Лекция 2

Кинетика диффузионно-контролируемых реакций

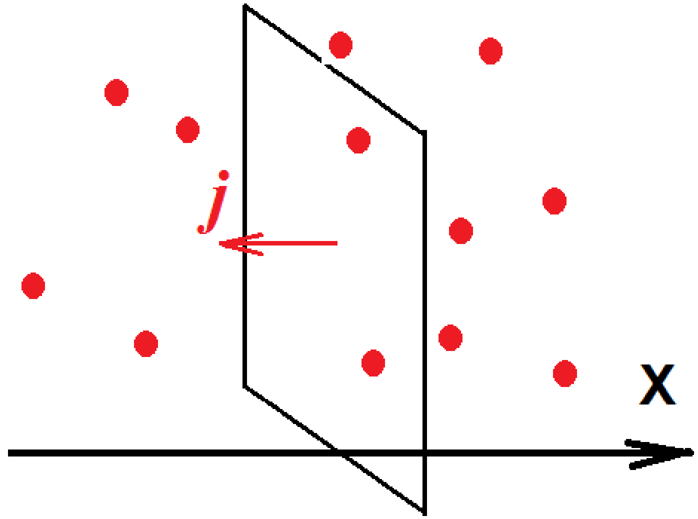
Воробьев А.Х.

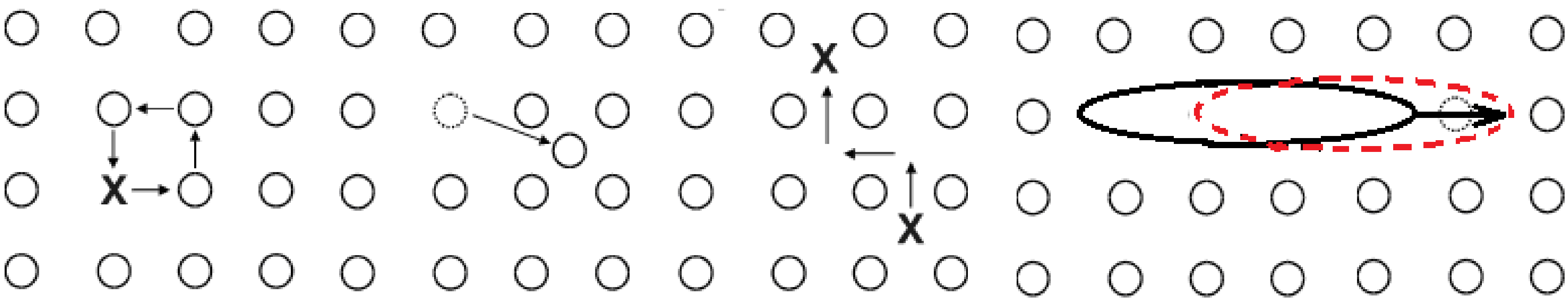
2021

Диффузионное приближение

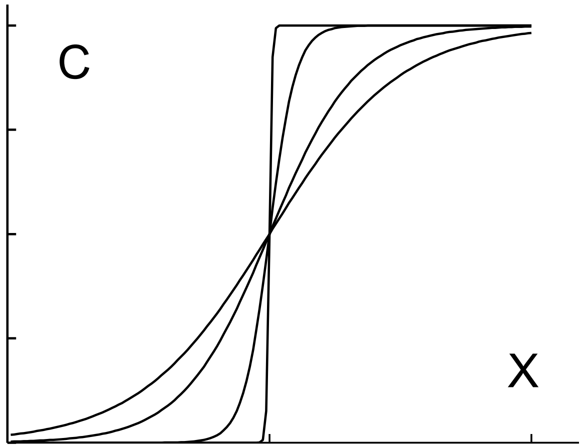
Поток: $$j = \frac{\Delta m}{S\Delta t}$$

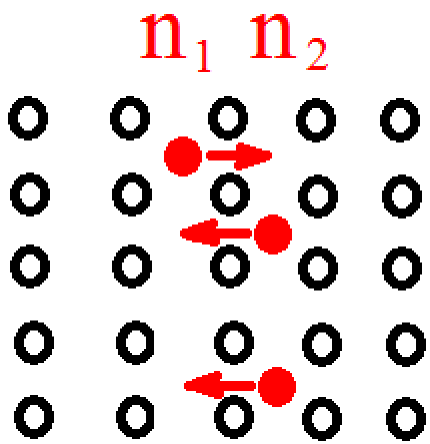
Уравнение Фика: $$j = -D\frac{\partial C}{\partial x}$$





Коэффициент диффузии





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

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

$$D = \frac{\nu \boldsymbol{l}^2}{6}$$

Формула Стокса-Эйнштейна:

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

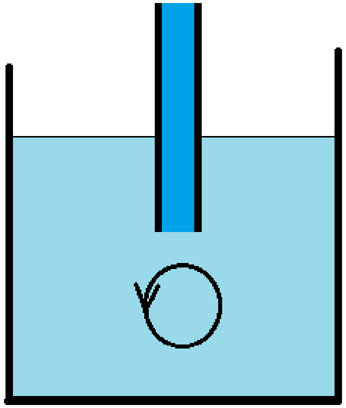
Коэффициент диффузии

	T, (°C)	D, м^2/с
He, 1 атм	0	$1{,}62 \bullet 10^{-4}$
N_2, 1 атм	0	$1{,}7 \bullet 10^{-5}$
н-Гексан	25	$4{,}21 \bullet 10^{-9}$
C_6H_6	25	$2{,}15 \bullet 10^{-9}$
C_2H_5OH	25	$1{,}05 \bullet 10^{-9}$
CCl_4	25	$1{,}41 \bullet 10^{-9}$
H_2O	25	$2{,}43 \bullet 10^{-9}$
O_2 в ПЭ	25	$4{,}6 \bullet 10^{-11}$
C_3H_8 в ПЭ	25	$3{,}2 \bullet 10^{-12}$

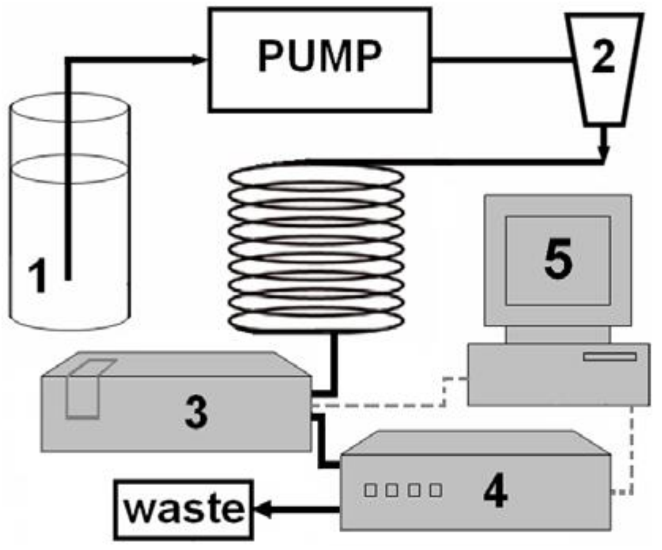
В воде	T, (°C)	D, м^2/с
C_2H_5OH	20	$1{,}24 \bullet 10^{-9}$
C_6H_6	20	$1{,}02 \bullet 10^{-9}$
Глицерин	15	$0{,}72 \bullet 10^{-9}$
Глюкоза	11	$0{,}52 \bullet 10^{-9}$
Сахароза	11	$0{,}36 \bullet 10^{-9}$
H+	25	$9{,}31 \bullet 10^{-9}$
K+	25	$1{,}96 \bullet 10^{-9}$
Ag+	25	$1{,}65 \bullet 10^{-9}$
Ca^{2+}	25	$7{,}92 \bullet 10^{-10}$
$[Fe(CN)_6]^{4-}$	25	$7{,}36 \bullet 10^{-10}$

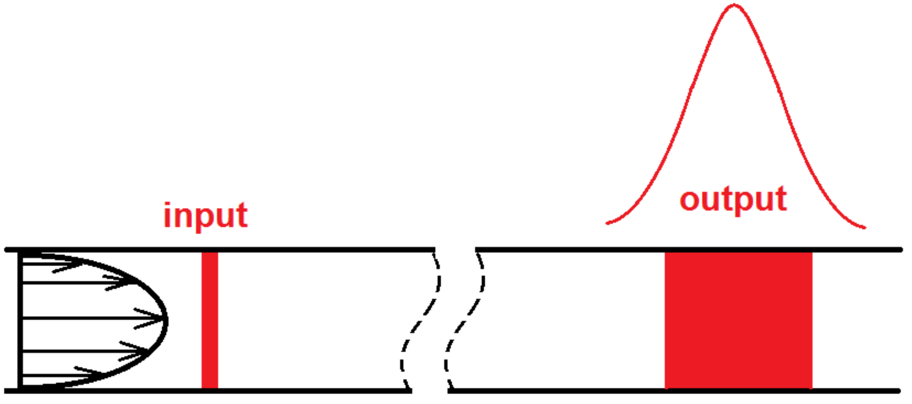
Методы определения

<u>Интегральные</u>:
Истечение из капилляра.
Полярография.

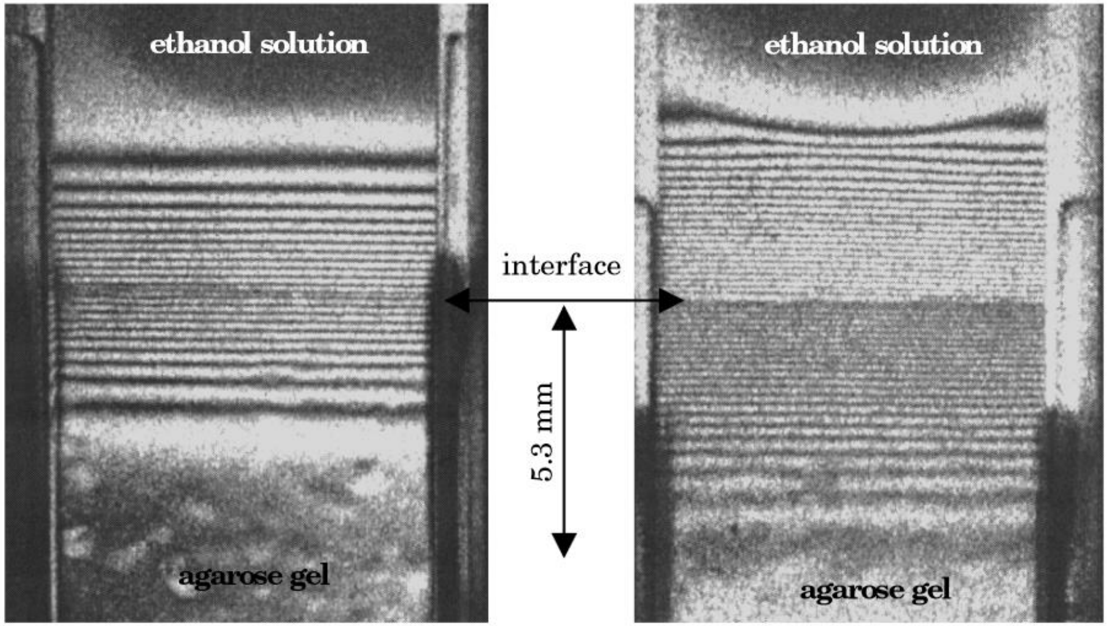


<u>Метод дисперсии Тейлора:</u>

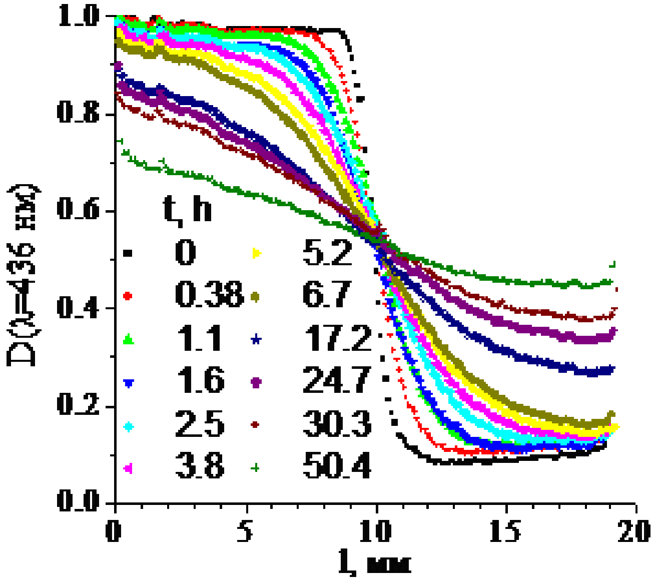




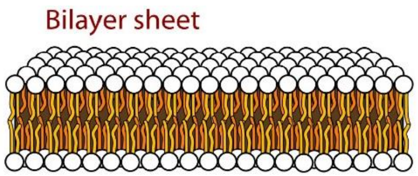
Голографическая интерферометрия:

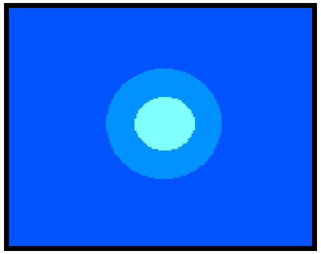


Измерение профиля. Томография.



Восстановление флуоресценции после фотообесцвечивания
(для белков, мембран и т.п.)





Метод динамического светорассеяния
(для наночастиц, белков, молекул полимеров, мицелл и т.п.)

$$G^{(2)}(\tau) = \langle \boldsymbol{I}(t)\boldsymbol{I}(t+\tau)\rangle = \lim_{T\to\infty}\frac{1}{T}\int_0^T I(t)I(t-\tau)\partial t$$

$$G^{(2)}(\tau) = a\exp\left(-\frac{2\tau}{t_c}\right) + b,$$

$$\frac{1}{t_c} = D_t q^2$$

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.

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

at $c_1 = 2.845$ M, ($NaCl$)

$c_2 = 0.948$ M ($MgCl_2$)

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

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

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

Уравнение диффузии

$$\frac{\partial C_1(r)}{\partial t} = div[D_{11}(r) grad(C_1(r))] + f_1(r,t,C_1,C_2)$$

$$\frac{\partial C_2(r)}{\partial t} = div[D_{22}(r) grad(C_2(r))] + f_2(r,t,C_1,C_2)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \mathrm{D}\Delta\mathrm{C} + f(r,t)$$

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

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\left[\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial C}{\partial r}\right) + \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial C}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 C}{\partial\varphi^2}\right]\frac{1}{r^2} + f(r,\theta,\varphi,t)$$

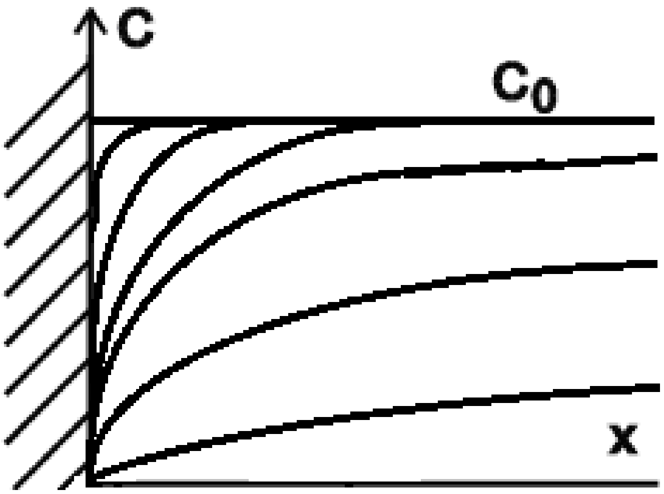
нестационарная задача:

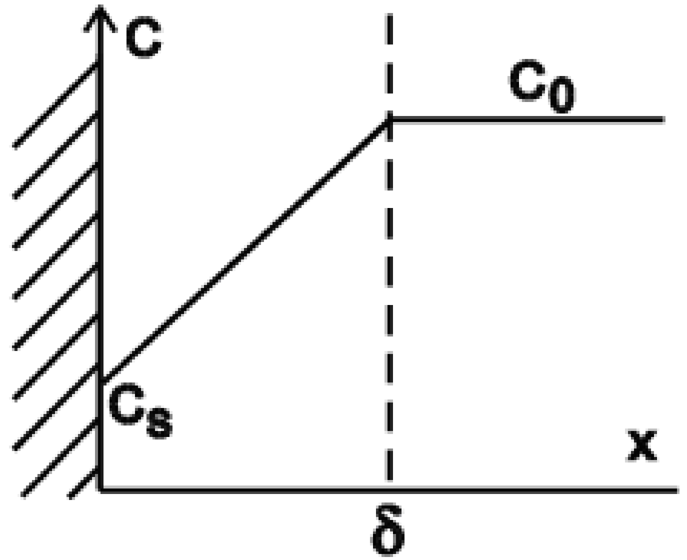
$$\frac{\partial C}{\partial t} = \mathrm{D}\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + f(x,t,C) \qquad \frac{\partial \mathrm{T}}{\partial t} = \frac{\lambda}{c\rho}\frac{\partial^2 \mathrm{T}}{\partial x^2} + q(x,t,T)$$

стационарная задача:

$$0 = \mathrm{D}\frac{d^2 C}{dx^2} + f(x,C)$$

Стационарная диффузионная задача





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

Граничные условия:

1) $C(\delta) = C_0$

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

Решение:

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

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

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

Кинетический и диффузионный режимы

$$w = \frac{C_0 k_s}{1 + \frac{k_s \delta}{D}}$$

$k_s \delta >> D$

$$w \to C_0 \frac{D}{\delta}$$

диффузионный режим

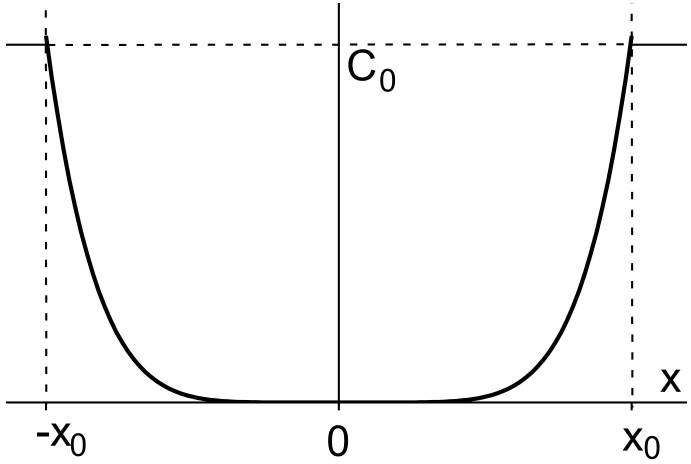
$k_s \delta << D$

$$w \to C_0 k_s$$

кинетический режим

Нелинейное уравнение

Задача о диффузии реагента



$$nC \to \mathrm{Prod}$$

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

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

$$\mathrm{C}(\mathrm{x}_0) = \mathrm{C}_0$$

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

Понижение степени:

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

$$\mathbf{D}\boldsymbol{p}\frac{\boldsymbol{dp}}{\boldsymbol{dC}} - \boldsymbol{kC^n} = 0$$

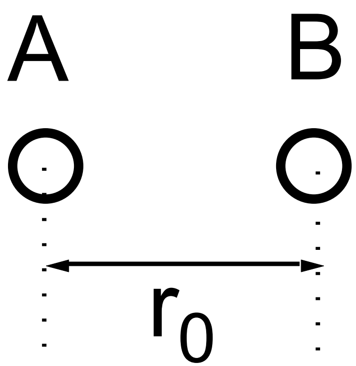
Неполное решение:

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

Скорость реакции:

$$\boxed{\mathrm{w} = \left(\frac{\mathrm{dC}}{\mathrm{dx}}\right)_{\mathrm{x}=\mathrm{x}_0} = \sqrt{\frac{2\mathrm{k}}{(\mathrm{n}+1)D}}\,\mathrm{C}_0^{(\mathrm{n}+1)/2}}$$

Сферические координаты



Задача о клеточном эффекте

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

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

$$W(\infty) = 0$$

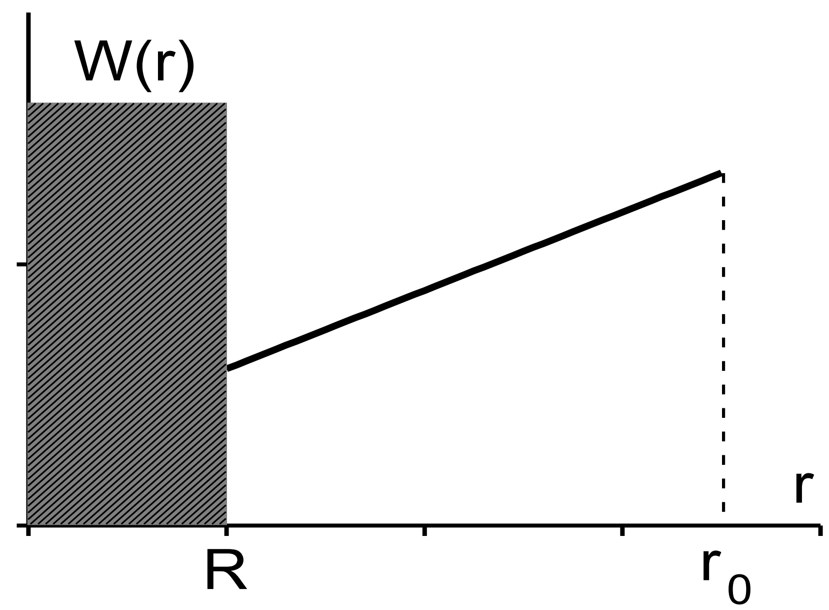
$$D\left(\frac{\partial W}{\partial r}\right)_{r=R} = k_s W(R)$$

$R = r_A + r_B$

$D = D_A + D_B$.

Ответ:

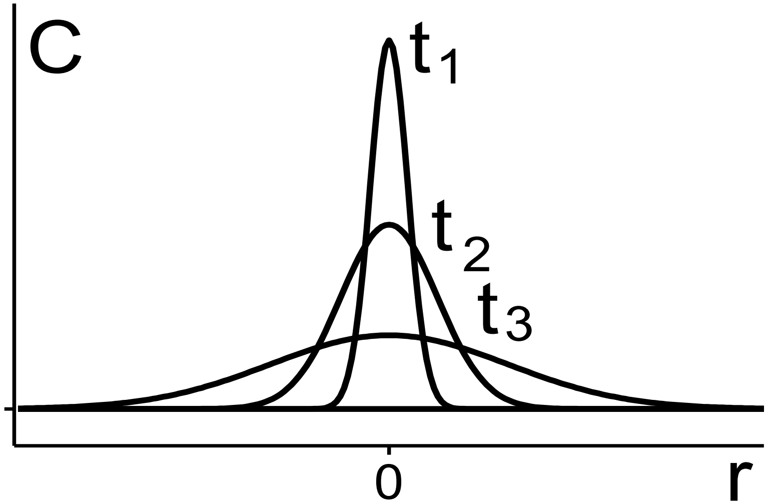
$$\boxed{P_R = \frac{R}{r_0\left(\frac{D}{k_s R} + 1\right)}}$$



Нестационарная кинетика

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

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



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

$$\bar{x} = \sqrt{2\mathrm{D}t}$$

Методы решения

Преобразование Лапласа $F(s) \risingdotseq f(t)$

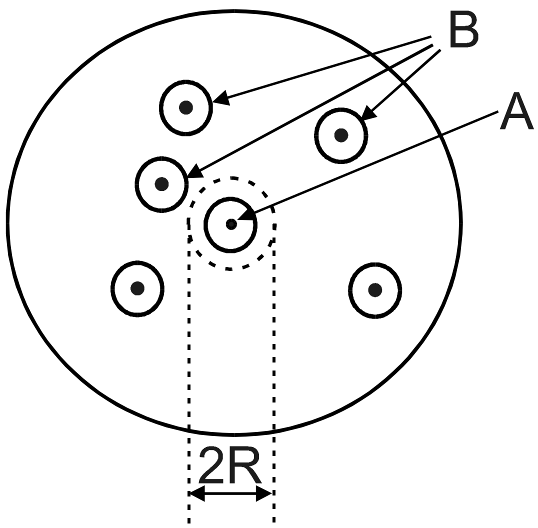
$$F(s) = \int_0^\infty f(t) e^{-st} dt$$

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) $W(r,0) = W_0$

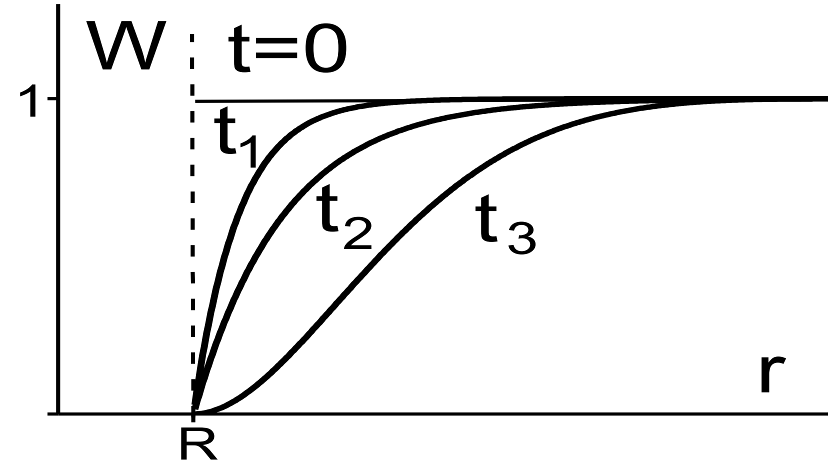
2) $W(R,t) = 0$

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

Решение:

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

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



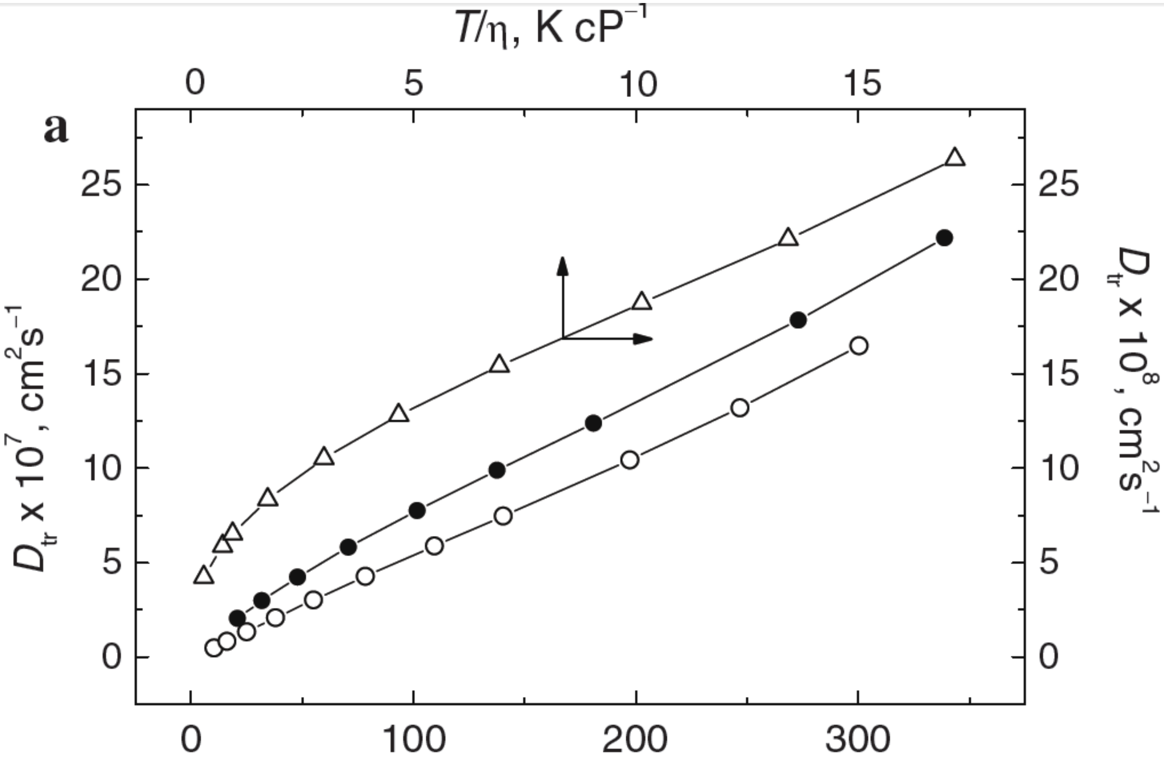
Константа скорости реакции

$$\boxed{k_r = 4\pi R\mathrm{D}\left(1+\frac{R}{\sqrt{\pi D t}}\right) \approx 4\pi R\mathrm{D}}$$

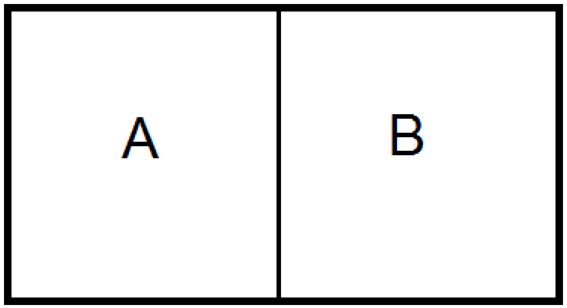
$$\mathrm{D} = \frac{k\mathrm{T}}{6\pi\eta R} \qquad \mathrm{k_r} = \frac{2\mathrm{kT}}{3\eta}$$

Нестационарная часть кинетики

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

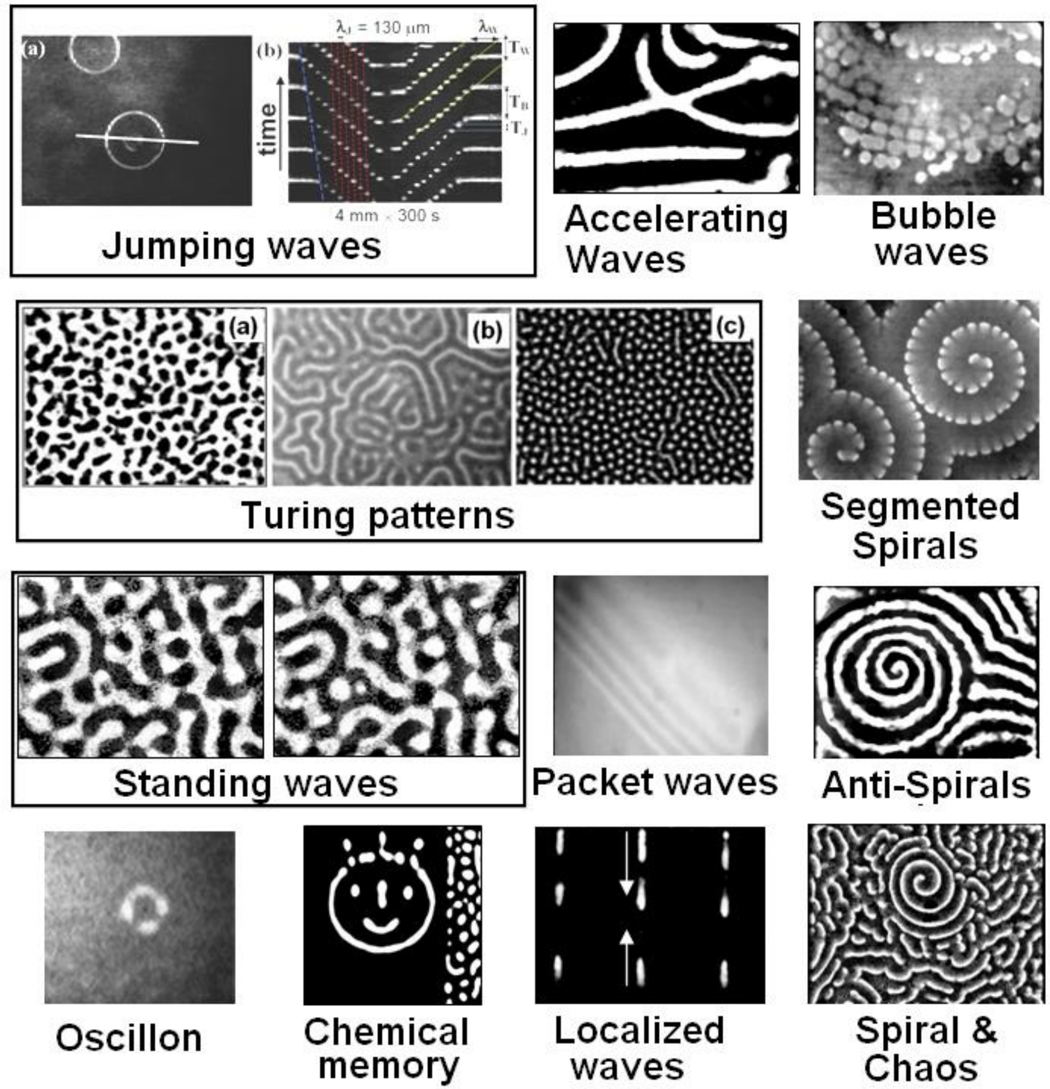


Диффузия-реакция



Два коэффициента диффузии, константа скорости реакции

Структуры в реакции Белоусова-Жаботинского



Смещение при диффузии

$$x \sim \sqrt{Dt}$$

Нормальная (Гауссова) диффузия

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

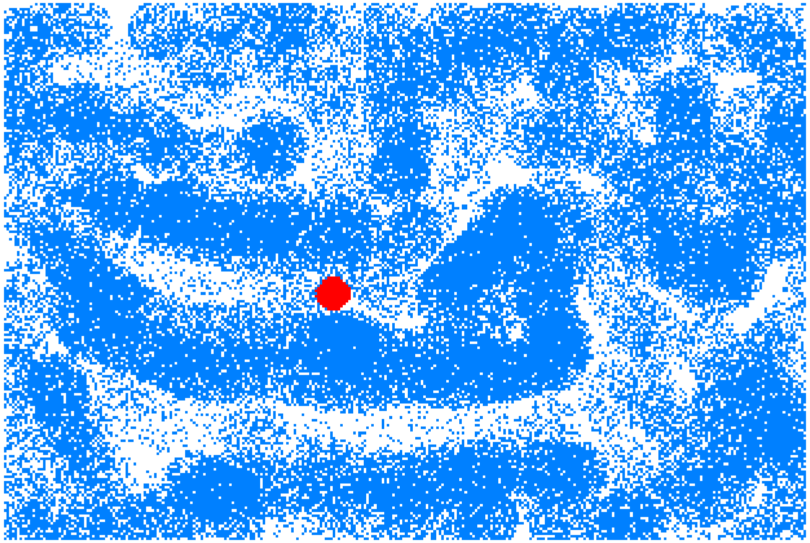
Аномальная (странная) диффузия
медленная (заторможенная)
subdiffusion

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

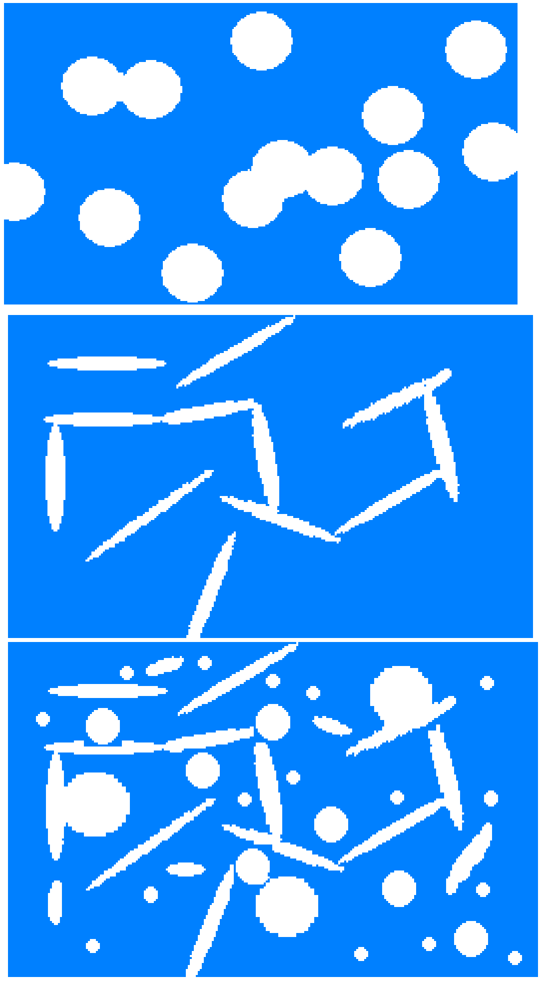
Аномальная (странная) диффузия
быстрая (ускоренная)
superdiffusion

Полимеры
Пористые материалы
Потоки жидкости
Геологические породы и т.д.

Неоднородность среды



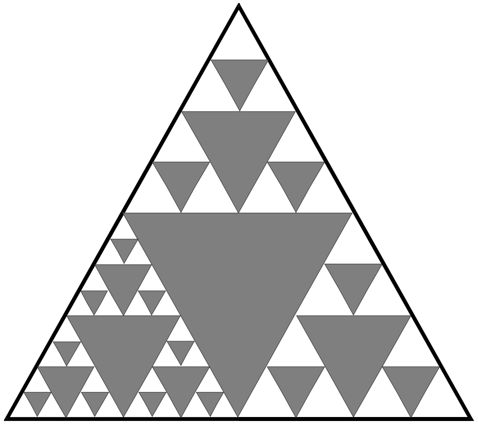
Теория перколяции (протекания)



Фрактальная размерность

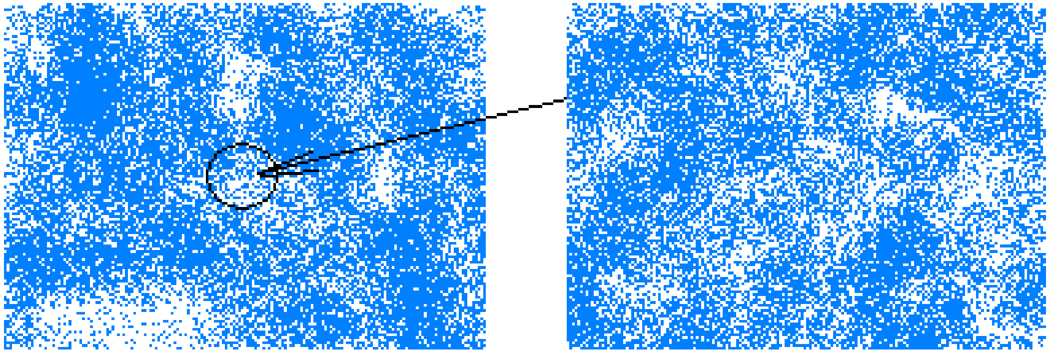
Размерность по Хаусдорфу

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



Салфетка Серпиннского

Самоподобие при увеличении разрешения:



Обобщенное уравнение диффузии

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

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

где производная дробного порядка:

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

Диффузия взаимодействующих частиц

$$\frac{\partial C}{\partial t} + div(j) = 0 \qquad j = -\mathrm{D}(gradC + \frac{C}{kT}gradV) \qquad \boxed{k = 4\pi \mathrm{DR_{eff}}}$$

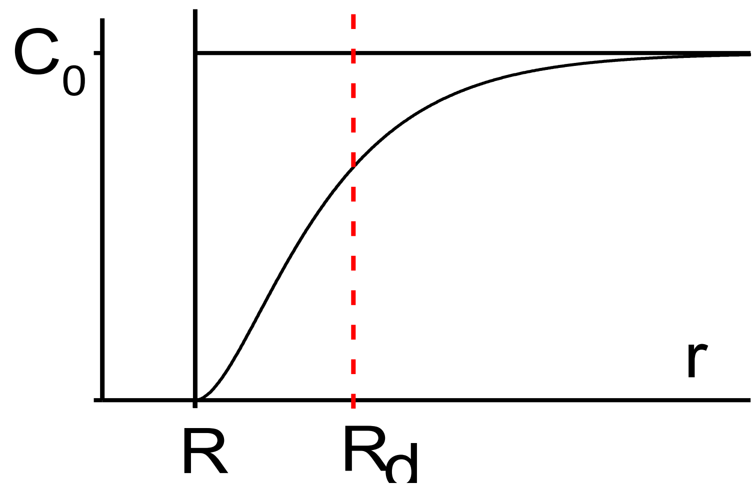
$$\mathrm{R_{on}} = \frac{\mathrm{q_1 q_2}}{\varepsilon \mathrm{kT}}$$

Туннельная реакция

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

Диполь-дипольное взаимодействие

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

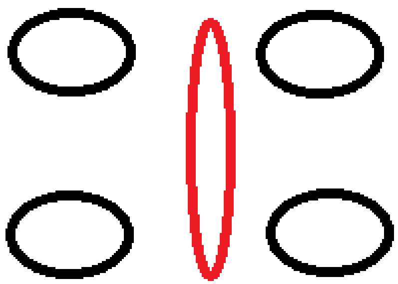


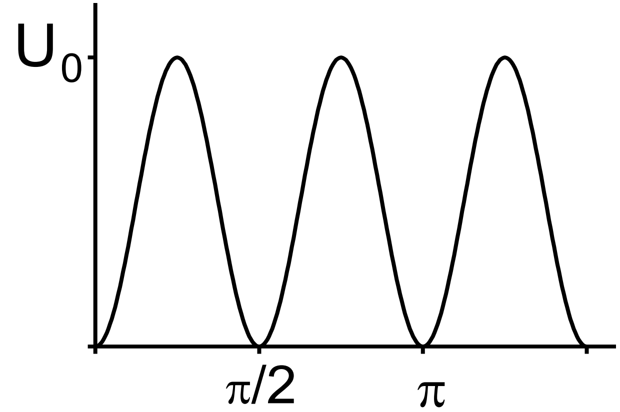
$$x \sim \sqrt{\mathrm{D}t} \qquad \frac{(\mathrm{R_{eff}} - R)^2}{D} = \exp(\alpha \mathrm{R_{eff}})$$

Вращательная подвижность

Газовая фаза (моменты инерции, вращательная энергия).

Твердая фаза (либрации).

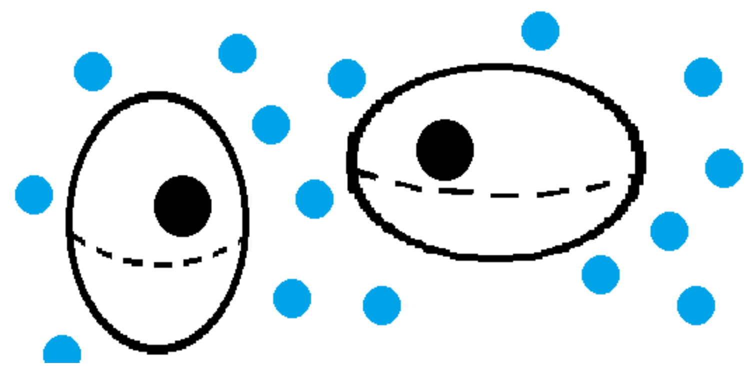




Жидкая фаза

$$\tau_{\mathrm{r}} < \tau_{\mathrm{t}}; \quad \mathrm{k}_{\mathrm{r}} = 4\pi \mathrm{R} D_t$$

$$\tau_r > \tau_t; \quad k_r = 4\pi R\mathrm{D}_t S^2$$



Вращательная диффузия

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

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

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

Коэффициент вращательной диффузии

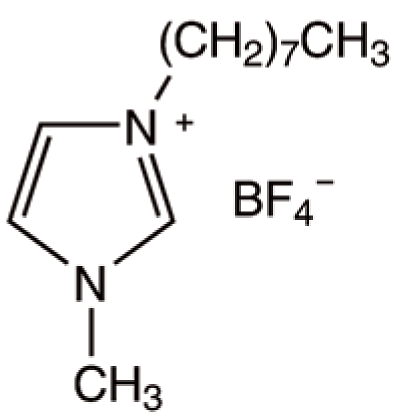
$$D_r = \frac{kT}{6\pi\eta R^3}$$

R_{eff} = 3.8A (пропанол),
2.9A (кумол),
1.8A (omim BF_4)
R_{geom} ~ 5.5 A

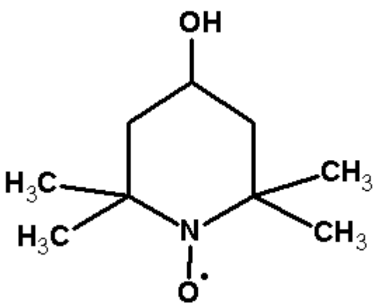
TEMPOL in omimBF_4

T (K)	$D^x_{rot} \times 10^{-8}$ (s^{-1})	$D^y_{rot} = D^z_{rot} \times 10^{-8}$ (s^{-1})
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

omimBF_4



TEMPOL

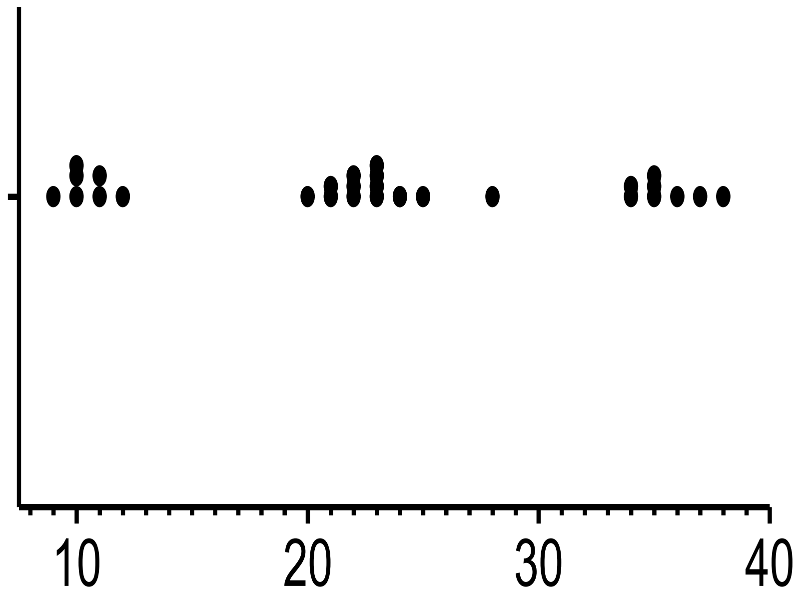


Заключение

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
7. Вращательные молекулярные движения

- нерешенные задачи

Фрактальные блуждания



Диффузионные скачки на различные расстояния. Модель подвижного свободного объема.

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

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

τ - память среды