

УДК 519.9

<https://doi.org/10.17721/1812-5409.2020/1-2.16>

Ніконова В.В., к. ф.-м. н.
Обуховський В.В., д. ф.-м. н., проф.

V.V. Nikonova, Ph.D.
V.V. Obukhovsky, Prof.

Знаходження та аналіз парціальних коефіцієнтів взаємодифузії для бінарних розчинів з хлороформом на основі комплексно-асоціативної моделі

Finding and analysis of the partial mutual diffusion coefficients for binary solutions with chloroform using the complex-associative model

Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
01601, м. Київ, вул. Володимирська, 64/13,
e-mail: vikap@bigmir.net

Taras Shevchenko National University of Kyiv,
010601, Kyiv, Volodymyrska str., 64/13,
e-mail: vikap@bigmir.net

У статті в рамках комплексно-асоціативної моделі рідинних систем розглядається нелінійна дифузія для ряду бінарних розчинів: ацетон-хлороформ, тетрахлоретан-хлороформ, діетилефір-хлороформ та бензол-хлороформ. Реальні бінарні розчини замінено ідеальними трикомпонентними, що складаються з усереднених двох асоціатів речовини і розчинника та ефективного усередненого комплексу, що є результатом квазіхімічних реакцій молекулярних розчинів. Коефіцієнт взаємної дифузії, що немонотонно змінюється з концентрацією розчинника, представляється як матриця парціальних коефіцієнтів взаємодифузії, що є сталими величинами і являють собою матеріальні параметри розглянутих розчинів. Розроблено методу аналітичного обрахунку числових значень таких величин при розгляді найпростішого типу одного усередненого комплексу. Показано, що парціальні коефіцієнти є сталими величинами та проведено аналіз їх значень для розглянутих розчинів в залежності від будови молекул речовини, ентальпії та температури. На основі запропонованого підходу відхилення розрахункового «фіківського» коефіцієнту взаємодифузії через матрицю парціальних коефіцієнтів при порівнянні з експериментальними даними складає менше 2,5%.

Ключові слова: комплексно-асоціативна модель, нелінійна дифузія, бінарний розчин, парціальні коефіцієнти взаємодифузії.

In the article within the complex-associative model of liquid systems the nonlinear diffusion for a number of binary solutions, such as acetone-chloroform, tetrachlorethane-chloroform, diethyl ether-chloroform and benzene-chloroform, is considered: Real binary solutions are replaced by ideal three-component ones, which consist of averaged two associates of substance and solvent and an effective averaged complex, which is the result of quasi-chemical reactions of molecular solutions. The coefficient of mutual diffusion, which nonmonotonically depends on the concentration of the solvent, is represented as a matrix of partial coefficients of mutual diffusion, which are constant values and represent the material parameters of the considered solutions. The method of analytical calculation of numerical values of such quantities when considering the simplest type of one averaged complex is developed. It is shown that the partial coefficients are constant values and the analysis of their values for the considered solutions depending on the structure of the molecules of the substance, enthalpy and temperature is carried out. Based on the proposed approach, the deviation of the calculated «Fick's» coefficient of mutual diffusion through the matrix of partial coefficients in comparison with experimental data is less than 2.5%.

Key Words: complex-associative model, nonlinear diffusion, binary solution, partial coefficients mutual diffusion coefficient.

Статтю представив д. ф.-м. н., доц. Фелінський Г.С.

На сьогодні актуальними є задачі зростання вимог до контролю якості продуктів харчової промисловості, виробництва ліків, пального та різноманітних технічних рідин. Більшість біологічних та промислових процесів зазвичай проходять в рідкому стані, тому все більше уваги

приділяється дослідженню дифузійних процесів та змін складу розчинів.

В даній роботі проведено теоретичне дослідження явища дифузії, спричиненого градієнтом концентрацій, для бінарних молекулярних розчинів, що містять хлороформ, використовуючи базові рівняння моделі нелінійної дифузії [1] за умови протікання квазіхімічних реакцій у таких середовищах.

На відміну від порівняно стійких продуктів звичайних хімічних реакцій, в яких змінюється хімічний склад речовини, результатом квазіхімічних реакцій є нестабільні сполуки, проте саме такі процеси комплексоутворення суттєво впливають на дифузію, теорія якої жорстко пов'язана з моделлю рідинного середовища [2-4].

Утворення або розпад комплексів, до складу яких входять молекули різних сортів речовин, та асоціатів, до складу яких входять молекули лише одного сорту речовини, власне і є нелінійним процесом. З ними пов'язані основні особливості концентраційної залежності швидкості дифузійного переносу компонент досліджуваної системи.

Особливості структурного складу та кількісні характеристики квазіхімічних реакцій можна розраховувати аналізуючи особливості дифузії та термодинамічних характеристик: в рамках комплексно-асоціативної моделі рідини розроблено таку методику [5-7] та отримано якісні характеристики квазіхімічних реакцій – констант рівноваги.

В представленому дослідженні реальний бінарний розчин (речовина X та розчинник Y) з частинками, що постійно змінюють партнерів, замінюється ідеальною трикомпонентною системою, що містить асоціати розчиненої речовини $[X^n]$ і розчинника $[Y^m]$ та усереднений міжмолекулярний комплекс $[X^kY^l]$, які вже не вступають в квазіхімічні реакції.

Коефіцієнт взаємодифузії суттєво залежить від концентрації і змінюється зі співвідношенням концентрацій його інгредієнтів $D_{ef}(C_1, C_2, \dots)$. Але знаходження таких параметрів, що були б константами для кожного молекулярного розчину є важливим. Даний підхід можна реалізується введенням d_{ij} – парціальних коефіцієнтів нелінійної взаємодифузії, які можна вважати матеріальними параметрами системи, і вони абсолютно не залежать від концентрацій. А немонотонний коефіцієнт взаємної дифузії, представляється як матриця таких парціальних коефіцієнтів взаємодифузії.

Отже, базовими рівняннями моделі є рівняння неперервності (1), потік нелінійної дифузії (2), закон збереження відносного об'єму (3) та :

$$\frac{\partial M_i}{\partial t} + \text{div} \vec{j}_i = S_i, \quad (1)$$

$$\vec{j}_i = \sum_j d_{ij} [M_i \nabla M_j - M_j \nabla M_i], \quad (2)$$

$$\sum_i M_i = 1. \quad (3)$$

Індекси i, j нумерують складові компоненти молекулярного розчину, M_i – об'ємна частка компоненти i ; \vec{j}_i – потік об'єму відповідної речовини, S_i – функції джерел/стоків, що залежать від процесів народження/ зникнення молекул сорту i , d_{ij} – парціальні коефіцієнти нелінійної взаємодифузії.

Ефективний коефіцієнт взаємодифузії представляється у вигляді закону Фіка (4) та виражається через парціальні коефіцієнти d_{ij} :

$$\vec{j}_1^{total} = -D_{eff} (M_1^{total}) \nabla M_1^{total}. \quad (4)$$

Відносний об'єм розчинника M_1^{total} включає в себе як речовину в чистому вигляді, так і з урахуванням її парціальної частки в комплексі.

Вищезазначені рівняння не суперечать закону Фіка і зводяться до нього за відсутності процесів комплексоутворення.

В роботі [8] показано, що для застосування третьої компоненти розчину у вигляді найпростішого типу комплексу 1-1, що складається лише з двох молекул різного сорту, можливе за виконання двох умов: ентальпія змішування має максимум/мінімум свого значення при значенні мольних долей розчинника 0,5 і величини коефіцієнта дифузії на краях концентрації мають різні значення для нульової і максимальної концентрації розчинника.

Для такого типу комплексу рівняння для коефіцієнту взаємодифузії, вираженого через концентрації розчиненої речовини значно спрощується і це дає можливість аналітично розрахувати парціальні коефіцієнти взаємодифузії з експериментальних даних з концентраційної залежності коефіцієнта взаємодифузії без використання числових методів, застосовуючи рівняння (5)-(9):

$$D_{eff} (M_1^{total} = 0) = \frac{d_{12} + (\gamma \cdot \eta) d_{23}}{1 + (\gamma \cdot \eta)}, \quad (5)$$

$$D_{eff} (M_1^{total} = 1) = \frac{d_{12} + (\gamma \cdot (1 - \eta)) d_{13}}{1 + (\gamma \cdot (1 - \eta))}, \quad (6)$$

$$\frac{dD_{eff}}{dM_1^{total}}(M_1^{total} = 0) = +2(\gamma\eta)(1 + \gamma) \frac{(d_{12} - d_{23})}{(1 + (\gamma \cdot \eta))^3}, \quad (7)$$

$$\frac{dD_{eff}}{dM_1^{total}}(M_1^{total} = 1) = -2(\gamma(1 - \eta))(1 + \gamma) \frac{(d_{12} - d_{13})}{(1 + (\gamma \cdot (1 - \eta)))^3}. \quad (8)$$

Тут введені такі позначення: γ – константа термодинамічної рівноваги (її можна визначити фізичними або хімічними методами безпосередньо з експерименту [5-6]) η – відносний молекулярний об’єм розчинника у комплексі, у найпростішому типі комплексу визначається як молекулярний об’єм розчинника, поділений на молекулярний об’єм комплексу.

Уточнення параметрів та аналітичне знаходження величини обсягу комплексів рідинної системи можна зробити проаналізувавши екстремальні значення коефіцієнта дифузії. Якщо в області $0 \leq M_1^{total} \leq 1$ екстремум тільки один, із (4) – (8) можна знайти положення екстремуму (9), максимальну або мінімальну концентрацію комплексів $[X_1Y_1]$ (10) та зв’язок між концентрацією в точці екстремуму і коефіцієнтами взаємодифузії (11):

$$M_1^{extr} \cong \frac{1}{\gamma + 2}, \quad (9)$$

$$M_3(M_1^{extr}) \cong \frac{(\sqrt{1 + \gamma} - 1)^2}{\gamma}, \quad (10)$$

$$(M_1^{total})^{extr} = \frac{\eta_1(d_{12} - d_{23})}{q_{11}} = \frac{\eta_1(d_{12} - d_{23})}{d_{12} - d_{13} + \eta_1(d_{13} - d_{23})}. \quad (11)$$

Використовуючи експериментальні дані [9–11], та застосовуючи рівняння (5) – (8) обраховано параметри d_{12} , d_{13} , d_{23} , γ на основі спрощень для моделі комплексу типу 1-1 для ряду бінарних молекулярних розчинів, однією компонентою яких є хлороформ: ацетон-хлороформ, тетрахлоретан-хлороформ, бензол-хлороформ та діетилефір-хлороформ. Результати наведені в Табл. 1:

№	Рід. розчин	d_{12}	d_{13}	d_{23}	γ
1	Ацетон-хлороформ	3,71	3,43	0,47	1,36
2	Тетрахлоретан-хлороформ	1,14	2,24	3,65	1,17
3	Діетилефір-хлороформ	4,41	4,70	0,01	1,89
4	Бензол-	2,39	3,81	2,09	1,24

хлороформ				
-----------	--	--	--	--

В рамках теоретичного моделювання оптимальні значення вищезазначених параметрів знаходилися виходячи з мінімальності середньоквадратичного відхилення від експериментальних точок. Це також знімає питання неоднозначності вибору параметрів.

З аналізу значень парціальних коефіцієнтів взаємодифузії видно, що параметри системи не мають певної закономірності, бо система мало чутлива до незначної зміни параметрів, проте для досліджуваних розчинів видно, що зі зростанням температури зміщення рідин зростає парціальний коефіцієнт d_{23} .

Також відповідний аналіз показав, що зі збільшенням температури модуль теплоти зменшується, що в рамках представлених уявлень можна пояснити меншим часом життя комплексів за більшої температури.

З експериментальних даних концентраційної залежності коефіцієнтів взаємодифузії для розчину ацетон-хлороформ за різних температур (25°C, 40°C, 55°C) [9] отримано значення матеріальних параметрів Табл. 2:

T	25°C	40°C	55°C
d_{12}	3,71	4,42	5,12
d_{13}	3,43	4,30	5,00
d_{23}	0,47	0,70	1,20
γ	1,36	1,23	1,12

Як видно з Табл. 2, зі збільшенням температури парціальні коефіцієнти взаємодифузії зростають, що свідчить про зростання швидкості дифузії з температурою. Константа реакції γ зменшується, що пов’язане з меншим часом життя комплексів за більшої температури в межах запропонованої моделі.

Актуальною задачею викладеного підходу для подальших досліджень лишається встановити основні закономірності та узагальнити підхід на випадок врахування двох і більше ефективних комплексів у ряду молекулярних розчинів за умови протікання квазіхімічних реакцій.

Отже, в даній роботі в рамках комплексно-асоціативної моделі представлено розроблену методику для аналітичного визначення числових значень парціальних коефіцієнтів взаємодифузії – матеріальних параметрів системи з введенням найпростішого типу комплексу за відомими експериментальними даними з концентраційної залежності коефіцієнту взаємодифузії. Показано, що такий підхід дає досить високу точність (максимальне відхилення не перевищує 2,5%). Показано, що парціальні коефіцієнти є константами, що доводить їх можливість

вважатися матеріальними параметрами досліджуваної системи. Проаналізовано такі величини для ряду бінарних розчинів з

хлороформом у залежності від різних параметрів: типу речовини, будови молекул речовини, температури, значення ентальпії тощо.

Список використаних джерел

1. Karpov G.M., Spatial transfer of matter as a method of holographic recording in photoformers / G.M. Karpov, V.V. Obukhovsky, T.N. Smirnova, V.V. Lemeshko // *Opt. Commun.* – 2000. – Vol. 174. – P. 391-404.
2. Pertler M. Fickian diffusion in binary mixtures that form two liquid phases / M. Pertler, E. Blass, G.W. Stevens // *AIChE J.* – 1996. – Vol. 42. – P. 910-920.
3. Moggridge G.D., Prediction of the mutual diffusivity in binary liquid mixtures containing one dimerising species, from the tracer diffusion coefficients / G.D. Moggridge // *Chem. Eng. Sci.* – 2012. – Vol. 76. – P. 199-205
4. Durov V.A. Models of liquid mixtures: Structure, dynamics, and properties / V.A. Durov // *Pure Appl. Chem.* – 2004. – Vol. 76. – P. 1-10.
5. Obukhovsky V.V. Nonlinear diffusion in the liquid solution of diethyl ether with chloroform / V.V. Obukhovsky, A.M. Kutsyk, V.V. Nikonova, O.O. Ilchenko // *Phys. Rev. E.* – 2017. – Vol. 95. – P. 022133-022143.
6. Куцик А. Взаємна дифузія у розчині «ацетон-циклогексан» / А. Куцик, В. Обуховський // *Журн. Фіз. Дослідж.* – 2015. – Т. 19. – С. 3603 (1-9).
7. Обуховський В.В. Взаємодифузія у водному розчині етилового спирту / В.В. Обуховський, В.В. Ніконова. *УФЖ.* – 2010. – Т. 55. – С. 891-896.
8. Обуховський В. В. Нелінійна дифузія в бінарних розчинах з утворенням комплексів типу 1-1 / В.В. Обухавський, В.В. Ніконова, О.О. Ільченко // *Вісник КУ. РЕ.* – 2011. – Вип. 16. С. 41-42.
9. Medvedev O.O. Modeling diffusion coefficients in inary mixtures of polar and non-polar compounds / O.O. Medvedev, A.A. Shapiro // *Fluid Phase Equilibria.* – 2005. – Vol. 236. – P. 111-124.
10. Kelly C.M. Tracer and mutual diffusivities in the system Chloroform-Carbon tetrachloride at 25C / C.M. Kelly, G.B. Wirth, D.K. Anderson // *J. Phys. Chem.* – 1971. – Vol. 75. – P. 3293-3296.
11. Rowley R.L. Mutual diffusivity, thermal conductivity, and heat of transport in binary liquid mixtures of alkanes in chloroform / R.L. Rowley, Sung Chul Yi, D.V. Gubler, J.M. Stoker // *J. Chem. Eng. Data.* – 1988. – Vol. 33. – P. 362-366.

References

1. KARPOV G.M., OBUKHOVSKY V.V., SMIRNOVA T.N., LEMESHKO V.V. (2000) “Spatial transfer of matter as a method of holographic recording in photoformers” *Optics Commun.* Vol. 174., p.p. 391-404.
2. PERTLER M., BLASS E., STEENS G.W. (1996) “Fickian diffusion in binary mixtures that form two liquid phases” *AIChE J.* Vol. 42., p.p. 910-920.
3. MOGGRIDHE G.D. (2012) “Prediction of the mutual diffusivity in binary liquid mixtures containing one dimerising species, from the tracer diffusion coefficients” *Chem. Eng. Sci.* Vol. 76., p.p. 199-205.
4. DUROV V.A. (2004) “Models of liquid mixtures: Structure, dynamics, and properties” *Pure Appl. Chem.* Vol. 76., p.p. 1-10.
5. OBUKHOVSKY V.V., KUTSUK A.M., NIKONOVA V.V., ILCHENKO O.O. (2017) “Nonlinear diffusion in the liquid solution of diethyl ether with chloroform” *Phys. Rev. E.* Vol. 95., p.p. 022133-022143.
6. KUTSUK A., OBUKHOVSKY V. (2015) “Mutual diffusion in acetone-cyclohexane solution.” *J. Phys. Research.* Vol.19., p.p. 3603(1-9).
7. OBUKHOVSKY V.V., NIKONOVA V.V. (2010) Interdiffusion in water solutions of ethyl alcohol. *Ukr. J. Phys.* Vol. 55., p.p. 891-896.
8. OBUKHOVSKY V.V., NIKONOVA V.V., ILCHENKO O.O. (2011) “Nonlinear diffusion in binary solution with formation complex of 1-1” *Bull. Of Univ. of Kyiv (Radiophys. and El.).* Vol. 16., p.p. 41-42.
9. MEDVEDEV O.O., SHAPIRO A.A. (2005) “Modeling diffusion coefficients in inary mixtures of polar and non-polar compounds” *Fluid Phase Equilibria* Vol. 236., p.p. 111-124.
10. KELLY C.M., WIRTH G.B., ANDERSON D.K. (1971) “Tracer and mutual diffusivities in the system Chloroform-Carbon tetrachloride at 25C” *J. Phys. Chem.* Vol. 75., p.p. 3293-3296.
11. ROWLEY R.L., SUNG CHUL YI, GUBLER D.V., STOKER J.M. (1988) “Mutual diffusivity, thermal conductivity, and heat of transport in binary liquid mixtures of alkanes in chloroform” *J. Chem. Eng. Data.* Vol. 33., p.p. 362-366.

Надійшла до редколегії 07.10.2019