

6. ДИФФУЗИОННАЯ КАРТА БЕКМАНА 1

6.1 Показатели асимметрии и эксцесса в диффузии 1

6.2 Статистические распределения на карте Бекмана 3

6.2 Диффузионные ситуации на карте Бекмана 4

6.2.1 Классическая диффузия 4

6.2.2 Параллельная диффузия по двум независимым каналам 5

6.2.3 Проницаемость + необратимая химическая реакция 1-го порядка 6

6.2.4 Проницаемость + обратимая химическая реакция 1-го порядка 7

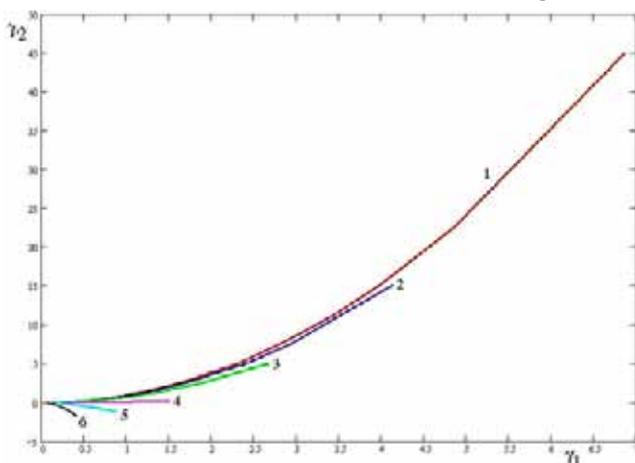
6.2.5 Сорбция дисперсионными средами 9

6.2.6 Сорбция дефектными средами 14

6.2.7 Анализ формы кривых термостимулированного газовыделения методом моментов 15

6. ДИФФУЗИОННАЯ КАРТА БЕКМАНА

6.1 Показатели асимметрии и эксцесса в диффузии



До сих пор, мы, следуя методу Пирсона, строили диффузионную карту на параметрических моментах:

$$\beta_1 = \frac{M_3^2}{M_2^3}$$

$$\beta_2 = \frac{M_4}{M_2^2},$$

где центральные моменты: M_2 - дисперсия, M_3 - асимметрия и M_4 - эксцесс (радиус кривизны в моде). Поскольку M_3 возводится в квадрат, то значения β_1 не зависят от типа асимметрии - левосторонняя асимметрия совпадает с правосторонней (показатель β_1 - всегда

положительное число).

При такой записи происходит значительная свёртка информации: поскольку асимметрия берётся по модулю, то распределения, имеющие одинаковые асимметрии, но направленные в разные стороны, будут изображены единственной точкой на карте Пирсона. Такая сильная свёртка часто оказывается излишней и даже вредной. Например, в диффузии было бы гораздо информативнее, если бы карта основных моментов имели бы как положительные, так и отрицательные сектора, поскольку с точки зрения идентификации модели знак асимметрии является критериальным. Было бы также полезно, чтобы эксцесс (плосковершинность) мог бы быть как положительным, так и отрицательным.

С этой целью Бекман построил диффузионную карту не на параметрических моментах, а на параметрах асимметрии и эксцесса:

$$\gamma_1 = \pm\sqrt{\beta_1} = \frac{M_3}{M_2^{3/2}} \quad (405)$$

$$\gamma_2 = \beta_2 - 3 = \frac{M_4}{M_2^2} - 3 \quad (406)$$

Табл. 32. Формулы для расчёта параметров диффузионной карты Бекмана.

Начальные моменты	Центральные моменты	Основные моменты
$\mu_1 = \int_0^{\infty} t f(t) dt$	$M_1 = 0$	$\gamma_1 = \frac{M_3}{M_2^{3/2}}$ $\gamma_2 = \frac{M_4}{M_2^2} - 3$
$\mu_2 = \int_0^{\infty} t^2 f(t) dt$	$M_2 = \mu_2 - (\mu_1)^2$	
$\mu_3 = \int_0^{\infty} t^3 f(t) dt$	$M_3 = \mu_3 - 3\mu_1\mu_2 + 2(\mu_1)^3$	
$\mu_4 = \int_0^{\infty} t^4 f(t) dt$	$M_4 = \mu_4 - 4\mu_3\mu_1 + 6\mu_2(\mu_1)^2 - 3(\mu_1)^4$	

Показатели γ_1 и γ_2 могут быть как положительными, так и отрицательными, что позволяет различить левостороннюю и правостороннюю асимметрии, и непосредственно судить о кривизне распределения относительно нормального распределения. Острровершинность также имеет разный знак относительно нормального распределения. Построенная на параметрах асимметрии и эксцесса карта (карта Бекмана) имеет начало координат в точке гауссового (нормального) распределения. При этом ось со вторым моментом направлена вверх, как это принято в декартовых координатах (а не вниз, как у Пирсона).

Рис. 93. Биномиальное распределение на карте Бекмана: $p= 0,02$ (1); $0,05$ (2); $0,1$ (3); $0,2$ (4); $0,3$ (5) и $0,4$ (6).

Для наглядности, параметры некоторых статистических распределений собраны в **Табл. 33**, а некоторые диффузионные ситуации – в **Табл. 34**.

Табл. 33. Параметры асимметрии и эксцесса некоторых статистических распределений.

Распределение	Асимметрия, γ_1	Эксцесс, γ_2
Биномиальное (Бернулли)	$\frac{q-p}{\sqrt{npq}}$	$\frac{1-6pq}{npq}$
Распределение Пуассона	$\frac{1}{\sqrt{\lambda}}$	$\frac{1}{\lambda}$
Геометрическое	$\frac{2-p}{\sqrt{1-p}}$	$6 + \frac{p^2}{1-p}$
Равномерное	0	-1,2
Экспоненциальное (показательное)	2	6
Лапласа (двойное показательное)	0	3
Нормальное	0	0
Логнормальное	$e^{-\mu-\sigma^2/2}(e^{\sigma^2}+2)\sqrt{e^{\sigma^2}-1}$	$e^{4\sigma^2}+2e^{3\sigma^2}+3e^{2\sigma^2}-6$
Гамма	$\frac{2}{\sqrt{p}}$	$\frac{6}{p}$
Хи-квадрат (Пирсон)	$\frac{\sqrt{8}}{\sqrt{\nu}}$	$\frac{12}{\nu}$
Бета	$\frac{2(q-p)\sqrt{p+q+1}}{(p+q+2)\sqrt{pq}}$	$6\frac{p^3-p^2(2q-1)+q^2(q+1)-2pq(q+2)}{pq(p+q+2)(p+q+3)}$
Стьюдента	0	$\frac{6}{\nu-4}$

Табл. 34. Параметры асимметрии и эксцесса для классической диффузии в телах простой геометрической формы.

Диффузия	Асимметрия, γ_1	Эксцесс, γ_2
Проницаемость	1,807	5,1429
Электрохимический вариант проницаемости	1,96	5,83
Кинетический режим	2	6
Сорбция пластиной	2,161	6,67
Сорбция сферой	3,484	8,78
Сорбция цилиндром	2,324	7,728
Сорбция бесконечной средой	0,713	-0,86

6.2 Статистические распределения на карте Бекмана

На Рис. 94 некоторые известные статистические распределения нанесены на карту Бекмана.

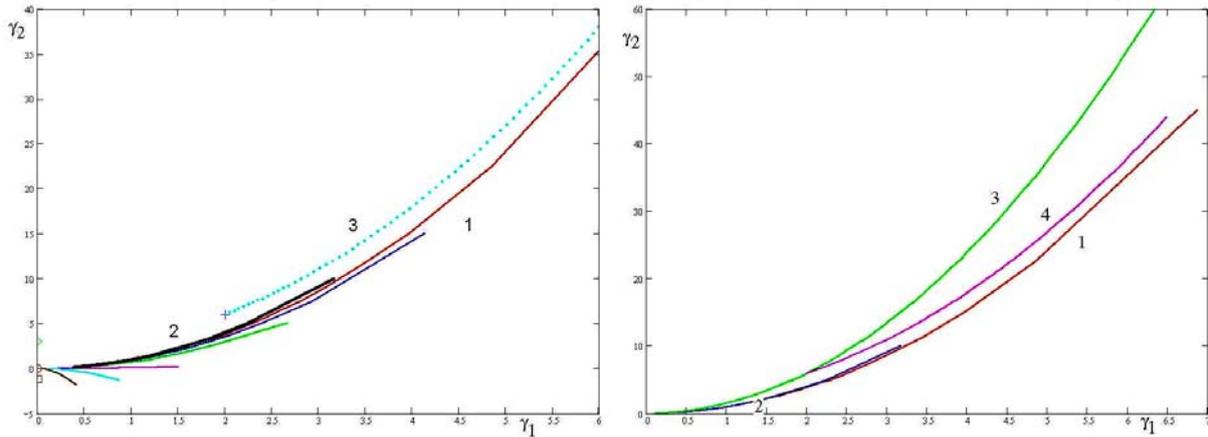


Рис. 94. Некоторые статистические распределения на карте Бекмана. Слева: биномиальное распределение (1), распределение Пуассона (2) и геометрическое (3); нормальное (круг), равномерное (квадрат), Лапласа (ромб) и экспоненциальное (крест). Справа: биномиальное, $p = 0,02$ (1), геометрическое (2), гама (3) и геометрическое (4) распределения.

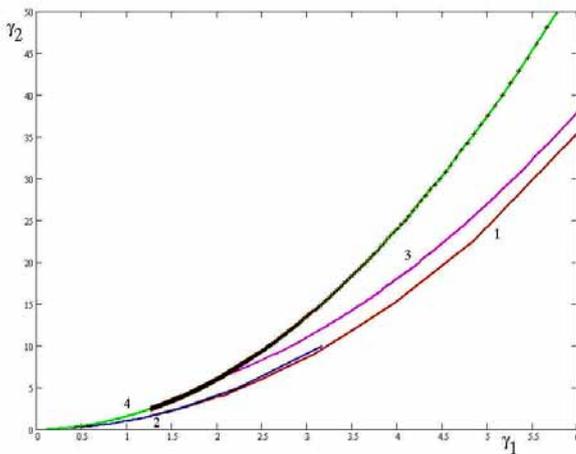


Рис. 95. Статистические распределения на карте Бекмана: биномиальное, $p=0,02$ (1), Пуассона (2), геометрическое (3), гама (4) и хи-квадрат (кресты).

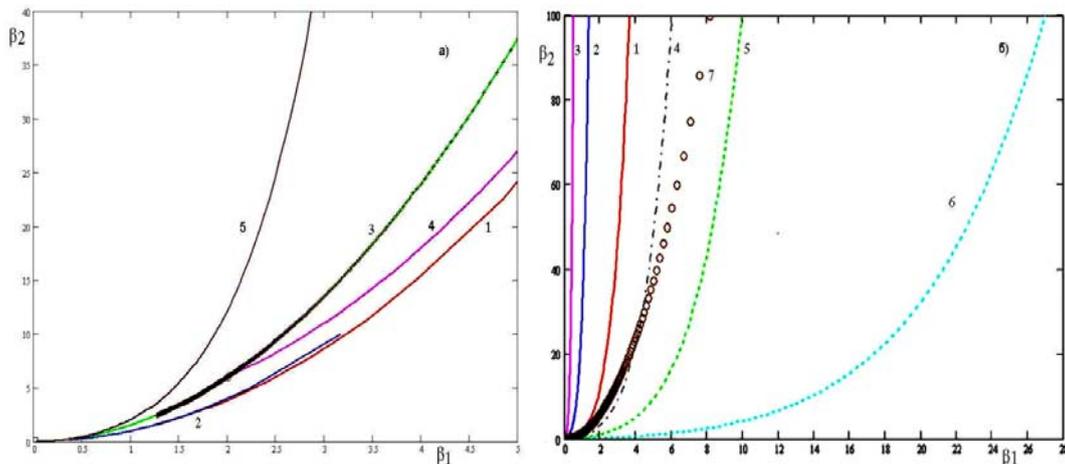


Рис. 96. Логнормальное распределение: а) Сравнение с другими статистическими распределениями: 1 – биномиальное распределение, $p=0,02$; 2 – распределение Пуассона, 3 – гама, 4 – геометрическое, 5 – логнормальное ($\mu=0$); б) Влияние величины дисперсии на основные параметры логнормального распределения: $\mu=0$ (1), 1 (2), 3 (3), -1 (5), -2 (6), -0,5 (4), гама-распределение (7).

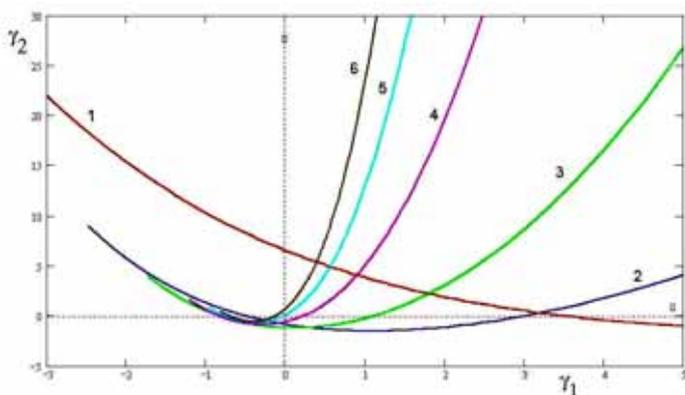


Рис. 97. Бета-распределение, $B(p)$: $q=0,1$ (1); 0,5 (2); 1 (3); 2 (4); 3 (5); 4 (6).

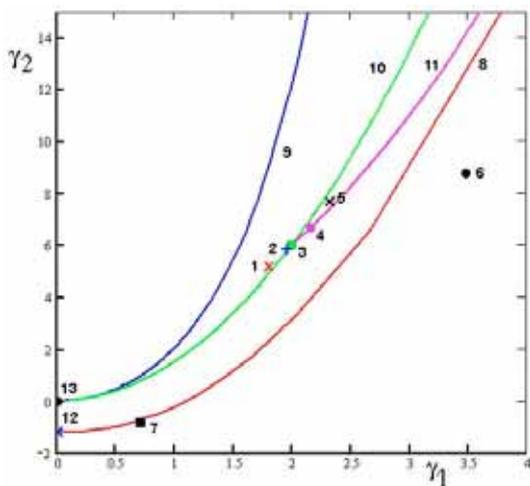


Рис. 98. Диффузионные ситуации (классический механизм диффузии) и стандартные статистические распределения на карте Бекмана: 1 – проницаемость пластины; 2 – электрохимический вариант метода проницаемости; 3 – кинетический режим диффузии; 4 – сорбция пластиной; 5 – сорбция сферой; 6 – сорбция цилиндром; 7 – сорбция бесконечной средой; 8 – Бета-распределение, $q=1$; 9 – логнормальное распределение; 10 – Гамма-распределение; 11 – геометрическое распределение; 12 – равномерное распределение; 13 – нормальное распределение.

6.2 Диффузионные ситуации на карте

Бекмана

Перейдём теперь к использованию карты Бекмана для анализа диффузионных ситуаций.

6.2.1 Классическая диффузия

На **Рис.** показано расположение на карте Бекмана классической диффузии, измеренной разными методиками на образцах различной геометрии. Для наглядности там же приведены моменты некоторых одно- и двухпараметрических статистических распределений. Проницаемость отображается единственной точкой с координатами $\gamma_1 = 1,807$ и $\gamma_2 = 5,143$. От этой точки ведётся отсчёт других механизмов газопроницаемости.

Попробуем ответить на вопрос, как влияет ошибка определения потока на выходе из мембраны на положение этой точки на карте Бекмана. В ходе проводимого с этой целью математического моделирования на кинетическую кривую газопроницаемости $J(t)$ накладывали случайную ошибку определённого уровня и проводили несколько параллельных математических «экспериментов», полученные точки наносили на карту с координатами γ_{1i} и γ_{2i} – получая некоторое облако рассеяния. Затем уровень погрешности повышали и проводили новый эксперимент. Полученные результаты приведены на **Рис. 99**. Видно, что основные моменты весьма чувствительны к точности измерения потока диффузанта. Настолько чувствительны, что делают практически невозможным использования карты Бекмана в диффузионных исследованиях (для теоретического анализа сложных диффузионных ситуаций эта карта, однако, очень и очень полезна). Как видно из рисунка, результаты рассеиваются вовсе не по сфере, как это имело бы место, если бы γ_1 и γ_2 обладали бы одинаковой чувствительностью к ошибкам эксперимента, а вытягиваются вдоль некой кривой, причём с ростом уровня погрешности, разброс основных параметров увеличивается.

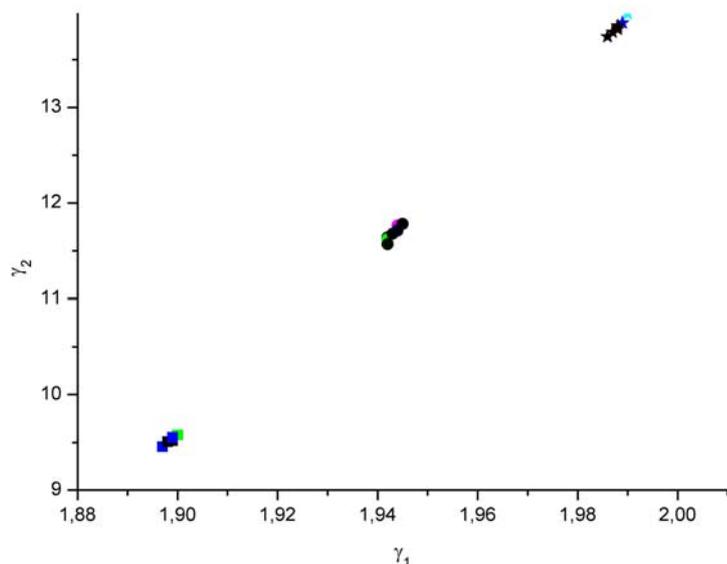


Рис. 99. Влияние ошибки эксперимента на значение показателей асимметрии и эксцесса кривой проницаемости: $D=10^7$ см²/сек, $H=10^{-2}$ см (три уровня ошибки: $1 \cdot 10^{-6}$, $1,5 \cdot 10^{-6}$ и $2 \cdot 10^{-6}$ от максимального значения)

6.2.2 Параллельная диффузия по двум независимым каналам

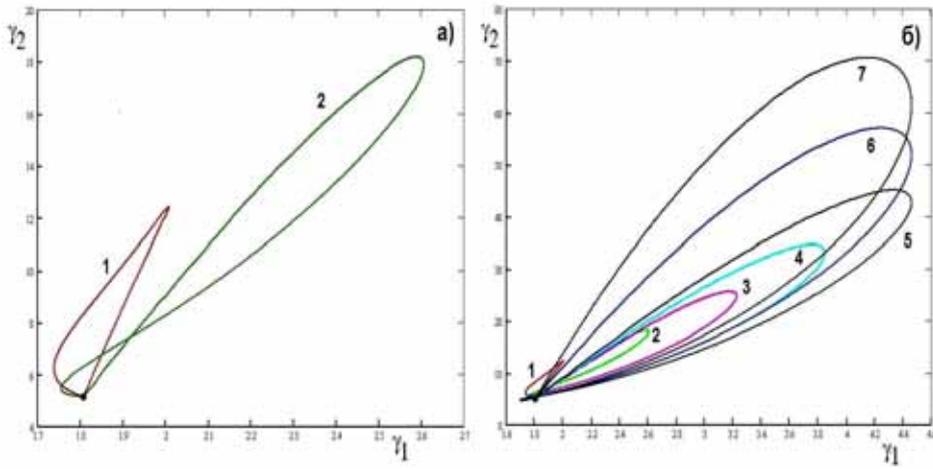


Рис. 100. Параллельная диффузия на карте Бекмана (проницаемость по механизму классической диффузии по двум независимым каналам) – изменение содержание второй (более высоко проницаемой) фазы $p_2=1-p_1$: $H=10^{-2}$ см, $\Gamma_1=\Gamma_2$: а) $D_1=10^{-8}$ см²/с, $D_2=2 \cdot 10^{-8}$ (1) и $D_2=2.5 \cdot 10^{-8}$; б) $D_1=10^{-8}$ и $D_2=2 \cdot 10^{-8}$ (1), $2.5 \cdot 10^{-8}$ (2), $3 \cdot 10^{-8}$ (3), $3.5 \cdot 10^{-8}$ (4), $4 \cdot 10^{-8}$ (5), $4.5 \cdot 10^{-8}$ (6), $5 \cdot 10^{-8}$ (7)

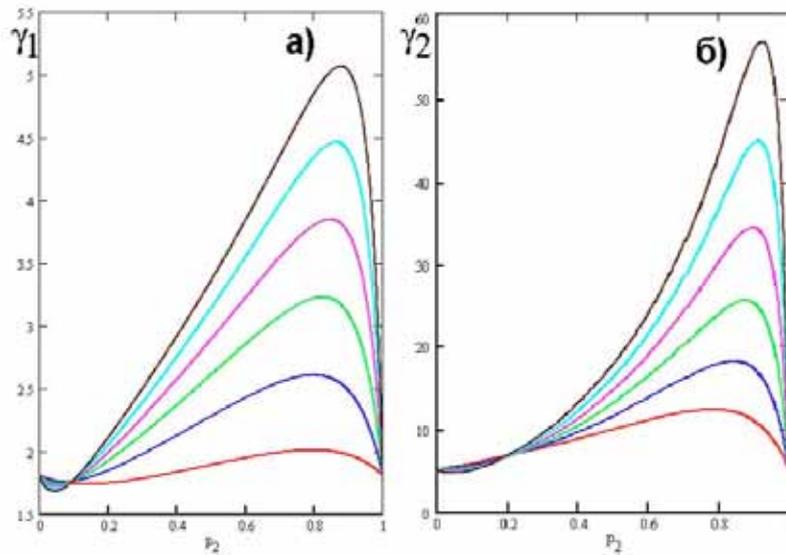


Рис. 101. Асимметрия и эксцесс для проницаемости по двум каналам – увеличение доли высокопроницаемой фазы. Обозначения как на **Рис. 100**.

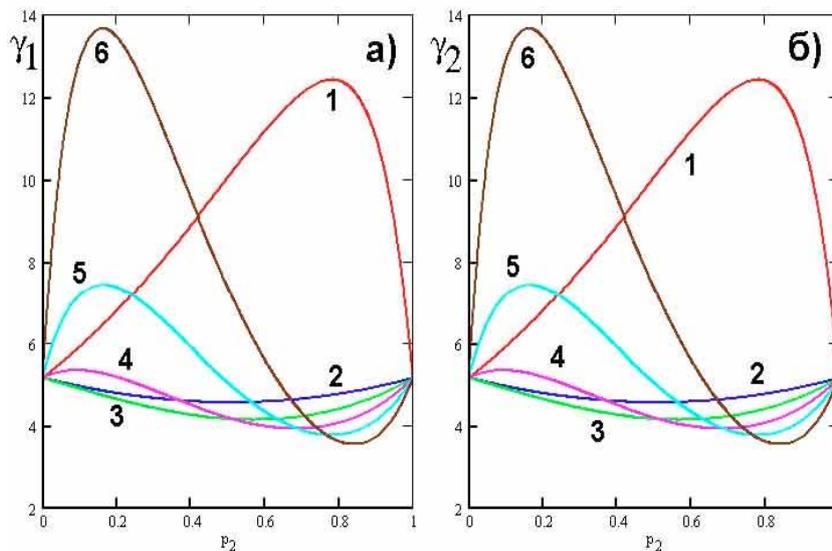


Рис. 102. Классическая проницаемость по двум независимым каналам – увеличение доли низкопроницаемой фазы: $H=10^{-2}$ см, $\Gamma_1=\Gamma_2$: а) асимметрия, б) эксцесс: $D_1=10^{-8}$ см²/с, и $D_2=9 \cdot 10^{-9}$ (2), $8 \cdot 10^{-9}$ (3), $7 \cdot 10^{-9}$ (4), $6 \cdot 10^{-9}$ (5), $5 \cdot 10^{-9}$ (5); для сравнения дана одна кривая появления высокопроницаемой фазы $D_2=2 \cdot 10^{-8}$ (1).

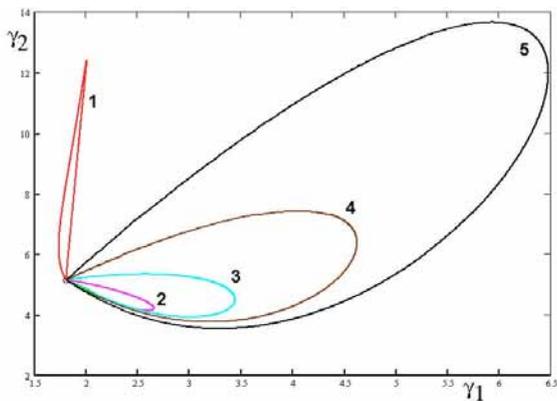


Рис. 103. Классическая проницаемость по двум независимым каналам на карте Бекмана – увеличение доли низкопроницаемой фазы: обозначения – как на предыдущем рисунке.

6.2.3 Проницаемость + необратимая химическая реакция 1-го порядка

Рассмотрим теперь диффузию в однородной среде при наличии процессов взаимодействия диффузанта с веществом мембраны, формально подчиняющимся кинетике необратимой химической реакции 1-го порядка. Ограничимся случаем проницаемости

плоской мембраны.

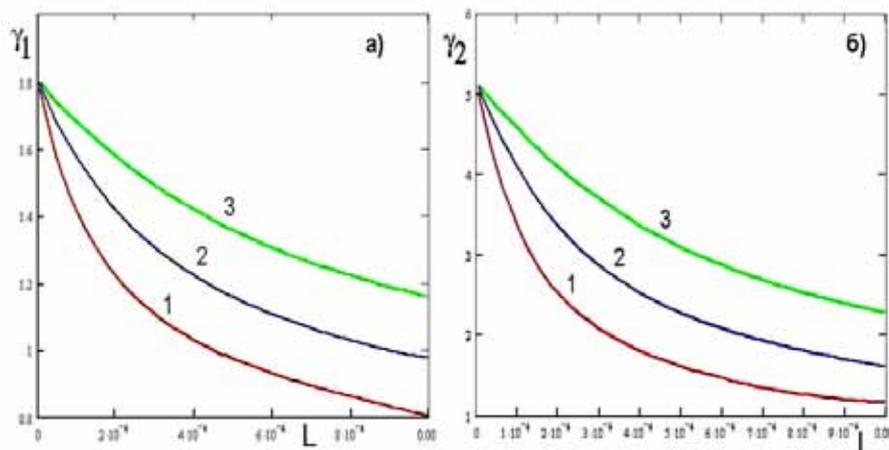


Рис. 104. Проницаемость при наличии необратимой химической реакции 1-го порядка – зависимость асимметрии (а) и эксцесса (б) от параметра $L = H\sqrt{\frac{\lambda}{D}}$ (L варьируется от $5 \cdot 10^{-6}$ до 10^{-3}) на основные моменты газопроницаемости пластины ($D=5 \cdot 10^{-9}$ см²/с (1), $D=1 \cdot 10^{-8}$ см²/с (2), $D=2 \cdot 10^{-8}$ см²/с (3)- зелёные косые кресты, $H=10^{-2}$ см).

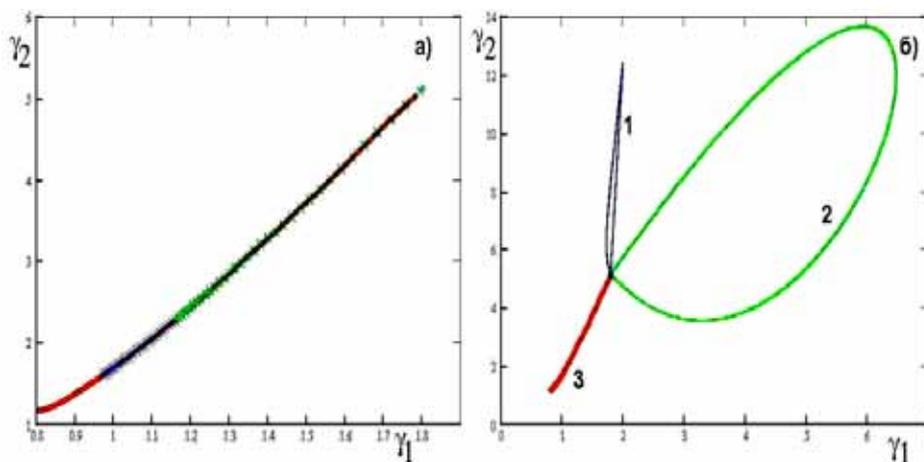


Рис. 105. Проницаемость по механизму диффузия + необратимая химическая реакция 1-го порядка на карте Бекмана. а) Влияние параметра реакции $L = H\sqrt{\frac{\lambda}{D}}$ (L варьируется от $5 \cdot 10^{-6}$ до 10^{-3}) на

основные моменты газопроницаемости пластины ($D=5 \cdot 10^{-9}$ см²/с - красная линия, $D=1 \cdot 10^{-8}$ см²/с - синие кресты, $D=2 \cdot 10^{-8}$ см²/с - зелёные косые кресты; б) сравнение проницаемости по однородной среде с одним коэффициентом диффузии $D=$ см²/с, но с химической реакцией, с проницаемостью по двум независимым каналам, но без химической реакции: основной коэффициент диффузии $D_1= 10^{-8}$ см²/с, добавка более высокопроводящей фазы ($D_2= 2 \cdot 10^{-8}$ см²/с) – кривая 1 и добавка более низкопроводящей фазы ($D_2=5 \cdot 10^{-9}$ – кривая 2 (коэффициенты диффузии нового материала отличаются в два раза от коэффициента диффузии по основному материалу); диффузия по однородной среде с необратимой химической реакцией 1-го порядка – кривая 3.

6.2.4 Проницаемость + обратимая химическая реакция 1-го порядка

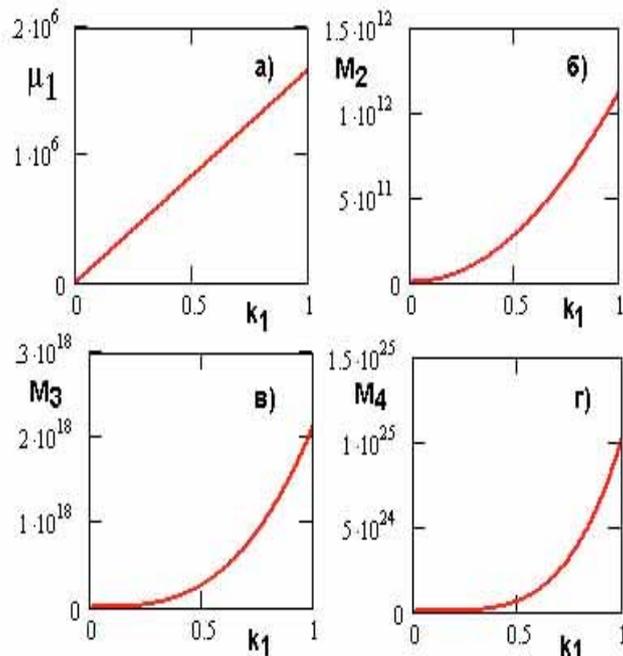


Рис. 106. Зависимость первого начального момента (математическое ожидание, μ_1) (а), дисперсии (б), асимметрии (в) и эксцесса (г) от константы скорости захвата пенетранта дефектом: $D=10^{-8}$ cm^2/c , $H=10^{-2}$ c , $k_2=10^{-2}$, k_1 варьируется в интервале от 10^{-6} до 10.

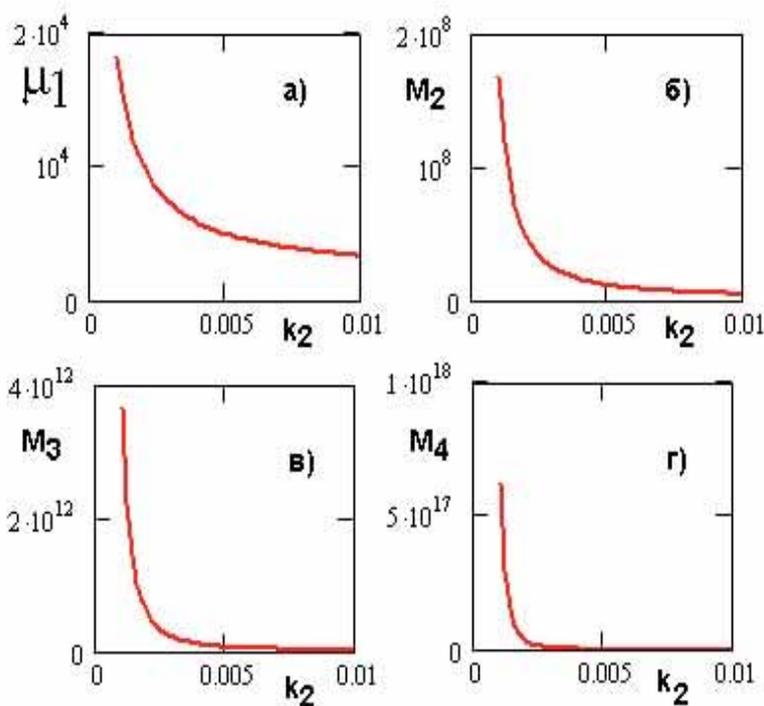


Рис. 107. Зависимость первого начального момента (математическое ожидание, μ_1) (а), дисперсии (б), асимметрии (в) и эксцесса (г) от константы скорости выделения пенетранта из дефекта, k_2 : $D=10^{-8}$ cm^2/c , $H=10^{-2}$ c , $k_2=10^{-2}$.

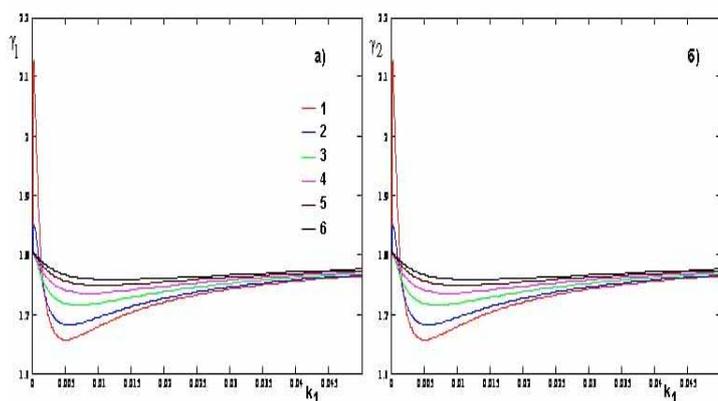


Рис. 108. Зависимость параметров асимметрии (а) и эксцесса (б) от константы скорости обратимого захвата пенетранта ловушкой при различных значениях $k_1 = 1 \cdot 10^{-3}$ (1); $2 \cdot 10^{-3}$ (2); $4 \cdot 10^{-3}$ (3); $6 \cdot 10^{-3}$ (4); $8 \cdot 10^{-3}$ (5); $1 \cdot 10^{-2}$ (6) ($k_2 = 10^{-2}$) – метод проницаемости.

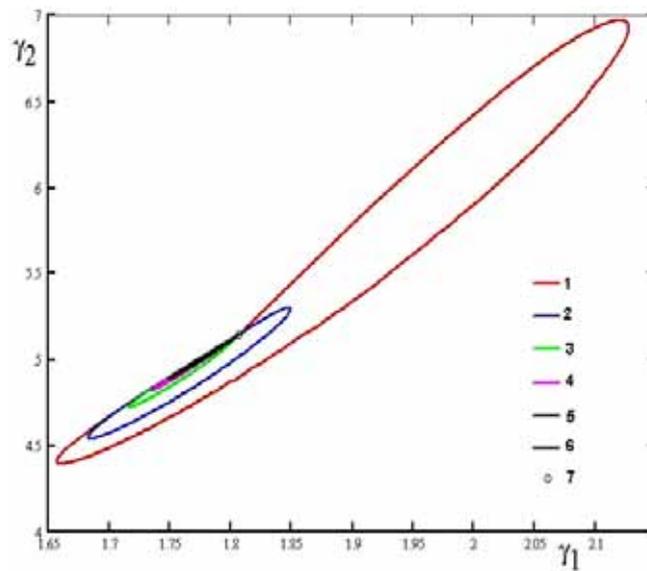


Рис. 109. Проницаемость: Модель диффузия+обратимая химическая реакция 1-го порядка (диффузия с обратимым захватом пенетранта в ловушках) на карте Бекмана. – влияние параметра k_1 (варьируется от 10^{-6} до 1) – демонстрация роли k_2 при постоянном коэффициенте диффузии ($H=10^{-2}$ см, $D=10^{-8}$ см²/с $k_2= 10^{-3}$ (1), $2 \cdot 10^{-3}$ (2), $4 \cdot 10^{-3}$ (3), $6 \cdot 10^{-3}$ (4), $8 \cdot 10^{-3}$ (5), 10^{-2} (6); 7 – классическая диффузия.

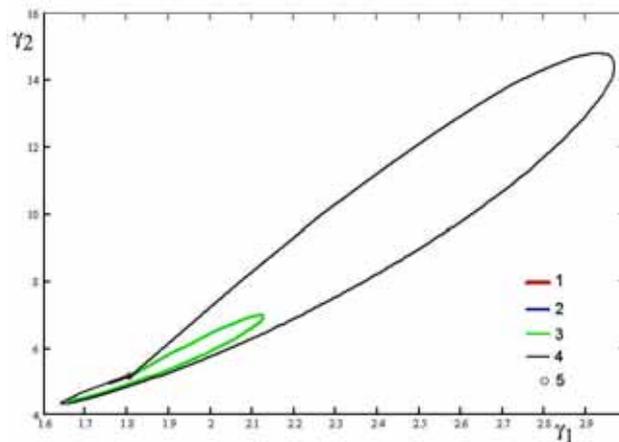


Рис. 110. Проницаемость: модель диффузия+обратимая химическая реакция 1-го порядка (диффузия с обратимым захватом пенетранта в ловушках) на карте Бекмана – влияние параметра k_1 (варьируется от 10^{-6} до 1) – демонстрация роли коэффициента диффузии при постоянном k_2 ($H=10^{-2}$ см, $k_2=10^{-3}$, $D=10^{-10}$ (1), 10^{-9} (2), 10^{-8} (3), $2 \cdot 10^{-8}$ см²/с; 5 – классическая диффузия.

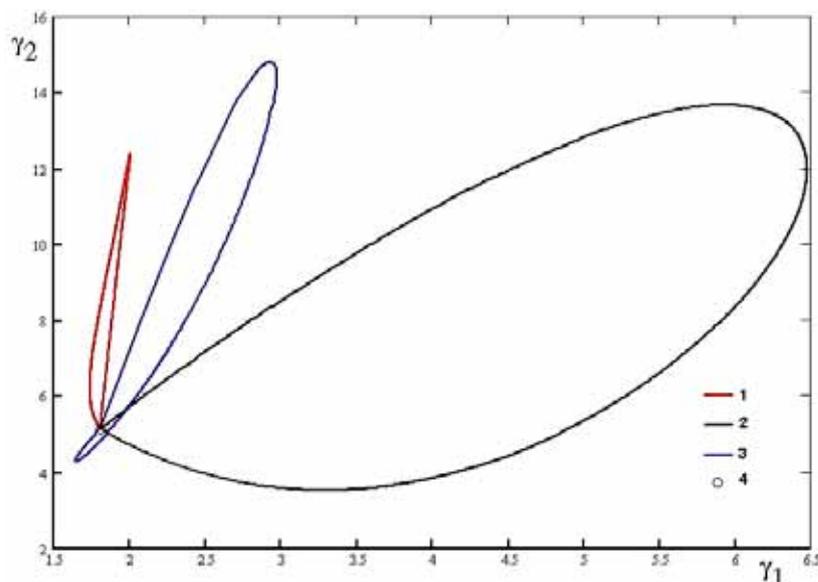


Рис. 111. Разные диффузионные модели (проницаемость) на карте Бекмана: параллельная диффузия – появление высокопроницаемой фазы на фоне низкопроницаемой (1), появление низкопроницаемой фазы на фоне высокопроницаемой (2), диффузия с обратимым захватом пенетранта в ловушках (**ЦВЕТОК БЕКМАНА**).

6.2.5 Сорбция дисперсионными средами

Пластина – разбавленная дисперсия сфер

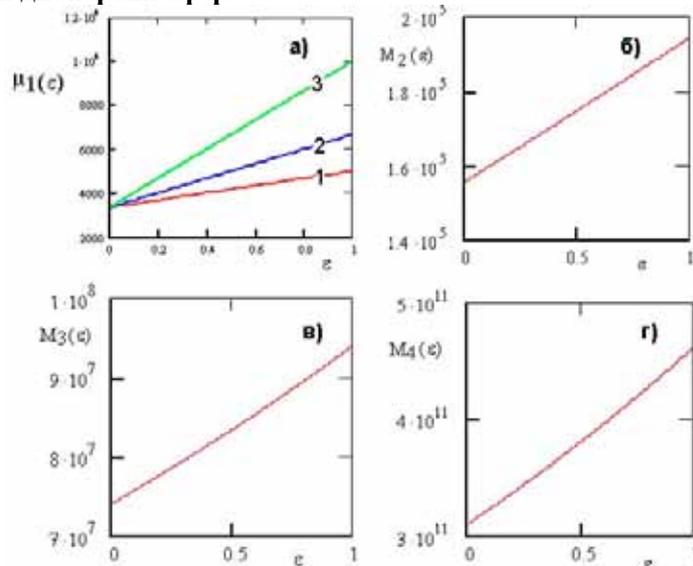


Рис. 112. Проницаемость пластины, представляющую собой дисперсию микросфер – зависимость математического ожидания и центральных моментов от объёмной доли включений сферической формы ($D_1=10^{-8}$, $D_2=10^{-8}$ см²/с, $\Gamma_1=0$, $\Gamma_2=0,5$, $R=10^{-3}$ см, $L=10^{-2}$ см).

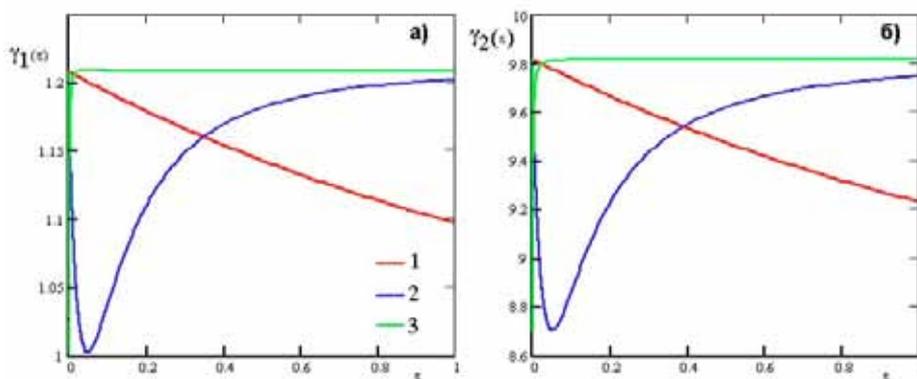


Рис. 113. Проницаемость пластины, представляющую собой дисперсию микросфер – зависимость основных моментов от объёмной доли включений сферической формы ($D_1 = 10^{-7}$, $D_2=6*10^{-11}$ см²/с, $\Gamma_1=0$, $\Gamma_2=0,5$, $L=10^{-2}$, $R=10^{-4}$ см; $\Gamma_1=0,1$ (1), $\Gamma_2=10$ (2), $\Gamma_3=1000$ (3)).

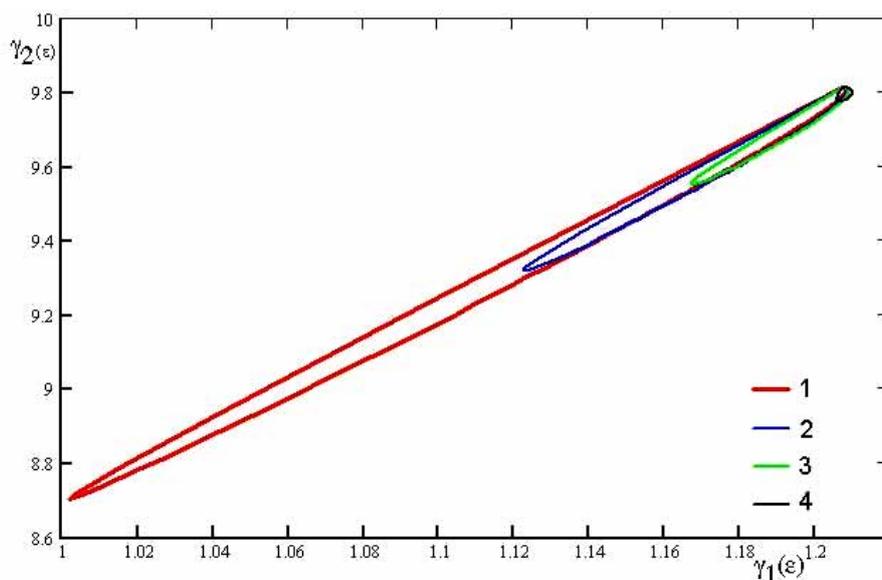


Рис. 114. Проницаемость пластины, представляющую собой дисперсию микросфер, на карте Бекмана – роль объёмной доли включений ($D_2=6*10^{-11}$ (1), $8*10^{-11}$ (2), 10^{-10} (3), $2*10^{-10}$ остальные параметры – как на предыдущем рисунке).

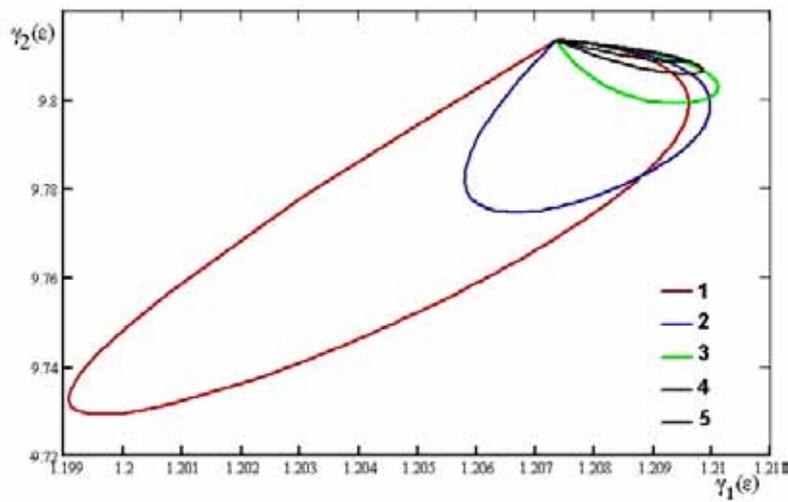


Рис. 115. Проницаемость пластины, представляющую собой дисперсию микросфер, на карте Бекмана – роль объёмной доли включений. ($L=10^{-2}$, $r=10^{-4}$, $D_1 = 10^{-7}$, $\Gamma_1=0$, $\Gamma_2=0,5$, $L=10^{-2}$, $R=10^{-4}$ см; $\Gamma_1=0,1$ (1), $\Gamma_2=10$ (2), $\Gamma_3=1000$ (3); $D_2=1,5 \cdot 10^{-10}$ (1), $2 \cdot 10^{-10}$ (2), $3 \cdot 10^{-10}$ (3), $4 \cdot 10^{-10}$ (4), $5 \cdot 10^{-10}$ (5) см²/с).

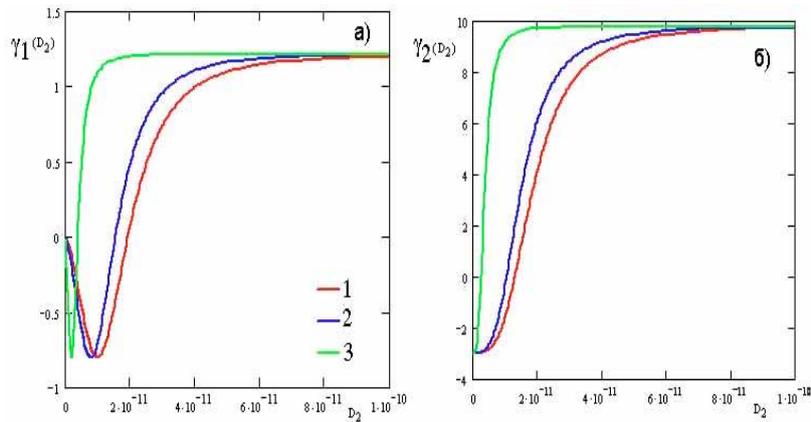


Рис. 116. Проницаемость пластины, представляющую собой дисперсию микросфер – зависимость основных моментов от коэффициента диффузии газа в микросферах при различных значениях растворимости диффузанта во включениях ($D_1 = 10^{-7}$ см²/с, $\Gamma_1=0$, $L=10^{-2}$, $R=10^{-4}$, $10^{-13} < D_2 < 10^{-10}$; $\Gamma_2=0,1$ (1), $\Gamma_2=10$ (2), $\Gamma_2=1000$ (3)).

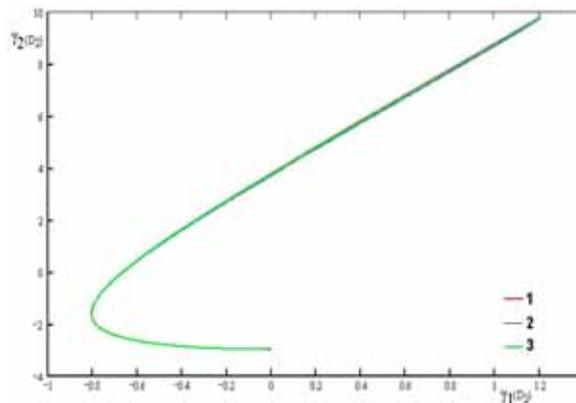


Рис. 117. Проницаемость пластины, представляющую собой дисперсию микросфер, на карте Бекмана – роль величины коэффициента диффузии газа во включении ($\Gamma_2=0,1$ (1), $\Gamma_2=10$ (2), $\Gamma_2=1000$ (3)) – предельный случай – кинетика необратимой химической реакции 1-го порядка.

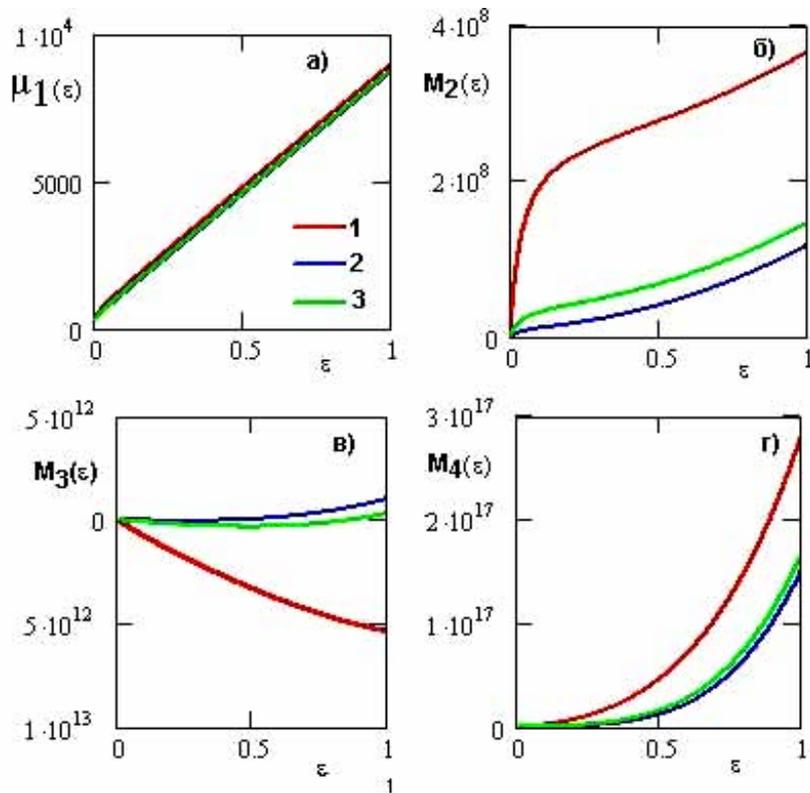


Рис. 118. Проницаемость дисперсионных сред – роль формы включений; плоская мембрана с включениями: пластины (шайбы) (1), цилиндры (2), сферы (3). Первый начальный момент и три центральных момента – зависимость от объёмной доли включений. $L=10^{-2}$ см, $R=10^{-4}$ см, $\Gamma_1=0$, $\Gamma_2=25$, $D_1=10^{-7}$ см²/с, $D_2=1 \cdot 10^{-11}$ см²/с.

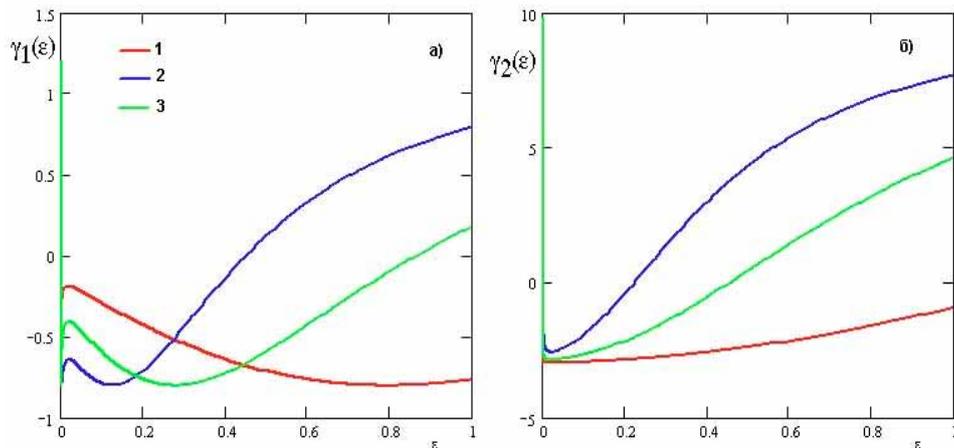


Рис. 119. Проницаемость дисперсионных сред – роль формы включений; плоская мембрана с включениями: пластины (шайбы) (1), цилиндры (2), сферы (3). Зависимость от объёмной доли включений основных моментов – параметров карты Бекмана. Параметры те же, что на предыдущем рисунке.

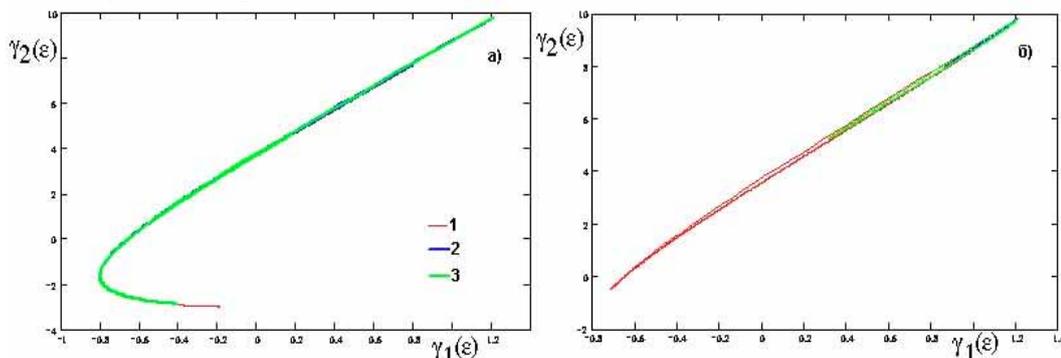


Рис. 120. Проницаемость дисперсионных сред – роль формы включений; плоская мембрана с включениями: пластины (шайбы) (1), цилиндры (2), сферы (3) на карте Бекмана. $D_2=1 \cdot 10^{-11}$ см²/с (а), $D_2=5 \cdot 10^{-11}$ см²/с (б) – остальные параметры, как на предыдущих рисунках.

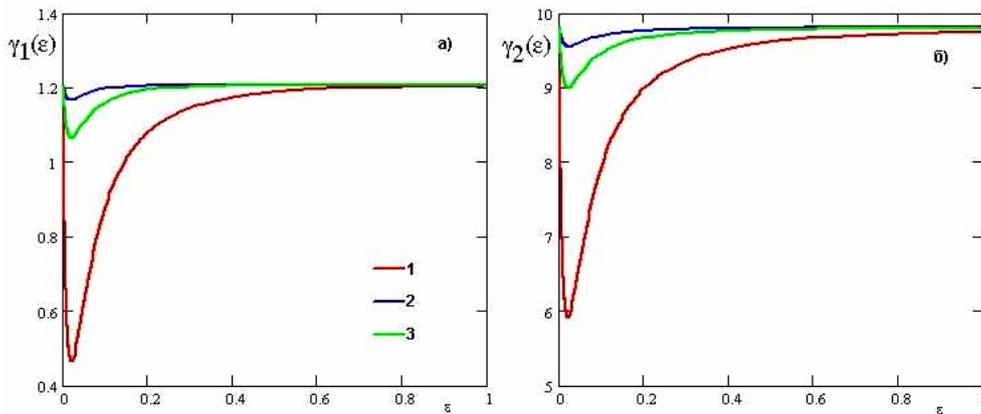


Рис. 121. Проницаемость дисперсионных сред – роль формы включений; плоская мембрана с включениями: пластины (шайбы) (1), цилиндры (2), сферы (3). Зависимость от объёмной доли включений основных моментов – параметров карты Бекмана. $D_2=5 \cdot 10^{-11}$ см²/с – остальные параметры, как на предыдущих рисунках.

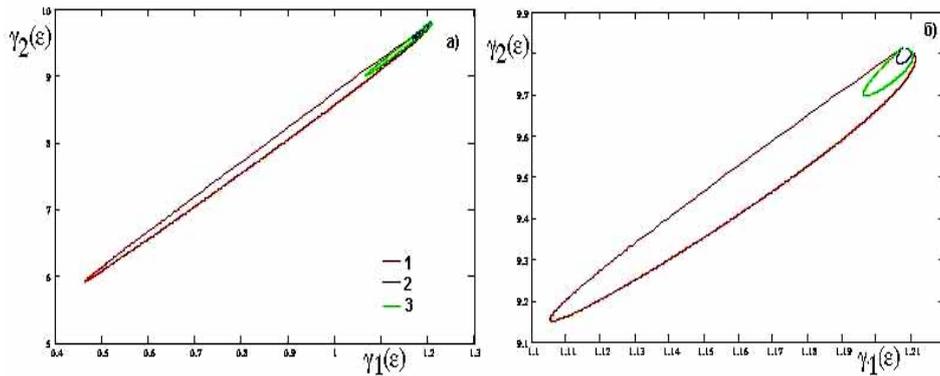


Рис. 122. Проницаемость дисперсионных сред – роль формы включений; плоская мембрана с включениями: пластины (шайбы) (1), цилиндры (2), сферы (3) на карте Бекмана. $D_2=1 \cdot 10^{-11}$ см²/с (а), $D_2=2 \cdot 10^{-10}$ см²/с (б) – остальные параметры, как на предыдущих рисунках.

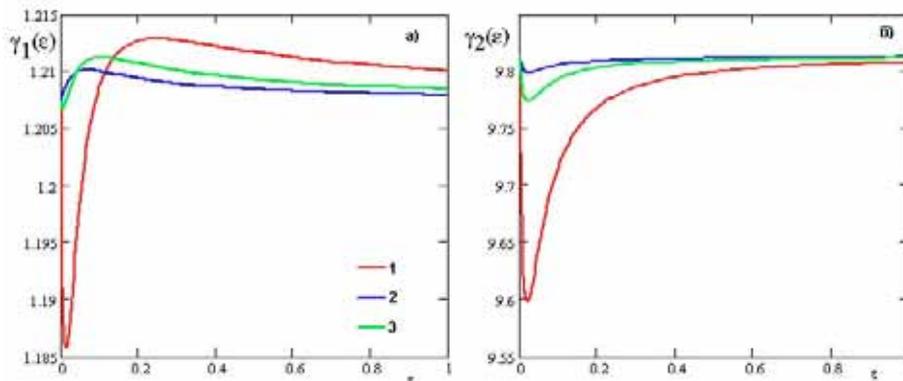


Рис. 123. Проницаемость дисперсионных сред – роль формы включений; плоская мембрана с включениями: пластины (шайбы) (1), цилиндры (2), сферы (3). Зависимость от объёмной доли включений основных моментов – параметров карты Бекмана. $D_2=4 \cdot 10^{-10}$ см²/с (а), $D_2=2 \cdot 10^{-10}$ см²/с (б) – остальные параметры, как на предыдущих рисунках.

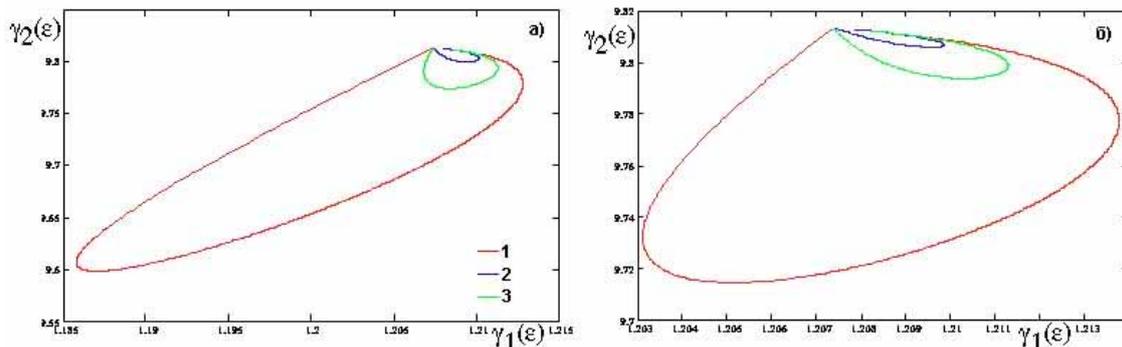


Рис. 124. Проницаемость дисперсионных сред – роль формы включений; плоская мембрана с включениями: пластины (шайбы) (1), цилиндры (2), сферы (3) на карте Бекмана. $D_2=3 \cdot 10^{-11}$ см²/с (а), $D_2=4 \cdot 10^{-10}$ см²/с (б) – остальные параметры, как на предыдущих рисунках.

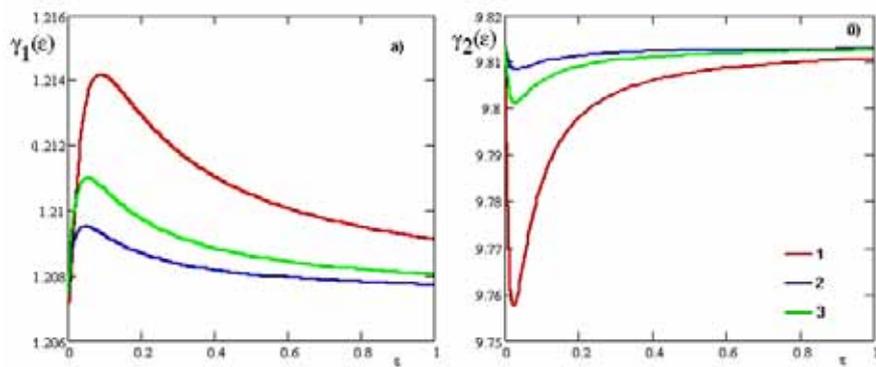


Рис. 125. Проницаемость дисперсионных сред – роль формы включений; плоская мембрана с включениями: пластины (шайбы) (1), цилиндры (2), сферы (3). Зависимость от объёмной доли включений основных моментов – параметров карты Бекмана. $D_2=5 \cdot 10^{-10}$ см²/с – остальные параметры, как на предыдущих рисунках.

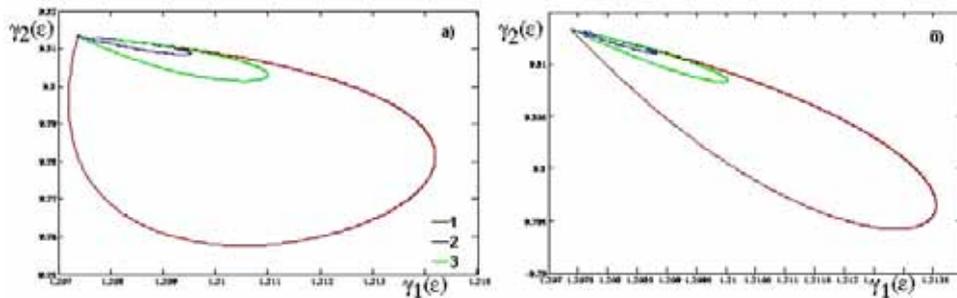


Рис. 126. Проницаемость дисперсионных сред – роль формы включений; плоская мембрана с включениями: пластины (шайбы) (1), цилиндры (2), сферы (3) на карте Бекмана. $D_2=5 \cdot 10^{-11}$ см²/с (а), $D_2=6 \cdot 10^{-10}$ см²/с (б) – остальные параметры, как на предыдущих рисунках.

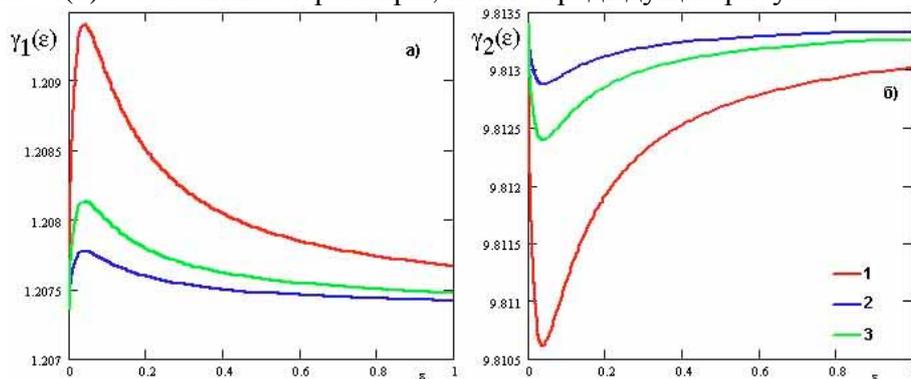


Рис. 127. Проницаемость дисперсионных сред – роль формы включений; плоская мембрана с включениями: пластины (шайбы) (1), цилиндры (2), сферы (3). Зависимость от объёмной доли включений основных моментов – параметров карты Бекмана. $D_2=3 \cdot 10^{-9}$ см²/с – остальные параметры, как на предыдущих рисунках.

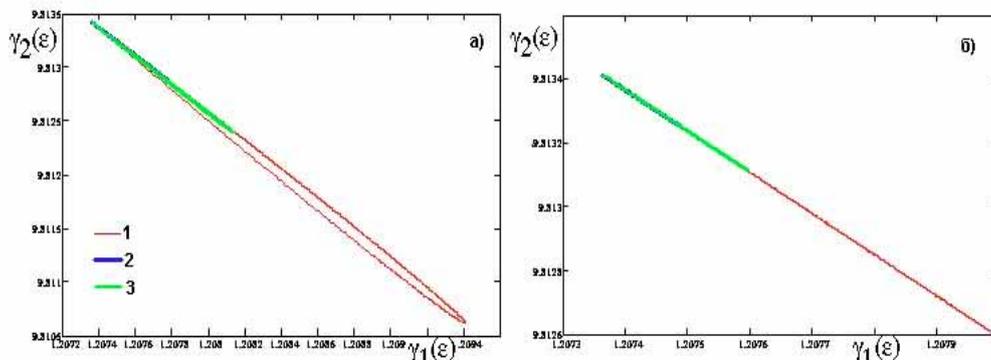


Рис. 128. Проницаемость дисперсионных сред – роль формы включений; плоская мембрана с включениями: пластины (шайбы) (1), цилиндры (2), сферы (3) на карте Бекмана. $D_2=8 \cdot 10^{-10}$ см²/с (а), $D_2=3 \cdot 10^{-9}$ см²/с (б) – остальные параметры, как на предыдущих рисунках.

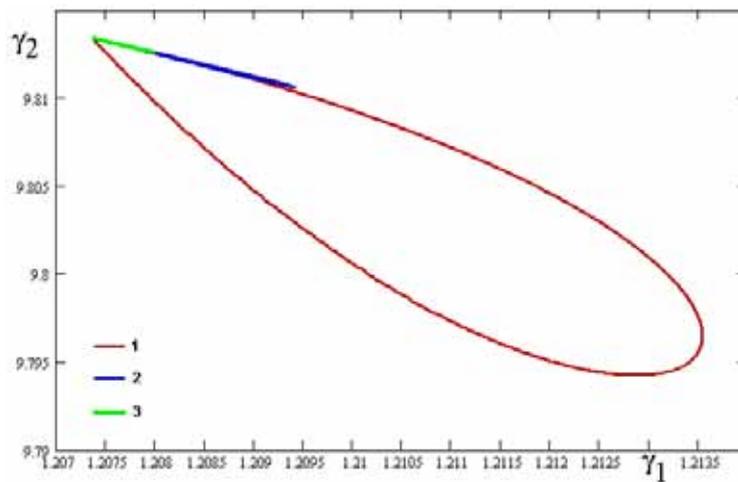


Рис. 129. Проницаемость дисперсионных сред – роль формы включений; плоская мембрана с включениями в виде пластин на карте Бекмана: $D=6 \cdot 10^{-10}$ (1), $8 \cdot 10^{-10}$ (2), $3 \cdot 10^{-9}$ (3) $\text{см}^2/\text{с}$.

6.2.6 Сорбция дефектными средами

Рассмотрим сорбцию газа пластиной, содержащей точечные центры адсорбции (ловушки неограниченной ёмкости, химически активные центры и т.п.). Кинетика активной сорбции описывается кинетикой обратимой химической реакции 1-го порядка (модель Хёрста-Гауса). Функцию относительного прироста массы образца в процессе сорбции M_t/M_∞ можно рассматривать как интегральную функцию распределения случайной величины t . Дифференцируя ее по t , определяем плотность распределения $\rho(t)$. По формуле статистических моментов:

$$\mu_k = \int_0^\infty t^k \rho(t) dt$$

можно получить для кинетической кривой модели следующие значения двух первых начальных моментов:

$$\mu_1 = \frac{1}{12} H^2 (1 + K) D + \frac{K}{K_2 (1 + K)}, \quad (407)$$

$$\mu_2 = \frac{2K}{K_2^2 (1 + K)} + \frac{H^2 K}{3KD} + \frac{H^4 (1 + K)^2}{60D^2} \quad (408)$$

где H – толщина пластины адсорбента, D – коэффициент ненарушенной диффузии газа в адсорбенте, K – константа обратимой реакции захвата газа ловушкой, K_2 – константа скорости выделения газа из ловушек.

Выражение (407) для μ_1 достаточно просто, но содержит три неизвестных величины. Определив D каким-либо независимым способом: методом функционального масштаба в рамках классической модели Фика или по известной формуле тангенса угла наклона начального участка кинетической кривой:

$$D = \pi H^2 / 16 \text{tg}^2 \alpha,$$

что для рассматриваемой модели дает одинаковые значения коэффициента диффузии, мы можем это значение использовать в качестве начальной оценки D .

Статистические моменты экспериментальных кривых с достаточной степенью точности можно найти численным методом. Зная μ_1' и μ_1'' соответственно для образцов толщиной H_1 и H_2 и используя начальную оценку D , можно определить K и K_2 :

$$K = \frac{12(\mu_1' - \mu_2'')D}{H_1^2 - H_2^2} - 1, \quad (409)$$

$$K_2 = \frac{K}{(K + 1) \left[\mu_1' - (1 + K) (H_1^2 / 12D) \right]} \quad (410)$$

$$K_1 = K_2 K \quad (7)$$

Таким образом, получив начальные оценки K_1 , K_2 и D , окончательное уточнение параметров проводим нелинейным МНК по алгоритму Хука-Дживса.

6.2.7 Анализ формы кривых термостимулированного газовыделения методом моментов

В методе термодесорбционной спектроскопии в образец сначала выдерживают в атмосфере исследуемого газа (пара или жидкости), а затем измеряют кинетику термостимулированного выделения диффузанта в режиме линейного нагревания. Кривые зависимости потока газа от времени (температуры) называют термодесорбционными спектрами. ТД-спектры часто имеют сложную структуру, и их анализ представляет серьезную проблему. В настоящее время существуют различные способы исследования формы линий ТД-спектра: подгонка к теоретической модели с помощью нелинейного МНК, использование функциональных масштабов, диаграмм температура — ширина пика, многократное дифференцирование, спектральный анализ и др.

Рассмотрим перспективы использования метода параметрических моментов и карты Бекмана для анализа формы кривых термостимулированного газовыделения. Основное внимание уделим проблеме применения метода термостимулированного газовыделения к исследованию неоднородных поверхностей, характеризующихся дискретными или непрерывными спектрами энергий активации десорбции.

В методе моментов линию ТД-спектра, пронормированную на ее площадь, рассматривают формально как функцию распределения плотности вероятности некоторой случайной величины. Тогда, исходя из измеренной кривой зависимости потока диффузанта $J(T)$, найдем начальные моменты

$$\mu_k = \int_0^{\infty} J(\tau) \tau^k d\tau$$

затем - центральные моменты и, наконец, основные моменты (показатели асимметрии и эксцесса)

$$\begin{aligned} \gamma_1 &= M_3/M_2^{3/2}, \\ \gamma_2 &= M_4/M_2^2 - 3 \end{aligned}$$

Построив графики зависимости β_1 — β_2 , получим некоторую карту, на которой разные механизмы термодесорбции будут представлены в виде точек, кривых или областей.

В методе ТДС предполагают, что перед началом нагрева диффузанта располагается в потенциальных ямах различной глубины, функция распределения которых $N(E)$. Тогда спектр энергетических состояний диффузанта описывается функцией $n(E)$. Соотношение между функциями $N(E)$ и $n(E)$ в общем виде зависит от типа изотермы сорбции и парциального давления адсорбируемого газа: в случае если система подчиняется лэнгмюровской изотерме сорбции, то при больших давлениях $N(E) = n(E)$. В безразмерной форме спектр энергетических состояний диффузанта записывается в виде $\theta(E) = n(E)/n_{\infty}(E)$, где $n_{\infty}(E)$ — предельная емкость потенциальных ям глубиной E , E — энергия активации десорбции.

В случае дискретного спектра $\theta(E)$ поток диффузанта из образца определяется выражением:

$$J(T) = \sum_{i=1}^n \Phi_i J_i$$

где $J(T)$ — поток газа из образца (ТД-спектр), J_i — поток газа из потенциальных ям i -го типа, n — число типов потенциальных ям, Φ_i — атомная доля i -го типа адсорбционных центров.

Как известно, для отдельной линии ТД-спектра, формально описываемой кинетикой химической реакции 1-го порядка:

$$J_i = -\frac{d\theta}{dt} = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \theta_i,$$

где k_0 — частотный множитель, R — газовая постоянная.

В режиме линейного увеличения температуры $T = T_0 + bt$ где T_0 — начальная температура нагрева, b — скорость нагревания:

$$J_i = \theta_{0i} k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \exp(\tau)$$

где θ_{0i} — заселенность адсорбционных центров диффузантом перед началом нагревания, а τ — интегральное время:

$$\tau = \frac{E k_0}{R b} \left[-\frac{\exp \xi}{\xi} + E_i(\xi) \right] \quad \begin{aligned} \xi &= -\frac{E}{R(T_0 + bt)} \\ \xi &= -\frac{E}{RT_0} \end{aligned}$$

$E_i(\xi) = \int_{-\infty}^{\xi} \frac{\exp t}{t} dt$ - интегрально-показательная функция.

В случае непрерывного спектра энергий активации десорбции

$$J(T) = -\frac{d\theta}{dt} = \int_0^1 k_0(\Phi) \exp\left(-\frac{E(\theta)}{RT}\right) \theta(\Phi) d\Phi$$

Вычисления осуществляли в несколько этапов. На первом этапе задавали спектр потенциальных ям $N(E)$, тип изотермы сорбции (изотерма Генри или Ленгмюра), парциальное давление адсорбата и рассчитывали функцию $\theta(E)$. На втором этапе задавали начальную температуру, режим нагревания, механизм термодесорбции и рассчитывали «экспериментальные» кривые термостимулированной десорбции, $J(T)$ — ТД-спектры. На третьем проводили анализ формы полученных кривых путем сравнения значений μ_k , M_k , γ_1 и γ_2 .

Прежде всего, было изучено влияние на форму одиночной линии ТД-спектра (в кинетическом режиме) таких параметров, как скорость нагревания, энергия активации десорбции. В частности, показано, что в случае $E=10^4$ кал/моль, $k_0=10^{13}$ с⁻¹, $\theta=1$, и при изменении скорости нагрева на четыре порядка (от 0,1 до 100 Кс⁻¹) β_1 изменяется от -0,856 до -0,804, а β_2 от 4,244 до 4,071, а при $b=2$ Кс⁻¹, $k_0=10^{13}$ с⁻¹, $\theta=1$ увеличение E от 10000 до 13000 кал/моль приводит к изменению γ_1 от — 0,836 до — 0,838, а γ_2 — от 4,175 до 4,181. Слабое влияние b и E на параметры γ_1 и γ_2 позволяет не учитывать эти эффекты при анализе сложных ситуаций термодесорбции с неоднородных поверхностей.

В работе изучено влияние на форму ТД-спектров экспоненциальной (возрастающей и убывающей) и равномерной функций распределения энергии активации десорбции.

Помимо изучения роли функции распределения диффузанта, полученной непосредственно после окончания стадии адсорбции, исследовали влияние парциального заполнения адсорбционных центров, которое контролируется длительностью (температурой) предварительного отжига, Δt . Насыщенный диффузанта образец перед началом нагрева выдерживали в течение времени Δt при температуре T_0 , что приводило к частичной дегазации образца (в первую очередь опустошались «мелкие» потенциальные ямы, в результате чего спектр $\theta(E)$ закономерно изменялся, что в свою очередь могло привести к изменению формы кривой $J(T)$).

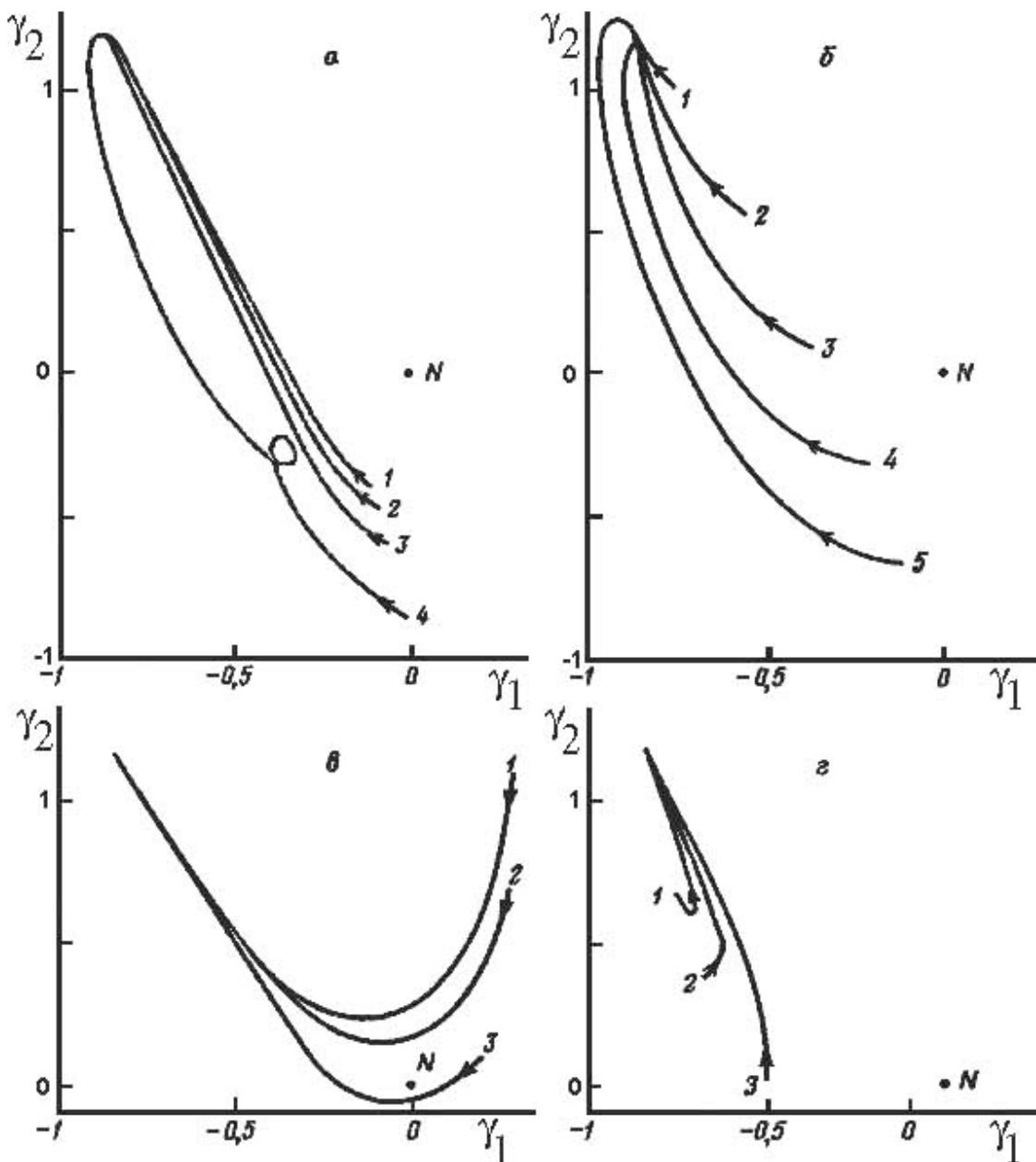


Рис. 130. Карта основных моментов β_1 и β_2 для кинетической кривой термостимулированного газовыделения в режиме линейного нагрева: *а* — зависимость основных моментов от шага дискретизации равномерного спектра энергий активации: 1 — $\Delta E=37,5$, 2 — 200, 3 — 450, 4 — 900 кал/моль; *б* — зависимость основных моментов от времени предварительной дегазации образца, Δt , для случая дискретного спектра энергий активации, состоящего из двух линий одинаковой амплитуды ($\theta_1 = \theta_2 = 0,5$). Положение \bullet первой линии спектра $E_1=10,0$ ккал/моль, положение второй линии: 1 — $E_2=10,2$, 2 — 10,4, 3 — 10,6, 4 — 10,8, 5 — 11 ккал/моль; *в* — диаграмма γ_1 — γ_2 при различных значениях Δt для случая ниспадающей экспоненциальной зависимости $\theta(E)$ (уравнение (9)): 1 — $a=-0,9$, 2 — $-0,4$, 3 — $-0,1$; *г* — диаграмма β_1 — β_2 при различных значениях Δt для случая возрастающей экспоненциальной зависимости $\theta(E)$ (уравнение (9)): 1 — $a=0,9$, 2 — 0,4, 3 — 0,1, *N* — нормальное (гауссовское) распределение. Стрелкой отмечено направление движения при увеличении времени предварительного отжига образца, Δt

Поскольку в ходе вычислений непрерывные спектры аппроксимировались дискретными, состоящими из близкорасположенных линий, амплитуда которых изменялась как функция $\theta(E)$, то было изучено влияние шага дискретизации на форму ТД-кривых. С этой целью представляли равномерное распределение энергий активации от $E_{\min}=10$ ккал/моль до $E_{\max}=10,8$ ккал/моль $\left(\theta = \sum_{i=1}^n \theta_i = 1 \right)$ наборами дискретных линий: 1 — 50 линий ($\Delta E=0,0375$ ккал/моль, $\theta_i=0,02$); 2 — 10 линий ($\Delta E=0,2$ ккал/моль, $\theta_i=0,1$); 3 — 5 линий ($\Delta E=0,45$ ккал/моль, $\theta_i=0,2$) и 4 — 3 линии, отстоящие друг от друга на $\Delta E=0,9$ ккал/моль и имеющие одинаковую амплитуду $\theta_i=0,333$. Полученные результаты представлены на диаграмме γ_1 — γ_2 (Рис. 130а). Видно, что в случае малых интервалов E (когда кривая $J(T)$ имеет один максимум) асимметрия и эксцесс монотонно изменяются (кривые 1, 2 и 3), стремясь к точке, характерной для «классической» ТДС-линии,

описываемой кинетикой десорбции 1-го порядка с единственной энергией активации. Для существенно дискретных спектров $\theta(E)$, когда на кривой $J(T)$ уже отчетливо видны три максимума, на графике появляются характерные петли (кривая 4).

На **Рис. 130б** представлена карта основных моментов для дискретного спектра энергий активации, состоящего из двух линий: $\theta_1=\theta_2=0,5$. Рассмотрена ситуация, когда положение первой энергетической линии остается неизменным ($E_1=10$ ккал/моль), а вторая линия постепенно отодвигается в сторону больших энергий (от $E_{2,\text{мин}}=10,2$ до $E_{2,\text{макс}}=11$ ккал/моль). Видно, что по мере увеличения времени предварительного отжига образца, Δt (изменения начального заполнения θ_0) форма кривой ТД-линии стремится к классической. Если для малых различий энергий активации (один пик на кривой ТДС) такое стремление монотонно, то при больших различиях (два пика на кривой ТДС) тенденция изменения формы линии $J(T)$ при некоторых значениях Δt изменяется на обратную.

Экспоненциальную функцию распределения энергии активации представляли в виде

$$\theta_i = c \exp\left[\frac{(E - E_0)}{\Delta E}\right]$$

где $a=-1$ или $+1$, ΔE — шаг дискретизации, c — нормирующий множитель, так чтобы $\sum_{i=1}^n \theta_i = 1$.

Влияние на форму линий ТД-спектра в случае ниспадающей экспоненциальной зависимости $\theta(E)$ представлено на **Рис. 130в**. Видно, что на графике $\beta_1-\beta_2$ при изменении Δt представлены кривые с ярко-выраженным минимумом, причем чем ниже значение показателя экспоненты, тем четче выражен минимум. На **Рис. 130г** аналогичные данные представлены для возрастающей зависимости $\theta(E)$. Здесь также по мере увеличения времени предварительной десорбции, Δt , значения показателей асимметрии и эксцесса стремятся к значениям для классической формы $J(T)$.