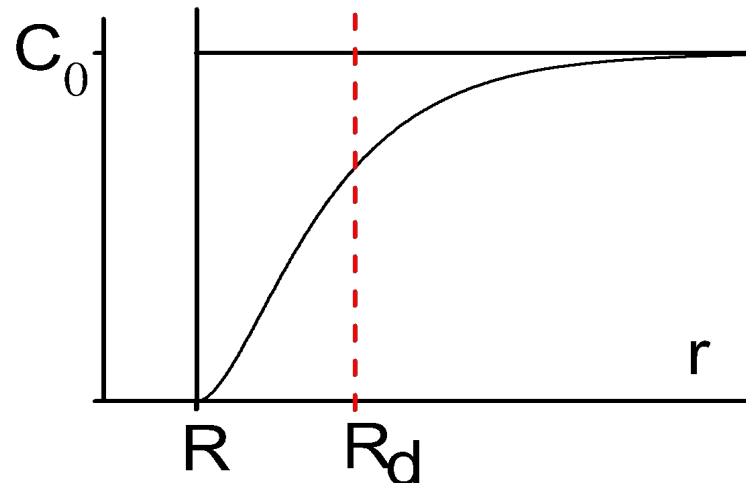
Туннельная реакция

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

Диполь-дипольное взаимодействие

$$P(r) = P_0 / r^6$$

$$R_{\text{on}} = \frac{q_1 q_2}{\epsilon kT}$$

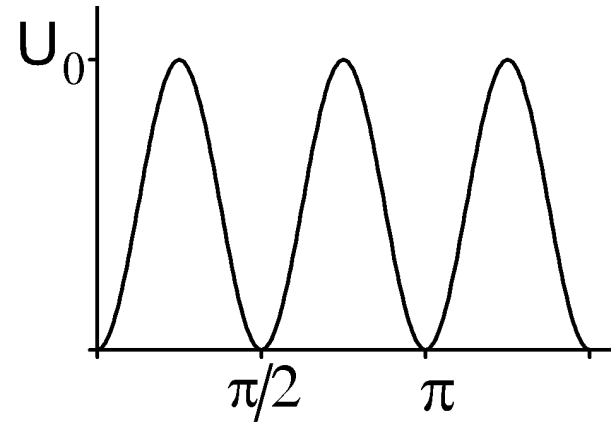
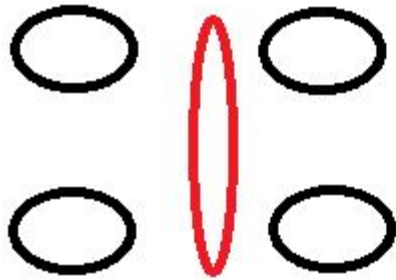


$$x \approx \sqrt{Dt} \quad \frac{(R_{\text{eff}} - R)^2}{D} = \exp(\alpha R_{\text{eff}})$$

# Вращательная подвижность

Газовая фаза (моменты инерции, вращательная энергия).

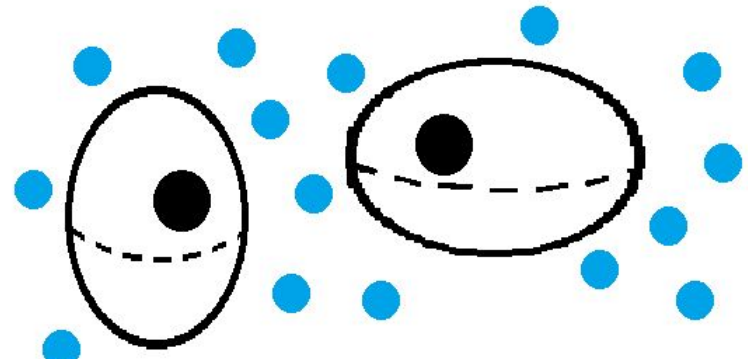
Твердая фаза (либрации).



Жидкая фаза

$$\tau_r \ll \tau_t; \quad k_r = 4 \quad D_t$$

$$\tau_r > \tau_t; \quad k_r = 4\pi R D_t S^2$$



# Вращательная диффузия

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D_t \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \rho}{\partial r} \right) + D_r \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial \rho}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \rho}{\partial \varphi^2}$$

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial Y_l^m(\theta, \varphi)}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y_l^m(\theta, \varphi)}{\partial \varphi^2} = -l(l+1) Y_l^m(\theta, \varphi)$$

Методы измерения:

- поляризация флуоресценции;
- ЭПР спектроскопия;
- ЯМР спектроскопия;
- релаксация дихроизма (двулучепреломления)



# Коэффициент вращательной диффузии

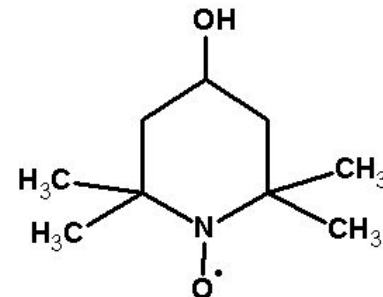
$$D_r = \frac{kT}{6\pi\eta R^3}$$

$R_{\text{eff}} = 3.8\text{Å}$  (пропанол),  
2.9Å (кумол),  
1.8Å (omim BF<sub>4</sub>)

$R_{\text{geom}} \sim 5.5\text{Å}$

## TEMPO in omimBF<sub>4</sub>

$T$ (K)	$D_{\text{rot}}^x \times 10^{-8}$ (s <sup>-1</sup> )	$D_{\text{rot}}^y = D_{\text{rot}}^z \times 10^{-8}$ (s <sup>-1</sup> )
280	2.0	0.38
290	3.2	0.58
295	3.9	0.72
300	5.2	0.94
310	9.0	1.57
320	13.3	2.64



# Заключение

1. Решаются линейные диффузионные задачи.
2. Осложнения – нелинейность, кросс-диффузия (неидеальность среды)
3. Реальные жидкости, полимеры, адсорбенты.....-

## ФРАКТАЛЫ

4. Диффузия – фрактальное движение и/или движение по фракталу
5. Диффузия взаимодействующих частиц – эмпирически
6. Реакция-диффузия – нелинейная задача