

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

На правах рукопису

УДК 538.931, 544.034

**Ніконова Вікторія Віталіївна**

**ВПЛИВ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ НА НЕЛІНІЙНУ ДИФУЗІЮ  
В МОЛЕКУЛЯРНИХ РОЗЧИНАХ**

Спеціальність 01.04.02 – теоретична фізика.

**ДИСЕРТАЦІЯ**

на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико – математичних наук

Науковий керівник:

**Обуховський Вячеслав Володимирович**

доктор фіз.-мат. наук, професор

Київ – 2016

## Зміст

Вступ.....	5
1. Теоретичні та експериментальні дослідження процесів дифузії в рідинних системах.....	12
1.1. Явище дифузії в рідинах.....	12
1.1.1. Закон Фіка.....	13
1.1.2. Теорія лінійної дифузії Онсагера.....	15
1.1.3. Рівняння Максвелла-Стефана та термодинаміка нерівноважних процесів.....	16
1.1.4. Дифузійно-реакційні рівняння.....	18
1.2. Класифікація рідинних систем.....	21
1.2.1. Уявлення про будову рідини.....	23
1.2.2. Стійкість асоціатів і комплексів.....	26
1.2.3. Дослідження структурних утворень методами коливальної спектроскопії.....	28
1.3. Особливості дифузії в рідинах.....	30
1.3.1. Емпіричні оцінки коефіцієнтів дифузії в розчинах.....	33
1.3.2. Концентраційна залежність коефіцієнтів взаємодифузії.....	35
1.4. Експериментальні методи визначення коефіцієнтів дифузії.....	38
1.4.1. Дисперсійний метод Тейлора.....	39
1.4.2. Метод квазіпружного розсіяння нейтронів.....	40
1.4.3. Мембранний метод.....	44
1.4.4. Інтерферометричні методи.....	46
1.4.5. Інші методи.....	48
1.5. Висновки до першого розділу.....	50
2. Трикомпонентна модель взаємодифузії в бінарному молекулярному розчині з урахуванням міжмолекулярної взаємодії.....	52
2.1. Методичні засади опису нелінійної дифузії.....	52
2.1.1. Модель обміну позиціями.....	53

2.1.2. Узагальнене рівняння дифузії в багатоконпонентних середовищах.....	54
2.1.3. Дифузія у системах зі змінним об'ємом.....	58
2.2. Модельні уявлення про взаємодифузію в бінарному молекулярному розчині з урахуванням міжмолекулярної взаємодії.....	59
2.2.1. Ефективний коефіцієнт взаємодифузії для системи з одним усередненим комплексом.....	62
2.2.2. Аналіз коефіцієнта взаємодифузії в залежності від величини параметрів системи.....	66
2.2.3. Аналіз коефіцієнта взаємодифузії в залежності від числа молекул в комплексі.....	69
2.2.4. Оцінка застосовності виразу коефіцієнта взаємодифузії.....	73
2.3. Висновки до другого розділу.....	74
3. Теоретичне моделювання нелінійної дифузії для випадку утворення найпростішого типу комплексів $[X_1Y_1]$ .....	76
3.1. Аналіз моделі бінарного молекулярного розчину з комплексом типу 1-1.....	76
3.2. Розрахунок парціальних коефіцієнтів нелінійної взаємодифузії.....	78
3.3. Моделювання нелінійної дифузії для розчину ацетон-бензол...	105
3.4. Аналіз парціальних коефіцієнтів взаємодифузії.....	107
3.4.1. Аналіз за типом речовини.....	107
3.4.2. Аналіз за будовою молекули.....	110
3.5. Аналіз температурної залежності парціальних коефіцієнтів взаємодифузії розчину ацетон-хлороформ.....	111
3.6. Висновки до третього розділу.....	115
4. Дифузія у водних розчинах одноатомних спиртів.....	116
4.1. Уявлення про будову води та одноатомних спиртів.....	115
4.2. Дифузія у водно-спиртових розчинах.....	118
4.2.1. Дифузія у водному розчині метилового спирту.....	121
4.2.2. Дифузія у водному розчині етилового спирту.....	123

4.2.3. Дифузія у водному розчині пропилового спирту.....	125
4.3. Комплексоутворення і від’ємний надлишковий об’єм.....	127
4.4. Ентальпія змішування водних розчинів одноатомних спиртів..	131
4.5. Висновки до четвертого розділу.....	135
5. Багатокомпонентні моделі бінарних розчинів.....	136
5.1. Порівняння п’ятикомпонентної та трикомпонентної моделей на прикладі водного розчину оцтової кислоти.....	136
5.2. Чотирикомпонентна модель з урахуванням двох ефективних комплексів.....	144
5.3. Висновки до п’ятого розділу.....	146
Висновки.....	147
Список використаної літератури.....	149
Додаток.....	163

## Вступ

**Актуальність теми.** Основою макроскопічної теорії дифузії в рідинних системах є різні модифікації закону Фіка [1-7]. Особливістю дифузії в багатоконпонентних розчинах є те, що в них виникають додаткові потоки, пов'язані із взаємним рухом різних компонент розчину [8, 9]. За наявності взаємодії між частинками такі потоки описуються нелінійними рівняннями, оскільки транспорт частинок одного сорту супроводжується перенесенням частинок інших сортів. У багатьох роботах вважається, що коефіцієнт дифузії Фіка є сталою величиною, хоча численні експериментальні дані підтверджують, що в рідинних системах він суттєво залежить від концентрації компонент розчину [8, 10-17] (для деяких розчинів може змінюватися в декілька разів при зростанні концентрації розчинника від нуля до 100%). Термодинаміка масопереносу в багатоконпонентних рідинах описується нелінійними диференціальними рівняннями.

У порівнянні з дослідженнями твердих тіл, газів та плазми теорія рідин є дуже складною областю науки [18]. Немає загальноприйнятої моделі, яка враховувала би всі типи зв'язків, описувала би флуктуації складу розчинів, тощо. Можливо, саме тому ще не існує такої загальної теорії, яка дала б змогу пояснити концентраційну залежність коефіцієнта дифузії для рідин. Дана проблема пов'язана із складністю як теоретичного дослідження, так і прямого експериментального вимірювання структурних особливостей рідинних розчинів. Останнім часом все більше уваги приділяється дослідженню таких особливостей будови рідких речовин як комплексоутворення, будова сольватних оболонок, синерезис, тощо. Це пов'язано із дослідженнями проблем обміну речовин у живих клітинах, зростанням вимог до контролю якості продуктів харчової промисловості, технологією виробництва ліків та іншими практичними проблемами.

У більшості розчинів коефіцієнт дифузії не є константою, а змінюється в залежності від співвідношення концентрацій рідких інгредієнтів:  $D_{ef} = f(N_1, N_2, \dots)$ . Проте з іншого боку дуже важливим є знаходження таких

параметрів, що для даного молекулярного розчину були б константами. Виявляється, що це можна зробити, якщо ввести інші коефіцієнти  $d_{mn}$  – парціальні коефіцієнти нелінійної взаємодифузії.

З 90-тих років розвинуто альтернативний підхід до опису дифузії в рідинних системах [19-23], у межах якого дифузія розглядається як нелінійний процес, а парціальні коефіцієнти взаємодифузії  $d_{mn}$  є сталими (незалежними від концентрації) характеристиками – матеріальними параметрами системи. Методика визначення числових значень введених по-новому коефіцієнтів взаємодифузії за відомими експериментальними кривими була практично відсутня. Отже, постала задача навчитися знаходити матрицю  $d_{mn}$  для конкретних молекулярних розчинів, аналізуючи експериментальні дані з концентраційних залежностей  $D_{ef}(N_1, N_2, \dots)$ . Порівняння запропонованої теорії з експериментом також може дати нову інформацію стосовно структурних особливостей таких розчинів. Все це обумовлює актуальність теми дослідження.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами темами.** Робота виконувалась на кафедрі математики та теоретичної радіофізики факультету радіофізики, електроніки та комп'ютерних систем Київського національного університету імені Тараса Шевченка в рамках НДР “Фізичні основи та ефекти взаємодії випромінювання з речовиною для розвитку новітніх технологій інформатизації” (№ ДР 0106U006545) та “Фізичні та інформаційні процеси у конденсованому середовищі та біологічних системах з великою кількістю зв'язків” (№ ДР 0111U006937).

**Мета і задачі дослідження.** *Мета* даної роботи – теоретичне дослідження явища дифузії у багатокомпонентних молекулярних розчинах за умови протікання квазіхімічних реакцій із використанням закону нелінійної дифузії.

Ця мета досягалася вирішенням таких **завдань**:

- розробити метод знаходження матриці парціальних коефіцієнтів нелінійної дифузії виходячи із експериментальних даних по  $D_{ef}(N_1, N_2, \dots)$  для бінарних молекулярних розчинів;
- за поведінкою дифузійних потоків розрахувати вміст складових розчину (комплексів, асоціатів), визначити ефективний (усереднений) склад комплексів;
- пояснити вплив процесів комплексоутворення на термодинамічні властивості молекулярних розчинів на основі аналізу квазіхімічних реакцій (міжмолекулярної взаємодії) в рідинних системах;
- розробити узагальнення теорії на випадок врахування різних типів комплексів та більш ніж трьох компонент у моделі;
- виконати числове моделювання дифузійно-реакційних процесів.

**Об'єкт дослідження** – процеси дифузії у багатокомпонентних рідинних системах із неоднорідним просторовим розподілом концентрації компонент.

**Предмет дослідження** – нелінійна взаємодифузія в умовах суттєвого впливу квазіхімічних явищ (комплексоутворення в молекулярних розчинах).

**Методи дослідження.** Для вирішення поставлених у роботі завдань застосовувалися методи статистичної фізики, нелінійних диференційних рівнянь, числових розв'язань систем нелінійних алгебраїчних рівнянь, програмні методи візуалізації фізичних процесів.

**Наукова новизна одержаних результатів.** Наукова значимість даної роботи полягає у дослідженні дифузії у багатокомпонентних рідинних системах на основі уявлень про нелінійний характер дифузії за умови протікання квазіхімічних реакцій, у результаті яких виникають нові нестабільні сполуки (на відміну від звичайних хімічних реакцій, в яких утворюються довгоживучі компоненти). Розглянута в дисертації методика дозволяє отримати кількісні характеристики (квазі)хімічних реакцій (константи рівноваги), виходячи лише з аналізу особливостей фізичного процесу – дифузії в неоднорідній системі.

Вперше застосовано теорію нелінійної дифузії для опису відповідних процесів у бінарних молекулярних розчинах за умови протікання квазіхімічних реакцій. Встановлено, що дифузія в таких системах залежить від процесів утворення/розпаду комплексів/асоціатів. Досліджено структурний склад розчинів і отримано кількісні характеристики хімічних реакцій ряду речовин, виходячи лише з аналізу особливостей взаємодифузії.

Вперше в рамках запропонованої методики знайдено аналітичний вираз для ефективного коефіцієнта взаємодифузії в бінарному молекулярному розчині з врахуванням квазіхімічних реакцій. Перевірено можливість його застосування для декількох десятків композицій на основі порівняння теоретичного розрахунку з експериментальними даними.

Сформульовано умови застосування окремих моделей комплексів для опису дифузії в трикомпонентній системі.

Реалізовано метод візуалізації дифузійного процесу в рамках процесу «обміну позиціями» і розроблено відповідне програмне забезпечення, що дозволило наочно показати динаміку розвитку флуктуацій розмиття дифузійної границі.

**Практичне значення одержаних результатів.** Явище дифузії в рідкому середовищі має суттєву практичну та наукову значимість. Дифузія відіграє важливу роль в процесах життєдіяльності окремих клітин і тканин тваринного та рослинного світу (наприклад, дифузія кисню з легень у кров і вуглекислого газу з крові, розчинення ліків у рідинах організму, поглинання елементів мінерального живлення клітинами і т.ін.). Проникнення однієї речовини в іншу зазвичай виражають законом Фіка, який має обмежену область застосування. В той же час запропонована теорія принципово дає можливість точніше змоделювати процеси масопереносу в неоднорідному середовищі в умовах протікання квазіхімічних реакцій, у тому числі процеси обміну речовиною на клітинному рівні.

Значну частину роботи присвячено дослідженню процесів дифузії для водно-спиртових розчинів, що в свою чергу може бути одним із способів їхнього аналізу у виробничих процесах.

Дослідження складу молекулярних розчинів у межах «комплексно-асоціативної» моделі може дати можливість детального аналізу змін властивостей та якості промислових розчинів (у тому числі шкідливих – зокрема, із вмістом ацетону та хлороформу), покращити технологію виготовлення та аналізу мастил, пального, що може допомогти підвищити експлуатаційні характеристики таких речовин, тощо.

**Особистий внесок здобувача.** Дисертація є самостійною науковою працею, усі наукові результати, положення і висновки, викладені в роботі, отримані здобувачем особисто. Вибір предмету, методів дослідження, інтерпретацію отриманих результатів та їхнє узагальнення здійснено автором разом з науковим керівником д.ф.-м.н., професором Обуховським В.В. Автор безпосередньо приймала участь у розробці теоретичної моделі опису дифузійних процесів, у здійсненні всіх числових розрахунків та аналітичному виведенні формул, обговоренні результатів та написанні, оформленні й підготовці до друку всіх статей та тез доповідей, в яких висвітлюються основні результати роботи.

У працях, виконаних у співавторстві, особистий внесок дисертантки полягав у безпосередньому застосуванні теорії нелінійної дифузії для розгляду процесів масопереносу в багатокомпонентних рідинних системах, враховуючи вплив міжмолекулярної взаємодії (протікання квазіхімічних реакцій), аналітично виведено вираз для ефективного коефіцієнта взаємодифузії, для бінарних молекулярних розчинів сформульовано умови, за виконання яких нелінійний закон дифузії можна записати у формі закону Фіка. Сформульовано умови можливості моделювання комплексу у вигляді найпростішої структури (типу 1-1) та аналітично виведено вирази для знаходження числових значень матеріальних параметрів таких систем. Проаналізовано та перевірено можливість застосування розвинутого в

дисертаційній роботі підходу для великої кількості рідинних систем «речовина-розчинник», проведено дослідження варіацій комплексоутворень та складу молекулярних розчинів у залежності від значень ентальпії змішування речовин та характеру концентраційної залежності коефіцієнта взаємодифузії та зміни об'єму системи, знайдено ефективні параметри досліджуваних систем. Проведено порівняльний аналіз теоретично розрахованих параметрів комплексів, в тому числі з врахуванням результатів аналізу спектрів комбінаційного розсіювання даних розчинів.

Автор висловлює щирю подяку всім співавторам за участь у дослідженні та обговоренні результатів.

**Апробація результатів дисертації.** Основні результати дисертації було представлено на таких всеукраїнських та міжнародних конференціях: VI<sup>TH</sup> International Young Scientists' Conference on Applied Physics", Kyiv, Ukraine (ICAP-2006); II International Conference "Electronics and Applied Physics", Kyiv, Ukraine (ICEAP-2006); 4<sup>TH</sup> International Conference Physics of Liquid Matter: Modern Problems (PLMMP-2008), Kyiv, Ukraine; IX<sup>TH</sup> International Young Scientists' Conference on Applied Physics (ICAP-2009), Kyiv, Ukraine; 5<sup>TH</sup> International Conference Physics of Liquid Matter: Modern Problems (PLMMP-2010) Kyiv, Ukraine; X<sup>TH</sup> International Young Scientists' Conference on Applied Physics (ICAP-2010), Kyiv, Ukraine; 12 Всеукраїнська конференція з міжнародною участю студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії», Київ, Україна (2011); 9<sup>TH</sup> International Interdisciplinary Scientific Conference of Students and Young Scientists "Shevchenkivska Vesna", Kyiv, Ukraine (2011); XI<sup>TH</sup> International Young Scientists' Conference on Applied Physics (ICAP-2011), Kyiv, Ukraine; VII International Conference "Electronics and Applied Physics"(ICEAP-2011), Kyiv, Ukraine; International Student Conference "Science and Progress", St.Petersburg, Russia (2011); VII International Conference "Electronics and Applied Physics" (ICEAP-2012), Kyiv, Ukraine; 4-th Conference on Statistical Physics: Modern Trends and Applications, Lviv, Ukraine (2012); XII<sup>TH</sup> International Young Scientists' Conference on

Applied Physics, (ICAP-2012); XXI International School-seminar of Galyna Puchkovska "Spectroscopy of molecules and crystals", Beregove, Bakhchisaray region, The Crimea, Ukraine (2013); II International Conference "Applied Physico-Inorganic chemistry", Sevastopol, Ukraine (2013); XIII<sup>TH</sup> International Young Scientists' Conference on Applied Physics"(ICAP-2013), Kyiv, Ukraine; X International Conference "Electronics and Applied Physics" (ICEAP-2014), Kyiv, Ukraine; Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «ЕВРИКА-2015», Львів, Україна.

**Публікації.** Основні результати та окремі положення дисертаційної роботи викладено у 20 опублікованих наукових працях, у 7 статтях у наукових фахових виданнях, решта представлені у збірниках наукових праць, матеріалах та тезах доповідей на всеукраїнських та міжнародних конференціях.

# **1 Теоретичні та експериментальні дослідження процесів дифузії в рідинних системах**

Даний розділ присвячено огляду літератури за тематикою дисертації.

В першому підрозділі розглянуто методи опису процесу макроскопічного вирівнювання концентрації в початково неоднорідному середовищі. Обговорюються закони Фіка, теорія лінійної дифузії Онсагера, рівняння Максвелла-Стефана та формалізм термодинаміки нерівноважних процесів, область їх застосування та обмеження. Розглянуто дифузійно-реакційні рівняння.

Другий підрозділ стосується класифікації рідинних систем, оскільки предметом сучасної молекулярної фізики є дослідження структури, термодинамічних, кінетичних та динамічних властивостей молекулярних систем [18]. Описано «комплексно-асоціативну модель» рідини, обговорено визначення термінів "комплекс" і "асоціат", розглянуто середній час їнього життя в розчинах та наведено опис методів дослідження структурних утворень, застосовуючи коливальну спектроскопію [24].

Описано особливості дифузії у рідинах. Фізичні моделі рідини розвивалися на двох різних рівнях. Один з них заснований на аналогії між структурою рідини й твердого тіла, інший виходить із загальних принципів статистичної фізики і уявлення про локальну рівновагу. Наведено емпіричні оцінки концентраційної залежності коефіцієнтів дифузії в розчинах.

В останньому підрозділі розглянуто основні сучасні методи експериментального визначення коефіцієнтів взаємодифузії (дисперсійний метод Тейлора, інтерферометричні, мембранні методи та інші), які надалі будуть порівнюватися з розрахунками, виконаними в даній роботі.

## **1.1 Явище дифузії**

Дифузія – нерівноважний процес, що виникає в системах із неоднорідним розподілом компонент в результаті молекулярного теплового руху, і який веде до встановлення рівноважного розподілу концентрацій компонент [1]. В результаті дифузії відбувається вирівнювання хімічних

потенціалів окремих частин рідинного розчину. При постійній температурі та за відсутності зовнішніх сил завдяки явищу дифузії вирівнюється концентрація кожної компоненти по об'єму всієї системи. Якщо температура не стала, або на систему діють зовнішні сили, то в результаті дифузії встановлюється просторово-неоднорідний рівноважний розподіл концентрацій кожного з компонентів (явища термодифузії, бародифузії, електродифузії та ін.).

Даний процес є окремим випадком явищ перенесення (масоперенесення). Дифузія є одним з найзагальніших кінетичних процесів, необоротним процесом, одним із джерел дисипації енергії в системі. Дифундувати можуть малі частки сторонніх речовин (внаслідок броунівського руху), а також власні частинки речовини (самодифузія). Представлене дослідження акцентує увагу на процесах взаємодифузії (перенесення частинок різних речовин).

Дифузія – це макроскопічний процес, тому всі вимірювані величини треба усереднювати по фізично нескінченно малому об'єму. З іншого боку, автори часто користуються терміном «мікродифузія», що є доцільним при обговоренні явищ перенесення окремих частинок.

### 1.1.1 Закони Фіка

Для більшості наукових і практичних задач важливим є не дифузійний рух окремих частинок, а макроскопічне вирівнювання концентрації речовини у початково неоднорідному середовищі. Через одиничну площу в неоднорідному середовищі проходить за одиницю часу потік речовини в бік меншої концентрації – дифузійний потік  $\overset{\cdot}{j}$ . Він дорівнює різниці між числами частинок, які перетинають площу в протилежних напрямках, і тому пропорційний градієнту концентрації  $\nabla C$  (зміні концентрації  $C$  на одиницю довжини), але має протилежний їй напрямок. Ця залежність виражається 1-м законом Фіка (1855) [2]:

$$\dot{j} = -D_F \nabla C, \quad (1.1)$$

де  $D_F$  - коефіцієнт дифузії.

Сам Адольф Фік, будучи фізіологом, досліджував обмін повітря у легенях, роботу серця, економію тепла людського тіла, механіку скорочення м'язів, гідродинаміку кровообігу. Він намагався провести аналогію між явищем дифузії та поведінкою тепла чи струму, тому спробував використати схожий математичний апарат (як закон Фур'є для теплопровідності та закон Ома для постійного струму [25]). Міркуючи за аналогією, Фік стверджував, що потік частинок прямо пропорційний градієнтові концентрації, а коефіцієнт пропорційності вважав константою, що залежить від природи речовини (останній надалі будемо називати «коефіцієнт дифузії Фіка» -  $D_F$ ). Пізніше він визнав залежність  $D_F$  від температури  $T$ .

Якщо концентрація розчиненої речовини прямує до нуля, то коефіцієнт  $D_F$  дійсно прямує до кінцевої сталої  $D_F^0 = D_F(N_I \rightarrow 0)$ . З умови збереження маси у випадках малої концентрації впливає рівняння дифузії (2-й закон Фіка):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_F \Delta C. \quad (1.2)$$

Математично закони Фіка, як вже було сказано вище, збігаються з формулами теорії теплопровідності Фур'є. Достатньо замінити в законі Фур'є кількість теплоти на кількість розчиненої речовини, а температуру на концентрацію розчину і обидва закони набудуть однакової форми [4]. З точки зору теорії ймовірностей закони Фіка фактично є законами блукання частинок по вільним позиціям.

Броунівський рух зважених частинок у рідині також можна розглядати як «мікродифузію» [1,4]. Середній квадрат відстані  $r$ , на яку віддалиться броунівська частинка за час  $t$ , пропорційний коефіцієнту дифузії:

$$\overline{r^2} = 6D^*t. \quad (1.3)$$

Коефіцієнт дифузії  $D^*$  зважених частинок визначається їхньою рухливістю  $b$  (коефіцієнтом пропорційності між постійною зовнішньою силою та швидкістю), причому  $D^* = kTb$  (співвідношення Ейнштейна встановлене в 1905 році [25]).

### 1.1.2 Теорія лінійної дифузії Онсагера

Для рідинного розчину з кількох компонент дифузійний потік кожної із них  $\overset{r}{j}_i$ , відповідно до термодинаміки необоротних процесів, визначається градієнтами хімічних потенціалів  $\mu_k$  всіх  $n$  компонент рідинного розчину [1-3, 26]

$$\overset{r}{j}_i = - \sum_{k=1}^{n-1} L_{ik} \frac{\nabla(\mu_k - \mu_n)_T}{T}, \quad (1.4)$$

де  $L_{ik}$  — кінетичні коефіцієнти Онсагера, що мають тензорний характер (індекси означають, що розглядається дифузія  $i$ -ої компоненти відносно  $k$ -ої). Градієнти хімічних потенціалів беруться при фіксованій температурі  $T$ . Вираз (1.4) є окремим випадком лінійних співвідношень Онсагера між термодинамічними силами  $\frac{\nabla(\mu_k - \mu_n)_T}{T}$  та дифузійними потоками. Відповідно до принципу Онсагера,  $L_{ik} = L_{ki}$ .

Серед градієнтів хімічних потенціалів є лише  $n-1$  незалежних. Їх можна виразити через градієнти концентрацій за допомогою рівняння Гіббса-Дюгема і представити дифузійний потік у вигляді

$$\overset{r}{j}_i = -\rho \sum_{k=1}^{n-1} D_{ik} \nabla C_k, \quad (1.5)$$

де  $\rho$  – повна густина рідинного розчину,  $D_{ik}$  – тензор коефіцієнтів дифузії. Його діагональні елементи визначають прямі процеси дифузії, а недіагональні - перехресні. Співвідношення Онсагера для  $D_{ik}$  мають більш складний характер, ніж для  $L_{ik}$ . Наприклад, для бінарного рідинного розчину коефіцієнт  $D_{11}$  пов'язаний з коефіцієнтом Онсагера  $L_{11}$  співвідношенням

$$D_{11} = \frac{L_{11}\mu_{11}^C}{\rho C_2 T}, \quad \text{де } \mu_{11}^C = \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial C_1} \right)_{pT}. \quad (1.6)$$

Тут крім коефіцієнтів Онсагера задіяні ще інші характеристики (похідна від хімічного потенціалу, що береться в певних умовах, температура, концентрація, тощо).

### **1.1.3 Рівняння Максвелла-Стефана та термодинаміка нерівноважних процесів**

Даний формалізм [26-29] сформульовано на основі трьох основних постулатів. Перший постулат стверджує, що термодинамічні властивості можуть бути коректно визначені в диференціальному об'ємі системи, яка не знаходиться в рівновазі. Другий постулат: існує лінійна залежність між термодинамічними потоками і термодинамічними силами

$$J_i = \sum_j L_{ij} X_j \quad (1.7)$$

(за умови, що сума їхньої взаємодії пропорційна зростанню ентропії в системі). Коефіцієнти  $L_{ij}$  в цьому лінійному співвідношенні називають феноменологічними коефіцієнтами Онсагера. Третій постулат стверджує мікроскопічну оборотність. На цій підставі може бути доведено, що матриця коефіцієнтів Онсагера симетрична (це так звані взаємні в ідності). Перший

і другий постулати вводять деякі обмеження на область застосовності даної методики.

Розроблений підхід справедливий лише для систем, які не дуже відрізняються від рівноважних (квазірівноважних). Проте, для більшості звичайних процесів масообміну дані положення підходять достатньо добре [8,10,30-35].

Можливість впровадження різних рушійних сил є досить важливим фактором, оскільки формалізм не обмежує в кожному конкретному випадку кількість компонент перенесеної речовини. В силу симетрії, є тільки  $n(n-1)/2$  незалежних феноменологічних коефіцієнтів у  $n$ -компонентного рідинного розчину. Коефіцієнти Онсагера залежать від розчинника, а також від вибору системи відліку для дифузійного потоку.

Дифузія Максвела-Стефана – це модель опису явища дифузії у багатокомпонентних системах. У 1859 році (всього через 4 роки після роботи Фіка) Джеймс Клерк Максвел опублював дві роботи про дифузію, що базувалась на кінетичній теорії розріджених газів [27], а пізніше, в 1871 р., Джозеф Стефан розвинув аналогічну теорію для рідин [28].

Загальна ідея даного підходу полягає у рівності сил, що змушують компоненти рухатися (градієнт концентрації, градієнт тиску, градієнт електричного потенціалу та інші зовнішні сили, такі як гравітаційна, центробіжна) та сил тертя (між дифундуючими компонентами).

Рівняння, отримані за допомогою формалізму Максвела-Стефана можна звести до такого вигляду:

$$\frac{\nabla \mu_i}{RT} = \nabla \ln a_i = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{\chi_i \chi_j}{D_{ij}} (\vec{v}_j - \vec{v}_i) = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{c_i c_j}{c^2 D_{ij}} \left( \frac{\vec{J}_j}{c_j} - \frac{\vec{J}_i}{c_i} \right). \quad (1.8)$$

Тут використовуються такі позначення:

$\chi$  - мольна частка компоненти;

$a$  - активність (у хімічній термодинаміці, активність є мірою "ефективної концентрації" того чи іншого виду речовини в рідинному розчині);

$\mu$  - хімічний потенціал;

$i, j$  - індекси для компонент;

$n$  - кількість компонентів;

$D_{ij}$  - коефіцієнт дифузії Максвелла-Стефана;

$\vec{v}_i$  - дифузійна швидкість компоненти  $i$ ;

$c_i$  - молярна концентрація компоненти  $i$ ;

$c$  - загальна молярна концентрація;

$\vec{J}_i$  - потік компоненти  $i$ .

Рівняння (1.8) передбачає стійкий стан, тобто відсутність градієнтів швидкості.

Для складних систем (наприклад, розчини електролітів, або тих, що мають градієнт тиску) рівняння мають бути розширеними, щоб включати в себе додаткові умови для взаємодії.

Основний недолік теорії Максвелла-Стефана полягає в тому, що коефіцієнти дифузії (за винятком дифузії розріджених газів) не відповідають коефіцієнтам дифузії Фіка. Для багатоконпонентних систем існує ряд наближених формул, що виражають коефіцієнт дифузії Максвелла-Стефана через інші параметри [8-10].

#### 1.1.4 Дифузійно-реакційні рівняння

Реакційно-дифузійні системи - це математичні моделі, які пояснюють як концентрація двох (або більше) речовин, розподілених в просторі, змінюється під впливом локальних хімічних реакцій (в яких речовини перетворюються одна в одну) і дифузії, що спричиняє розповсюдження речовин в просторі [36-43].

Такі реакційно-дифузійні системи можуть застосовуватися як для опису хімічних процесів, так і для опису динамічних процесів нехімічної

природи. Приклади можна знайти в біології, геології, фізиці та екології. Математично такі системи описуються нелінійними параболічними рівняннями в частинних похідних, що можуть бути представлені в загальному вигляді:

$$\partial_t q = \hat{D} \nabla^2 q + R(q). \quad (1.9)$$

У (1.9) кожна компонента вектора  $q(x,t)$  представляє концентрацію однієї речовини,  $\hat{D}$  – матриця дифузійних коефіцієнтів, а  $R$  враховує усі локальні реакції. Розв'язки реакційно-дифузійних рівнянь мають широкий спектр поведінки, в тому числі описують формування біжучої хвилі, а також інших самоорганізованих структур.

Однокомпонентні реакційно-дифузійні рівняння є найпростішими. Вони описують розподіл концентрації  $u$  однієї речовини вздовж одного просторового напрямку  $x$

$$\partial_t u = D \partial_x^2 u + R(u), \quad (1.10)$$

Їх зазвичай називають рівняннями Колмогорова-Петровського-Піскунова (КПП).

Якщо реакційний член  $R(u)$  в рівнянні (1.10) зникає, то дане рівняння набудатиме форми другого закону Фіка.

Вибір функції  $R(u)=u(1-u)$  відповідає рівнянню Фішера, яке використовується для опису біологічних популяцій. Рівняння Ньюел-Вайтхед-Сигела отримується при  $R(u)=u(1-u^2)$  і застосовується для опису конвекції Релея-Бернара. Більш загальним є рівняння Зельдовича з  $R(u)=u(1-u)(u-\alpha)$  і  $0 < \alpha < 1$ , яке виникає з теорії горіння.

Еволюційне рівняння, що описує динаміку однокомпонентних систем, може бути записано також у варіаційній формі:

$$\partial_t u = -\frac{\delta \zeta}{\delta u}, \quad (1.11)$$

де введено вільну енергію, задану через функціонал

$$\zeta = \int_{-\infty}^{\infty} \left[ \frac{D}{2} (\partial_x u)^2 - V(u) \right] dx, \quad (1.12)$$

з потенціалом  $V(u)$  таким, що  $R(u) = dV(u)/du$ .

В системах з більш ніж одним стаціонарним розв'язком можуть існувати динамічні розв'язки типу «біжучий фронт». Ці утворення мають рухатися з постійною швидкістю без зміни їх форми і мають вигляд  $u(x,t) = \hat{u}(\xi)$  з  $\xi = x - ct$ , де  $c$  - швидкість біжучої хвилі.

Для двокомпонентних систем Аланом Тюрингом було перевірено ідею, що стан, стабільний у локальній системі, повинен стати нестійким за наявності дифузії. Це припущення на перший погляд здається неінтуїтивним, оскільки дифузія зазвичай асоціюється зі стабілізуючим фактором.

Реакційно-дифузійні рівняння з більш ніж двома компонентами були використані як моделі для опису реакції Белоусова-Жаботинського, процесів згортання крові та деяких інших систем.

Хоча відомо, що системи з більшою кількістю компонент дозволяють описати цілий ряд нових явищ (що неможливі в одно- і двокомпонентних системах), досі їх систематичний огляд відсутній.

Останнім часом, реакційно-дифузійні системи викликають великий інтерес як прототип моделей формування мікрочастинок. Вищезазначені форми (фронти, спіралі, шестикутники, смуги, дисипативні солітони) можна

знайти в різних типах реакційно-дифузійних систем незважаючи на великі розбіжності, наприклад, в умовах реакцій. Варто відмітити, що такі нелінійні рівняння є важливою основою для опису процесів, пов'язаних з морфогенезом у біології і навіть можуть пояснити різновиди забарвлення тваринних хутряних покрів і пігментації шкіри.

## **1.2 Класифікація рідинних систем**

Предметом сучасної молекулярної фізики є дослідження структури, термодинамічних, кінетичних та динамічних властивостей молекулярних систем. В рідкому стані, згідно з класифікацією, яку використовує Л.А.Булавін [18, 44], молекулярні системи можна поділити на рідини та рідинні системи. Для рідин та рідинних систем, середня потенціальна енергія взаємодії між молекулами та їх середня кінетична енергія є величинами одного порядку.

Рідини можуть бути поділені на класичні та квантові. Характерною особливістю квантових рідин є те, що середня відстань між частинками має порядок середньої довжини хвиль де Бройля. Класичні рідини в свою чергу поділяються на атомарні, молекулярні, іонні та іонно-електронні.

Атомарні рідини – це такі, що складаються з атомів одного елементу таблиці Менделєєва (наприклад, ртуть). Для атомарних рідин існують достатньо докладні рентгенографічні дані про їх структури. Молекулярна теорія їх будови вже розвинута. Ці рідини складаються із сферично-симетричних бездипольних частинок з ізотропними і ненасиченими силами взаємодії. До цієї групи інколи умовно відносять і деякі дво- та багатоатомні рідини (як, наприклад, чотирихлористий вуглець). Інколи такі рідини називають простими рідинами.

Іонні рідини – це рідини, які утворені парами іонів з протилежним зарядом. Електрони в таких системах сильно зв'язані із «своїми» іонами і рідко переходять від одного іона до іншого.

Особливе місце займають електронно-іонні рідини, до яких належать рідкі чисті метали. Природа сил зв'язку в рідких металах така ж, як і в

кристалічних металах. Вона обумовлюється колективним стягуванням іонів вільними електронами. В цьому відношенні металеві рідини принципово відрізняються від скраплених благородних газів. Проте рентгенографічний аналіз показує, що характер ближнього порядку в обох цих типах рідин дуже близький один до одного. В структурному плані рідкі метали також можна вважати простими рідинами.

Найбільш розповсюдженими в природі є молекулярні рідини, які за молекулярною масою можна поділити на низько- та високомолекулярні.

В свою чергу високомолекулярні рідини можна поділити на олігомери ( $10^3$ - $10^4$  а.о.м.), та розчини полімерів ( $10^4$ - $10^7$  а.о.м.). Олігомери – це ті ж самі полімери, але вони побудовані з меншої кількості елементарних одиниць – мономерів.

Низькомолекулярні рідини, в свою чергу, підрозділяються за типами взаємодій на рідини з ізотропною взаємодією молекул та на рідини з анізотропною взаємодією молекул. Так, ізотропна взаємодія характерна для рідкого  $CCl_4$  або  $CH_4$ , а анізотропна взаємодія характерна для води та спиртів. Рідини з ізотропною взаємодією мають ближнє впорядкування в розташуванні молекул, але не мають орієнтаційного впорядкування. На відміну від них, рідини з анізотропною взаємодією, окрім ближнього геометричного впорядкування в розташуванні молекул, мають ще й орієнтаційне впорядкування молекул. В цьому випадку взаємодія між молекулами може здійснюватися завдяки перенесенню електрона, чи завдяки наявності хімічних сил, або за рахунок насичених водневих зв'язків між молекулами.

Розчин – це така рідинна система, яка складається з ізотопів, атомів, молекул або іонів двох, чи декількох різних сортів і в яких при незмінних зовнішніх умовах досягається стан термодинамічної рівноваги. Якщо число ізотопів, атомів, молекул чи іонів одного сорту значно перевищує число частинок іншого сорту, то такий розчин називається розбавленим. Розчини поділяються на ізотопні, атомарні, молекулярні, іонні та іонно-електронні.

Під молекулярними розчинами розуміють такі рідинні системи, в яких молекули однієї рідини розчинені в іншій рідині без зміни хімічного складу молекули.

Під іонними розчинами розуміють такі рідинні системи, в яких іони розчинені в атомарній чи молекулярній рідині.

*Таблиця 1.1*

### Типи рідинних систем

Рідинні системи		
Розчини	Колоїдні системи	Рідкі кристали
1)Ізотопні	1)Піни	1)Термотропні
2)Атомарні	2)Емульсії	
3)Молекулярні	3)Суспензії	
4)Іонні, іон.-електр.	4)Міцелярні системи	2)Ліотропні

Процес розчинення кожної речовини супроводжується або виділенням, або поглинанням тепла, внаслідок чого одержуваний розчин або нагрівається, або охолоджується. Розчинення газоподібних речовин в рідині завжди супроводжується виділенням тепла і нагріванням розчину. При розчиненні багатьох рідин у воді (наприклад спирту і сульфатної кислоти) теж виділяється значна кількість тепла і розчин значно нагрівається.

#### 1.2.1 Уявлення про будову рідини

Серед трьох найбільш розповсюджених агрегатних станів речовини, рідина є однією з найважче досліджуваних з теоретико-методичної точки зору. Явища, що відбуваються в газах, досить вдало описуються за допомогою використання модельного підходу про відсутність взаємодії молекул газу між собою. Для опису твердого тіла розвинуто теорію кристалічної структури речовини. Але ще не створено загальноприйнятої теорії, яка б пояснювала процеси, що відбуваються в таких частково-впорядкованих системах як рідини. Атоми і молекули рідини мають певний порядок у ближньому розміщенні, але в результаті коливань їхні положення

не залишаються фіксованими. Молекули постійно переміщуються із одного положення рівноваги в інше, причому можливі варіанти стрибкоподібного переміщення, а можливі варіанти плавного переміщення, разом із найближчими сусідами [45].

Структура рідини – це картина розподілу її частинок у просторі. Існують три шляхи наближеного опису будови однокомпонентних рідин з одного боку і багатокомпонентних розчинів з іншого боку. Один із них базується на ідеї введення нових об'єктів – асоціатів і комплексів. Інший – пов'язаний з введенням функції розподілу частинок. Третій засновано на уявленні про флуктуації як першопричину молекулярного руху. Ці способи взаємопов'язані та доповнюють одне одного.

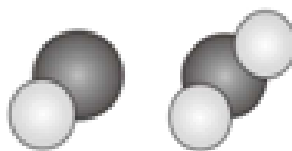
Хімічні підходи розгляду будови рідини, де крім молекул вводяться більш складні агрегати (асоціати і комплекси). Це впорядковані утворення, що виникають в результаті міжмолекулярної взаємодії між частинками в представленому дослідженні. По суті, вони є однотипними утвореннями, і відрізняються лише своїм складом. Асоціатами називаються такі впорядковані утворення, що складаються з однакових частинок (рис. 1.1). Прикладом можуть служити асоціати води  $(\text{H}_2\text{O})_n$ , де  $n$  кількість молекул води, або асоціати метанолу  $(\text{CH}_3\text{OH})_m$ , які експериментально зафіксовані в [46-48].

Асоціати класифікують в залежності від форми (наприклад, лінійні або циклічні), але в багатьох випадках така деталізація є зайвою.



Рис. 1.1 Асоціати з двох (димер), трьох (тример) однакових молекул

На відміну від асоціатів, комплекси складаються з різних частинок (рис.1.2). Наприклад, в розчинах метанол-вода, окрім одиночних молекул і асоціатів присутні комплекси типу  $[(H_2O)_n \cdot (CH_3OH)_m]$  (див. [46, 49-64]).



*Рис. 1.2 Комплекси з двох, трьох різних молекул*

Поділ на асоціати і комплекси є зручним, але багато авторів використовують іншу термінологію, називаючи комплексами чи асоціатами будь-які утворення незалежно від їх складу [65].

Уявлення про асоціати є статистичним відбиттям процесів взаємодії молекул. Для характеристики асоціатів та комплексів необхідно знати їхній склад, структуру, а також енергії хімічних зв'язків між частинками, що утворюють комплекс чи асоціат. Коли склад і структура комплексів та асоціатів встановлені, необхідно знайти їх концентрації. Якщо концентрації всіх комплексів, асоціатів і мономерів у рідкій фазі відомі, то в рамках понять про асоціати і комплекси можна вважати, що будова рідини з'ясована. Визначивши концентрації структурних утворень і, якщо можливо, знайшовши їх коефіцієнти активності, визначають константи хімічної рівноваги для реакцій асоціації і комплексоутворення, що протікають в рідині. Якщо ці константи знайдено при різних температурах, тисках, чи об'ємах системи, то за допомогою рівнянь ізобари чи ізохори хімічної реакції визначається зміна ентальпії  $\Delta H$  чи внутрішньої енергії  $\Delta U$  рідини, що пов'язана комплексоутворенням. Величини  $\Delta H$  і  $\Delta U$  дозволяють робити висновки про ті зміни енергії, які відбуваються при утворенні чи руйнуванні відповідних хімічних зв'язків, наприклад, водневих [66-73].

Ентальпія (теплова функція) - термодинамічний потенціал, що характеризує стан системи в термодинамічній рівновазі при незалежних

змінних тиску, ентропії і числа частинок. З числа основних термодинамічних функцій, що характеризують утворення розчину, теплота змішування найбільш безпосередньо пов'язана з енергіями міжмолекулярних взаємодій у рідкій фазі [74-75].

### 1.2.2 Стійкість асоціатів і комплексів

Стабільність окремого асоціату і комплексу у вакуумі пов'язана із залежністю потенціальної енергії від відстаней між центрами ізольованих молекул. Якщо потенціальна енергія при деяких значеннях координат ядер проходить через мінімум, то конструкція відповідного асоціату чи комплексу в певному температурному інтервалі сама по собі стійка (данне питання з'ясовується за допомогою квантово-хімічних розрахунків).

Стабільність асоціатів і комплексів у речовині пов'язана з поведінкою макроскопічної системи (розчину) при тих фізичних умовах, у яких розчин перебуває. Точніше, в даному випадку мова йде про поведінку відповідного термодинамічного потенціалу. Коли розчин знаходиться при заданих значеннях температури  $T$  (в термостаті) і тиску  $P$ , то стійкість асоціатів і комплексів в розчині визначається властивостями енергії Гібса

$$G(\{x_i\}) = H(\{x_i\}) - TS(\{x_i\}) \quad (1.13)$$

як функції  $T$ ,  $P$  і концентрації мономерних молекул, асоціатів і комплексів  $x_1, \dots, x_k$ . В стані термодинамічної рівноваги енергія Гіббса мінімальна при деяких цілком визначених значеннях концентрацій  $x_1, \dots, x_i, \dots, x_k$  (тут  $x_i$  - мольна доля молекул  $i$ -го сорту). Рівноважні значення  $x_1, \dots, x_i, \dots, x_k$  можна визначити за допомогою таких умов:

$$\frac{\partial G(T, P, x_1, \dots, x_i, \dots, x_k)}{\partial x_i} = 0. \quad (1.14)$$

Рідка фаза не містить асоціати чи комплекси тільки в тому випадку, коли енергія Гібса має мінімум при  $x_1 = 1, x_2, \dots, x_k = 0$  (мономолекулярна рідинна система частинок сорту «1»). Але в дійсності рідина завжди має цілий ряд різних хімічних частинок, асоціатів, комплексів і т.д., що отримуються в ході реакцій за участю молекул сорту «1». Тому термодинамічно стійкою рідкою фазою звичайно є розчин асоціатів, склад якої визначається значеннями  $x_i$ , що відповідають мінімуму  $G$ . Розрахунок функції  $G(x_1, \dots, x_i, \dots, x_k)$  - задача статистичної механіки.

Однозначного взаємозв'язку між будовою асоціатів і комплексів і їх стійкістю немає. Але зазвичай відносно більш стабільними в рідкій фазі при заданих  $T$  і  $P$  є ті асоціати, ентальпія утворення яких в даних умовах більша. Якісно дане твердження можна пояснити таким чином: нехай розчин, в якому є молекули  $X$  і  $Y$ , знаходиться при температурі  $T$  і тиску  $P$ . З появою квазіхімічного зв'язку між  $X$  і  $Y$  (утворення нестійкого комплексу  $[X_n Y_m]$ ) кількість зовнішніх ступенів вільності частинок  $X$  і  $Y$  зменшується. За законами статистичної механіки це веде до зменшення ентропії  $S$  розчину, так що  $\Delta S < 0$ . Ентальпія такого розчину зазвичай також зменшується  $\Delta H < 0$ . Якщо  $|\Delta H| > |\Delta S|$ , то енергія Гібса розчину знижується на величину

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1.15)$$

Великі абсолютні величини  $|\Delta H|$  при інших рівних умовах сприяють стабільності комплексу  $[X_n Y_m]$ .

Поняття про середній час життя асоціату чи комплексу має сенс для неізолюваних молекул. Ізолювана стабільна молекула повинна була б існувати нескінченно довго. Середній час життя асоціату чи комплексу  $\tau$  в рідкій фазі при постійних  $T$  і  $P$  залежить від енергії Гіббса активації процесу розпаду молекул даного асоціату чи комплексу

$$\tau \propto e^{\frac{\Delta G^*}{k_B T}}, \quad (1.16)$$

де  $\Delta G^*$  - зміна енергії Гібса рідини при переході однієї молекули асоціату чи комплексу з активованого в рівноважний стан. Вона визначається саіввідношенням:

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^*, \quad (1.17)$$

де  $\Delta H^*$  - ентальпія і  $\Delta S^*$  - ентропія активації реакції, що веде до руйнування асоціату чи комплексу. Середні часи життя різних асоціатів і комплексів можуть відрізнятися на багато порядків. Наприклад, середній час життя молекул оксиду хлора  $Cl_2O$ , що розчинені в чотирьох хлористому вуглеці  $CCl_4$  по порядку величини дорівнює  $10^4$  с, а середній час життя асоціатів  $(CCl_4)_n$  в даному розчині складає всього  $\approx 10^{-12}$  с [76]. Якщо енергія Гібса активації реакції велика, то реакція буде протікати повільно.

### 1.2.3 Дослідження структурних утворень методами коливальної спектроскопії

Утворення асоціатів та комплексів супроводжується зміною обертових та деяких внутрішніх коливальних ступенів свободи, що призводить до появи нових низькочастотних міжмолекулярних коливань у даних структурних одиницях. Тому дані структурні утворення можна досліджувати методами коливальної спектроскопії (комбінаційного розсіяння та інфрачервоного поглинання світла), адже коливальні спектри є дуже чутливими до будь-яких структурних змін в досліджуваній системі [77-79]. Коливальна спектроскопія дозволяє отримати експериментальні дані про спектри найменш стійких асоціатів, середній час життя яких складає  $\tau \sim 10^{-11} - 10^{-12}$  с [63,80].

Одними із головних задач теорії розчинів є знаходження типу структурних одиниць розчину (асоціатів і комплексів), а також знаходження їх

концентрацій в залежності від концентрації компонент розчину. Для знаходження необхідної кількісної інформації про досліджувану рідинну систему (кількість компонент, їх концентрації та спектри), експериментально отримані коливальні спектри необхідно проаналізувати методами багатовимірного розділення кривих [79, 81-86].

Завдання усіх методів декомпозиції спектрів полягає у визначенні вкладу кожної компоненти досліджуваної системи у загальний інтегральний сигнал. Цей сигнал можна представити як прямокутну матрицю  $\mathbf{D}$ , рядки якої являють собою спектр розчину при певних зовнішніх умовах (наприклад, при фіксованому кроці концентрацій компонент, що змішуються, чи при фіксованому кроці температури рідинної системи). Також, припускається, що внесок від кожної компоненти пропорційний до її концентрації. Тобто вимірний сигнал може бути описаний такою білінійною моделлю:

$$\mathbf{D} = \mathbf{CS}^T + \mathbf{R} \quad (1.18)$$

$\mathbf{D}$  - матриця вимірних спектрів розмірності  $I \times J$ ,  $\mathbf{C}$  - концентраційні профілі "чистих" компонент розмірності  $I \times N$ ,  $\mathbf{S}^T$  - спектральні профілі "чистих" компонент розмірності  $N \times J$ ,  $\mathbf{R}$  - матриця залишків розмірності  $I \times J$ ,  $N$  - кількість компонент у розчині.

Умові білінійності відповідають коливальні спектри, і спектри комбінаційного розсіяння (що пропорційні кількості розсіюючих центрів) [87]. Припускаючи, що інфрачервоне поглинання підпорядковується закону Бугера-Ламберта-Бера, спектри абсорбції будуть білінійною комбінацією абсорбцій компонент розчину (включаючи в число компонент різні асоціати і комплекси) [88].

Задача методів багатовимірного розділення кривих полягає у визначенні матриць концентраційних  $\mathbf{C}$  та спектральних  $\mathbf{S}$  профілів,

маючи матрицю експериментальних спектрів  $\mathbf{D}$ . Фактично, необхідно знайти відповідну білінійну модель, яка найкраще описує наявний набір даних. З математичної точки зору, оптимальні матриці  $\mathbf{C}$  та  $\mathbf{S}$  повинні мінімізувати нев'язку (норму матриці залишків):

$$\|\mathbf{R}\| = \|\mathbf{D} - \mathbf{CS}^T\| \rightarrow \min \quad (1.19)$$

Існують два принципово різних підходи до вирішення задачі (1.18): без використання моделі досліджуваної системи [79] та з її використанням. При використанні безмодельних методів необхідна лише матриця вимірних спектрів. За необхідністю можна використати апріорну інформацію про досліджувану систему: невід'ємність концентрацій, спектрів, замкненість системи (масовий баланс) та відомі значення концентрацій компонент. Модельні методи, окрім припущення про білінійність даних, оперують додатковою математичною моделлю системи. Зокрема, розгляд реакцій асоціації та комплексоутворення, дозволяє визначити зі спектроскопічних даних додаткові параметри досліджуваної системи, а саме константи рівноваги відповідних реакцій [81-82, 85-86].

### **1.3 Особливості дифузії в рідинах.**

Кінетична теорія дифузії в рідинах складна, тому що в них середня відстань між молекулами того ж порядку, що й радіус дії сил взаємодії між ними. Поняття вільного пробігу для рідин практично не має сенсу [18, 23]. Для них досі не побудовано достатньо обґрунтованого кінетичного рівняння. Теорія дифузії у рідинах (як і інших процесів перенесення) розвивалася на двох різних рівнях. Один з них заснований на аналогії між структурою рідини й твердого тіла [5], інший, більше фундаментальний виходить із загальних принципів статистичної фізики і уявлення про локальну рівновагу [6].

У теоріях першого типу передбачається існування в рідині ближнього порядку і процес дифузії визначається стрибками молекул з «осілих» станів у сусідні вакантні стани, що пов'язано з подоланням потенціального бар'єру. Кожний стрибок відбувається при наданні молекулі енергії, достатньої для розриву її зв'язків із сусідніми молекулами й переходом в оточення інших молекул. Час «осілого життя» у тимчасовому положенні рівноваги між активаційними стрибками  $\bar{\tau} = \bar{\tau}_0 \exp\left\{\frac{W}{kT}\right\}$ , де  $W$  - енергія активації,  $\bar{\tau}_0$  - середній період коливань молекули в «осілому» стані ( $\bar{\tau}_0 \leq 10^{-12}$  с). Коефіцієнт дифузії у рідинах за порядком величини дорівнює

$$D_{12} \cong \frac{L^2}{6\tau} = \frac{L^2}{6\tau_0} \exp\left\{-\frac{W}{kT}\right\}. \quad (1.20)$$

( $L$  - середня відстань між молекулами). Із зростанням температури зменшується  $\tau$  і збільшується  $L$ , тому  $D$  значно зростає. Експоненційна залежність  $D$  від температури в рідинах у багатьох випадках підтверджується експериментально.

У більш строгому варіанті елементарної теорії дифузії вважається, що структура рідини відрізняється від структури твердих тіл і розмір вакансій змінюється, так що перескок можливий лише починаючи з деякого критичного розміру вакансії.

Інші фундаментальні теорії дифузії в рідинах засновані на тому, що густина числа молекул кожної з компонент  $\rho_i(x)$  є гідродинамічною змінною, що повільно змінюється в просторі й часі. Їй відповідає деяка макроскопічна густина числа  $\sigma_i(x)$  молекул  $i$ -ої компоненти, яка залежить від координат її частинок і є повільно змінюваною динамічною змінною. Тому статистична рівновага встановлюється в два етапи: спочатку в макроскопічних малих об'ємах встановлюється локально рівноважний

розподіл  $\rho_e$ , подібний до великого канонічного розподілу (що відповідає заданому нерівноважному розподілу концентрацій рідинної системи), а потім він повільно (пропорційно градієнтам концентрацій) прямує до стану рівноваги.

Локально рівноважний розподіл має вигляд:

$$\rho_e = Z^{-1} \exp \left\{ -\frac{1}{kT} H - \sum_{i=1}^n \int \mu_i(x,t) m_i \sigma_i(x) dx \right\}, \quad (1.21)$$

де  $H$  - гамільтоніан системи,  $Z$  - нормувальна функція, що залежить від часу. Розподіл (1.21) при постійних  $\mu_i$  переходить у великий канонічний розподіл Гіббса

$$\rho_0 = Z_0^{-1} \exp \left( \frac{\sum_{i=1}^n \mu_i M_i - H}{kT} \right) \quad (1.22)$$

( $M_i = m_i \int \sigma_i(x) dx$  - маса  $i$ -ої компоненти), що задовольняє рівнянню Ліувіля. У випадку малого відхилення системи від стану статистичної рівноваги можна прийняти  $\rho_e$  за 1-е наближення і знайти до нього поправку, яка визначає нерівноважний дифузійний потік. Останній є пропорційним термодинамічним силам  $\frac{\nabla(\mu_k - \mu_n)_T}{T}$  з коефіцієнтами Онсагера  $L_{ik}$ , що виражаються через часову кореляційну функцію динамічних змінних. (Це окремий випадок формул Гріна-Кубо для дифузії). У випадку самодифузії

$$D = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} \langle v \cdot v(t) \rangle dt, \quad (1.23)$$

(тут  $v$  - швидкість молекул).

Слід зазначити, що теорія дифузії Онсагера для випадку рідинних систем має недоліки, оскільки вона не враховує колективний характер руху частинок в середовищах, де вільного простору майже немає [23]. Фактично використовується модель, що описує блукання вільних позицій.

### 1.3.1 Емпіричні оцінки коефіцієнтів дифузії в розчинах.

Методика оцінки коефіцієнта дифузії в розчинах покищо не має єдиного загального підходу. Зазвичай коефіцієнти дифузії розраховуються двома кроками [7]. Спочатку визначаються два коефіцієнти дифузії в необмеженому розчиненні ( $[x_1 \rightarrow 0, x_2 \rightarrow 1]$  та  $[x_1 \rightarrow 1, x_2 \rightarrow 0]$ ) а потім значення коефіцієнта дифузії для бажаної концентрації оцінюються різні емпіричні вирази, щоб врахувати вплив концентрації на коефіцієнт дифузії.

Декілька емпіричних і напівемпіричних методик було розроблено для того, щоб оцінити коефіцієнти дифузії бінарного молекулярного розчину (позначаємо його  $D_{12}^0$ ) в необмеженому розчиненні. (Необмежене розчинення в даному випадку – це розчинення малої кількості речовини в порівняно дуже великій кількості розчинника.) Розглянемо кілька таких апроксимацій:

1) Вілке та Ченг запропонували емпіричне рівняння [7], використовуючи параметр асоціації  $\phi$ , щоб пояснювати вплив розчиненої речовини на розчинник:

$$D_{12}^0 = 7.4 \cdot 10^{-8} \frac{T(M_2 \phi)^{0.5}}{\eta_2 V_{1b}^{0.6}} \quad (1.24)$$

Тут  $D_{12}^0$  - коефіцієнт дифузії в необмеженому розчиненні,  $M_2$  - молярна маса розчинника,  $\eta_2$  - в'язкість розчинника,  $T$  - абсолютна температура,  $V_{1b}^0$  - молярний об'єм розчиненої речовини,  $\phi$  - параметр асоціації для даного розчинника.

У відповідності до аналізу (1.24) параметри асоціації для різних розчинників мають такі значення:

- вода – 2.6,
- метиловий спирт – 1.9,
- етиловий спирт – 1.5,
- бензол, ефір, гептан – 1.

Автори стверджують, що дані для більш ніж 100 різних систем «розчинник - розчинена речовина» визначаються апроксимацією (1.24) з середнім відхиленням 12% від експериментальних результатів.

2) Відкидаючи параметр асоціації, Шебл модифікував співвідношення Вілке – Ченга і запропонував формулу

$$D_{12}^0 = 8.2 \cdot 10^{-8} \left( 1 + 3 \frac{V_2^{\%}}{V_1} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{T}{\eta_2 V_{1b}^{\% \frac{1}{6}}} \quad (1.25)$$

( $V_2^{\%}$  - парціальний молярний об'єм розчинника.).

3) Беручи в'язкість та теплоту випаровування води за основу, Осмер і Сакар вивели рівняння для оцінки коефіцієнта дифузії при необмеженому розчиненні речовини «2» у воді [7]:

$$D_{12}^0 = 14 \cdot 10^{-5} \left( V_{1b}^{\% 0.6} \eta_2 \eta_w^{1.1} \frac{\Delta H_2}{\Delta H_w} \right)^{-1} \quad (1.26)$$

Тут  $\Delta H_2$  - питома теплота випаровування речовини «2»,  $\Delta H_w$  - питома теплота випаровування води,  $\eta_w$  - в'язкість води,  $\eta_2$  - в'язкість речовини «2».

4) Рівняння Лусіса-Реткліфа для коефіцієнта взаємодифузії в бінарних молекулярних розчинах при необмеженому розчиненні [7] має вигляд:

$$D_{12}^0 = 8.52 \cdot 10^{-8} \frac{T}{\eta_2} (V_{2b}^0)^{\frac{1}{3}} \left[ 1.40 \left( \frac{V_{2b}^0}{V_{1b}^0} \right)^{\frac{1}{3}} + \left( \frac{V_{2b}^0}{V_{1b}^0} \right) \right]. \quad (1.27)$$

Використовуючи (1.27) були отримані задовільні результати для довгих молекул типу «молекулярного ланцюга», які розчиняються в простих органічних розчинниках. Але, якщо ця речовина розщеплюється у розчиннику, то дане рівняння повністю втрачає свою точність.

5) Два рівняння запропонували Редді та Дорарсвемі [7]. Вони модифікували теорію Вайлка та Чанга, замінивши параметр асоціації на деяку апроксимацію:

$$D_{12}^0 = 10 \cdot 10^{-8} \frac{M_2^{\frac{1}{2}} T}{\eta_2 V_1^{\frac{1}{6}} V_2^{\frac{1}{6}}}, \quad \text{якщо } \frac{V_2^0}{V_1^0} \leq 1.5 \quad (1.28)$$

і

$$D_{12}^0 = 8.5 \cdot 10^{-8} \frac{M_2^{\frac{1}{2}} T}{\eta_2 V_1^{\frac{1}{6}} V_2^{\frac{1}{6}}}, \quad \text{якщо } \frac{V_2^0}{V_1^0} > 1.5. \quad (1.29)$$

Для 76 молекулярних розчинів середня похибка складала 13.5% при використанні (1.28) і 18% при використанні (1.29) (для 20 розчинів).

### 1.3.2 Концентраційна залежність коефіцієнта дифузії в рідині.

Донині немає зручної теорії, яка б кількісно пояснила залежність бінарного коефіцієнта дифузії від концентрації розчиненої речовини «з перших принципів». Але зусилля, що були витрачені на розв'язання цієї проблеми, породили кілька теорій для оцінки концентраційної залежності даної величини в бінарних розчинах.

1) Даркен [7,11] (1948р.) показав, що коефіцієнт дифузії мічених атомів (трасерний коефіцієнт):

$$D_i^* = \frac{kT}{\eta \xi_i} \quad (1.30)$$

може бути пов'язаний із  $\xi_i$  - параметром, що описує геометричну конфігурацію дифундууючої молекули ( $\eta$  - в'язкість рідинної системи).

Автор стверджував, що коефіцієнт взаємодифузії  $D_{12}$  та коефіцієнти дифузії мічених атомів у бінарному розчині  $D_1^*$ ,  $D_2^*$  взаємопов'язані між собою у такий спосіб:

$$D_{12} = (x_1 D_2^* + x_2 D_1^*) \left( \frac{\partial \ln a_1}{\partial \ln x_1} \right). \quad (1.31)$$

Тут  $a_1$  – коефіцієнт активності речовини «1». Підставляючи (1.30) в (1.31) отримуємо:

$$D_{12} = \frac{kT}{\eta} \left( \frac{x_1}{\xi_1} + \frac{x_2}{\xi_2} \right) \left( \frac{\partial \ln a_1}{\partial \ln x_1} \right) \quad (1.32)$$

$\left( \frac{\partial \ln a_1}{\partial \ln x_1} \right)$  - термодинамічний фактор, що враховує дію «сили» на дифундууючу молекулу внаслідок існування градієнта хімічного потенціалу, проте нема єдиної схеми його визначення.

Рівняння (1.32) може використовуватися в розрахунках коефіцієнта взаємодифузії, якщо з інших джерел уже відомий коефіцієнт дифузії мічених атомів.

2) Расбін і Бебб вивели емпіричну формулу [7]:

$$D_{12} = (D_{12}^0 x_1 + D_{12}^0 x_2) \left( \frac{\partial \ln a_1}{\partial \ln x_1} \right)^S, \quad (1.33)$$

де  $S$  - спеціальний варіаційний параметр, який для двокомпонентних систем має значення приблизно становить 0.6.

3) Росеве, Пауел та Ейрі на напівемпіричній основі запропонували модифікацію лінійної (газової) залежності [7]:

$$D_{12}\eta = (x_1 D_{12}^0 \eta_1 + x_2 D_{12}^0 \eta_2) \left( \frac{\partial \ln a_1}{\partial \ln x_1} \right). \quad (1.34)$$

Тут  $x_i$  - молярна частка компоненти  $i$  в розчині,  $\left( \frac{\partial \ln a_1}{\partial \ln x_1} \right)$  - термодинамічний поправочний коефіцієнт (для ідеальної системи він рівний 1),  $a_i$  - активність речовини  $i$  (введення описувалося раніше в пункті 1.1.3),  $\eta_1, \eta_2$  - в'язкість чистих компонент.

4) В термінах термодинамічного фактору та двох граничних коефіцієнтів дифузії при необмеженому розчиненні Вігнес (1966р.) запропонував таке емпіричне рівняння [7]:

$$D_{12} = (D_{21}^0)^{x_1} (D_{12}^0)^{x_2} \left( \frac{\partial \ln a_1}{\partial \ln x_1} \right)^S. \quad (1.35)$$

Рівняння (1.35) виконується для великої кількості двокомпонентних систем.

5) Леффлен і Куллінан спробували пізніше поліпшити рівняння Вігнеса і отримали новий вираз із врахуванням в'язкості компонент розчину [7]:

$$D_{12}\eta = (D_{21}^0 \eta_1)^{x_1} (D_{12}^0 \eta_2)^{x_2} \left( \frac{\partial \ln a_1}{\partial \ln x_1} \right). \quad (1.36)$$

Ця версія дещо покращила попередню формулу (за винятком деяких класів великих органічних сполук).

б) Могрідж, Д'Агостіно, Манте та Гладден зробили деякі модифікації у порівнні з Даркеном (1.31) [89] (2012р.) для врахування ефектів асоціації однієї з компонент розчину:

$$D_{12} = (x_2 D_1^* + 2x_1 D_2^*) \left( \frac{\partial \ln a_1}{\partial \ln x_1} \right)^\alpha, \quad (1.37)$$

Дане рівняння базується на аналогії динаміки флуктуацій концентрацій з формулами теорії критичної точки. За розрахунками [89] параметр  $\alpha \approx 0.64$ .

Як видно з наведеного опису, вже набагато більше ніж півстоліття існують різні підходи до опису концентраційної залежності коефіцієнтів взаємодифузії, проте всі вони не є універсальними і стосуються певних підходів у залежності від фізичних властивостей конкретних рідинних систем.

#### 1.4 Експериментальні методи визначення коефіцієнтів дифузії

Перші експерименти по дифузії проводив Грем ще в першій половині 19-го століття [25]. Томас Грем побудував дві експериментальні установки: одну для вимірювання коефіцієнтів дифузії в газоподібному стані, а іншу для вимірювання коефіцієнтів дифузії в рідині. Експерименти Грема можуть розглядатися як початок досліджень в області дифузійного масоперенесення. Незважаючи на те, що минуло багато часу з перших дослідів, що пов'язані з дифузією, загальна мікротеорія для коефіцієнтів дифузії в рідкому стані для довільних речовин не була розроблена. Досі лише експериментальні дослідження і молекулярна динаміка залишаються основними джерелами наявних знань про коефіцієнти дифузії [90-92].

Існує велика різноманітність експериментальних методів вимірювання коефіцієнтів дифузії. Взагалі, вимірювання останніх виявилися складними завданням. В основному це пов'язано з великою різноманітністю явищ, які

повинні бути враховані і контрольовані під час вимірювань. Проте, нехтування деякими факторами призводить до спрощення експериментального методу. Як приклад, коефіцієнти дифузії можуть бути виміряні на досить регулярній основі з використанням простої діафрагми, з точністю 5-10 відсотків, що іноді підходить для застосування на практиці. Зазвичай експериментальні вимірювання розглядаються як один з варіантів оцінки коефіцієнтів дифузії в бінарних молекулярних розчинах. У багатоконпонентних розчинах визначення коефіцієнтів дифузії як правило складніше.

Основна ідея майже будь-якого експериментального методу полягає у вимірюванні профілів концентрації на початку і в кінці експерименту. Деякі методи вимагають вимірювання концентрацій під час експерименту. Всі експериментальні методи вимагають теоретичного обґрунтування визначення коефіцієнтів дифузії на основі профілів концентрації.

Загалом, всі існуючі методи можуть бути класифіковані за характером дифузії, а саме:

- стаціонарна дифузія (метод діафрагми клітин);
- нестаціонарна дифузія (методи інтерферометрії, капілярний метод, методи, засновані на спектроскопії комбінаційного розсіювання світла);
- розпад імпульсу (метод Тейлора, метод ядерного магнітного резонансу, метод динамічного розсіювання світла).

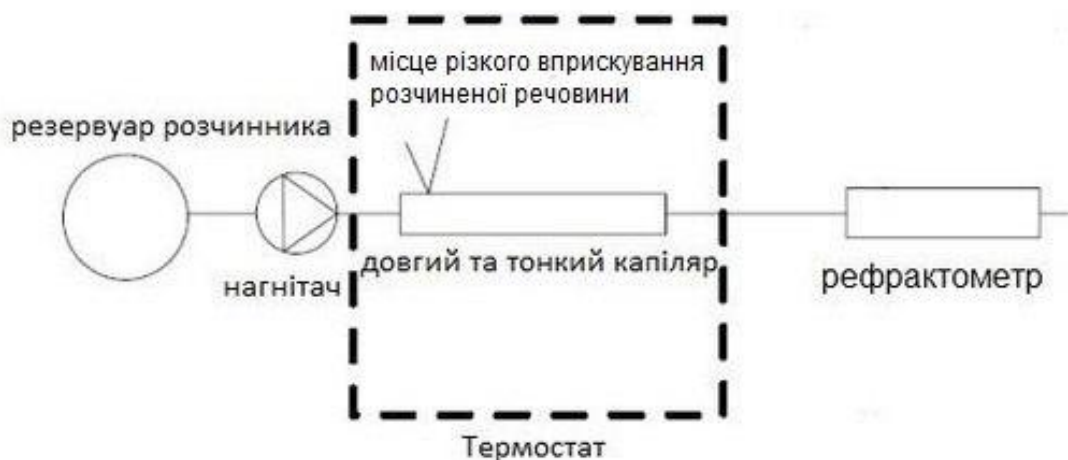
#### **1.4.1 Дисперсійний метод Тейлора**

В даному дослідженні будуть представлені порівняння теоретичних розрахунків з експериментальними даними, отриманими за допомогою дисперсійного методу Тейлора, що є [10, 14, 93] є одним із основних методів для вимірювання коефіцієнта взаємної дифузії в рідинних системах. Теоретично його обґрунтував сер Джефрі Інгрем Тейлор в своїх роботах ще у 1953 році, далі розвивав Разерфорд Аріс (1956) та інші [93-94].

Точність вимірювань дифузії, як правило, складає 1-2% , при чому найкраща точність може досягати 0,7%.

Експериментальна установка містить тонку трубку, заповнену проточним розчинником (рис. 1.3). Розчинена речовина різким імпульсом вводиться в експериментальну камеру з розчинником. Гострий профіль концентрації, як правило, переходить в набір гладких профілів. Внаслідок дифузії та конвекції стає можливим «побачити» дисперсійну картину. Вимірюючи дисперсію концентраційних профілів, можна виділити значення коефіцієнта дифузії.

Незважаючи на досить складну математичну модель опису процесу, експериментальна установка нескладна в побудові і відносно дешева, її найдорожчою частиною є диференційний рефрактометр для вимірювання профілів концентрації. Останній пристрій вимірює показник заломлення світла в середовищі, а в розчинах останній лінійно залежить від концентрації на певних довжинах світлових хвиль.



*Рис. 1.3 Установка для визначення коефіцієнта дифузії дисперсійним методом Тейлора*

#### **1.4.2 Метод квазіпружного розсіювання нейтронів**

Метод КПРН має значні успіхи при дослідженні води та водних розчинів спиртів, електролітів, біологічних об'єктів. Водень складає близько 1/3 всіх атомів в білках. Водневий зв'язок здебільшого визначає структуру

біологічних макромолекул. Зазначимо, що більшість хімічних процесів в живих організмах протікає безпосередньо у водних розчинах [95-97].

Дослідження рідин за допомогою повільних нейтронів, особливо рідин до складу яких входить водень, має такі особливості:

1) Аномально великий переріз розсіяння повільних нейтронів на протонах, що призводить до того, що при розсіянні на молекулах, що містять водень, нейтрони відчують головним чином рухи протонів і тому дають відомості про динаміку рідини лише в тій мірі, в якій ця динаміка відображується в рухах протонів. При цьому, розсіянням нейтронів на неводневих атомах здебільшого можна знехтувати.

2) Маса протону суттєво менша від маси інших ядер, він може відчувати тільки рухи атомів ближнього оточення. Якщо, наприклад, водень сильно зв'язаний з деякою групою атомів, то розсіяння нейтронів може дати відомості про рух всієї групи (колективний рух).

3) Дуже мале значення когерентної амплітуди розсіяння нейтронів на протонах:  $b_{\text{ког}}^2/b_{\text{нк}}^2 = 0,02$ . Це обумовлює можливість некогерентного опису розсіяння нейтронів. При цьому інтерференційними ефектами можна нехтувати.

Функціональна схема спектрометра КПРН показана на рис 1.4 [95-97]. Колімований „білий” пучок нейтронів із реактора Р падає під кутом  $\theta_m$  на кристал-монохроматор (КМ). Відбитий під кутом  $2\theta_m$  по відношенню до падаючого пучка, монохроматичний пучок нейтронів перетворюється в імпульсний механічним переривачем (МП). Розсіяні на зразку З нейтрони реєструються під різними кутами  $\theta$  системою детекторів Д<sub>1</sub>-Д<sub>8</sub>.

Багатодетекторний спектрометр складається з двох основних функціональних вузлів: монохроматора (М) та спектрометра за часом прольоту (А), аналізуючого енергію та кут розсіяння нейтронів. А-спектрометр встановлений на платформі, яка може повертатися навколо осі.

Кристал-монохроматор та механічний переривач розміщені на юстовочних столиках в спеціальній камері. Зразок розміщується в камері А-спектрометра.

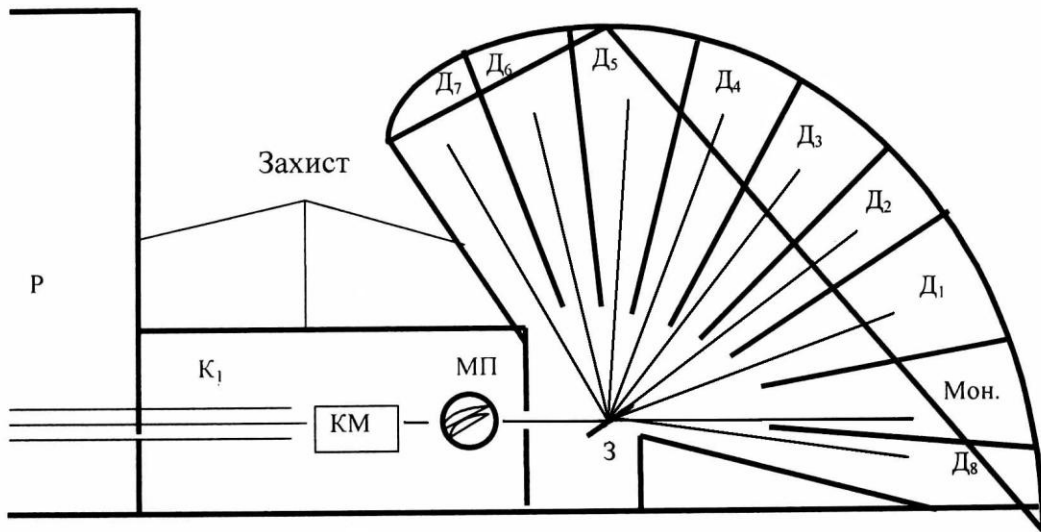


Рис. 1.4 Функціональна схема багатодетекторного спектрометра за часом прольоту.

Аналіз енергій  $E$  та кутів розсіяння  $\theta$  проводиться в площині, перпендикулярній до площини монохроматизації. Тому детекторна система розміщена у вертикальній площині. Як детектори використовуються лічильники, наповнені  $\text{He}^3$  під тиском порядку 10 атм.

Довжина хвилі розсіяних на КМ нейтронів визначається за рівнянням Брегга:

$$n\lambda = 2d \sin \theta_m, \quad (1.38)$$

де  $n$  – порядок відбиття,  $d$  – відстань між площинами,  $\theta_m$  – кут між напрямком падаючих нейтронів і площиною відбиття. Як КМ в спектрометрі використовують пластини, вирізані із великих монокристалів цинку та феруму.

Аналізуючий спектрометр складається з механічного переривача, детекторної системи та монітора. МП – це титановий ротор з впресованим

пакетом параболічних щілин. Швидкість обертання залежить від умов проведення експерименту. Він дозволяє отримувати імпульсний пучок нейтронів з необхідною енергією та тривалістю імпульсу.

Для вимірювання енергетичних спектрів, розсіяних під різними кутами нейтронів, використовується система багатомірного часового аналізу. Вона складається з електронного тракту: однокаскадні попередні підсилювачі (ПП), змішувачі сигналів, мілівольтні дискримінатори (МД). З виходу такту сформовані стандартні імпульси поступають на багатоканальний аналізатор на базі персонального комп'ютера, який одночасно реєструє всі спектри розсіяння нейтронів під різними кутами, а також дає інформацію про загальну кількість нейтронних імпульсів в кожному спектрі. Запускається аналізатор стартовими імпульсами, які поступають в момент відкриття щілин через формуючі пристрої з розміщеної на МП магнітної головки.

Згідно сучасних уявлень рух атомів рідини являє собою сукупність рухів двох типів: швидкі одностинкові рухи коливального характеру і повільні колективні рухи, які приводять до дифузії. Тому виділяються два внески в коефіцієнт самодифузії: колективний (лагранжовий) і одностинковий (френкелівський), які формуються відповідно на великих і малих часах спостереження за дифундуючою молекулою. Повний коефіцієнт самодифузії подається у вигляді суми цих внесків:

$$D = D^{\text{Л}} - D^{\text{Ф}} . \quad (1.39)$$

Час спостереження за молекулою в нейтронному експерименті:

$$t_{cn} = \frac{1}{6DQ^2} . \quad (1.40)$$

Для уширення квазіупругого піка, яке спостерігається в експерименті, застосовується формула Булавіна-Іванова:

$$\Delta E = 2hD_k Q^2 + \frac{2h}{\tau_0} \left[ 1 - \frac{\exp -2W}{1 + Q^2 \frac{D - D_k}{\tau_0}} \right], \quad (1.41)$$

де  $D_k$ ,  $D_0$  - колективний та одночастинковий внески в коефіцієнт самодифузії,  $\tau_0$  - час осілого життя в положенні рівноваги. Молекули води приймають участь як в одночастинкових рухах всередині колективу, так і в колективному русі разом зі всім комплексом.

Аналізуючи експериментальні залежності  $\Delta E = \Delta E Q^2$  для великих і малих  $Q^2$  можна оцінити параметри  $\tau_0, D_k, D_0$  рівняння (1.41)

### 1.4.3 Мембранний метод

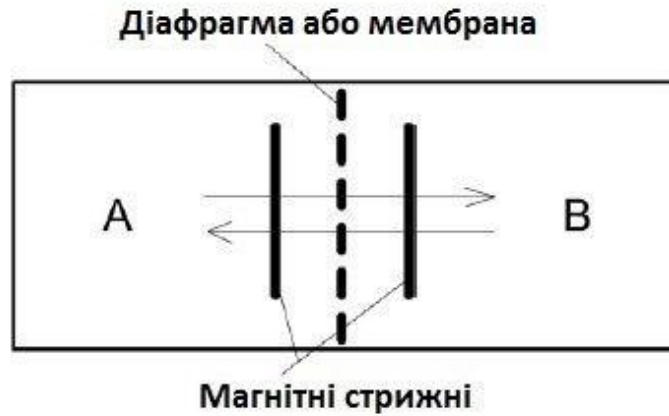
Комірка з діафрагмою - дуже проста техніка для вимірювання коефіцієнтів дифузії. Вперше даний метод представили в далекому 1929 році Нортроп і Ансон використовуючи перший закон Фіка для обчислення коефіцієнтів дифузії в рідинах [10, 98].

Мембранний метод для визначення коефіцієнтів дифузії часто і давно використовується через його простоту та низьку вартість. Він має ряд обмежень, але залишається оптимальним для таких розчинів, які не можуть бути легко досліджені за допомогою інтерферометричних способів (наприклад, непрозорі в певному діапазоні або розсіюючі рідинні системи).

Установка не передбачає будь-яких дорогих або крихких частин і забезпечує точність, як правило, від 2% до 5%. Проте дуже акуратний експеримент та аналіз результатів може забезпечити точність визначення коефіцієнтів дифузії до 0,5%.

Ідея методу дуже проста: дифузійна комірка складається з двох частин, наповнених розчинами різної концентрації (рис 1.5). Відсіки відокремлені один від одного дуже тонкою пористою мембраною або діафрагмою. Таким чином реалізуються умови, в яких розчини починають дифундувати через

перетинку. Через деякий час (зазвичай від 3 до 6 днів) відсіки стають спорожнілими, а концентрації розчинів виміряно.



*Рис 1.5 Схема комірки з діафрагмою*

Розв'язання задачі про дифузію всередині дифузійної комірки запропонував в 1934 році один з авторів методу - Барнес. Типовий профіль розчиненої речовини зображено на рис. 1.6.



*Рис 1.6 Типовий вигляд профілю розчиненої речовини у дифузійній камері*

Пізніше вченими було виявлено, що конструкція комірки діафрагми, відомої вже як «діафрагма Стокса», має один істотний недолік. Така комірка не може бути застосована при різних температурах і тиску. Два основних

наслідки, викликані підвищенням температури - розширення досліджуваної рідини і випаровування, або навіть кипіння. Це вимагає зміни конструкції експериментальної установки. Калуш та Тин розробили трикамерні комірки [10]. Будова комірки включає додаткову трубку, яка контролює перерозподіл тестових рідин, викликаний тепловим розширенням.

#### 1.4.4 Інтерферометричні методи

Методика інтерферометрії забезпечує досить високу точність, але вимагає використання дорогого обладнання. Коефіцієнти дифузії можуть бути виміряні з точністю до 0,2%.

Інтерферометрія базується на вимірюванні просторової зміни градієнту показника заломлення в області, де відбувається дифузія [10, 99]. При умові, що показники заломлення двох рідин різні, а градієнт показника заломлення пропорційний до градієнту відношення концентрацій обох рідин, коефіцієнт взаємної дифузії може бути знайдений із часової або просторової зміни показника заломлення.

Існує багато методів інтерферометрії, які, в основному, відрізняються оптичною частиною конструкції експериментальної установки.

Перше застосування інтерферометрії для вимірювання коефіцієнта дифузії був описаний Гоєм [10]. Схематичний опис такого інтерферометру зображений на рис.1.7.

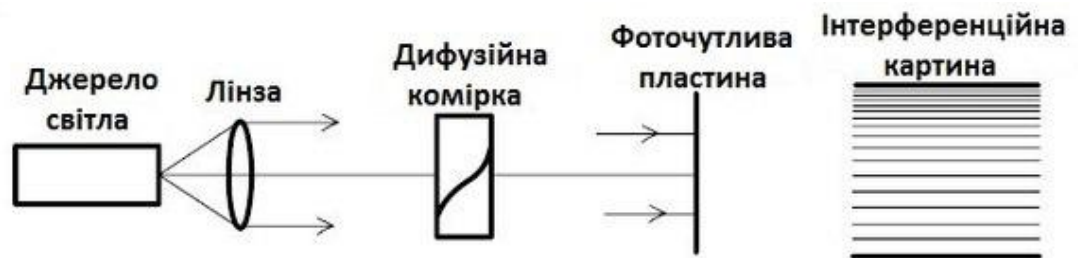


Рис. 1.7 Схема інтерферометра Гоє

Монохроматичний промінь генерується джерелом світла, потім лінза розпаралелює світло, яке проходить крізь дифузійну комірку і створює

інтерференційну картину на фоточутливій пластині. Дифузійна комірка, що використовується у вимірюваннях, складається з двох відділів, розділених однією або двома дуже тонкими щілинами. Розчини різної концентрації попадають у ці відділення і різкі зміни концентрації виникають біля щілин. Після того як така зміна концентрації сформована, починається дифузія, як механізм ослаблення перепаду концентрацій.

В типових випадках показник заломлення світла є різним для обох рідин. На фоточутливій пластині, можна спостерігати інтерференційну картину у вигляді чорних горизонтальних ліній. Ця картина пов'язана з градієнтом показника заломлення, а це в свою чергу - з градієнтом концентрацій всередині дифузійної комірки. Аналізуючи інтерференційну картину можна отримати значення коефіцієнта дифузії.

Існує два схожих варіанти інтерферометра, які відрізняються розміщенням додаткових лінз та дзеркал. Це інтерферометри Маха-Цендера та Релея.

Конструкція інтерферометра Маха-Цендера зображена на рис. 1.8. В цьому інтерферометрі світло розділяється на два пучки: один проходить крізь дифузійну комірку, а інший (опорний) проходить в обхід. Потім обидва промені з'єднуються, і на фоточутливій пластині з'являється інтерференційна картина, яка виникає через різницю фаз між пучками.

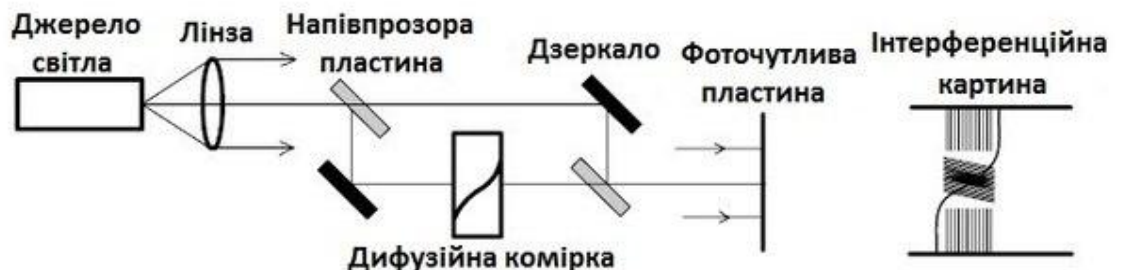


Рис. 1.8 Схема інтерферометра Маха-Цендера

Схематичне зображення інтерференційної картини, отриманої за допомогою інтерферометра Маха-Цендера також представлено на рис. 1.8. Вертикальні лінії на картині показують зони без градієнту концентрації (зони гомогенного розчину). Наближаючись до зон з градієнтом концентрації лінії викривляються або стають горизонтальні. Вайльд показав, що кількість горизонтальних ліній залежить від різниці концентрацій між рідинами і повинна бути постійна на протязі всього експерименту [10].

Конструкція інтерферометра Релея схожа на схему Маха-Цендера з циліндричними лінзами замість дзеркал. Раніше було зазначено, що визначення коефіцієнта дифузії виходячи із динаміки зміни інтерференційних картин потребує розв'язання задачі дифузії всередині дифузійної комірки. Крім того треба мати методику оцінки градієнта концентрації виходячи з інтерференційних картин. Теоретичний опис дифузії в дифузійній комірці базується на аналізі рівняння Фіка разом із рівнянням неперервності.

Методика оптичної інтерферометрії є головним методом для вимірювання значень коефіцієнтів дифузії з високою точністю.

#### **1.4.5 Інші методи**

Серед непрямих методів найбільш відомим є метод спінового еха ядерного магнітного резонансу [99-100]. Його недоліком є лише те, що він вимагає використання досить складного і дорогого обладнання. Проте цей метод є дуже корисним інструментом у вивченні дифузії. Завдяки неагресивній природі, ЯМР є одним з методів вимірювання коефіцієнта дифузії в біологічних системах.

Стосовно вимірювання коефіцієнтів дифузії, ЯМР має кілька переваг, найбільш вагома з яких – можливість застосування цього методу для вимірювання коефіцієнтів дифузії у рідинах з великою в'язкістю, де традиційні методи не працюють. Головним недоліком є висока вартість обладнання і відносно невелика точність для бінарних розчинів ( $\geq 5\%$ ).

Метод ЯМР можна коротко описати таким чином. Зразок розміщують в котушці, яка розташована в зовнішньому магнітному полі. У рівновазі ядерні магнітні моменти, як правило, розташовані паралельно зовнішньому магнітному полю. Потім на зразок подаються короткі імпульси радіочастотного діапазону. Це призводить до наведення напруги у котушці, яка є результатом вільної прецесії векторів намагніченості ядер атомів. Ця наведена напруга називається «спін-ехо». Через дифузію розташування ядер у просторі весь час змінюється. Можна показати, що дифузія зменшує наведену напругу в котушці. Темпи зменшення наведеної напруги можна пов'язати зі значеннями коефіцієнта дифузії.

Для вимірювання коефіцієнтів дифузії мічених атомів найбільш широко застосовується так званий капілярний метод [10, 101]. Капіляр заповнюється розчином відомого складу, один з компонентів якого радіоактивно помічений. Потім капіляр занурюють в великий об'єм того ж розчину, але з непоміченими компонентами. Вимірювання зміни радіоактивності у часі дає інформацію про рух частинок.

Основним джерелом помилок під час експерименту є конвекційний трансфер з відкритого кінця капіляру. Щоб позбутися цього можна закрити відкритий кінець капіляру мембраною з пористого скла, що виключає конвекцію і не заважає дифузії. Але в цьому разі задача про теоретичний розрахунок дифузії повинна бути змінена, щоб врахувати наявність додаткового опору (внесеного мембраною). Цей опір є постійним і повинен визначатися з калібрувальних експериментів. За загальними оцінками точність методу зазвичай складає 2-3%.

Метод спектроскопії комбінаційного розсіяння світла [10, 59, 82, 85-87] є одним з перспективних серед нових методів для вимірювання коефіцієнтів взаємної дифузії. Про методику аналізу його результатів вже йшлося у підрозділі 1.2.3. Цей метод дозволяє провести аналіз хімічного складу рідинної системи в реальному масштабі часу безконтактним методом. Під час експерименту зразок просвічується лазерним променем, а розсіяне світло

аналізується спектральною апаратурою. Значення характеристичних (резонансних) частот і інтенсивність розсіяного світла можуть бути використані для виявлення функціональних груп в молекулі.

Метод комбінаційного розсіяння світла знайшов широке застосування в хімічній, полімерній, напівпровідниковій і фармацевтичній галузях через його високу інформативність. Він може давати результати вимірювань з дуже великою швидкістю, що дає змогу відслідковувати зміну хімічного складу в реальному масштабі часу.

Експериментальна установка, що застосовується в цьому методі може бути досить складною, включаючи велику кількість оптичних компонентів. Проте принцип експерименту доволі простий. Маленька дифузійна комірка заповнюється рідиною *A*. Потім рідина *B* з більшою густиною (питома вага  $\rho_B > \rho_A$ ) вводиться в комірку з боку дна (щоб уникнути гравітаційного ефекту). В цьому випадку взаємне рочинення обох речовин забезпечується лише за рахунок дифузії.

Сфокусований лазерний промінь зонує розчин на різній висоті відносно комірки і вимірюється динаміка просторової залежності концентрації різних компонент розчину по інтенсивностях відповідних спектральних ліній.

Для того, щоб отримати коефіцієнти дифузії з вимірів просторового розподілу концентрацій необхідне теоретичне моделювання процесу дифузії. Для цього розв'язується рівняння дифузії з різними граничними умовами.

Метод спектроскопії комбінаційного розсіяння світла має ряд переваг. Головними перевагами є можливість швидких вимірювань з малою кількістю вибірок, можливість його використання для аналізу багатоконпонентних молекулярних розчинів і висока точність (0,2% для бінарних молекулярних розчинів).

### **1.5 Висновки до першого розділу**

На сьогоднішній день проблема знаходження коефіцієнта дифузії все ще залишається актуальною, оскільки немає єдиного стандартного методу

його визначення. Як видно з експериментів, коефіцієнт дифузії залежить не лише від розчинника й розчиненої речовини, але й від температури та концентрації речовин. Особливо великі проблеми залишаються при вивченні явищ дифузії у багатокомпонентних середовищах.

У рідинних системах, у порівнянні з газами процес дифузії та масоперенесення носить більш складний характер, що і є головною причиною ускладнення як теоретичного опису явища, так і обробки експериментальних даних.

Наявні підходи дають змогу враховувати додаткові дифузійні потоки, що виникають внаслідок переміщення речовин не лише в двокомпонентному середовищі, а й у багатоконпонентних. Але сучасні методи розрахунку коефіцієнтів дифузії обмежуються, як правило, невеликою кількістю компонент середовища.

Основною проблемою проведення якісного експерименту є необхідність придушення (чи врахування) конвекційних явищ, що виникають внаслідок різної питомої ваги окремих компонент. Конвекція може призводити до просторового перемішування рідин, що накладається на дифузію і знижує точність вимірів дифузійних коефіцієнтів.

Як впливає із огляду сучасного стану, обговорені вище проблеми не до кінця розв'язані, тому питання дослідження дифузії досі залишається актуальним, оскільки це явище має важливе значення не лише для фізики, а й для інших наук, таких як біологія, медицина, геологія і т.ін. А для більш повного теоретичного опису процесів дифузії в молекулярних рідинах доцільно використовувати асоціативно-комплексну модель рідинного розчину.

## **2 Трикомпонентна модель взаємодифузії в бінарному молекулярному розчині з урахуванням міжмолекулярної взаємодії**

У першому підрозділі описано методичні засади опису нелінійної дифузії [19-23]. Розглянуто модель обміну позиціями, що є основою опису даного явища. Наведено базові рівняння, що надалі було застосовано до опису досліджуваних молекулярних розчинів та можливість їхньої модифікації для більшого числа компонент розчину та зміни об'єму.

Другий підрозділ стосується модельних уявлень взаємодифузії в бінарному молекулярному розчині з урахуванням міжмолекулярної взаємодії, враховано утворення комплексу – третьої складової розчину. Знайдено явний вираз для ефективного коефіцієнта взаємодифузії. Розглянуто частковий випадок, коли нелінійна дифузія точно переходить у лінійний закон Фіка та проведено аналіз отриманої залежності узагальненого коефіцієнта взаємодифузії від різних чинників.

### **2.1 Методичні засади опису нелінійної дифузії**

Розглянуто особливості процесу дифузії в об'ємно неоднорідних середовищах. Як показовий приклад беруться фотоформери [19-22]. Такі речовини мають в своєму складі дві рухомі (рідкі) і одну нерухому (полімерні волокна, що утворюють 3D мережу) компоненти. Зрозуміло, що в цьому випадку дифузійному перерозподілу піддаються дві компоненти. В реальних ситуаціях (запис голограм у фотополімерах) нерухома компонента розподілена градієнтно неоднорідно. Все це призводить до існування як мінімум двох незалежних градієнтів концентрації. Варто зазначити, що в процесі фотополімеризації текучість рідких компонент змінюється від великих значень (порівняних із текучістю води) до нуля (перехід в тверду фазу). У таких умовах неможливість використання стандартного дифузійного рівняння є очевидною.

Отже, адекватний опис процесів дифузії в рідинних системах вимагає узагальнення дифузійного рівняння на випадок багатоконпонентних неоднорідних середовищ. Узагальнене рівняння дифузії було вперше

запропоноване в [19-20]. Воно може бути отримане на основі розгляду процесу релаксації неоднорідного розподілу компонент середовища до рівноважного стану.

### 2.1.1 Модель обміну позиціями

В основу теорії [19-20] покладено модель обміну позиціями (рис. 2.1), оскільки у рідинах вільного (незайнятого речовиною) простору практично нема. (Як наслідок - коефіцієнт стисливості рідин дуже малий). При цьому будь-яке флуктуаційне зміщення молекули “Y” молекулярного розчину супроводжується зміною позицій молекул “X”, що оточують дану молекулу. Враховуючи ці обставини, увесь об’єм рідини розбивається на однакові комірки, які містять тільки по одній молекулі (сорту X чи Y) однакових розмірів (при усередненні по фізично нескінченному малому об’ємі ця обставина стає несуттєвою).

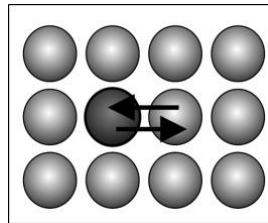


Рис. 2.1 Модель обміну позиціями.

Молекули можуть перемещуватися на сусідні позиції:  $r_{ijk} \rightarrow r_{i\pm 1, jk}, r_{i, j\pm 1, k}, r_{ij, k\pm 1}$ . При цьому на місце зміщеної частинки приходить інша частинка (наприклад, початкове розміщення XY переходить у кінцеве положення YX. Оскільки дифузія – це просторове перенесення однієї речовини (X) щодо іншої (Y), то обмін позиціями атомів одного сорту (XX  $\rightarrow$  XX або YY  $\rightarrow$  YY) виключається з розгляду. Також варто відмітити, що насправді процес обміну позиціями XY  $\rightarrow$  YX може бути багатокроковим.

Однак, вважаючи переміщення вдовж різних координатних осей  $x, y, z$  взаємозалежними, можна виключити незамкнуті цикли. Крім того, для

підрахунку кількості частинок, які перетинають одиночну ділянку за одиницю часу (густина потоку), мають значення тільки початкові та кінцеві позиції частинок, а не шлях їхнього перенесення.

Також вводиться поняття відносного об'єму компоненти  $i$ :  $M_i = \frac{V_i}{V}$ , де  $V$  - об'єм всього молекулярного розчину, причому  $0 \leq M_i \leq 1$ .

### 2.1.2 Узагальнене рівняння дифузії в багатоконпонентних середовищах

Розглянутий бінарний розчин, що складається з двох полімеризаційно здатних компонент  $M_1$  і  $M_2$  [19-20], які утворюють полімери  $P_1$  і  $P_2$ . Внаслідок великого розміру рухливість полімерних макромолекул на 2-3 порядки менше рухливості молекул мономера. Тому з високим ступенем точності полімерну фазу можна вважати нерухомою, а відповідні полімерним компонентам дифузійні потоки нульовими. Вважатимемо термодинамічні властивості полімерів  $P_1$  і  $P_2$  близькими, тому на протікання дифузійних процесів впливає тільки загальна кількість нерухомої полімерної фази  $P = P_1 + P_2$ . Таким чином дана трикомпонентна система складається з рухомих компонент  $M_1$  і  $M_2$ , і нерухомої  $P$ . При цьому умова збереження об'єму може бути записана у вигляді

$$M_1(\vec{r}, t) + M_2(\vec{r}, t) + P(\vec{r}, t) = 1. \quad (2.1)$$

Відомо, що в розчині з  $n$  компонент існують  $n-1$  незалежних градієнтів і  $n-1$  незалежних потоків. Враховуючи нерухомість полімерної фази в даному випадку є тільки один незалежний потік і два незалежних градієнти. Обираючи незалежні градієнти  $\nabla M_1$  та  $\nabla M_2$  і вважаючи потік функцією нормованих концентрацій та їхніх градієнтів записано загальний вираз для дифузійного потоку:

$$\dot{J}_{M_1} = -\dot{J}_{M_2} = -\Theta_1(M_{1,2})\nabla M_1 + \Theta_2(M_{1,2})\nabla M_2, \quad (2.2)$$

де  $\Theta_{1,2}$  - деякі функції, що залежать від просторового розподілу компонент розчину, але не від їхніх градієнтів.

В основі описаного методу одержання узагальненого рівняння дифузії лежать такі уявлення: очевидно, що існує деякий рівноважний (з точки зору дифузії) розподіл концентрацій рухомих компонент (мономерів), очевидно також, що при гарній розчинності рухомих компонент даного розчину рівноважному стану системи за відсутності полімеру відповідає виконання умови

$$M_1(\overset{\perp}{r})/M_2(\overset{\perp}{r}) = const, \quad (2.3)$$

де  $M_{1,2}(\overset{\perp}{r})$  позначає об'ємну частку відповідного мономера у фізично нескінченно малому об'ємі з центром у точці  $\overset{\perp}{r}$ .

Варто зазначити, що умова рівноваги (2.3) залишається справедливою й у випадку, коли частина мономера перейшла в полімерну фазу. Тому для моменту часу  $t$  умова рівноваги може бути записана у вигляді

$$M_1^e(\overset{\perp}{r}, t)/M_2^e(\overset{\perp}{r}, t) = \varphi(t). \quad (2.4)$$

де  $M_{1,2}^e(\overset{\perp}{r}, t)$  - рівноважні розподіли мономерів 1 і 2 відповідно. Функція  $\varphi(t)$  не залежить від просторових координат, і являє собою відношення об'ємних часток мономерів, усереднене в момент часу  $t$  по всьому об'єму розчину. Таким чином, рівноважному стану системи відповідає розподіл рухомих компонент по всьому вільному від полімеру об'єму в рівних пропорціях. Також, внаслідок наявності неоднорідно розподіленої полімерної фази,  $M_{1,2}^e(\overset{\perp}{r}, t)$  відповідають рівноважному, але не обов'язково однорідному розподілу.

Припускається, що в момент часу  $t_0$  система перебувала у рівноважному стані, тобто умова (2.4) була виконаною. До моменту часу  $t_1$  за рахунок протікання процесу полімеризації частина мономера перейде в нерухому (полімерну) фазу. Якщо при цьому полімеризація протікає неоднорідно і швидкості конверсії мономерів  $M_1$  і  $M_2$  у нерухому фазу різні (точніше, локальне відношення швидкостей відрізняється від відношення концентрацій), то умова рівноваги буде порушеною, тобто

$$M_1^e(\bar{r}, t_1) / M_2^e(\bar{r}, t_1) \neq \varphi(t), \quad (2.5)$$

що призведе до появи дифузійних потоків.

Перехід мономера з рухомої фази в нерухому може здійснюватися або безпосередньо шляхом полімеризації, або шляхом його захоплення полімером, що утвориться (процес набрякання полімеру в розчиннику).

Для одержання узагальненого рівняння дифузії досить узгодити вираз (2.2) з умовою рівноваги (2.4). Очевидно, що в рівноважному стані дифузійні потоки відсутні. В цьому випадку (1.36) набуде вигляду

$$-\Theta_1(M_{1,2}^e) \nabla M_1^e + \Theta_2(M_{1,2}^e) \nabla M_2^e = 0. \quad (2.6)$$

Використовуючи (2.3) у вигляді рівняння

$$M_1^e / M_2^e = \nabla M_1^e / \nabla M_2^e, \quad (2.7)$$

яке отримується з (2.4), можна зробити висновок, що внаслідок відмінності від нуля градієнтів  $M_1$  і  $M_2$  справедливість (2.6) вимагає виконання співвідношення

$$\Theta_1(M_{1,2})/\Theta_2(M_{1,2}) = M_2/M_1. \quad (2.8)$$

Для нестационарного стану  $M_{1,2}^e \neq M_{1,2}$ , то відношення  $\Theta_1/\Theta_2$  зберігається (дифузійний потік при цьому малий).

Якщо дифузія протікає швидше, ніж полімеризація, то (2.8) залишається справедливим і в нестационарних випадках. З урахуванням співвідношення (2.8) рівняння для потоку (2.3) набуває вигляду:

$$\dot{j}_{M_1} = -\dot{j}_{M_2} = -D[M_2(\vec{r}, t)\nabla M_1(\vec{r}, t) + M_1(\vec{r}, t)\nabla M_2(\vec{r}, t)], \quad (2.9)$$

де  $D$  - коефіцієнт дифузії.

Рівняння (2.9) є узагальненням стандартного дифузійного рівняння на випадок дифузії двох рухомих компонент у присутності нерухомої і нерівномірно розподілені третьої компоненти. Незавжди побачити, що за відсутності останньої узагальнене рівняння вироджується в стандартне дифузійне рівняння: вважаючи, що  $M_1 + M_2 = 1$  і  $-\nabla M_1 = \nabla M_2$ , отримаємо з (2.9) рівняння Фіка для бінарного розчину зі сталим коефіцієнтом дифузії  $D$ :

$$\dot{j}_{M_1} = -\dot{j}_{M_2} = -D\nabla M_1(\vec{r}, t). \quad (2.10)$$

Рівняння (2.9) може бути легко узагальнене на випадок багатокомпонентного розчину [19-21]:

$$\dot{j}_i^V = \sum_j d_{ij}[M_i\nabla M_j - M_j\nabla M_i], \quad (2.11)$$

Тут застосовуються такі позначення: індекси  $i, j$  нумерують компоненти молекулярного розчину,  $M_i$  - об'ємна частка компоненти  $i$ ;  $d_{ij}$  - парціальні коефіцієнти взаємодифузії;  $\dot{j}_i^V$  - потік об'єму речовини  $i$ .

При цьому система рівнянь, що описують просторову динаміку компонент, що взаємодіють, записується у звичайному вигляді [4-5, 19-20]:

$$\frac{\partial M_i}{\partial t} + \text{div} j_i^p = S_i. \quad (2.12)$$

Тут  $S_i$  - функція джерел (стоків), які залежать від процесів народження (зникнення) молекул сорту  $i$ .

Імовірнісну модель схожого підходу також запропоновано в [102].

### 2.1.3 Дифузія у системах зі змінним об'ємом

У випадках, коли сумарний об'єм розчину в процесі хімічних чи фотохімічних реакцій не зберігається, застосування стандартного дифузійного рівняння (1.1) для опису масоперенесення в молекулярних розчинах вимагає уточнення. Тобто треба в явному вигляді врахувати ефект зміни об'єму середовища.

В [21] застосовано підхід, основна ідея якого полягає в тому, щоб розглядати утворений за рахунок зміни об'єму рідинної системи «вільний об'єм» як додаткову рухому компоненту (позначається символом  $X$ ).

Таким чином, вводиться модель середовища, що складається з трьох компонент, дві з яких (мономер і компонента  $X$ ) є рухомими. Повний об'єм системи (з урахуванням компоненти  $X$ ) з формальної точки зору можна вважати незмінним, а відповідне рівняння збереження набуде вигляду

$$M(\vec{r}, t) + X(\vec{r}, t) + P(\vec{r}, t) = 1. \quad (2.13)$$

Дифузійне рівняння для подібного середовища записано у вигляді

$$\dot{j}_M = -\dot{j}_X = -D(\vec{r}, t)[X(\vec{r}, t)\nabla M(\vec{r}, t) + M(\vec{r}, t)\nabla X(\vec{r}, t)]. \quad (2.14)$$

Дифузійні процеси в даному випадку прагнуть перерозподілити мономер у фазі часткової полімеризації до стану, проміжного між однорідним розподілом мономера й однорідною щільністю середовища. При цьому рівноважному стану в конкретний момент часу  $t$  відповідають розподіли  $M^e(\vec{r}, t)$  та  $X^e(\vec{r}, t)$ , для яких виконується умова аналогічна (2.6):

$$X^e(\vec{r}, t) / M^e(\vec{r}, t) = \varphi(t), \quad (2.15)$$

де  $\varphi(t)$  не залежить від просторових координат. Дана умова відповідає рівномірному розподілу мономера по доступному «вільному об'єму», який утворився в результаті зміни об'єму полімеру.

Фізичний зміст компоненти  $X$  полягає в її відповідності локальній «усадці» полімеру (наявності від'ємного надлишкового об'єму). За відсутності поверхневого рельєфу неоднорідна зміна об'єму призводить до просторової модуляції щільності полімеру:

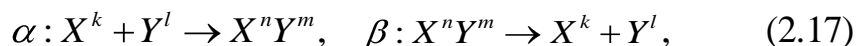
$$\rho^{(P)}(\vec{r}, t) = \rho_0^{(P)} \frac{P(\vec{r}, t)}{P(\vec{r}, t) + X(\vec{r}, t)}. \quad (2.16)$$

де  $\rho_0^{(P)}$  - щільність полімеру, отриманого при однорідній полімеризації у масі. Відповідно, об'ємна частка полімеру зі змінною густиною дорівнює  $P(\vec{r}, t) + X(\vec{r}, t)$ .

## 2.2 Модельні уявлення про взаємодифузію в бінарному молекулярному розчині з урахуванням міжмолекулярної взаємодії

Відомо, що при розчиненні однієї речовини в іншій утворюються молекулярні комплекси, які виникають за рахунок міжмолекулярної взаємодії (див. підрозділ 1.2.1). В рамках даного дослідження було розглянуто молекулярний розчин двох речовин  $X$  та  $Y$ , врахування взаємодії між молекулами яких буде проводитися в рамках такої моделі:  $X$

та  $Y$  рухаються, в основному, незалежно, але є відмінними від нуля ймовірності утворення квазікомплексів  $X^n Y^m$  (тут  $m$  та  $n$  - кількість молекул відповідного типу в комплексі). Такі сполуки можуть як утворюватися, так і розпадатися на окремі компоненти:



(Вище введено позначення  $\alpha$  - узагальнена імовірність утворення, а  $\beta$  - узагальнена імовірність розпаду комплексів.) Самі ж речовини  $X$  та  $Y$  в даному розчині знаходяться переважно в певних асоціатах (молекулярні комплекси, утворені молекулами одного типу)  $X^k$  та  $Y^l$ . Причому, ступінь асоціативності залежить від температури рідкої системи [49]. У рамках таких уявлень даний бінарний молекулярний розчин замінюється найпростішою трикомпонентною системою:  $[X^k]$ ,  $[Y^l]$  та  $[X^n Y^m]$ . Отже бінарний розчин, з частинками, що постійно змінюють партнерів взаємодії (багаточастинкова задача), замінюється ідеальною трикомпонентною системою (сукупність одночастинкових задач).

В межах моделі речовини, що розглядається, треба брати до уваги дифузію як молекул чистих речовин так і комплексів. Звичайно, в розчинах можуть утворюватися (квазі)комплекси різного молекулярного складу. Тому структурну формулу  $[X^n Y^m]$  треба розглядати як усереднення по всіх можливих типах комплексів. Такий підхід повністю еквівалентний прийнятому в хімічній кінетиці [103], де індекси  $n$ ,  $m$  називаються «порядком реакції» і не обов'язково повинні виражатися цілими числами. Однак там де можливо заради спрощення обмежимося випадками, коли  $n$ ,  $m$  можуть бути цілими числами, що дає змогу трактувати їх як кількість відповідних молекул у складі комплексу. Схематично процес дифузії в межах моделі рідин із комплексоутворенням зображено на рис.2.2.

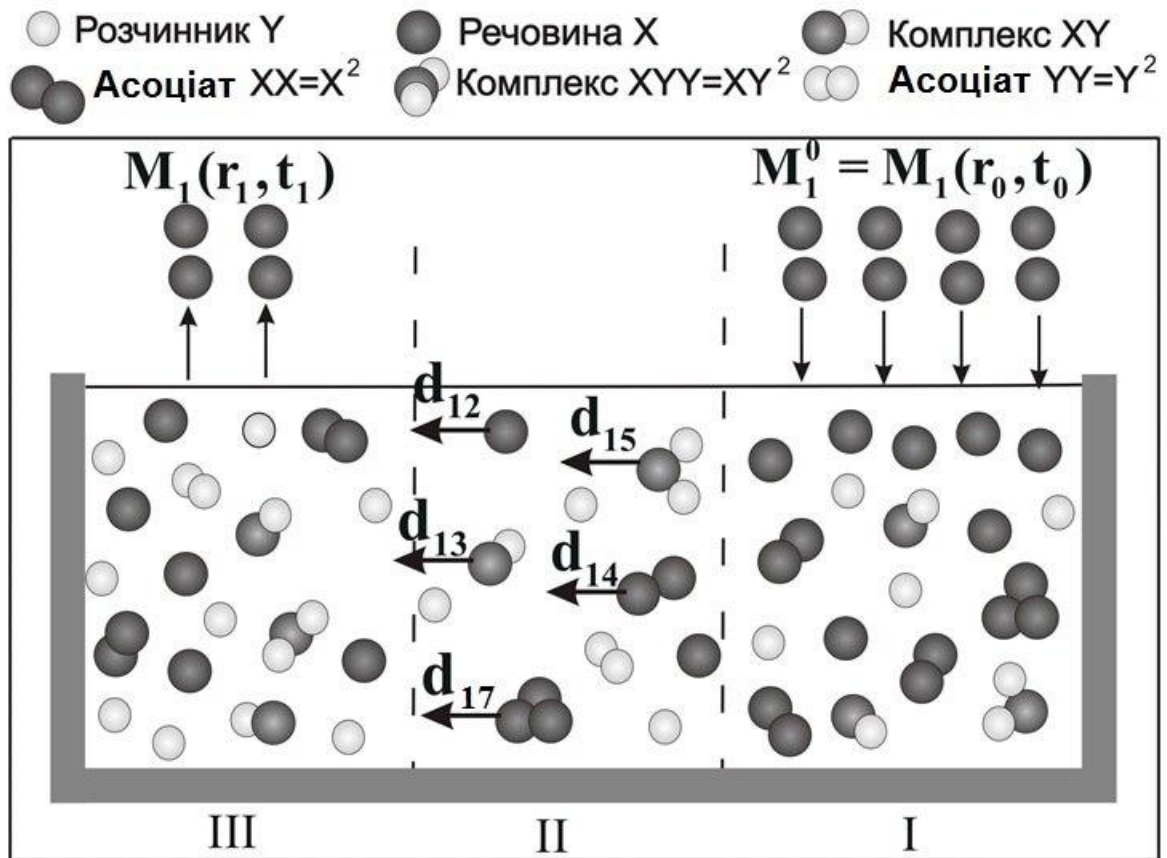


Рис.2.2 Модель нелінійної взаємодифузії в бінарному молекулярному розчині з урахуванням дифузії чистих речовин, їхніх комплексів та асоціатів.

В початковий момент часу вноситься певна кількість речовини  $M_1^0$  у розчинник (права частина рис. 2.2). В результаті міжмолекулярної взаємодії утворюються різні комплекси і асоціати. Тобто в процесі взаємодифузії беруть участь як молекули речовини в чистому вигляді так і у вигляді різних сполучень (комплексів і асоціатів). Парціальні коефіцієнти взаємодифузії  $d_{ij}$  показують фактично швидкість, з якою компонента  $i$  обмінялась позицією з компонентою  $j$  досліджуваної системи (рис. 2.2 II область). Схематично зображені складові такої системи пронумеровано відповідно зліва направо. В чистому виді молекул сорту 1 залишається набагато менше, ніж вносилося спочатку (ліва частина рис. 2.2).

### 2.2.1 Ефективний коефіцієнт взаємодифузії для системи з одним усередненим комплексом

В основу теорії нелінійної дифузії покладено модель обміну позиціями в рідині, в рамках якої дифузія описується законом збереження (рівняння неперервності)

$$\frac{\partial M_i}{\partial t} + \text{div} j_i^p = S_i \quad (2.18)$$

та потоком нелінійної дифузії

$$j_i^p = \sum_j d_{ij} [M_i \nabla M_j - M_j \nabla M_i]. \quad (2.19)$$

Вище використовуються такі позначення: індексами  $i, j$  нумерують компоненти молекулярного розчину,  $M_i$  - об'ємна частка компоненти  $i$ ;  $j_i^p$  - потік об'єму відповідної речовини,  $S_i$  - функція джерел (стоків), які залежать від процесів народження (зникнення) молекул сорту  $i$ ,  $d_{ij}$  - парціальні коефіцієнти нелінійної взаємодифузії (див. підрозділ 2.1).

Потік нелінійної дифузії не суперечить закону Фіка. Це легко показати розглядаючи бінарний розчин неваємодіючих молекулярних рідин, коли закон збереження об'єму має вигляд:

$$M_1 + M_2 = 1. \quad (2.20)$$

Виражаючи об'ємну характеристику однієї речовини через іншу маємо:

$$M_2 = 1 - M_1, \quad \nabla M_2 = -\nabla M_1, \quad (2.21)$$

Підставляємо (2.21) в (2.19)

$$\mathbf{j}_i = d_{12}[M_1 \nabla M_2 - M_2 \nabla M_1] = d_{12}[M_1(-\nabla M_1) - (1 - M_1)\nabla M_1], \quad (2.22)$$

тобто, спростивши отримуємо стандартне дифузійне рівняння:

$$\mathbf{j}_i = -d_{12} \nabla M_1. \quad (2.23)$$

Тут варто відмітити такі особливості:

1. Закони Фіка формулюються мовою «концентрацій», а співвідношення, представлені в даному дослідженні, записані для «потоків» парціальних об'ємів (при цьому автоматично враховується різниця об'ємів окремих частинок типів 1,2).

2. Зазвичай закон Фіка застосовують для опису процесів дифузії у випадку малих концентрацій домішок. В той же час наші рівняння можуть бути застосовні в області  $0 \leq M_1 \leq 1$ ,  $0 \leq M_2 \leq 1$ .

Розглянемо тепер теорію дифузії для випадку бінарного розчину (компоненти 1,2), де можуть утворюватися комплекси (компонента 3). В цьому випадку потоки матимуть вигляд:

$$\begin{cases} \mathbf{j}_1 = d_{12}(M_1 \nabla M_2 - M_2 \nabla M_1) + d_{13}(M_1 \nabla M_3 - M_3 \nabla M_1), \\ \mathbf{j}_2 = d_{12}(M_2 \nabla M_1 - M_1 \nabla M_2) + d_{23}(M_2 \nabla M_3 - M_3 \nabla M_2), \\ \mathbf{j}_3 = d_{23}(M_3 \nabla M_2 - M_2 \nabla M_3) + d_{13}(M_3 \nabla M_1 - M_1 \nabla M_3). \end{cases} \quad (2.24)$$

Закон збереження об'єму (в кожен момент часу) для нашої системи має вигляд

$$\sum_n M_n = 1. \quad (2.25)$$

Тут і надалі від'ємним надлишковим об'ємом (контракцією) будемо нехтувати. Виходячи з цього, можемо виключити з (2.24) функцію  $M_2$  завдяки співвідношенням

$$M_2 = 1 - M_1 - M_3, \quad \nabla M_2 = -\nabla M_1 - \nabla M_3, \quad (2.26)$$

Використовуючи тепер закон (2.18) можна виразити  $M_3$  через  $M_1$ . Обмежуючись надалі розглядом лише квазістаціонарних випадків, можемо покласти:

$$S_i = \beta M_3 - \alpha M_1^{\frac{n}{k}} M_2^{\frac{m}{l}} \cong 0. \quad (2.27)$$

В результаті таких наближень та враховуючи (2.26) запишемо:

$$M_3 \cong \frac{\alpha}{\beta} M_1^{\frac{n}{k}} (1 - M_1 - M_3)^{\frac{m}{l}}. \quad (2.28)$$

Оскільки не важливо, дифундує молекула в чистому вигляді чи у складі комплексу, здійснено перехід до змінних  $J_1^{total}$ ; аналогічні міркування стосуватимуться й відносних об'ємів речовини  $M_1^{total}$ . Сумарний потік молекул речовини  $X$  знаходимо таким чином:

$$J_1^{total} = J_1 + \eta J_3, \quad (2.29)$$

де введено позначення об'ємної частки речовини в комплексі:

$$\eta = n\Delta V_X / (n\Delta V_X + m\Delta V_Y) \quad (2.30)$$

Після всіх спрощень отримуємо:

$$\begin{aligned} j_1^{total} = & \nabla M_1 \left[ d_{12} + d_{12} - d_{13} - \eta d_{23} + \eta d_{13} \overline{M}_3 \right] \\ & + \nabla M_3 \left[ \eta d_{23} - d_{12} - d_{13} - \eta d_{23} + \eta d_{13} \overline{M}_1 \right] \end{aligned} \quad (2.31)$$

Введемо позначення:

$$q_{11} = d_{12} - d_{13} - \eta d_{23} + \eta d_{13}. \quad (2.32)$$

Отже, сумарний потік речовини  $X$  має вигляд:

$$j_1^{total} = \left[ d_{12} + q_{11} M_3 \right] \nabla M_1 + \left[ \eta d_{23} - q_{11} M_1 \right] \nabla M_3. \quad (2.33)$$

Введена узагальнена величина – ефективний відносний об'єм, який визначає загальну кількість молекул розчиненої речовини в будь-яких станах (маються на увазі вільні та зв'язані стани) та запис сумарного потоку як функції останнього:

$$M_1^{total} = M_1 + \eta M_3, \quad \nabla M_1^{total} = \nabla M_1 + \eta \nabla M_3. \quad (2.34)$$

$$j_1^{total} = -D_{eff} \nabla M_1^{total}. \quad (2.35)$$

Виражаючи всюди  $M_1$  через інші величини отримуємо з (2.34):

$$M_1 = M_1^{total} - \eta M_3, \quad \nabla M_1 = \left[ \frac{1}{1 + \eta \left( \frac{\partial M_3}{\partial M_1} \right)} \right] \nabla M_1^{total}. \quad (2.36)$$

З (2.28), (2.34) маємо:

$$\frac{\partial M_3}{\partial M_1} = \frac{\frac{n}{k} \frac{M_3}{M_1^{total} - \eta M_3} - \frac{m}{l} \frac{M_3}{1 - M_1^{total} - (1 - \eta)M_3}}{1 + \frac{m}{l} \frac{M_3}{1 - M_1^{total} - (1 - \eta)M_3}}, \quad (2.37)$$

а похідна по  $M_1^{total}$  використовуючи (2.36):

$$\frac{\partial M_3}{\partial M_1^{total}} = \frac{\frac{\partial M_3}{\partial M_1}}{1 + \eta \frac{\partial M_3}{\partial M_1}}. \quad (2.38)$$

Підставивши всі величини в (2.33) та порівнявши з (2.35) в межах моделі бінарного молекулярного розчину з урахуванням одного типу комплексів (як результат взаємодії між різними молекулами) узагальнений коефіцієнт дифузії можна подати у вигляді:

$$D_{eff}(M_1^{total}) = \frac{(d_{12} - q_{11}M_3) + \frac{\partial M_3}{\partial M_1^{total}} (\eta d_{23} + q_{11}M_1^{total} - \eta q_{11}M_3)}{1 + \eta \frac{\partial M_3}{\partial M_1^{total}}} \quad (2.39)$$

Якщо в (2.39) парціальний об'єм  $M_1^{total}$  виразити через початкову концентрацію  $N_1^0$ , то отримана таким чином функція  $D_{eff}(N_1^0)$  буде повністю відповідати фіковському коефіцієнту дифузії, тобто  $D_{eff} = D_F(N_1^0)$ .

### 2.2.2 Аналіз коефіцієнта взаємодифузії в залежності від величини параметрів системи

У відповідності з експериментальними даними [3, 10, 13, 15, 16, 49] криві концентраційної залежності  $D_F(N_1^0)$  можуть мати різні форми

(зростаючі, спадні, з максимумами та мінімумами). Характерні форми наведено на рис. 2.3.

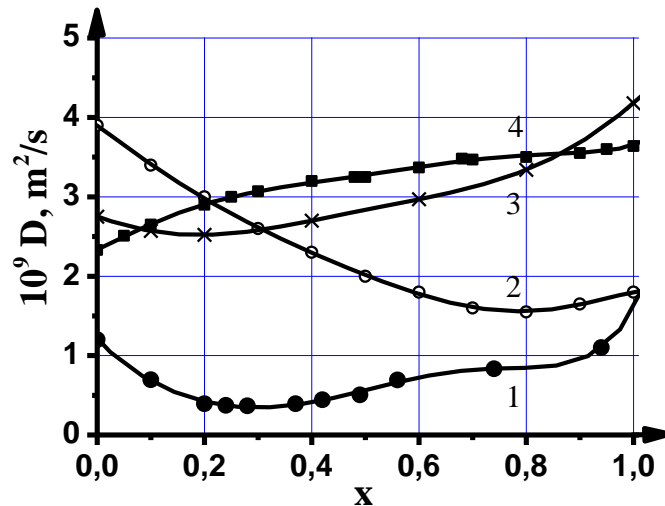


Рис. 2.3 Експериментальні залежності коефіцієнта дифузії від відносних мольних долей для різних бінарних молекулярних розчинів при температурі 25<sup>0</sup>С: 1. етиловий спирт – вода, 2. бензол – гептан, 3. ацетон – бензол, 4. ацетон – хлороформ.

Неважко побачити, що «коефіцієнт дифузії» є функцією від концентрації розчиненої речовини.

В розділі 2.2.1 було отримано вираз для фіковського (ефективного) коефіцієнта дифузії (2.39). Варіюючи  $d_{ij}$  також можна отримати різні форми кривої залежності коефіцієнта дифузії від відносного об'єму розчиненої речовини. Приклади наведено на рис. 2.4. Там також вказано значення параметрів, що використовувались при розрахунках.

Як неважко побачити, в межах функціонального зв'язку (2.39) реалізуються усі три типи залежностей, що згадані раніше.

Обробляючи експериментальні дані з концентраційної залежності коефіцієнта дифузії для певних молекулярних розчинів можна знайти параметри, які несуть інформацію про процеси комплексоутворення в

бінарній системі та парціальні коефіцієнти нелінійної взаємодифузії (тобто можна визначити параметри  $d_{ij}, n, m$ ).

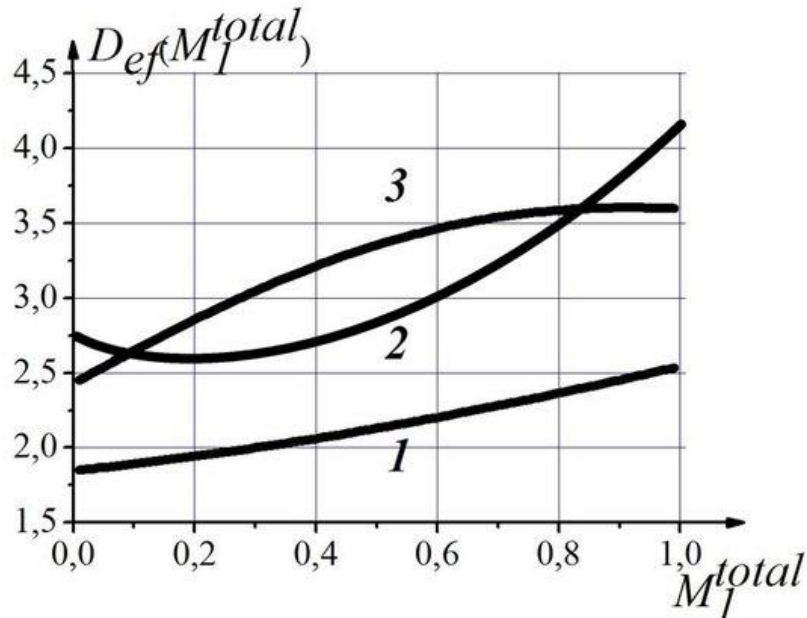


Рис. 2.4 Теоретично модельовані криві залежності коефіцієнта дифузії для різних наборів коефіцієнтів системи:

- 1).  $d_{12}=2.08, d_{13}=4.76, d_{23}=0.94, \alpha/\beta=0.46$ ;
- 2).  $d_{12}=2.18, d_{13}=7.24, d_{23}=3.83, \alpha/\beta=1.17$ ;
- 3).  $d_{12}=3.71, d_{13}=3.43, d_{23}=0.47, \alpha/\beta=1.35$ .

Також можливо розглянути розподіл компонент розчину як функцію відносного об'єму розчиненої речовини. Відносна концентрація комплексів визначається функцією  $M_3$ , що знаходиться як розв'язок нелінійного рівняння (2.28). Знаючи  $M_3$  і використовуючи (2.39) можемо знайти ефективний коефіцієнт дифузії. Для цього, перш за все, треба знати які комплекси та з якою імовірністю утворюються в розчині. Тип комплексів, що визначається числами "m", "n", порядки рекомбінації "k", "l" і стала реакції  $\gamma=\alpha/\beta$  здебільшого невідомі. Але підбір теоретичної залежності функції  $D_F^{теор}(N_I^0)$  під експериментально отриману  $D_F^{експ}(N_I^0)$ , в принципі, дозволяє знайти багато незалежних параметрів. Правда, на практиці це реалізувати

складно через похибку експерименту. Як показує практичний досвід, якщо остання не перевищує (5÷10)%, а залежність  $D_F(N_I^0)$  має не більше одного екстремуму, то у такий спосіб можна знайти з розумною точністю не більше 4-5 параметрів. Це буде показано нижче на прикладі конкретних рідинних систем.

### 2.2.3 Аналіз коефіцієнта взаємодифузії в залежності від числа молекул в комплексі

Перепозначимо введені вище величини для порядку реакцій і ступеню асоціації як  $x = \frac{n}{k}$ ,  $y = \frac{m}{l}$ . В залежності від значень цих параметрів проведемо аналіз:

$$1) x = 1, y = 1.$$

Розглядаючи функції джерел (2.27) запишемо відносний об'єм утвореного комплексу речовини (2.28) через об'єм розчиненої речовини  $M_1$  та розчинника  $M_2$  для даного випадку:

$$M_3 = \frac{\alpha}{\beta} M_1^1 M_2^1 = \frac{\alpha}{\beta} M_1 (1 - M_1 - M_3). \quad (2.40)$$

Виразимо об'єм комплексу у явному вигляді:

$$M_3 = \frac{\frac{\alpha}{\beta} M_1 (1 - M_1)}{1 + \frac{\alpha}{\beta} M_1}. \quad (2.41)$$

Похідна від виразу (2.41) за об'ємом розчиненої речовини матиме вигляд:

$$\frac{\partial M_3}{\partial M_1} = \frac{\left(\frac{\alpha}{\beta} - \frac{2\alpha}{\beta} M_1\right) \left(1 + \frac{2\alpha}{\beta} M_1\right) - \left(\frac{\alpha}{\beta}\right)^2 M_1 (1 - M_1)}{\left(1 + \frac{2\alpha}{\beta} M_1\right)^2} \cdot (2.42)$$

Значення похідних в крайній точках  $M_1=0$  та  $M_1=1$  матимуть вигляд:

$$\left. \frac{\partial M_3}{\partial M_1} \right|_0 = \frac{\alpha}{\beta}, \quad \left. \frac{\partial M_3}{\partial M_1} \right|_1 = \frac{-\frac{\alpha}{\beta}}{1 + \frac{\alpha}{\beta}}. \quad (2.43-44)$$

Як бачимо, отримані величини відмінні від 0.

2)  $x = 1, y > 1$ .

Відносний об'єм утвореного комплексу матиме вигляд:

$$M_3 = \frac{\alpha}{\beta} M_1^1 M_2^y = \frac{\alpha}{\beta} M_1 (1 - M_1 - M_3)^y. \quad (2.45)$$

Вважаючи  $y$  натуральним числом, представимо множник у вигляді біному Ньютона

$$\begin{aligned} \left(1 - M_1 - M_3\right)^y &= \left(1 - M_1\right)^y - y \left(1 - M_1\right)^{y-1} M_3 + \\ &+ \frac{y(y-1)}{2} \left(1 - M_1\right)^{y-2} M_3^2 - \dots + (-1)^y M_3^y. \end{aligned} \quad (2.46)$$

Нехтуючи степенями  $M_3$ , вищими за 1, розвишемо вираз (2.28) для даного випадку:

$$M_3 \approx \frac{\alpha}{\beta} M_1^1 \left( -M_1 \right) - y \left( -M_1 \right)^{-1} M_3 \quad (2.47)$$

явний вигляд якого:

$$M_3 \approx \frac{\frac{\alpha}{\beta} M_1 \left( -M_1 \right)}{1 + \frac{\alpha}{\beta} y \left( -M_1 \right)^{-1} M_1} \quad (2.48)$$

Значення похідних у крайніх точках:

$$\left. \frac{\partial M_3}{\partial M_1} \right|_0 = \frac{\alpha}{\beta}, \quad \left. \frac{\partial M_3}{\partial M_1} \right|_1 = 0. \quad (2.49-50)$$

З (2.49)-(2.50) видно, що при відносній концентрації розчиненої речовини 1 значення похідної становить 0. Фізично це можна пояснити тим, що для утворення комплексу потрібна більше ніж одна структурна одиниця розчинника ( $y > 1$ ).

3)  $x > 1, y = 1$ ,

Аналогічно, відносний об'єм комплексу в залежності від  $M_1$ :

$$M_3 = \frac{\alpha}{\beta} M_1^x M_2^1 = \frac{\alpha}{\beta} M_1^x (1 - M_1 - M_3), \quad (2.51)$$

$$M_3 = \frac{\frac{\alpha}{\beta} M_1^x \left( -M_1 \right)}{1 + \frac{\alpha}{\beta} M_1^x} \quad (2.52)$$

Значення похідних у крайніх точках:

$$\left. \frac{\partial M_3}{\partial M_1} \right|_0 = 0, \quad \left. \frac{\partial M_3}{\partial M_1} \right|_1 = \frac{-\frac{\alpha}{\beta}}{1 + \frac{\alpha}{\beta}}. \quad (2.53-54)$$

На відміну від випадку 3, похідна обертається на нуль при нульовій концентрації розчиненої речовини, оскільки для утворення комплексу потрібна більше ніж одна її структурна одиниця.

$$4) \quad x > 1, \quad y > 1.$$

Відносний об'єм комплексу матиме вигляд:

$$M_3 = \frac{\alpha}{\beta} M_1^x M_2^y = \frac{\alpha}{\beta} M_1^x (1 - M_1 - M_3)^y. \quad (2.55)$$

Аналогічно (2.46) спростуємо і виражаємо в явному вигляді:

$$M_3 \approx \frac{\frac{\alpha}{\beta} M_1^x (-M_1)^y}{1 + \frac{\alpha}{\beta} y (-M_1)^{y-1} M_1^x} \quad (2.56)$$

Значення похідних у крайніх точках:

$$\left. \frac{\partial M_3}{\partial M_1} \right|_0 = 0, \quad \left. \frac{\partial M_3}{\partial M_1} \right|_1 = 0, \quad (2.57)$$

оскільки у кожному доданку  $\frac{\partial M_3}{\partial M_1}$  містяться множники  $M_1(1 - M_1)$ , що і дають нульове значення.

Виходячи з вищеописаного та підставляючи (2.57) до формули (2.39), бачимо, що при  $x > 1$ ,  $y > 1$  коефіцієнт взаємодифузії має вигляд

$$D_{eff}(0) = D_{eff}(1) = d_{12}. \quad (2.58)$$

Таким чином, виходячи з (2.59) залежність коефіцієнта взаємодифузії на краях інтервалу зміни  $M_1$  зводиться до взаємодифузії молекули чистої речовини в чистому розчиннику (без урахування процесів комплексоутворення). Отриманий результат можна пояснити неможливістю за малої концентрації однієї речовини утворити комплекс, до складу якого входить більше ніж одна структурна одиниця кожної речовини ( $x > 1$ ,  $y > 1$ ).

#### 2.2.4 Оцінка застосовності виразу коефіцієнта взаємодифузії

Процес розчинення рідкої речовини часто супроводжується тепловими ефектами, при розчиненні речовина може або охоложуватися або нагріватися (розчинення спирту у воді або сульфатній кислоті).

Вперше на теплові явища при процесах розчинення звернув увагу і дав їм теоретичне обґрунтування Д. І. Менделєєв [49]. На його думку, розчинення є не тільки фізичним процесом, при якому молекули речовини рівномірно розподіляються між молекулами розчинника, а й хімічним, внаслідок якого молекули або іони речовини утворюють з іншими молекулами певні хімічні сполуки.

Утворення нових хімічних зв'язків обумовлює можливість відносно великої локальної зміни температури  $\Delta T$ , що ускладнює опис проявів дифузійних явищ. Тому корисно знати умови, за яких термічними явищами при вивченні дифузії можна знехтувати.

Енергія, що виділяється при утворенні одного елементу гідрату:

$$Q = \Delta H \frac{m_0}{\mu}. \quad (2.59)$$

Тут  $\Delta H$  - ентальпія комплексоутворення,  $m_0$  – маса утвореного гідрату,  $\mu$  - молярна маса гідрату.

Ця енергія виділиться у формі теплоти, що призводить до нагрівання цього ж гідрату:

$$Q = cm_0\Delta T, \quad (2.60)$$

(тут  $c$  – питома теплоємність молекулярного розчину,  $\Delta T$  - локальна зміна температури).

Умова малості зміни температури  $\Delta T \ll T$  (температури середовища) в процесі розчинення може бути отримана з (2.59)-(2.60) і записана у вигляді:

$$\frac{\Delta H}{c\mu T} \ll 1. \quad (2.61)$$

Отже, за таких умов утворення нових хімічних зв'язків, що обумовлює можливість суттєвої локальної зміни температури  $\Delta T$ , не ускладнює опис проявів дифузійних явищ, а термічними явищами при вивченні дифузії можна знехтувати.

### 2.3 Висновки до другого розділу

Теорію нелінійної дифузії застосовувано для опису процесів дифузії в молекулярних розчинах з урахуванням впливу комплексоутворення.

Усереднений асоціат молекули  $X$   $k$ -ого степеня з деякою імовірністю може з'єднуватися з аналогічним асоціатом молекули  $Y$   $l$ -ого степеню і утворити певний комплекс з кількістю відповідних молекул в ньому  $m$  і  $n$ . Оскільки ці сполуки нестійкі, то з деякою імовірністю вони можуть розпадатися на вихідні сполуки. Утворення і розпад комплексів – це нелінійний процес. В рамках таких уявлень аналізований бінарний розчин є

тернарним (потрійним) і складається з таких компонент:  $[X^k]$ ,  $[Y^l]$  та  $[X^n Y^m]$  (дві речовини у вигляді асоціатів та комплекс) Така трикомпонентна модель - найпростіша, оскільки насправді в розчині може бути багато різних асоціатів і комплексів, але розглядаються усереднені (ефективні) комплекси і усереднені (ефективні) асоціати. Отже бінарний розчин, з частинками, що постійно змінюють партнерів взаємодії (багаточастинкова задача), замінюється ідеальною трикомпонентною системою (сукупність одночастинкових задач).

На основі представленої трикомпонентної моделі теоретично знайдено явний вираз залежності для ефективного коефіцієнта взаємодифузії  $D_{eff}$  від концентрації розчиненої речовини.

В залежності від параметрів системи спостерігається немонотонний характер концентраційної залежності коефіцієнта взаємодифузії, що дійсно має місце в реальних експериментах. Знайдений в межах даної моделі вираз для дифузійного коефіцієнта може бути застосований на практиці для визначення параметрів квазіхімічних процесів.

Представлений підхід не суперечить закону Фіка: якщо розглянути молекулярний розчин двох рідин без урахування процесів комплексоутворення, то отримаємо звичний закон Фіка зі сталим коефіцієнтом. Для цього швидкість утворення комплексів типу  $[X_n Y_m]$  має набагато перевищувати швидкість дифузійного транспорту окремих компонент.

Проведено аналіз залежності коефіцієнта взаємодифузії від кількості молекул у комплексі. Якщо на експериментальній кривій при крайніх значеннях концентрації коефіцієнт дифузії співпадає за величиною, це значить, що до комплексу входять дві і більше молекули кожного сорту речовини.

### **3 Теоретичне моделювання нелінійної дифузії для випадку утворення найпростішого типу комплексів $[X_1Y_1]$**

У даному розділі розглянуто найпростішу модель трикомпонентної системи, де утворюється комплекс типу 1-1 (одна молекула розчинника з'єднується з одною молекулою розчину і утворює відповідний комплекс).

Для такого випадку можна знайти всі дифузійні параметри, якщо відносний об'єм комплексу виразити через вимірювані характеристики. У першому підрозділі представлено методику, за якою експериментальні дані коефіцієнта взаємодифузії та його похідних на краях інтервалу концентрацій ( $M_1^{total}=0$  та  $M_1^{total}=1$ ) порівнюються з теоретичними розрахунками, а параметри взаємодифузії однозначно розв'язуються числовими методами.

У другому підрозділі порівняно експериментальні дані з теоретичними розрахунками, зокрема, для розчину ацетон-хлороформ. Проаналізовано концентраційну залежність ентальпії змішування даних речовин на симетрію і зроблено відповідні висновки.

У третьому підрозділі міститься детальний аналіз розглянутої методики та на прикладі розчину ацетон-бензол знайдено розподіл відносних об'ємів компонент розчину.

В останньому підрозділі представлено аналіз температурної залежності коефіцієнтів взаємодифузії для розчину ацетон-хлороформ. Знайдені матеріальні параметри мають температурну залежність, схожу на лінійну.

#### **3.1 Аналіз моделі бінарного молекулярного розчину з комплексом типу 1-1**

Відомо, що в деяких молекулярних розчинах може співіснувати декілька типів комплексів чи асоціатів [50-56]. Типовий приклад – розчин етилового спирту у воді, де утворюється не менше ніж три типи гідратів [49]. В принципі, із кривої концентраційної залежності  $D_F(N_1^0, N_1^0, \dots)$  можна знайти багато параметрів  $d_{ij}$ . Але на практиці це неможливо внаслідок суттєвих обмежень, що пов'язані із похибками вимірювання дифузійних потоків. Найбільш проста ситуація реалізується при наявності комплексів

типу  $[X_1Y_1]$ , розглядом яких обмежується дослідження, представлене в даному розділі. Для знаходження чотирьох параметрів  $d_{12}$ ,  $d_{13}$ ,  $d_{23}$ ,  $\gamma$  (останній, що визначається відношенням імовірностей утворення та розпаду комплексів  $\gamma = \alpha / \beta$ , є сталою хімічної реакції) потрібно не менш як чотири результати експериментальних вимірів. Як такі результати зручно брати два експериментальні значення коефіцієнта дифузії та його похідної при концентраціях 0 та 1. Підставляючи значення граничних концентрацій в (2.39) отримано такі рівняння:

$$D_1^{eff} \left( M_1^{total} = 0 \right) = \frac{d_{12} + \psi \cdot \eta_1 \cdot d_{23}}{1 + \psi \cdot \eta_1}, \quad (3.1)$$

$$D_1^{eff} \left( M_1^{total} = 1 \right) = \frac{d_{12} + \psi \cdot \eta_2 \cdot d_{13}}{1 + \psi \cdot \eta_2}, \quad (3.2)$$

$$\frac{dD_1^{eff}}{dM_1^{total}} \left( M_1^{total} = 0 \right) = +2 \psi \eta_1 + \gamma \frac{d_{12} - d_{23}}{1 + \psi \cdot \eta_1}, \quad (3.3)$$

$$\frac{dD_1^{eff}}{dM_1^{total}} \left( M_1^{total} = 1 \right) = -2 \psi \eta_2 + \gamma \frac{d_{12} - d_{13}}{1 + \psi \cdot \eta_2}. \quad (3.4)$$

Розрахунок вимагає лише значень коефіцієнтів дифузії в точках 0 і 1 (відносного обсягу розчиненої компоненти), а також другої і передостанньої експериментальної точок для визначення відповідних похідних.

Уточнення параметрів та аналітичне знаходження величини відносного 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 (3.1)-(3.4) неважко знайти:

а) положення екстремуму

$$M_1^{extr} \cong \frac{1}{\gamma + 2}, \quad (3.5)$$

б) максимальну/мінімальну концентрацію комплексів  $[X_1Y_1]$ :

$$M_3 \left( M_1^{extr} \right) \cong \frac{\left( \sqrt{1 + \gamma} - 1 \right)^2}{\gamma}, \quad (3.6)$$

в) зв'язок між концентрацією в точці екстремуму і коефіцієнтами взаємодифузії:

$$M_1^{total \text{ extr}} = \frac{\eta_1 (d_{12} - d_{23})}{q_{11}} = \frac{\eta_1 (d_{12} - d_{23})}{d_{12} - d_{13} + \eta_1 (d_{13} - d_{23})}. \quad (3.7)$$

Нагадаємо, що відносні молекулярні об'єми у найпростішому типі комплексу відповідно речовин  $X$  і  $Y$  визначаються таким чином:

$$\eta_1 = \frac{\Delta V_1}{\Delta V_1 + \Delta V_2}, \quad \eta_2 = \frac{\Delta V_2}{\Delta V_1 + \Delta V_2}. \quad (3.8)$$

### 3.2 Розрахунок парціальних коефіцієнтів нелінійної взаємодифузії

В даному розділі представлена узагальнена таблиця (табл. 3.1), що містить в собі всі матеріальні параметри, розраховані в рамках представленої в розділі 2 теорії на основі спрощень для моделі комплексу типу 1-1.

Використовуючи експериментальні дані [10, 101, 104-113], отримані з похибкою, що не перевищує 5% (див. підрозділ 1.4), та застосовуючи рівняння (3.1)-(3.4) обраховано параметри  $d_{12}$ ,  $d_{13}$ ,  $d_{23}$ ,  $\gamma$ . В рамках теоретичного моделювання оптимальні значення даних параметрів знаходилися виходячи з

того, що середньоквадратичне відхилення від точок експериментальних значень має бути мінімальним. Даний підхід зменшує похибку та знімає питання неоднозначності вибору параметрів.

Питання однозначності розв'язання системи рівнянь (3.1)-(3.4), що нелінійна тільки відносно однієї з чотирьох величин  $\gamma$  знімається, так як цю величину можна перевірити аналізуючи швидкість реакцій комплексоутворення хімічними методами.

Також наведено графіки залежності теплових функцій від концентрації розчиненої речовини – ентальпії змішування розчинів [74-75], що характеризує процеси розчинення/комплексоутворення в досліджуваних системах. Симетричність останніх дає підстави стверджувати про доцільність використання найпростішого наближення для бінарних молекулярних розчинів, у яких при змішуванні утворюється комплекс типу 1-1.

В пункті 2.2.3 показано, що для концентраційної залежності розчину із наявністю комплексів із  $n \geq 2$ ,  $m \geq 2$  повинна виконуватися умова:

$$D_1^{eff} \left( M_1^{total} = 0 \right) = D_1^{eff} \left( M_1^{total} = 1 \right) \quad (3.9)$$

Модельно це твердження можна пояснити тим, що в такому випадку ( $n \geq 2$ ,  $m \geq 2$ ) для утворення комплексу потрібна більше ніж одна молекула речовини, а отже при граничних значеннях концентрації розчиненої речовини, комплексів не буде (додавання лише однієї молекули не призводить до утворення усередненого ефективного комплексу). Тому в цих точках значення коефіцієнтів дифузії буде однаковим і дорівнюватиме  $d_{12}$  (взаємодифузія чистих речовин). В усіх випадках, досліджених нижче, умова (3.9) не виконується.

Таблица 3.1

№	суміш	Компo- нента 1	Компo- нента 2	$\Delta V_1$	$\Delta V_2$	$\eta$	$d(1,2)$	$d(1,3)$	$d(2,3)$	$\Delta H$	$\gamma$
1	Бензол-циклогексан	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	148,61	180,13	0,45	1,61	3,14	2,48	197,0	0,93
2	Ацетон-бензол	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	122,60	148,61	0,45	2,18	7,24	3,83	46,0	1,17
3	Ацетон-хлороформ	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	CHCl <sub>3</sub>	122,60	132,43	0,48	3,71	3,43	0,47	-465,0	1,36
4	Толуол-бензол	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	177,20	148,61	0,54	2,08	4,76	0,94	14,0	0,46
5	Циклогексан-тетрахлорметан	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	CCl <sub>4</sub>	180,13	160,23	0,53	0,31	1,39	2,18	35,1	0,56
6	Бензол-гептан	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	148,61	244,15	0,38	1,53	2,29	9,49	213,0	0,83
7	Толуол-циклогексан	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	177,20	180,13	0,49	1,73	3,53	1,30	138,0	1,23
8	Бензол-тетрахлорметан	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	CCl <sub>4</sub>	148,61	160,23	0,48	1,67	3,17	0,29	27,5	0,44
9	Анілін-тетрахлорметан	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N	CCl <sub>4</sub>	152,01	160,23	0,49	0,01	3,45	1,60	298,0	1,13
10	Гексан-тетрахлорметан	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	CCl <sub>4</sub>	217,60	160,23	0,58	2,18	8,29	0,16	33,0	0,90
11	Хлороформ-тетрахлорметан	CHCl <sub>3</sub>	CCl <sub>4</sub>	132,43	160,23	0,45	1,14	3,65	2,24	55,6	1,17
12	Анілін-бензол	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	152,01	148,61	0,51	0,01	5,29	1,56	175,0	1,01
13	Толуол-хлорбензол	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	177,20	168,50	0,51	1,96	3,60	0,89	-31,1	0,46
14	Толуол-ацетон	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	177,20	122,60	0,59	1,89	5,40	3,73	52,2	2,33
15	Діетилефір-хлороформ	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	CHCl <sub>3</sub>	174,60	132,43	0,57	4,41	4,70	0,01	-648,0	1,89
16	Бензол-хлороформ	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	CHCl <sub>3</sub>	148,61	132,43	0,53	2,39	3,81	2,09	-101,0	1,24
17	Толуол-анілін	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N	177,20	152,01	0,54	0,01	6,50	1,43	251,0	1,01
18	Додекан-гексан	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	378,53	217,60	0,63	2,12	0,01	3,48	10,8	1,28
19	Гексан-бензол	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	217,60	148,61	0,59	3,52	7,72	0,02	214,0	1,01
20	Гексадекан-гексан	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	490,16	217,60	0,69	1,47	0,06	2,62	27,2	2,43
21	Гексадекан-гептан	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	490,16	244,15	0,67	1,27	0,03	2,02	22,8	3,03
22	Хлорбензол-бромбензол	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br	168,50	175,38	0,49	1,33	2,04	1,35	5,0	2,21
23	Хлорбензол-бензол	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	168,50	148,61	0,53	2,03	0,44	3,44	-1,8	0,28
24	Етилацетат-циклогексан	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	162,20	180,13	0,53	0,08	5,16	4,24	-1,8	1,56

1) Бензол-циклогексан ( $C_6H_6$ ) - ( $C_6H_{12}$ ) [114]

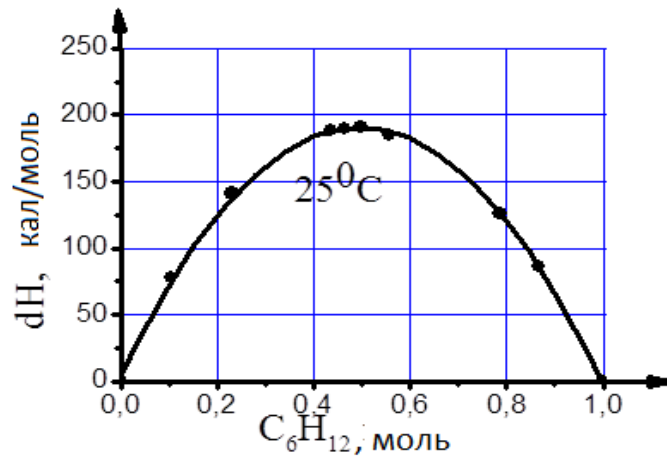


Рис.3.1 Теплота змішування циклогексану в бензолі при температурі  $25^{\circ}C$

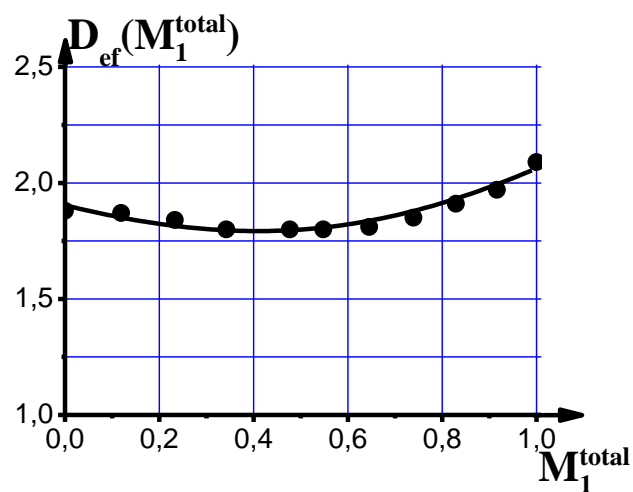


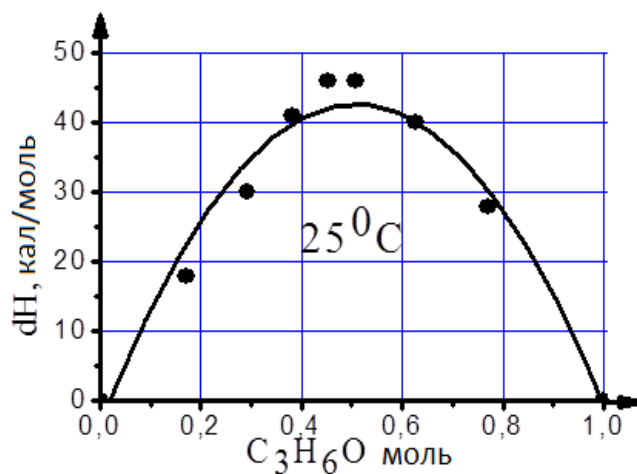
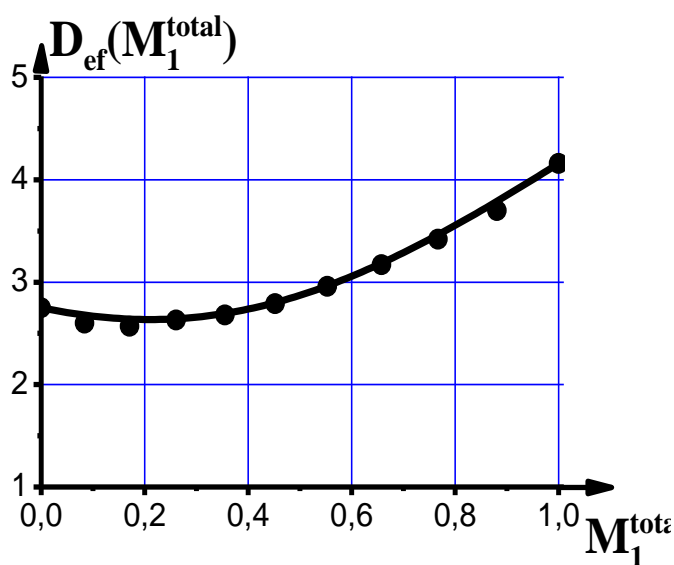


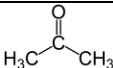

Рис.3.2 Графік залежності коефіцієнта дифузії бензол-циклогексан при температурі  $25^{\circ}C$

Таблиця 3.2

$C_6H_6$ $\Delta V_1=148,61 \text{ \AA}^3$	$C_6H_{12}$ $\Delta V_2=180,13 \text{ \AA}^3$
$\Delta H_{max}=197,0 \text{ кал/моль}$	
$d_{12}=1,61$ $d_{13}=3,14$ $d_{23}=2,48$ $\gamma=0,93$	
	

2) Ацетон-бензол ( $C_3H_6O$ ) - ( $C_6H_6$ ) [114-115]Рис.3.3 Теплота змішування ацетону в бензолі при температурі  $25^{\circ}C$ Рис.3.4 Графік залежності коефіцієнта дифузії ацетон-бензол при температурі  $25^{\circ}C$ 

Таблиця 3.3

$C_3H_6O$ $\Delta V_1=122,60 A^3$	$C_6H_6$ $\Delta V_2=148,61 A^3$
$\Delta H_{max}=46,0$ кал/моль	
$d_{12}=2,18$ $d_{13}=7,24$ $d_{23}=3,83$ $\gamma=1,17$	
	

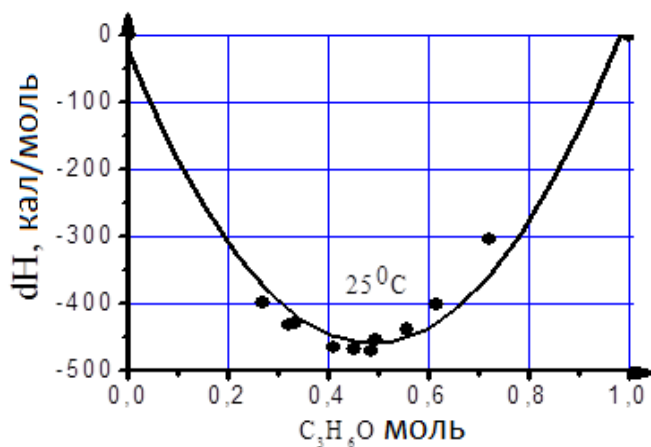
3) Ацетон-хлороформ ( $C_3H_6O$ ) - ( $CHCl_3$ ) [114,116]

Рис.3.5 Теплота змішування ацетону в хлороформі при температурі  $25^\circ C$

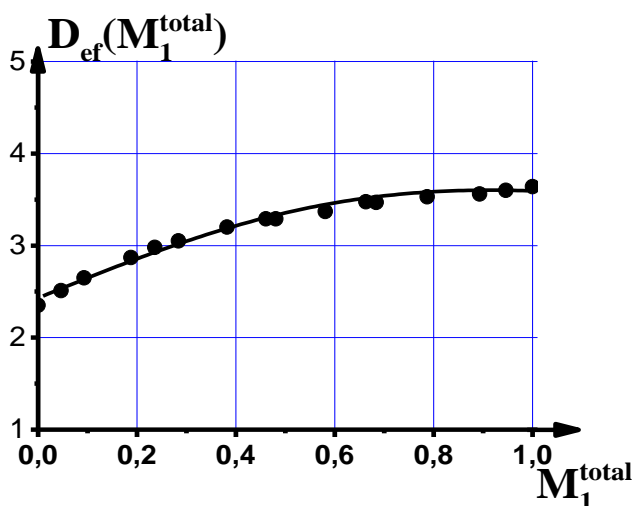
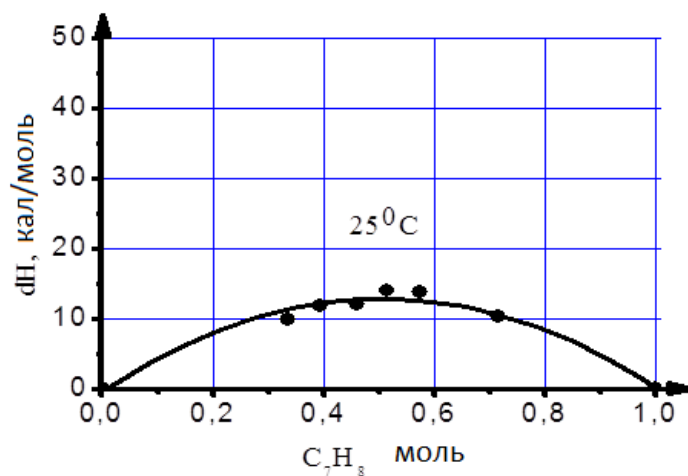
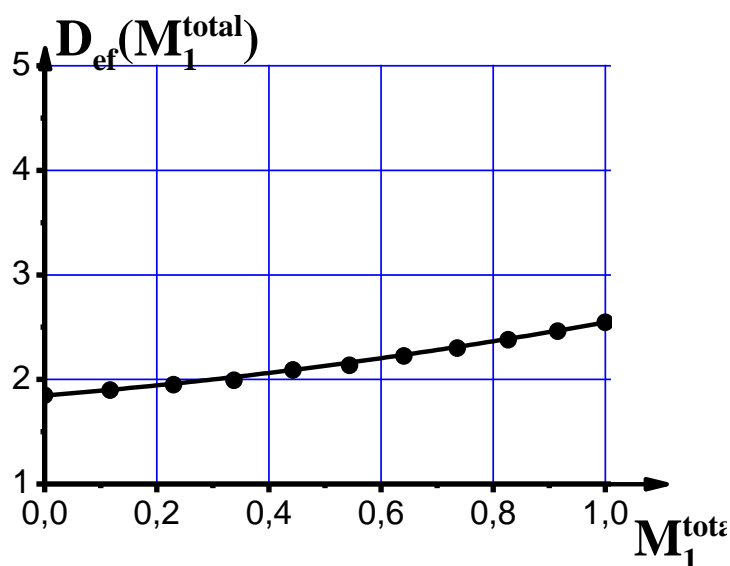




Рис.3.6 Графік залежності коефіцієнта дифузії ацетон-хлороформ при температурі  $25^\circ C$

Таблиця 3.4

$C_3H_6O$ $\Delta V_1=122,60 A^3$	$CHCl_3$ $\Delta V_2=132,43 A^3$
$\Delta H_{max}=-465,0$ кал/моль	
$d_{12}=3,71$ $d_{13}=3,43$ $d_{23}=0,47$ $\gamma=1,36$	
$  \begin{array}{c}  O \\     \\  H_3C-C-CH_3  \end{array}  $	$  \begin{array}{c}  H \\    \\  Cl-C-Cl \\    \\  Cl  \end{array}  $

4) Толуол-бензол ( $C_7H_8$ ) – ( $C_6H_6$ )Рис.3.7 Теплота змішування толуолу в бензолі при температурі  $25^\circ C$ Рис.3.8 Графік залежності коефіцієнта дифузії толуол-хлороформ при температурі  $25^\circ C$ 

Таблиця 3.5

$C_7H_8$ $\Delta V_1=177,20 \text{ \AA}^3$	$C_6H_6$ $\Delta V_2=148,61 \text{ \AA}^3$
$\Delta H_{max}=14,0 \text{ кал/моль}$	
$d_{12}=2,08$ $d_{13}=4,76$ $d_{23}=0,94$ $\gamma=0,46$	
	

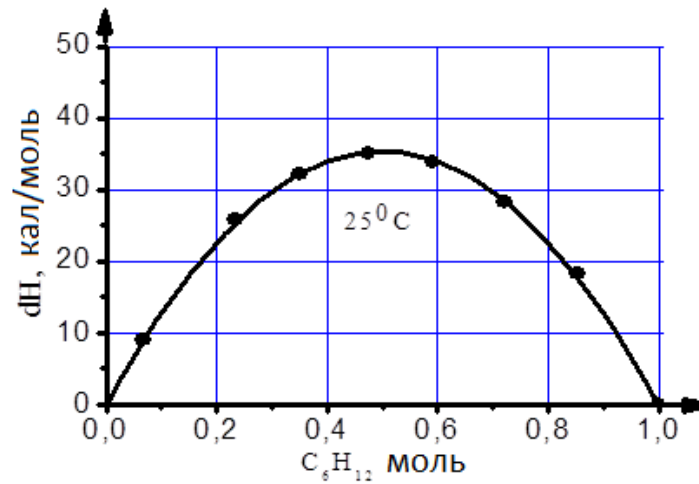
5) Циклогексан-тетрахлорметан ( $C_6H_{12}$ ) – ( $CCl_4$ ) [114]

Рис.3.9 Теплове зміщення циклогексану в тетрачлорметані при температурі  $25^\circ C$

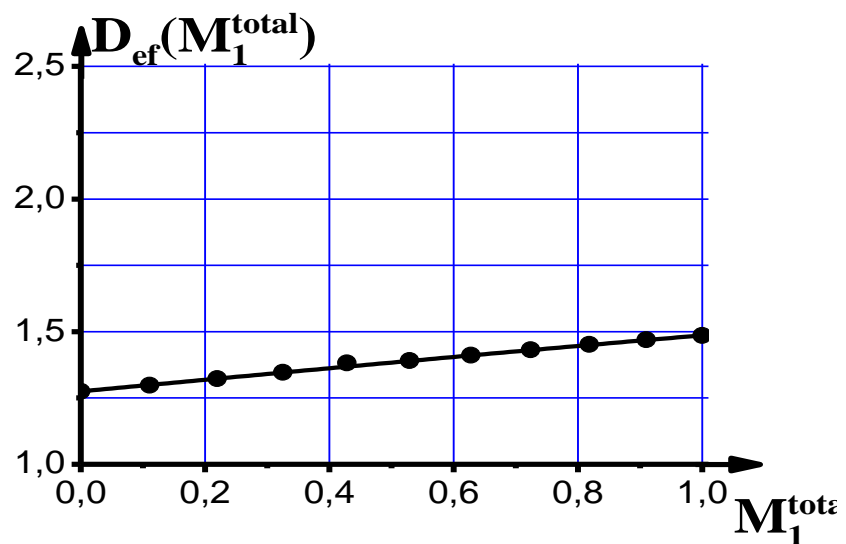


Рис.3.10 Графік залежності коефіцієнта дифузії циклогексан-тетрахлорметан при температурі  $25^\circ C$

Таблиця 3.6

$C_6H_{12}$ $\Delta V_1=180,13A^3$	$CCl_4$ $\Delta V_2=160,23A^3$
$\Delta H_{max}=35,1$ кал/моль	
$d_{12}=0,31$ $d_{13}=1,39$ $d_{23}=2,18$ $\gamma=0,56$	

б) Бензол-гептан ( $C_6H_6$ ) – ( $C_7H_{16}$ )

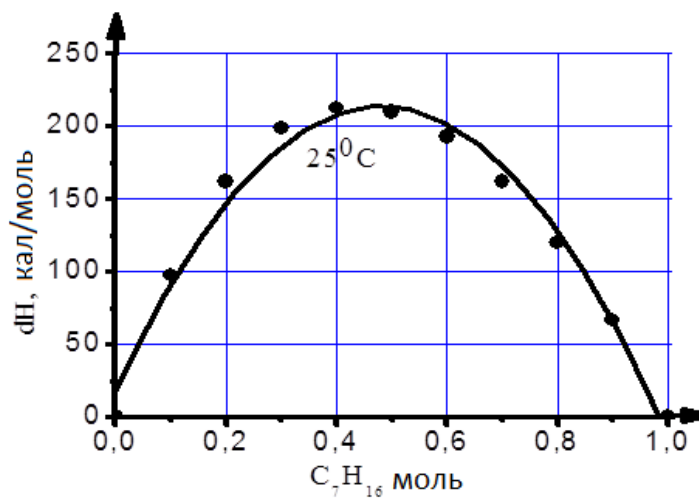


Рис.3.11 Теплота змішування бензолу в гептані при температурі  $25^\circ C$

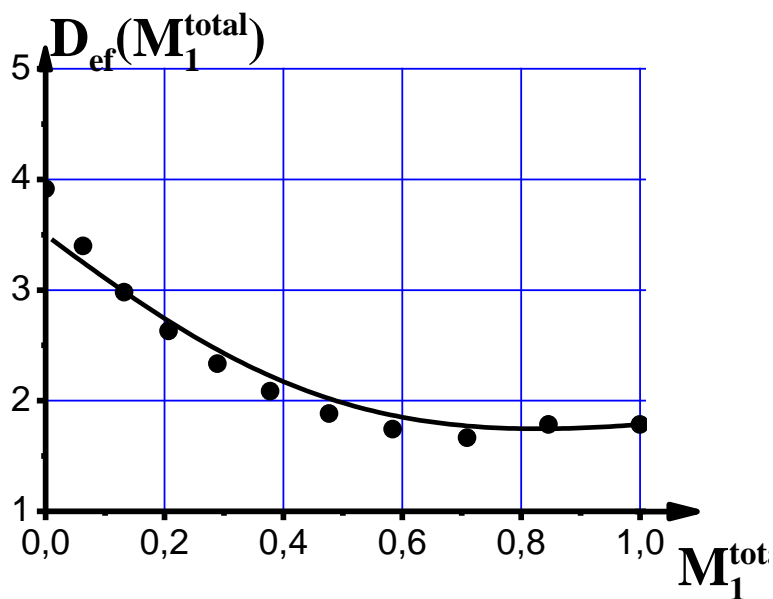


Рис.3.12 Графік залежності коефіцієнта дифузії бензол-гептан при температурі  $25^\circ C$

Таблиця 3.7

$C_6H_6$ $\Delta V_1=148,61 A^3$	$C_7H_{16}$ $\Delta V_2=244,15 A^3$
$\Delta H_{max}=213,0$ кал/моль	
$d_{12}=1,53$ $d_{13}=2,29$ $d_{23}=9,49$ $\gamma=1,83$	

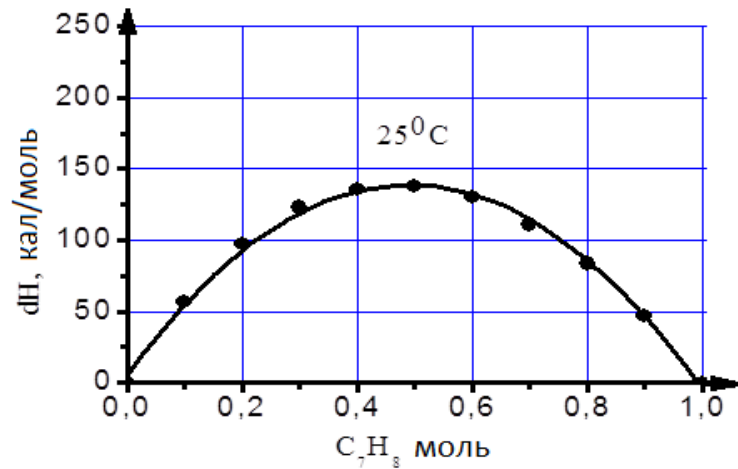
7) Толуол-циклогексан ( $C_7H_8$ ) – ( $C_6H_{12}$ )

Рис.3.13 Теплота змішування толуолу в циклогексані при температурі  $25^{\circ}C$

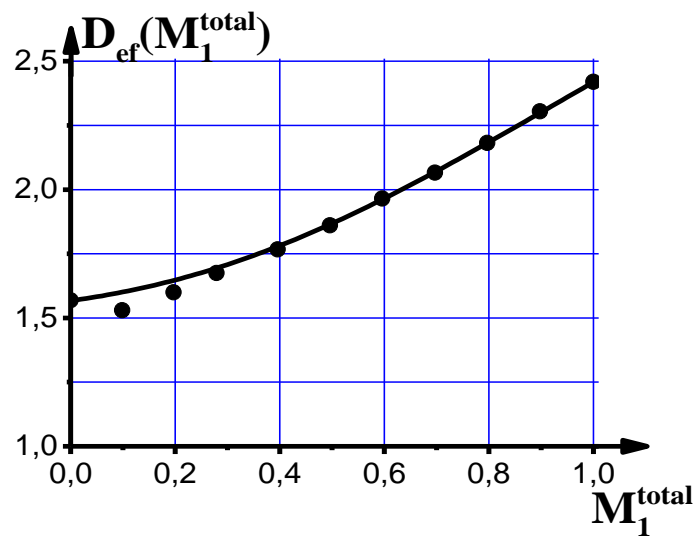




Рис.3.14 Графік залежності коефіцієнта дифузії толуол-циклогексан при температурі  $25^{\circ}C$

Таблиця 3.8

$C_7H_8$ $\Delta V_1=177,20 \text{ \AA}^3$	$C_6H_{12}$ $\Delta V_2=180,13 \text{ \AA}^3$
$\Delta H_{max}=138,0 \text{ кал/моль}$	
$d_{12}=1,73$ $d_{13}=3,53$ $d_{23}=1,30$ $\gamma=1,23$	
	

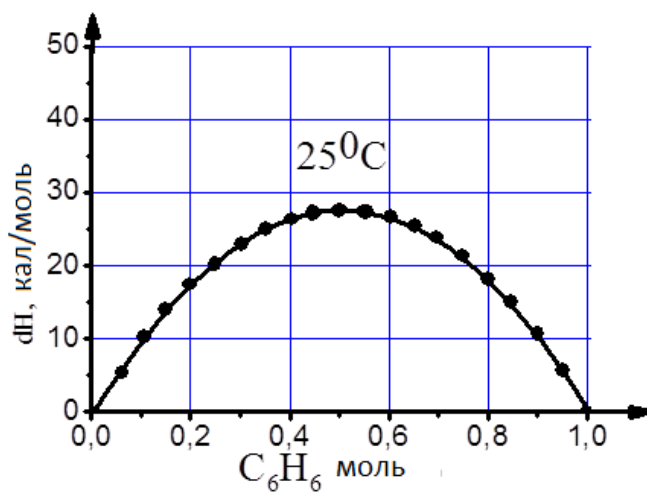
8) Бензол-тетрахлорметан ( $C_6H_6$ ) – ( $CCl_4$ )

Рис.3.15 Теплота змішування бензолу в тетрахлорметані при температурі  $25^\circ C$

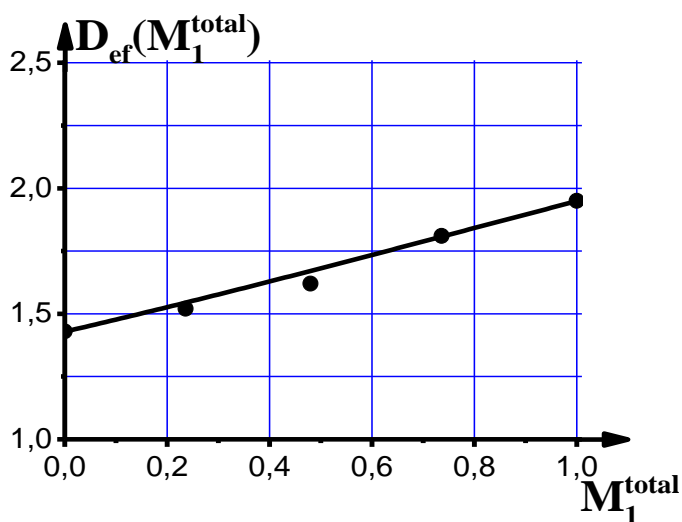


Рис.3.16 Графік залежності коефіцієнта дифузії бензол-тетрахлорметан при температурі  $25^\circ C$

Таблиця 3.9

$C_6H_6$ $\Delta V_1=148,61 A^3$	$CCl_4$ $\Delta V_2=160,23A^3$
$\Delta H_{max}=27,5$ кал/моль	
$d_{12}=1,67$ $d_{13}=3,17$ $d_{23}=0,29$ $\gamma=1,44$	

### 9) Анілін-тетрахлорметан ( $C_6H_7N$ ) – ( $CCl_4$ )

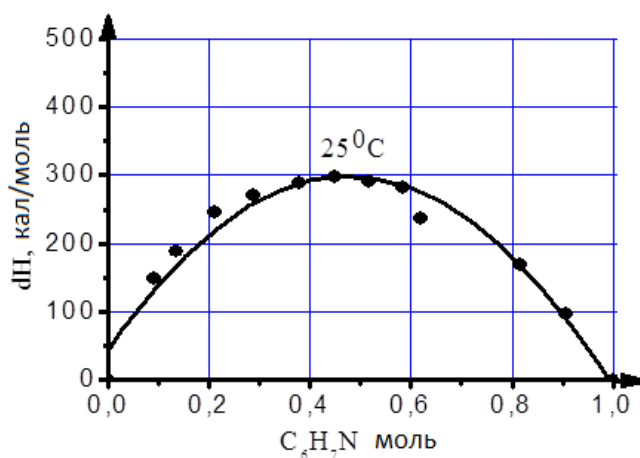


Рис.3.17 Теплота змішування аніліну в тетрачлорметані при температурі  $25^\circ C$

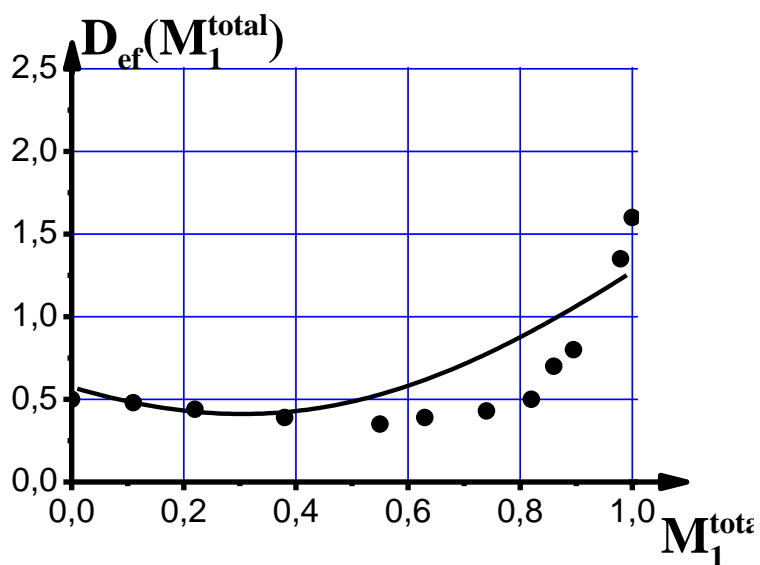




Рис.3.18 Графік залежності коефіцієнта дифузії анілін-тетрахлорметан при температурі  $25^\circ C$

Таблиця 3.10

$C_6H_7N$ $\Delta V_1=152,01 A^3$	$CCl_4$ $V_2=160,23 A^3$
$\Delta H_{max}=298,0$ кал/моль	
$d_{12}=0,01$ $d_{13}=3,45$ $d_{23}=1,60$ $\gamma=1,13$	
	

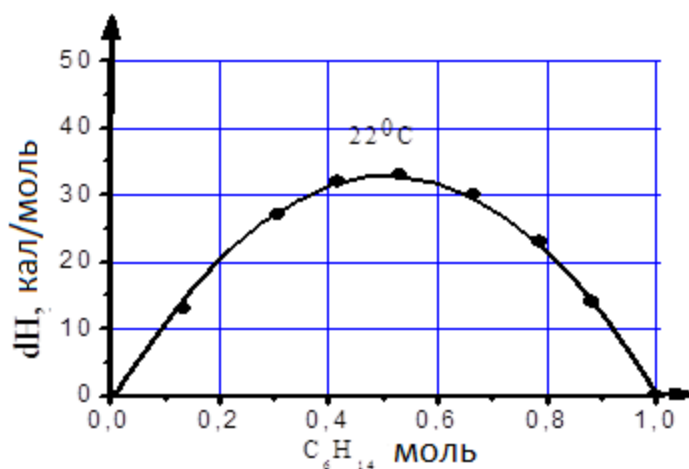
10) Гексан-тетрахлорметан ( $C_6H_{14}$ ) – ( $CCl_4$ )

Рис.3.19 Теплота змішування гексану в тетрачлоретані при температурі  $22^{\circ}C$

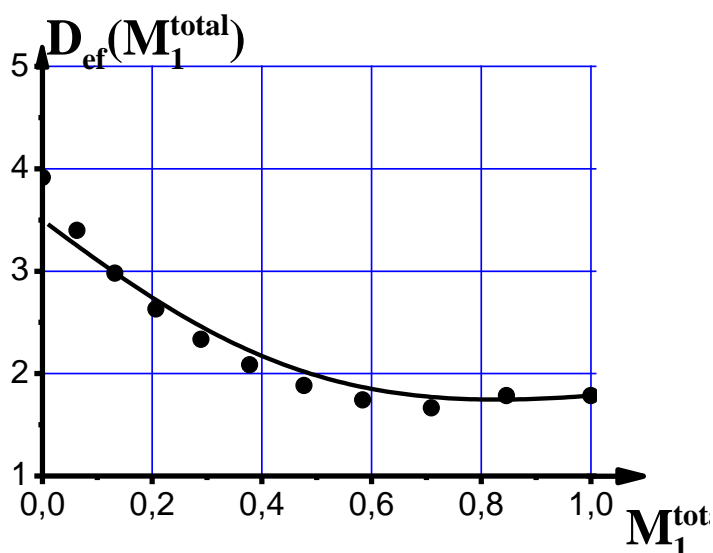


Рис.3.20 Графік залежності коефіцієнта дифузії гексан-тетрахлорметан при температурі  $25^{\circ}C$

Таблиця 3.11

$C_6H_{14}$ $\Delta V_1=217,60 A^3$	$CCl_4$ $\Delta V_2=160,23A^3$
$\Delta H_{max}=33,0$ кал/моль	
$d_{12}=2,18$ $d_{13}=8,29$ $d_{23}=0,16$ $\gamma=0,90$	

11) Хлороформ-тетрахлорметан ( $\text{CHCl}_3$ ) – ( $\text{CCl}_4$ )

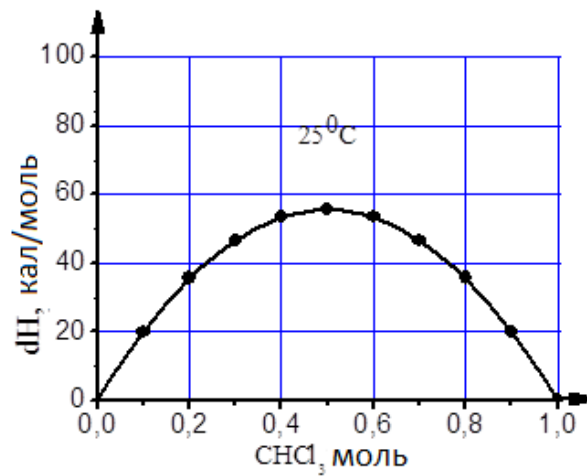


Рис.3.21 Теплота змішування хлороформу в тетрахлорметані при температурі  $25^\circ\text{C}$

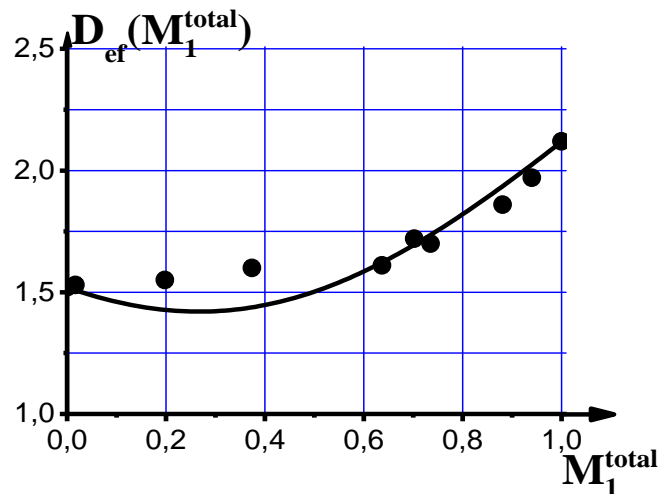


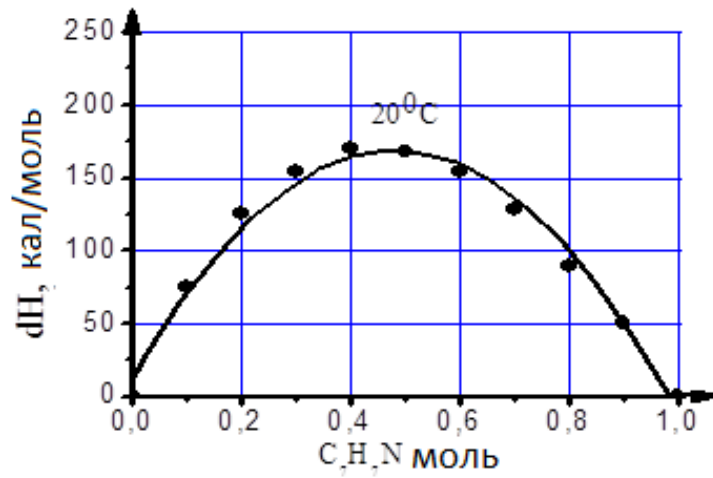
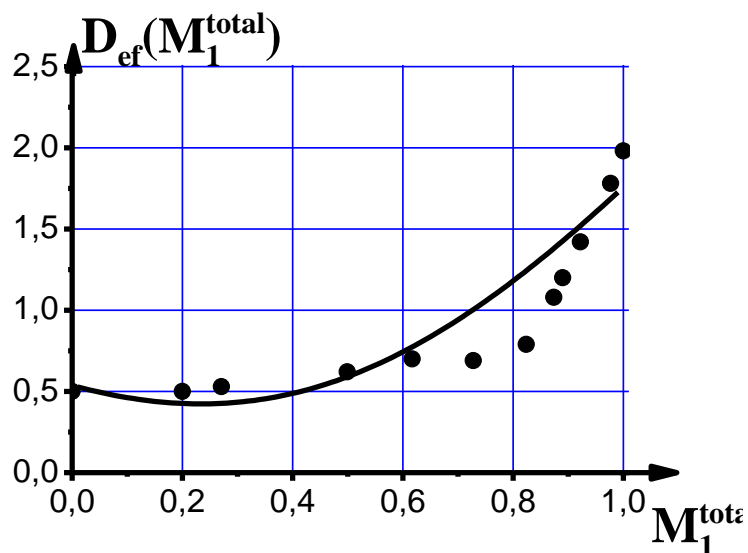




Рис.3.22 Графік залежності коефіцієнта дифузії хлороформ-тетрахлорметан при температурі  $25^\circ\text{C}$

Таблиця 3.12

$\text{CHCl}_3$ $\Delta V_1=132,43\text{Å}^3$	$\text{CCl}_4$ $\Delta V_2=160,23\text{Å}^3$
$\Delta H_{\text{max}}=55,6$ кал/моль	
$d_{12}=1,14$ $d_{13}=3,65$ $d_{23}=2,24$ $\gamma=1,17$	
	

12) Анілін-бензол ( $C_6H_7N$ ) – ( $C_6H_6$ )Рис.3.23 Теплота змішування аніліну в бензолі при температурі  $20^\circ C$ Рис.3.24 Графік залежності коефіцієнта дифузії анілін-бензол при температурі  $20^\circ C$ 

Таблиця 3.13

$C_6H_7N$ $\Delta V_1=152,01 A^3$	$C_6H_6$ $\Delta V_2=148,61 A^3$
$\Delta H_{max}=175,0$ кал/моль	
$d_{12}=0,01$ $d_{13}=5,29$ $d_{23}=1,56$ $\gamma=1,01$	
	

13) Толуол-хлорбензол ( $C_7H_8$ ) – ( $C_6H_5Cl$ )

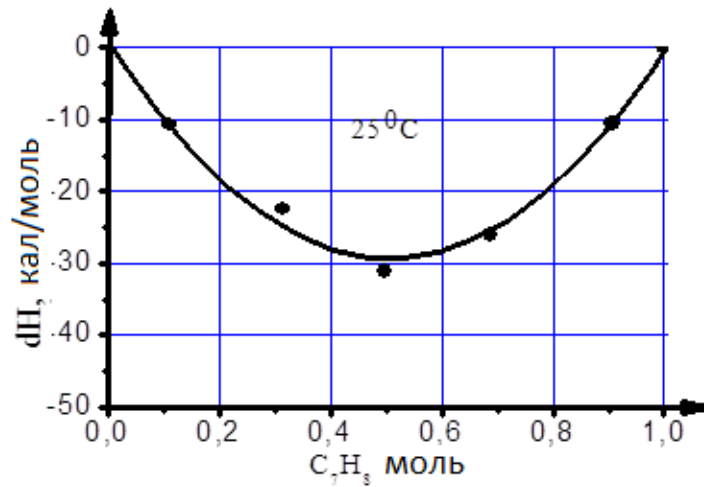


Рис.3.25 Теплота змішування толуолу в хлорбензоні при температурі  $25^\circ C$

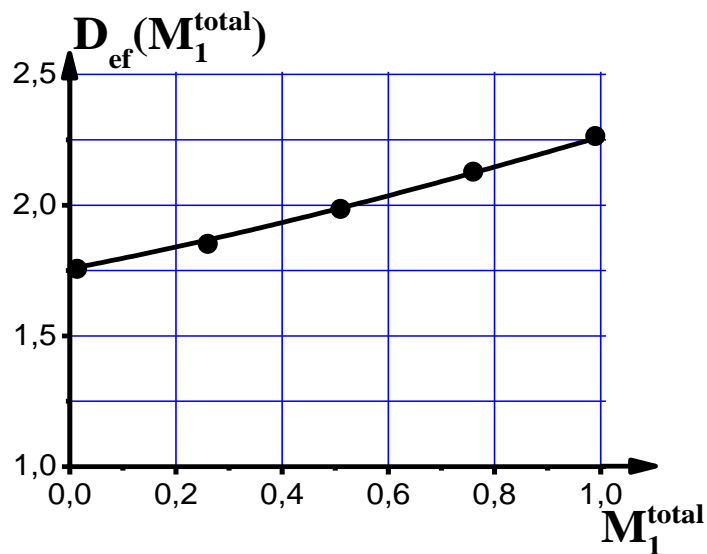
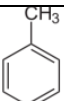
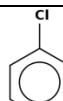


Рис.3.26 Графік залежності коефіцієнта дифузії толуол-хлорбензон при температурі  $25^\circ C$

Таблиця 3.14

$C_7H_8$ $\Delta V_1=177,20 \text{ \AA}^3$	$C_6H_5Cl$ $\Delta V_2=168,50 \text{ \AA}^3$
$\Delta H_{max}=-31,1 \text{ кал/моль}$	
$d_{12}=1,96$ $d_{13}=3,60$ $d_{23}=0,89$ $\gamma=0,46$	
	

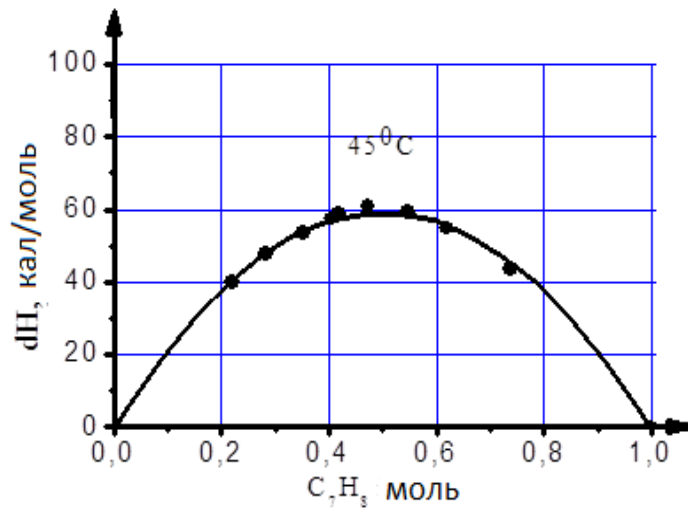
14) Тoluол-ацетон ( $C_7H_8$ ) – ( $C_3H_6O$ )

Рис.3.27 Теплота змішування толуолу в ацетоні при температурі  $45^{\circ}C$

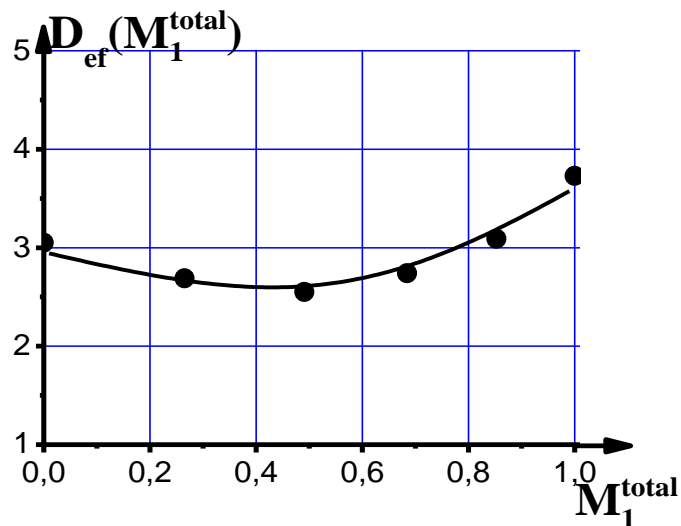

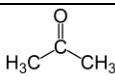


Рис.3.28 Графік залежності коефіцієнта дифузії толуол-ацетон при температурі  $45^{\circ}C$

Таблиця 3.15

$C_7H_8$ $\Delta V_1=177,20 \text{ A}^3$	$C_3H_6O$ $\Delta V_2=122,60 \text{ A}^3$
$\Delta H_{max}=52,2 \text{ кал/моль}$	
$d_{12}=1,89$ $d_{13}=5,40$ $d_{23}=3,73$ $\gamma=2,33$	
	

15) Діетилефір-хлороформ ( $C_4H_{10}O$ ) – ( $CHCl_3$ )

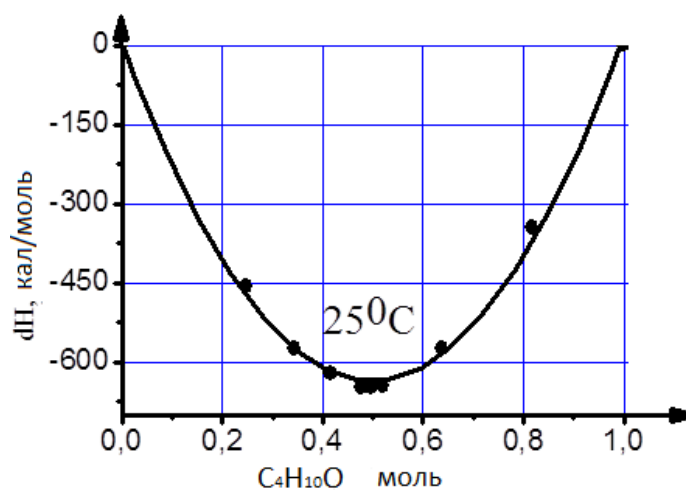


Рис.3.29 Тепло змішування діетилефіру в хлороформі при температурі  $25^\circ C$

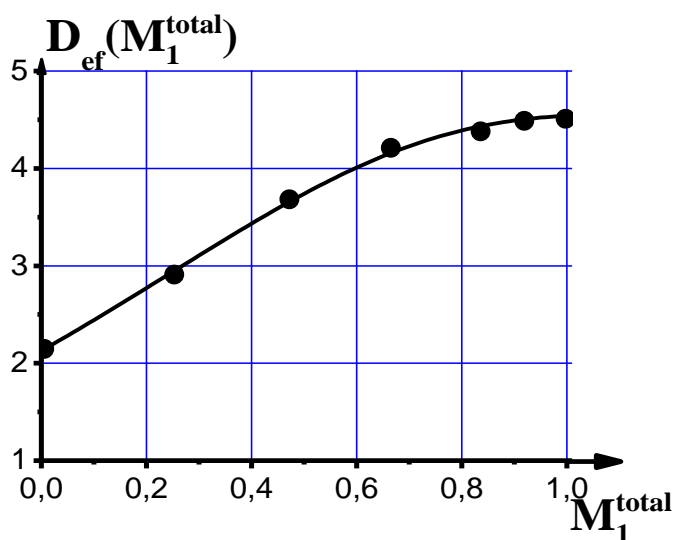
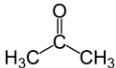



Рис.3.30 Графік залежності коефіцієнта діетилефір-хлороформ при температурі  $25^\circ C$

Таблиця 3.16

$C_4H_{10}O$ $\Delta V_1=174,60A^3$	$CHCl_3$ $\Delta V_2=132,43 A^3$
$\Delta H_{max}=-648,0$ кал/моль	
$d_{12}=4,41$ $d_{13}=4,70$ $d_{23}=0,01$ $\gamma=1,89$	
	

16) Бензол-хлороформ (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) – (CHCl<sub>3</sub>)

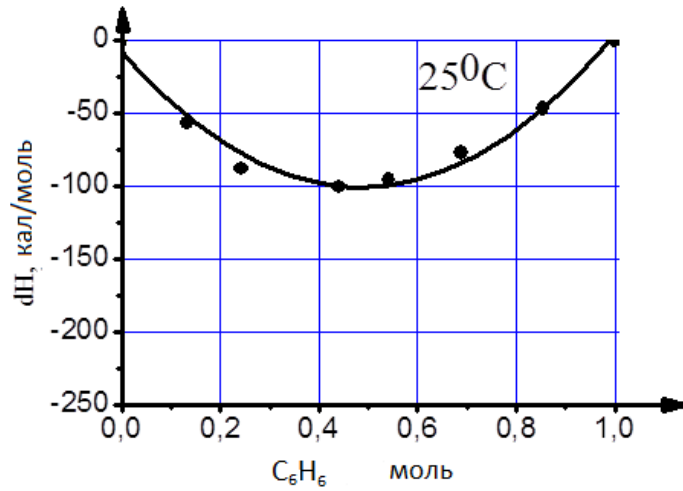


Рис.3.31 Теплота змішування бензолу в хлороформі при температурі 25°C

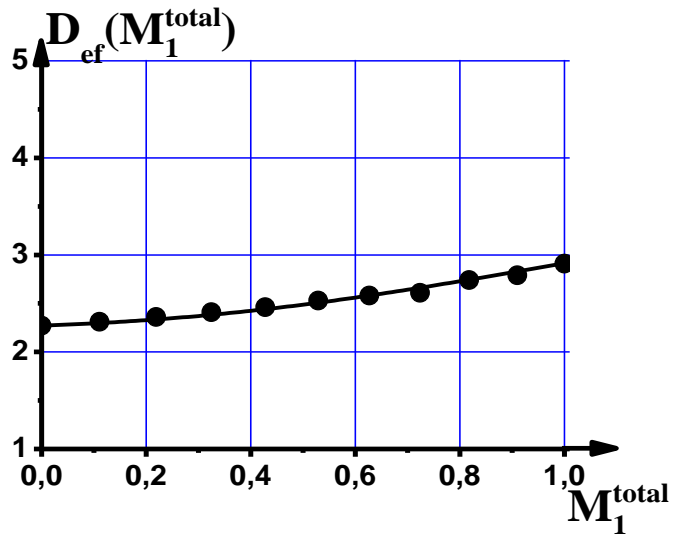


Рис.3.32 Графік залежності коефіцієнта дифузії бензол-хлороформ при температурі 25°C

Таблиця 3.17

C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ΔV <sub>1</sub> =148,61 А <sup>3</sup>	CHCl <sub>3</sub> ΔV <sub>2</sub> =132,43 А <sup>3</sup>
ΔH <sub>max</sub> =-101,0 кал/моль	
d <sub>12</sub> =2,39 d <sub>13</sub> =3,81 d <sub>23</sub> =2,09 γ=1,24	

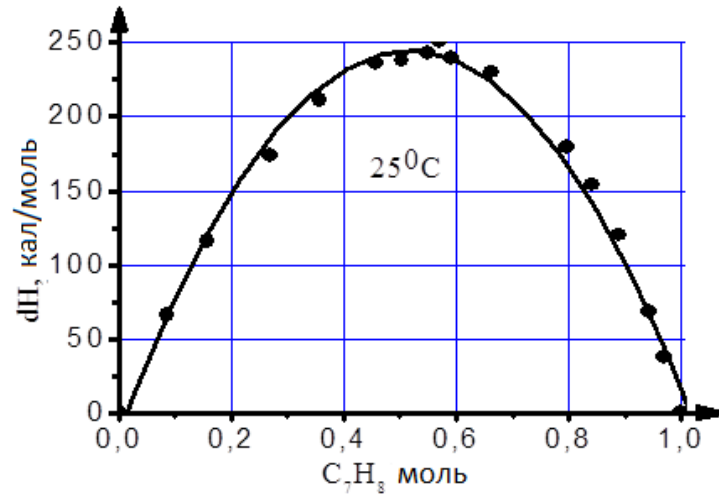
17) Толуол-анілін ( $C_7H_8$ ) – ( $C_6H_7N$ )

Рис.3.33 Теплота змішування толуолу в аніліні при температурі 25°C

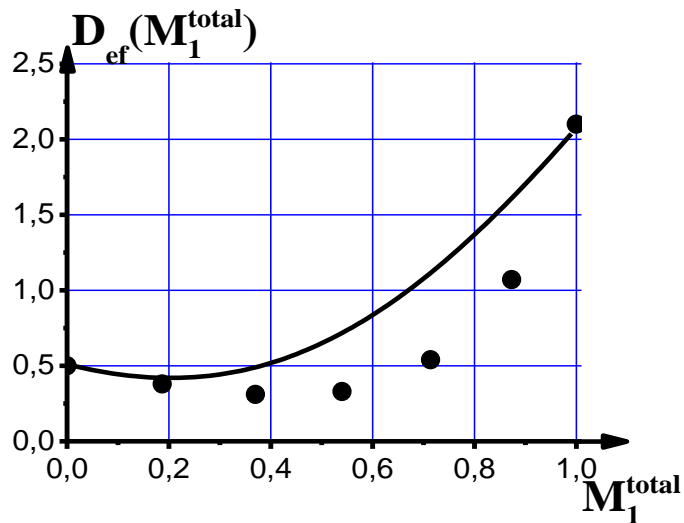




Рис.3.34 Графік залежності коефіцієнта дифузії бензол-тетрахлорметан толуол-анілін при температурі 25°C

Таблиця 3.18

$C_7H_8$ $\Delta V_1=177,20 \text{ \AA}^3$	$C_6H_7N$ $\Delta V_2=152,01 \text{ \AA}^3$
$\Delta H_{max}=251,0 \text{ кал/моль}$	
$d_{12}=0,01$ $d_{13}=6,50$ $d_{23}=1,43$ $\gamma=1,01$	
	

18) Додекан-гексан ( $C_{12}H_{26}$ ) – ( $C_6H_{14}$ )

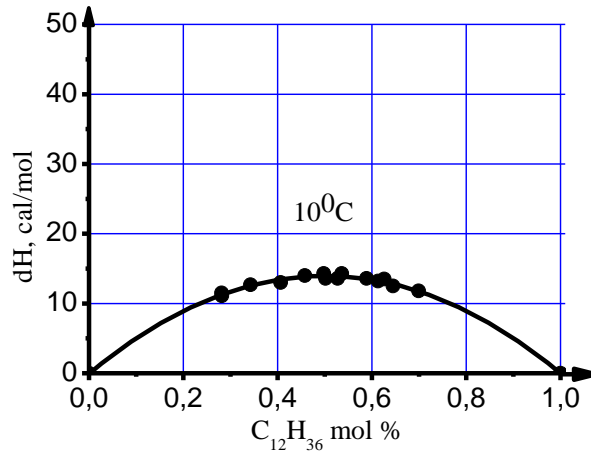


Рис.3.35 Теплота змішування додекана в гексані при температурі 10°C

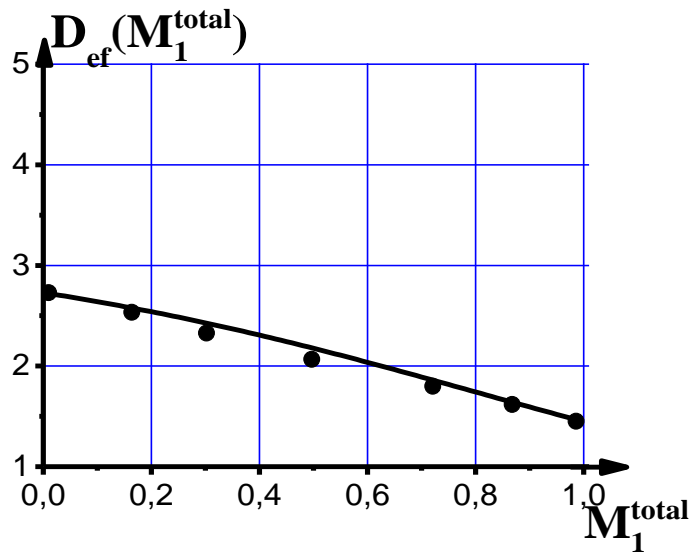
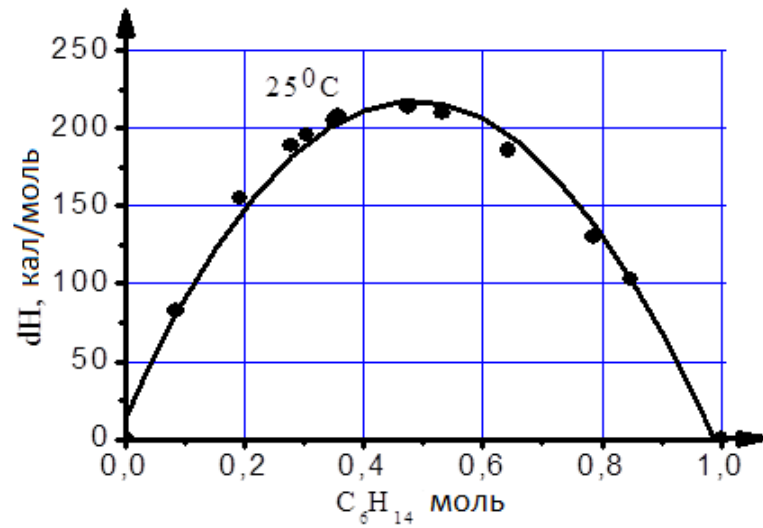
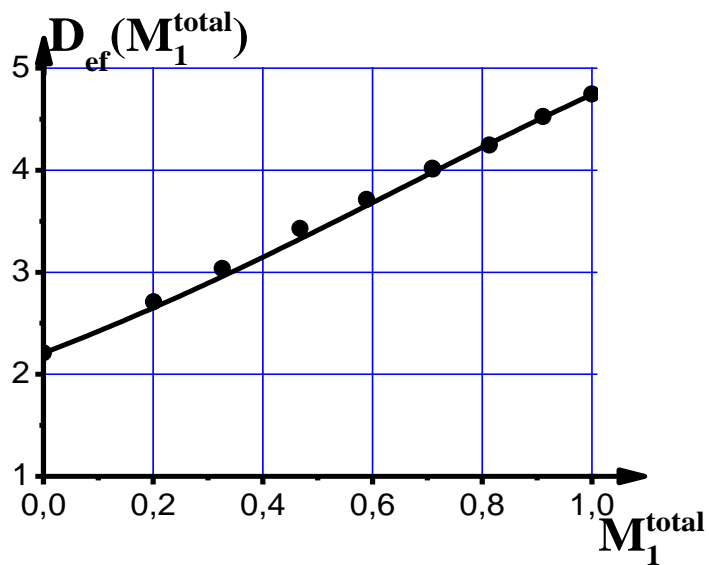




Рис.3.36 Графік залежності коефіцієнта дифузії додекан-гексан при температурі 10°C

Таблиця 3.19

$C_{12}H_{26}$ $\Delta V_1=378,53 \text{ \AA}^3$	$C_6H_{14}$ $\Delta V_2=217,60 \text{ \AA}^3$
$\Delta H_{max}=10,8 \text{ кал/моль}$	
$d_{12}=2,12$ $d_{13}=0,01$ $d_{23}=3,48$ $\gamma=1,28$	

19) Гексан-бензол ( $C_6H_{14}$ ) – ( $C_6H_6$ )Рис.3.37 Теплота змішування гексана в бензолі при температурі  $25^\circ C$ Рис.3.38 Графік залежності коефіцієнта дифузії гексан-бензол при температурі  $25^\circ C$ 

Таблиця 3.20

$C_6H_{14}$ $\Delta V_1=217,60 \text{ \AA}^3$	Бензол: $C_6H_6$ $\Delta V_2=148,61 \text{ \AA}^3$
$\Delta H_{max}=214,0 \text{ кал/моль}$	
$d_{12}=3,52$ $d_{13}=7,72$ $d_{23}=0,02$ $\gamma=1,01$	
	

20) Гексадекан-гексан ( $C_{16}H_{34}$ ) – ( $C_6H_{14}$ )

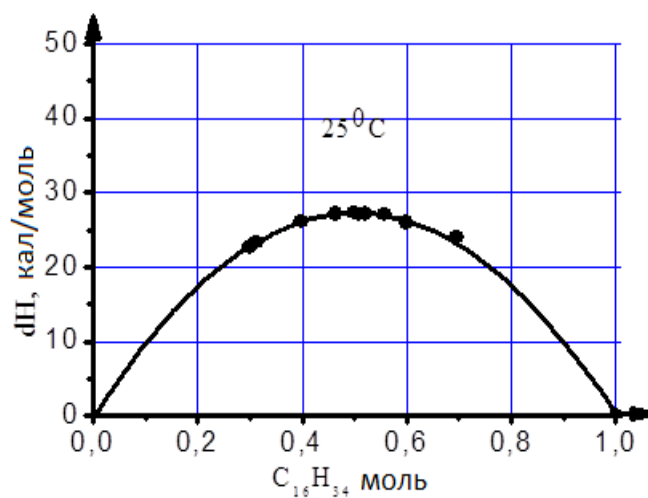


Рис.3.39 Теплота змішування гексадекана в гексані при температурі  $25^{\circ}C$

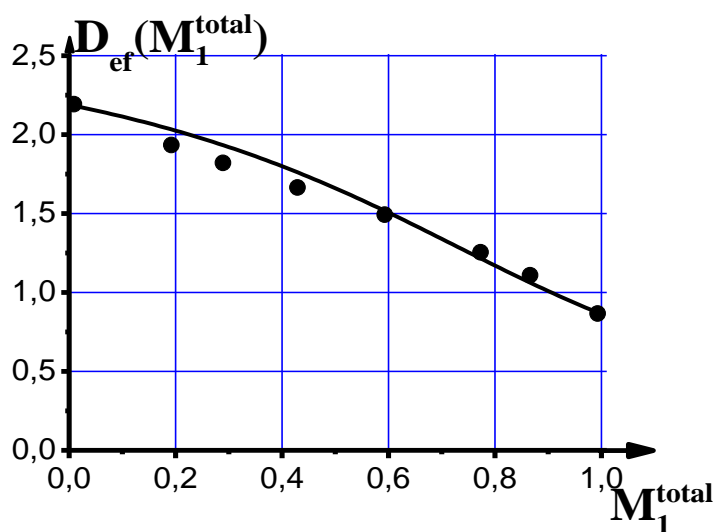


Рис.3.40 Графік залежності коефіцієнта дифузії гексадекан-гексан при температурі  $25^{\circ}C$

Таблиця 3.21

$C_{16}H_{34}$ $\Delta V_1=490,16 \text{ \AA}^3$	$C_6H_{14}$ $\Delta V_2=217,60 \text{ \AA}^3$
$\Delta H_{max}=27,2 \text{ кал/моль}$	
$d_{12}=1,47$ $d_{13}=0,06$ $d_{23}=2,62$ $\gamma=2,43$	

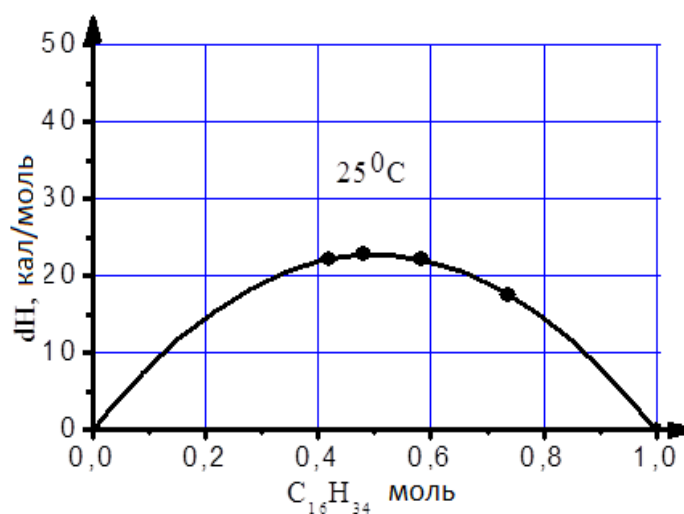
21) Гексадекан-гептан ( $C_{16}H_{34}$ ) – ( $C_7H_{16}$ )

Рис.3.41 Теплота змішування гексадекана в гептані при температурі  $25^{\circ}C$

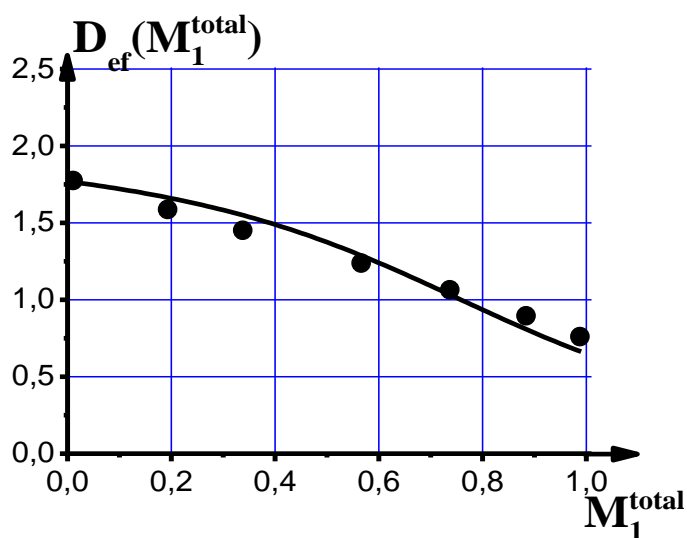


Рис.3.42 Графік залежності коефіцієнта дифузії гексадекан-гептан при температурі  $25^{\circ}C$

Таблиця 3.22

$C_{16}H_{34}$ $\Delta V_1=490,16 \text{ \AA}^3$	$C_7H_{16}$ $\Delta V_2=244,15 \text{ \AA}^3$
$\Delta H_{max}=22,8 \text{ кал/моль}$	
$d_{12}=1,27$ $d_{13}=0,03$ $d_{23}=2,02$ $\gamma=3,03$	

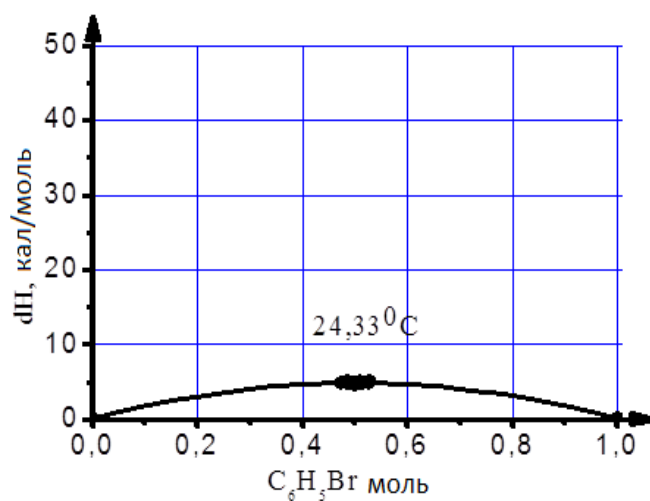
22) Хлорбензол-бромбензол ( $C_6H_5Cl$ ) – ( $C_6H_5Br$ )

Рис.3.43 Теплота змішування хлорбензола в бром бензолі при температурі  $24.33^{\circ}C$

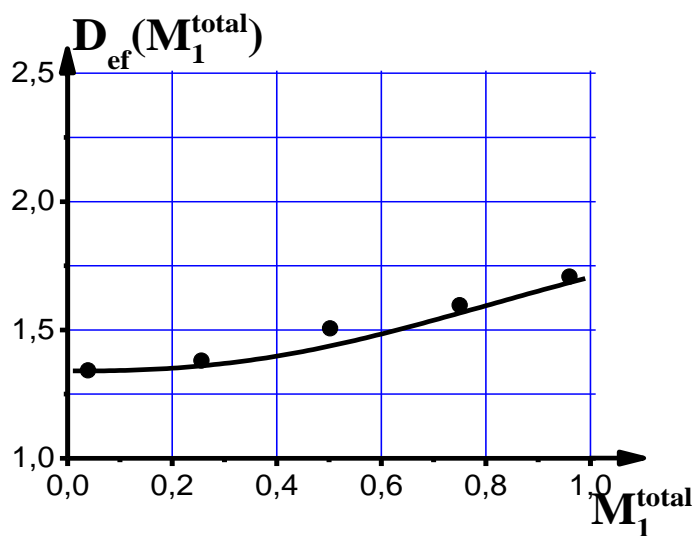




Рис.3.44 Графік залежності коефіцієнта дифузії хлорбензол-бромбензол при температурі  $24.33^{\circ}C$

Таблиця 3.23

$C_6H_5Cl$ $\Delta V_1=168,50 \text{ \AA}^3$	$C_6H_5Br$ $\Delta V_2=175,38 \text{ \AA}^3$
$\Delta H_{max}=5,0 \text{ кал/моль}$	
$d_{12}=1,33$ $d_{13}=2,04$ $d_{23}=1,35$ $\gamma=2,21$	
	

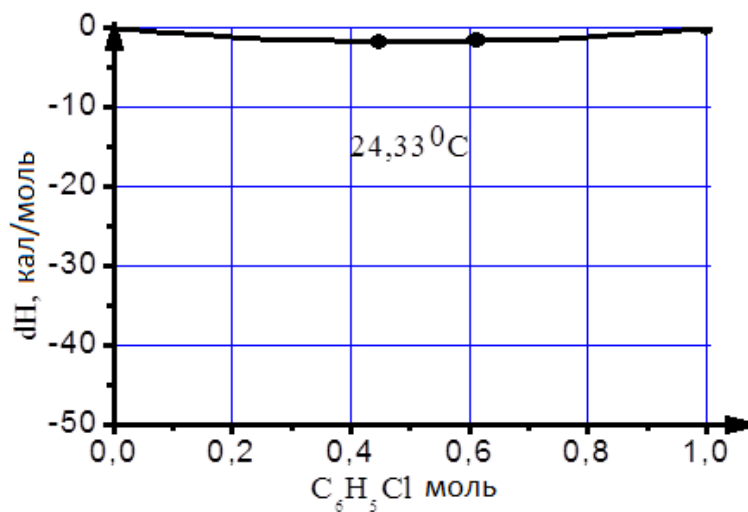
23) Хлорбензол-бензол ( $C_6H_5Cl$ ) – ( $C_6H_6$ )

Рис.3.45 Теплота змішування хлорбензолу в бензолі при температурі  $24.33^\circ C$

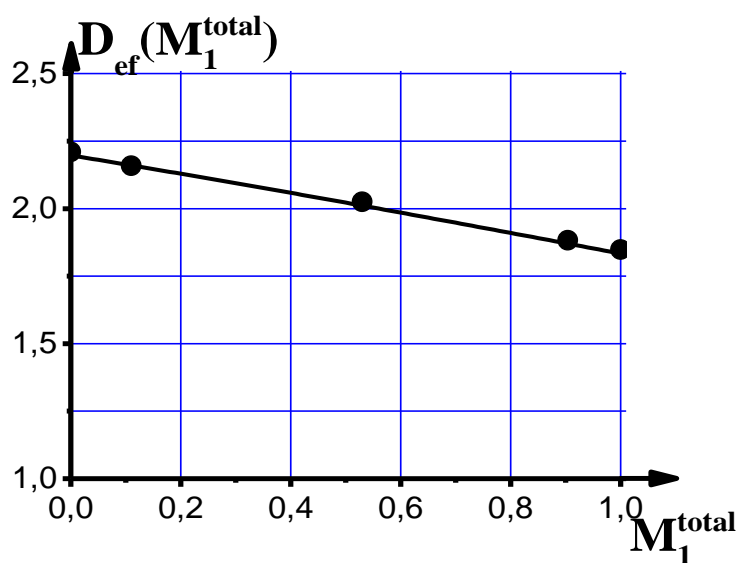




Рис.3.46 Графік залежності коефіцієнта дифузії хлорбензол-бензол при температурі  $24.33^\circ C$

Таблиця 3.24

$C_6H_5Cl$ $\Delta V_1=168,50 \text{ \AA}^3$	$C_6H_6$ $\Delta V_2=148,61 \text{ \AA}^3$
$\Delta H_{max}=-1,8 \text{ кал/моль}$	
$d_{12}=2,03$ $d_{13}=0,44$ $d_{23}=3,44$ $\gamma=0,28$	
	

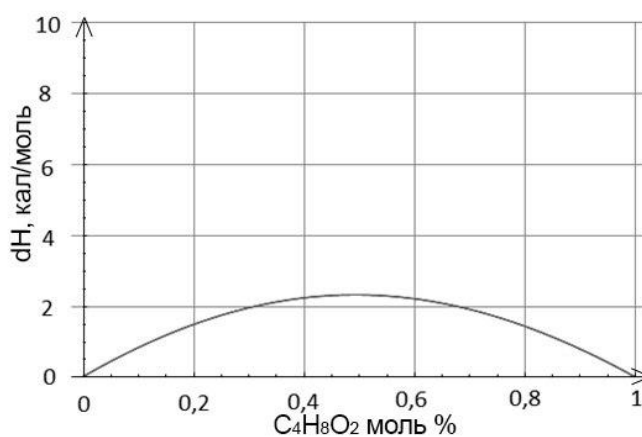
24) Етилацетат-циклогексан ( $C_4H_8O_2$ ) – ( $C_6H_{12}$ ) [99]

Рис.3.47 Теплота змішування етилацетату в циклогексані при температурі  $25^\circ C$

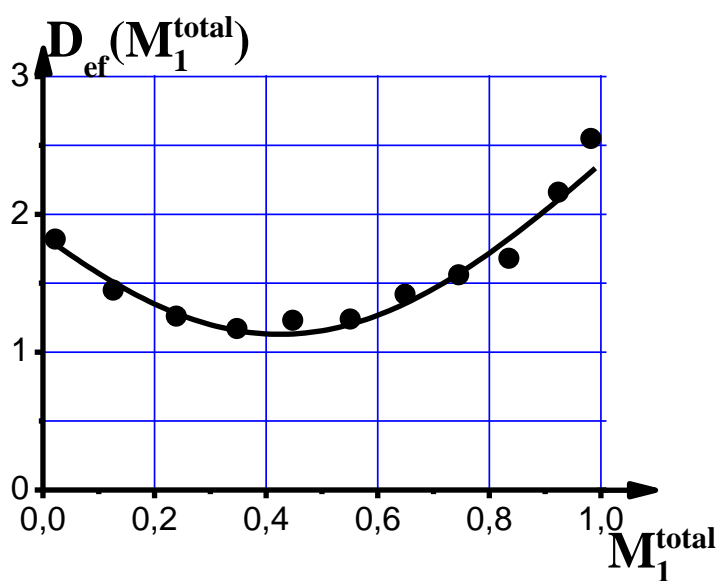
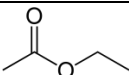



Рис.3.48 Графік залежності коефіцієнта дифузії етилацетат-циклогексан при температурі  $25^\circ C$

Таблиця 3.25

$C_4H_8O_2$ $\Delta V_1=162,20 \text{ A}^3$	$C_6H_{12}$ $\Delta V_2=180,13 \text{ A}^3$
$\Delta H_{max}=-1,8 \text{ ккал/моль}$	
$d_{12}=0,08$ $d_{13}=5,16$ $d_{23}=4,24$ $\gamma=1,56$	
	

### 3.3 Моделювання нелінійної дифузії для розчину ацетон-бензол

Досліджено можливість використання модифікованої системи рівнянь дифузії (розд. 2) для опису процесів масоперенесення в розчині ацетон-бензол. Вибрані речовини повністю взаєморозчинні у всьому діапазоні концентрацій (від 0 до 100%). Застосовуються експериментальні данні, отримані в [117] при температурі  $T = 25^\circ\text{C}$ .

Надалі молекула ацетону позначається  $X$ , а молекула бензолу -  $Y$ . Ентальпія змішування цих речовин відмінна від нуля (див. Рис.3.3 побудований на основі даних [74-75]). Наявність максимуму  $\Delta H$  при молярному співвідношенні 1:1 (тобто коли на одну молекулу ацетона у середньому припадає одна молекула бензолу) можна трактувати як результат реакції  $X + Y \rightarrow X_1Y_1$ . При цьому хімічно ні молекула ацетону, ні молекула бензолу не змінюються, проте «прив'язуються» одна до одної (з деякою ймовірністю). Система зв'язаних таким чином молекул у подальшому буде розглядатися як компонента  $X_1Y_1$  (нижні індекси 1-1 ми опускаємо). Таким чином, вихідна бінарная система (до змішування) в процесі дифузії повинна розглядатися вже як тернарна (потрійна).

При змішуванні відбувається хімічна реакція, після закінчення якої частина молекул  $X, Y$  залишається у вільному стані, а частина – йде на утворення комплексу  $X_1Y_1$  (тобто переходить у зв'язаний стан). Потоки речовин  $X$  та  $X_1Y_1$  визначаються у відповідності з методикою, представленою в підрозділі 2.2. Об'ємні концентрації речовин задовольняють умові (2.23).

Оригінальні графіки вимірювань [117] відносяться до звичайних потоків (кількість частинок/см<sup>2</sup>с) та звичайних концентрацій (мольних долей). Ми перерахували ці результати для побудови графіка залежності коефіцієнта дифузії для потоку об'єму ацетона  $D^{\text{exp}}$  як функції відносного об'єму ацетону.

Теоретична крива  $D_1^{\text{eff}} \left( M_1^{\text{total}} \right)$  для розчину ацетон-бензол розраховувалась за формулою (2.39) числовими методами. З умови

найкращого збігу з експериментальними результатами знайдено матеріальні параметри системи:

$$d_{12} = 2.18, \quad d_{13} = 7.24, \quad d_{23} = 3.83, \quad \gamma = \frac{\alpha}{\beta} = 1.17. \quad (3.10)$$

Результати розрахунку разом з експериментальними даними представлені на рис. 3.5 Гарну відповідність теоретичних результатів експериментальним даним підтверджує припущення про те, що парціальні коефіцієнти  $d_{nm}$  є константами і не залежать від концентрацій.

Знайдені за даними дифузійних вимірювань параметри (3.10) дозволяють розв'язати додаткову задачу: знайти концентраційну залежність відносних об'ємів усіх компонент розчину. Результати числових розрахунків представлені на рис.3.49.

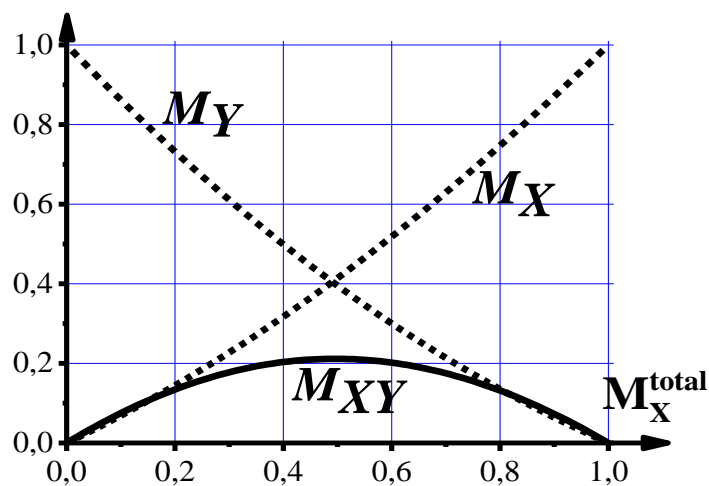


Рис. 3.49 Розподіл відносних об'ємів компонент розчину

Підсумовуючи результати дослідження можна зробити такі висновки:

- трикомпонентну модель  $X^n Y^m, Y$  можна застосовувати для спрощеного моделювання процесів дифузії в молекулярних розчинах, де утворюється лише один тип комплексів,

- наявність немонотонності коефіцієнта дифузії в розчині ацетон-бензол обумовлено наявністю нестійкого комплексу, близького за своєю структурою до  $K_1 Y_1^-$ .

### 3.4. Аналіз парціальних коефіцієнтів взаємодифузії

В даному розділі представлено результат спроби проаналізувати таблицю 3.1 за типом речовини, значенням ентальпії та будовою молекул речовини.

#### 3.4.1. Аналіз за типом речовини

Для аналізу величин коефіцієнтів взаємодифузії з табл. 3.1 для наглядності зроблено похідні таблиці окремо по речовинам:

- 1) з хлороформом (табл. 3.26)
- 2) з ацетоном (табл. 3.27)
- 3) з бензолом (табл. 3.28)
- 4) з циклогексаном (табл. 3.29)
- 5) з тетрахлорметаном (табл. 3.30)
- 6) з толуолом (табл. 3.31)
- 7) з аніліном (табл. 3.32)

Табл. 3.26

№	Рід. розчин	$\Delta V_1$	$\Delta V_2$	$\eta$	$d(1,2)$	$d(1,3)$	$d(2,3)$	$\Delta H$	$\gamma$
1	Ацетон-хлороформ	122,60	132,43	0,48	3,71	3,43	0,47	- 465,0	1,36
2	Тетрахлорметан-хлороформ	160,23	132,43	0,55	1,14	2,24	3,65	55,6	1,17
3	Діетилефір-хлороформ	174,60	132,43	0,57	4,41	4,70	0,01	- 648,0	1,89

4	Бензол-хлороформ	148,61	132,43	0,53	2,39	3,81	2,09	- 101,0	1,24
---	------------------	--------	--------	------	------	------	------	------------	------

Табл. 3.27

№	Рід. розчин	$\Delta V_1$	$\Delta V_2$	$\eta$	$d(1,2)$	$d(1,3)$	$d(2,3)$	$\Delta H$	$\gamma$
1	Ацетон-бензол	122,60	148,61	0,45	2,18	7,24	3,83	46,0	1,17
2	Ацетон-хлороформ	122,60	132,43	0,48	3,71	3,43	0,47	- 465,0	1,36
3	Ацетон -толуол	122,60	177,20	0,41	1,89	3,73	5,40	52,2	2,33

Табл. 3.28

№	Рід. розчин	$\Delta V_1$	$\Delta V_2$	$\eta$	$d(1,2)$	$d(1,3)$	$d(2,3)$	$\Delta H$	$\gamma$
1	Бензол-циклогексан	148,61	180,13	0,45	1,61	3,14	2,48	197,0	0,93
2	Бензол- ацетон	148,61	122,60	0,55	2,18	3,83	7,24	46,0	1,17
3	Бензол-толуол	148,61	177,20	0,46	2,08	0,94	4,76	14,0	0,46
4	Бензол-гептан	148,61	244,15	0,38	1,53	2,29	9,49	213,0	0,83
5	Бензол-тетрахлорметан	148,61	160,23	0,48	1,67	3,17	0,29	27,5	0,44
6	Бензол-анілін	148,61	152,01	0,49	0,01	1,56	5,29	175,0	1,01
7	Бензол-хлороформ	148,61	132,43	0,53	2,39	3,81	2,09	- 101,0	1,24
8	Бензол-гексан	148,61	217,60	0,41	3,52	0,02	7,72	214,0	1,01
9	Бензол-хлорбензол	148,61	168,50	0,47	2,03	3,44	0,44	-1,8	0,28

Табл. 3.29

№	Рід. розчин	$\Delta V_1$	$\Delta V_2$	$\eta$	$d(1,2)$	$d(1,3)$	$d(2,3)$	$\Delta H$	$\gamma$
1	Бензол-циклогексан	148,61	180,13	0,45	1,61	3,14	2,48	197,0	0,93

2	Тетрахлорметан-циклогексан	160,23	180,13	0,47	0,31	2,18	1,39	35,1	0,56
3	Толуол-циклогексан	177,20	180,13	0,49	1,73	3,53	1,30	138,0	1,23
4	Етилацетат-циклогексан	162,20	180,13	0,53	0,08	5,16	4,24	-1,8	1,56

Табл. 3.30

№	Рід. розчин	$\Delta V_1$	$\Delta V_2$	$\eta$	$d(1,2)$	$d(1,3)$	$d(2,3)$	$\Delta H$	$\gamma$
1	Циклогексан-тетрахлорметан	180,13	160,23	0,53	0,31	1,39	2,18	35,1	0,56
2	Бензол-тетрахлорметан	148,61	160,23	0,48	1,67	3,17	0,29	27,5	0,44
3	Анілін-тетрахлорметан	152,01	160,23	0,49	0,01	3,45	1,60	298,0	1,13
4	Гексан-тетрахлорметан	217,60	160,23	0,58	2,18	8,29	0,16	33,0	0,90
5	Хлороформ-тетрахлорметан	132,43	160,23	0,45	1,14	3,65	2,24	55,6	1,17

Табл. 3.31

№	Рід. розчин	$\Delta V_1$	$\Delta V_2$	$\eta$	$d(1,2)$	$d(1,3)$	$d(2,3)$	$\Delta H$	$\gamma$
1	Толуол-бензол	177,20	148,61	0,54	2,08	4,76	0,94	14,0	0,46
2	Толуол-циклогексан	177,20	180,13	0,49	1,73	3,53	1,30	138,0	1,23
3	Толуол-хлорбензол	177,20	168,50	0,51	1,96	3,60	0,89	-31,1	0,46
4	Толуол-ацетон	177,20	122,60	0,59	1,89	5,40	3,73	52,2	2,33
5	Толуол-анілін	177,20	152,01	0,54	0,01	6,50	1,43	251,0	1,01

Табл. 3.32

№	Рід. розчин	$\Delta V_1$	$\Delta V_2$	$\eta$	$d(1,2)$	$d(1,3)$	$d(2,3)$	$\Delta H$	$\gamma$
1	Анілін-тетрахлорметан	152,01	160,23	0,43	0,63	5,03	2,36	57,0	3,63
2	Анілін-бензол	152,01	148,61	0,51	0,01	5,29	1,56	175,0	1,01
3	Анілін-толуол	152,01	177,20	0,46	0,01	1,43	6,50	251,0	1,01

З даних таблиць зведення можна зробити висновок, що параметри системи не мають певної закономірності через те, що система мало чутлива до незначної зміни параметрів.

### 3.4.2 Аналіз за будовою молекули

Виділимо окремо ряд речовин, молекули яких мають довгу ланцюгову структуру (гексан, гептан, додекан та гексадекан рис.3.50 [118])

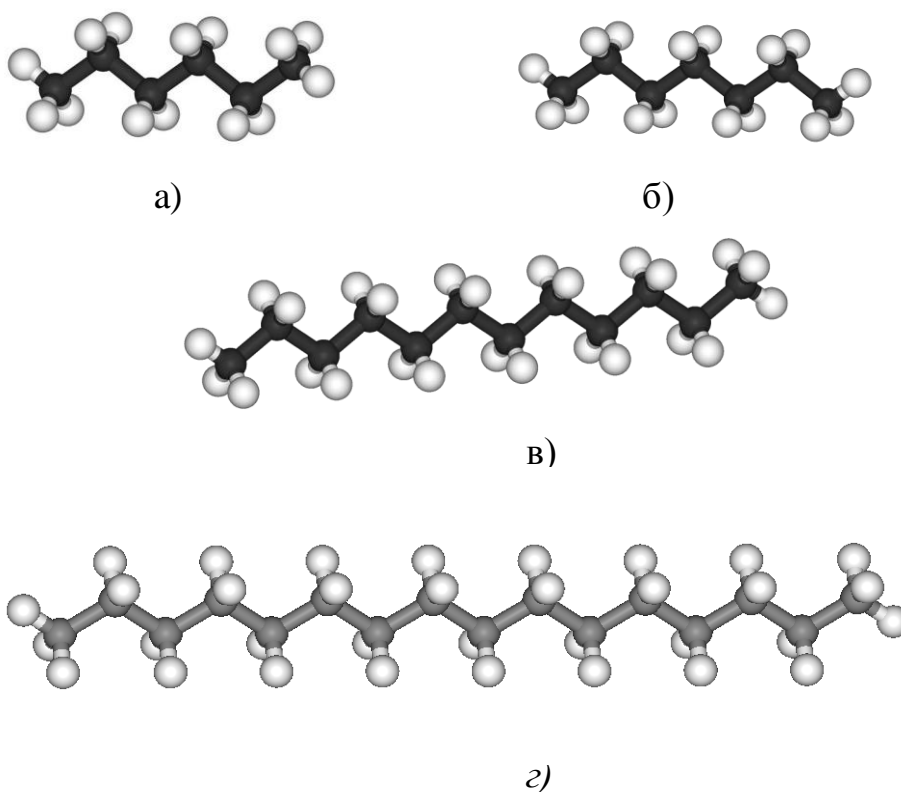


Рис. 3.50 Моделі молекул гексану  $C_6H_{14}$  (а), гептану  $C_7H_{16}$  (б), додекану  $C_{12}H_{26}$  (в), гексадекану  $C_{16}H_{34}$  (з) [118].

Аналіз величин коефіцієнтів взаємодифузії для даних речовин наведено в табл. 3.33

Табл. 3.33

№	Рід. розчин	$\Delta V_1$	$\Delta V_2$	$\eta$	$d(1,2)$	$d(1,3)$	$d(2,3)$	$\Delta H$	$\gamma$
1	Бензол-гептан	148,61	244,15	0,38	1,53	2,29	9,49	213,0	0,83
2	Бензол-гексан	148,61	217,60	0,41	3,52	0,02	7,72	214,0	1,01
3	Тетрахлормета н -гексан	160,23	217,60	0,42	2,18	0,16	8,29	33,0	0,90
4	Додекан-гексан	378,53	217,60	0,63	2,12	0,01	3,48	10,8	1,28
5	Гексадекан- гексан	490,16	217,60	0,69	1,47	0,06	2,62	27,2	2,43
6	Гексадекан- гептан	490,16	244,15	0,67	1,27	0,03	2,02	22,8	3,03

З наведеної таблиці 3.33 видно, що один з коефіцієнтів взаємодифузії суттєво більший від двох інших. А саме коефіцієнт взаємообміну молекули з ланцюговою структурою з комплексом: у всіх рядках таблиці найбільший парціальний коефіцієнт  $d_{23}$  – нелінійна взаємодифузія гептана з комплексом та гексана з комплексом. Цей факт свідчить про певне «заплутування» таких ланцюгів при проходженні одного повз інший. Більш швидкі проходження додекана та гексадекана можуть свідчити лише про меншу активність даних молекул у взаємодії з оточуючими молекулами у порівнянні з гексаном та гептаном.

### **3.5 Аналіз температурної залежності парціальних коефіцієнтів взаємодифузії розчину ацетон-хлороформ**

Використовуючи описану в підрозділах 3.1-3.2 методику було проаналізовано температурну залежність коефіцієнтів взаємодифузії в розчині ацетон хлороформ ( $C_3H_6O$ ) - ( $CHCl_3$ ).

При температурі  $25^{\circ}\text{C}$  розрахунки матеріальних параметрів системи наведені в підрозділі 3.2 пункт 3. А в даному дослідженні розглянемо зміну параметрів за трьох температур.

В багатьох джерелах, зокрема [68, 119, 120] відмічають, що для даної рідинної системи характерні процеси комплексоутворення (а не асоціації, тобто утворення сполук з різного виду молекул) з появою комплексу типу 1-1. Це свідчить на користь наших уявлень про можливість застосування нашої теорії для опису дифузії ацетону в хлороформі.

Ентальпія змішування ацетону в хлороформі для трьох температур ( $10^{\circ}\text{C}$ ,  $25^{\circ}\text{C}$ ,  $40^{\circ}\text{C}$ ) [74-75] наведена на рис. 3.51.

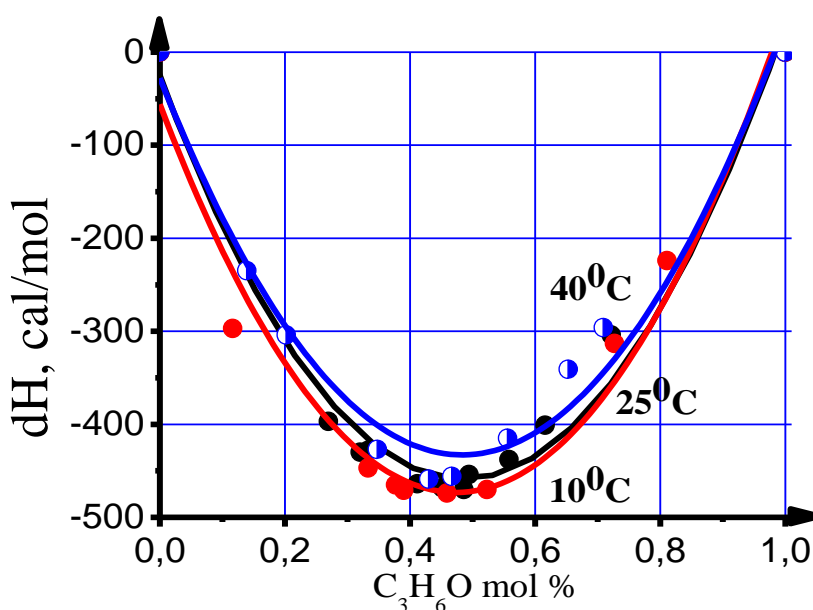


Рис.3.51 Теплоти змішування ацетону в хлороформі за температур  $10^{\circ}\text{C}$ ,  $25^{\circ}\text{C}$ ,  $40^{\circ}\text{C}$ .

З графіків видно, що зі збільшенням температури модуль теплоти зменшується (екстремальні значення величини відповідно зі збільшенням температури -474 кал/моль, -465 кал/моль, -459 кал/моль) що в рамках представлених уявлень можна пояснити меншим часом життя комплексів за більшої температури. Аналогічне зменшення модуля екстремуму теплоти

змішування розчинів спостерігається і для додатніх величин  $\Delta H$  зокрема в таких речовин, як циклогексан-тетрахлорметан, бензол-гептан, бензол-толуол, циклогексан-толуол, бензол-циклогексан та інших [74-75].

Проаналізувавши експериментальні дані концентраційної залежності коефіцієнтів взаємодифузії для розчину ацетон-хлороформ при різних температурах ( $25^{\circ}\text{C}$ ,  $40^{\circ}\text{C}$ ,  $55^{\circ}\text{C}$ ) [10] було аналітично отримано значення матеріальних параметрів табл. 3.34, а співставлення експериментальних даних з теоретичним моделюванням наведено на рис. 3.52.

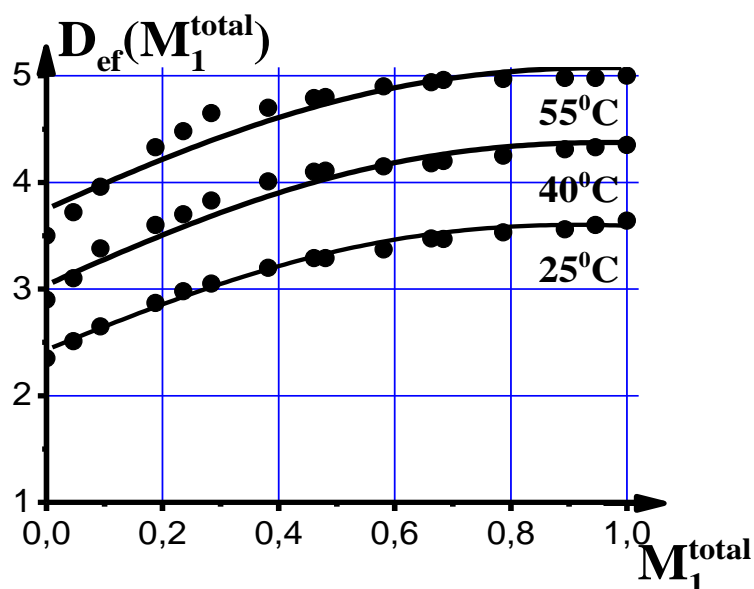


Рис.3.52 Графік залежності коефіцієнтів дифузії ацетону в хлороформі при температурах  $25^{\circ}\text{C}$ ,  $40^{\circ}\text{C}$ ,  $55^{\circ}\text{C}$ .

Як видно з табл. 3.34, зі збільшенням температури коефіцієнти взаємодифузії зростають, що свідчить про зростання швидкості дифузії з ростом температури в даному молекулярному розчині. Також бачимо, що константа реакції  $\gamma$  зменшується, що, як вже говорилося вище, пов'язане з меншим часом життя комплексів за більшої температури в межах запропонованої моделі.

Залежність коефіцієнтів взаємодифузії від концентрації графічно представлено на рис. 3.53.

Таблиця 3.34

$T$	$25^{\circ}\text{C}$	$40^{\circ}\text{C}$	$55^{\circ}\text{C}$
$d_{12}$	3,71	4,42	5,12
$d_{13}$	3,43	4,30	5,00
$d_{23}$	0,47	0,70	1,20
$\gamma$	1,36	1,23	1,12

За трьома точками важко робити висновки, але як видно з рисунку 3.53, дані залежності мають характер, схожий на лінійний. Аналогічна підтверджувалося і для інших рідинних систем, зокрема в розчинах циклогексан – тетраклорметан, бензол-циклогексан, циклогексан-толуол [121].

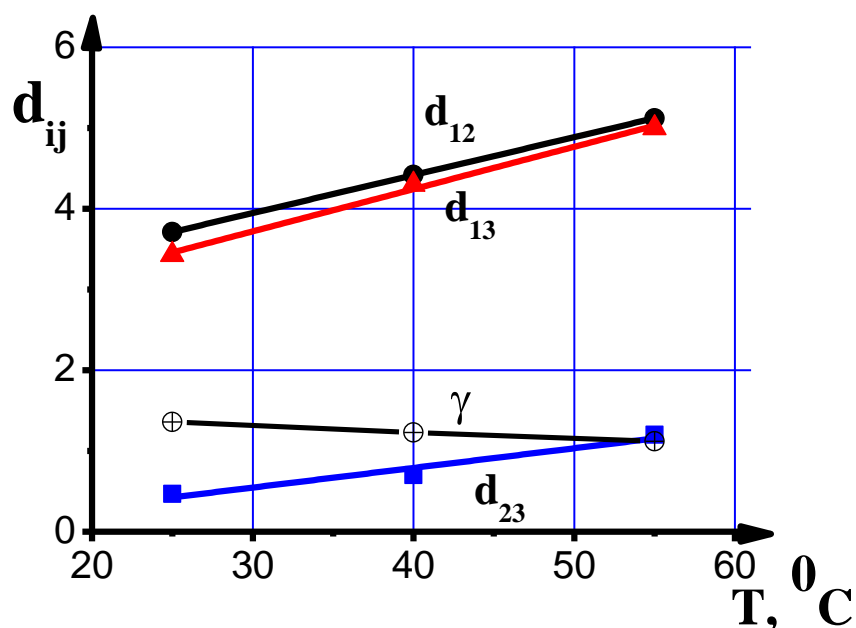


Рис.3.53 Графік залежності парціальних коефіцієнтів нелінійної взаємодифузії  $d_{ij}$  та сталої реакції  $\gamma$  від температури для розчину ацетону з хлороформом.

Зростання коефіцієнтів взаємодифузії можна пояснити тим, що зі збільшенням температури швидкість дифузії збільшується, а зменшення

сталої хімічних реакцій  $\gamma$  пояснюється зменшенням процесів комплексоутворення або суттєвого зменшення часу життя комплексів при нагріванні розчину.

### 3.6 Висновки до третього розділу

Розроблено методику аналітичного визначення параметрів взаємодифузії для молекулярних розчинів з найпростішим типом комплексів 1-1 використовуючи дані теплоти змішування (ентальпії) та коефіцієнта дифузії. Даний метод дає можливість отримувати значення досить близькі до експериментально отриманих даних (похибка не перевищує 5%). Дану методику перевірено на серії органічних речовин, отримано таблиці зведених результатів для коефіцієнтів взаємодифузії.

В рамках представленої методики досліджено залежність матеріальних параметрів системи від температури, що має схожий на лінійний вигляд.

Узагальнено теорію нелінійної дифузії та доведено, що вона може коректно описати концентраційну залежність коефіцієнта дифузії Фіка в широкій області концентрацій (від 0 до 1 об'ємної частки) для молекулярних розчинів з урахуванням процесів комплексоутворення.

Умовами доцільності використання для молекулярних розчинів найпростішого комплексу типу 1-1 (тобто  $[X_1Y_1]$ ) є:

а) ентальпія змішування має екстремум при молярному співвідношенні речовин 1:1;

б) на границях повного інтервалу розчинення коефіцієнти дифузії відрізняються між собою, тобто  $D_{eff}(0) \neq D_{eff}(1)$ .

В рамках даного підходу проведено аналогічний аналіз для 24 молекулярних розчинів з центральносиметричною концентраційною залежністю ентальпії та з коефіцієнтами дифузії, що при крайніх значеннях концентрацій мають різні величини; знайдено відповідні матеріальні параметри. Відхилення теоретичного розрахунку від експерименту не перевищують кількох відсотків.

#### 4 Дифузія у водних розчинах одноатомних спиртів

Даний розділ присвячений огляду застосування теорії нелінійної дифузії для більш складних розчинів – водних розчинів одноатомних спиртів (метилового, етилового та пропилового). На основі трикомпонентної моделі визначено ефективні (усереднені) параметри комплексів (гідратів спирту) та знайдено матрицю коефіцієнтів дифузії, та проаналізовано відхилення від експериментальних даних.

У другому підрозділі наведено аналіз залежностей об'єму комплексів від концентрації спиртів у воді.

У третьому підрозділі аналітично досліджено зв'язок комплексоутворення і зміни об'єму, порівняно величину від'ємного надлишкового об'єму з кількістю комплексів гідратів спиртів.

В останній частині розділу проаналізовано застосованість трикомпонентної моделі для водних розчинів спиртів, а отримані висновки знаходяться у відповідності із поведінкою графіка концентраційної залежності ентальпії.

##### 4.1 Уявлення про будову води та одноатомних спиртів

Вода являє собою складну речовину з огляду на її хіміко-фізичні властивості. Молекула води характеризується наявністю дипольного моменту, а її структура обумовлена особливими властивостями взаємодії між атомами, а саме наявністю водневих зв'язків, які утворюються за рахунок специфічного розподілу густини заряду. Загальновідомо, що структурним наближенням геометрії води є фігура, в центрі якої міститься кисень, а в двох вершинах розміщені атоми водню (рис. 4.1). Довжина зв'язку  $O-H$  ізольованої молекули води  $d_{H^+-O^{2-}} = 0.96 \text{ \AA}$ , а кут  $H-O-H$  складає  $104.5^\circ$ . Електрони атомів водню дещо зміщені до кисню, за рахунок чого і виникає дипольний момент.

Існує багато підходів для опису структури води у рідкому агрегатному стані, що базуються на уяві про сітку водневих зв'язків, а найреалістичніша

картина структури – довільна сітка водневих зв'язків. Найбільш сильним являється водневий зв'язок, якщо атом водню знаходиться на лінії, що з'єднує два атоми кисню. Кожна молекула води може брати участь у 4-х водневих зв'язках. Центральна молекула по відношенню до двох із них виступає, як донор протона, а по відношенню до двох інших – як акцептор. Структура води являє собою динамічну сітку сильних і слабких водневих зв'язків, що перебувають в стані спонтанної перебудови в результаті теплових рухів молекул [24, 122-130].

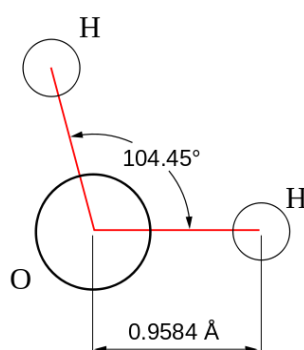


Рис. 4.1 Структура молекули води.

Проте, вищевикладені уявлення не пояснюють всі аномальні властивості води за різних умов (аномальна залежність густини від температури, більша густина рідкого стану води порівняно з твердим, теплоємність, стисливість). Крім того, «кригоподібна» модель найближчого оточення не дає змоги описати всі ті явища, що виникають при потраплянні у рідку воду молекул, які також мають можливість утворювати водневі зв'язки (наприклад, молекул спиртів).

В представленому дослідженні розглянуто одноатомні спирти (метиловий  $CH_3OH$ , етиловий  $C_2H_5OH$  та пропиловий  $C_3H_7OH$ , що належить до класу насичених сполук (рис.4.2).

Атом кисню як більш електронегативний елемент відтягує на себе електронну густину зв'язку  $O-H$ . У результаті такого зміщення цей зв'язок

поляризується. На атомі водню утворюється частково позитивний заряд, а на атомі кисню – частковий негативний заряд (позначається грецькою літерою  $\delta$ ). (рис. 4.3)

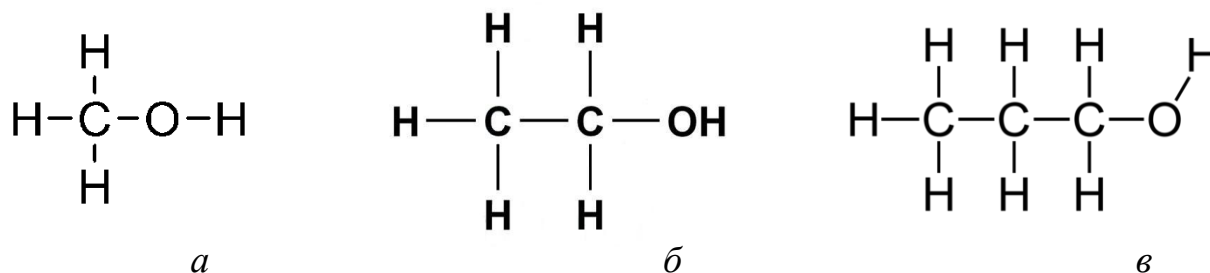


Рис. 4.2 Схематичне зображення молекули одноатомного спирту:

а) метилового, б) етилового, в) пропилового..

Полярні молекули спиртів можуть взаємодіяти між собою за рахунок диполь-дипольних сил, але також можуть утворювати водневі зв'язки як між своїми молекулами так і з молекулами інших типів. Полярність спиртів зумовлює їхні електрофізичні властивості. З іншого боку, вода – також полярний розчинник. Розчинність спиртів у воді обумовлена як електро-дипольними взаємодіями, так і утворенням водневих зв'язків між молекулами спиртів та водою [49].

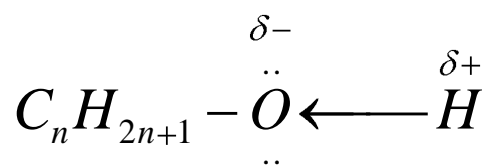


Рис. 4.3 Полярна молекула одноатомного спирту.

Також відомо, що в рідкому стані молекули спиртів утворюють асоціа-ти (комплекси молекул одного типу) відповідного ступеню [126, 131-132].

#### 4.2 Дифузія у водно-спиртових розчинах

В даному розділі використовується така спрощена модель: спирти утворюють асоціати лише одного типу  $[S_i]$ ; вода складається з асоціатів

також одного типу  $[W_p]$  (числа  $l$ ,  $p$  обираються цілими і характеризують середні значення кількості молекул в асоціаті). Крім того, у водно-спиртових розчинах утворюються ефективні гідрати з усередненим складом  $[S_n W_m]$ . Такі спрощення дозволяють використовувати для розрахунку дифузії трикомпонентну модель, що описана в розділі 2.

При цьому залежність ефективного коефіцієнта дифузії від відносної долі спирту у початковому стані (перед змішуванням) описується формулою (2.37).

Експериментально виміряні концентраційні залежності коефіцієнтів дифузії у водно спиртових розчинах [14, 129] отримані за допомогою дисперсійного методу Гейлора.

Теоретично змодельовані залежності концентраційної залежності коефіцієнтів нелінійної дифузії для водних розчинів спиртів представлені на рис 4.4 для метилового, 4.5 для етилового та 4.6 для пропилового спиртів. Відносна похибка даного моделювання складає 5,25% , 21,81%, 86,27% відповідно.

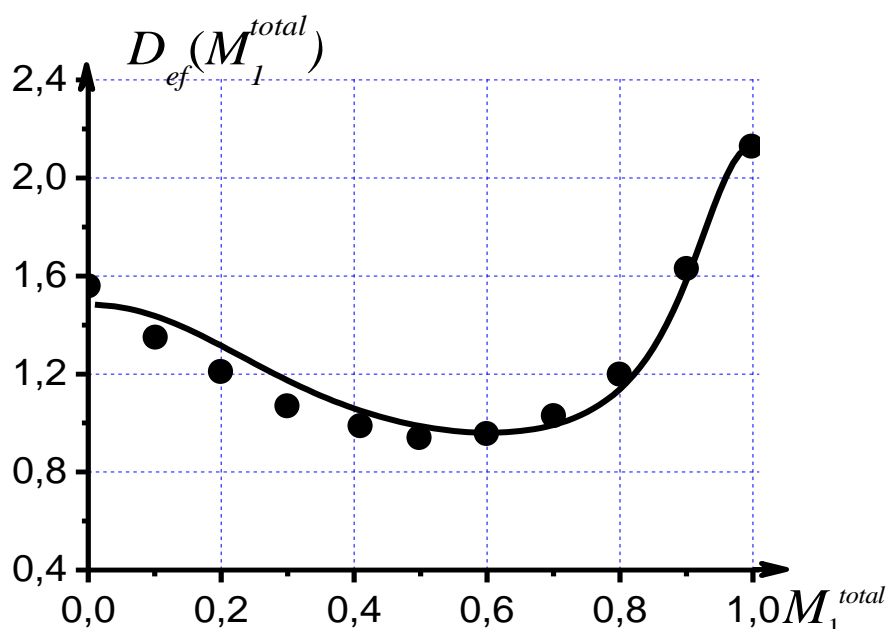


Рис. 4.4 Теоретичне моделювання залежності коефіцієнта дифузії у водному розчині метилового спирту при  $T = 25^{\circ}\text{C}$  : точки- експериментальні дані [14], суцільна лінія – теоретичне моделювання залежності (2.39).

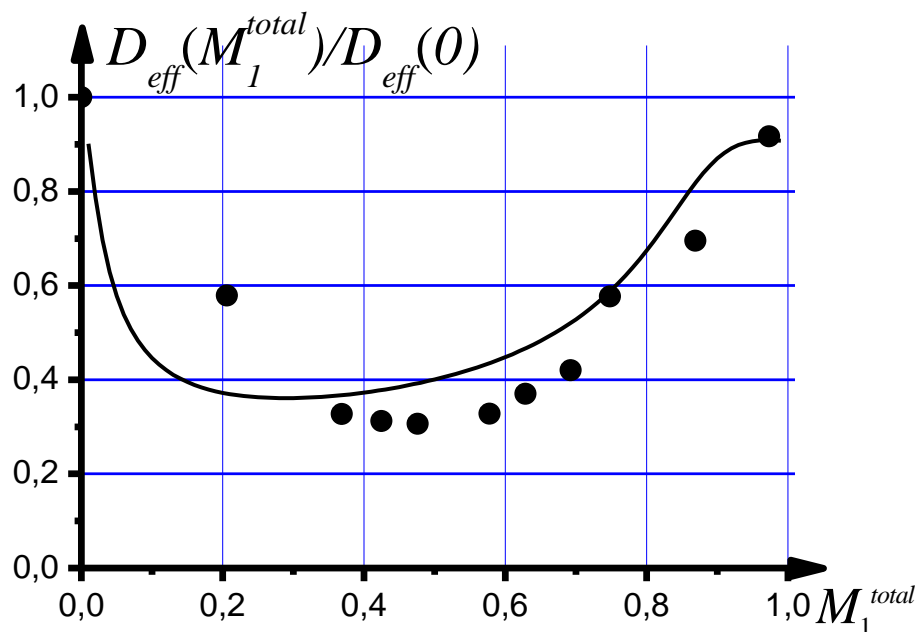


Рис. 4.5 Теоретичне моделювання залежності коефіцієнта дифузії у водному розчині етилового спирту при  $T = 25^{\circ}\text{C}$  : точки- експериментальні дані [14], суцільна лінія – теоретичне моделювання залежності (2.39).

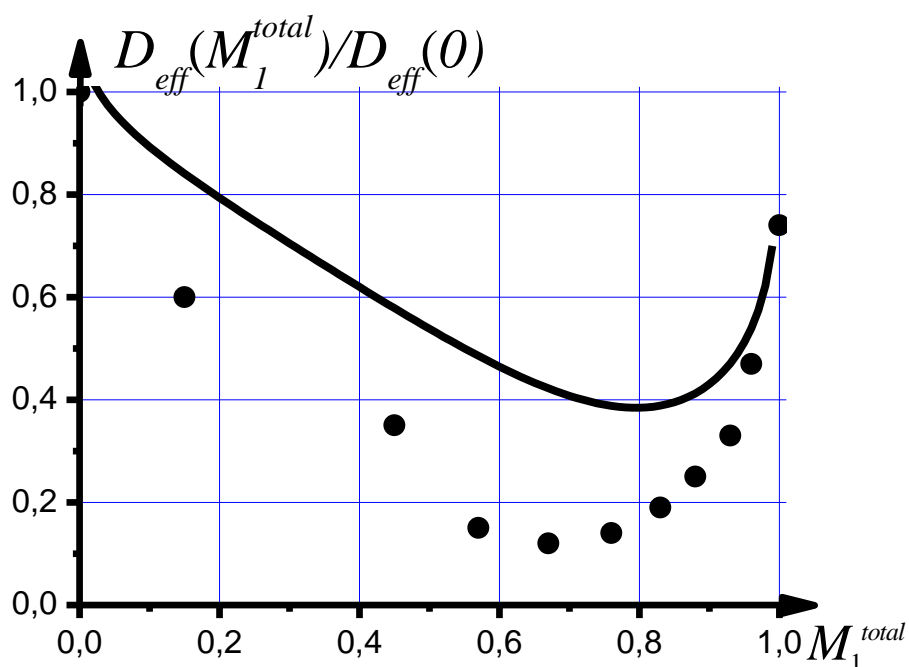


Рис. 4.6 Теоретичне моделювання залежності коефіцієнта дифузії у водному розчині пропилового спирту при  $T = 25^{\circ}\text{C}$  : точки- експериментальні дані [129], суцільна лінія – теоретичне моделювання залежності (2.39).

#### 4.2.1 Дифузія у водно-спиртовому розчині метилового спирту.

Дифузія метилового спирту у водних розчинах досліджувалась у багатьох роботах [12-14, 49]. Як можемо побачити з рис.4.4, коефіцієнт дифузії спирту має немонотонну залежність з глибоким мінімумом в області 40 ÷ 60% (до 45% від максимального значення  $D_{ef}$ ).

Методом комп'ютерного моделювання знайдено, що найкраща відповідність теоретичних та експериментальних результатів (рис.4.4) в рамках розглянутої моделі відповідає наявності комплексу  $[X_1Y_1]$  у середовищі з асоціатами  $[X_3]$ ,  $[Y_3]$ .

Реакцію комплексоутворення можна описати таким рівнянням:



Це відповідає значенням порядків реакції та порядку рекомбінації  $n=1, m=1, p=3$ .

При цьому відносний об'єм гідратів спирту (у вигляді комплексів) задовольняє рівнянню:

$$M_3=\gamma^{1/3}M_1^{1/3}(1-M_1-M_3)^{1/3}, \quad (4.2)$$

а коефіцієнт, що визначає частку об'єму спирту в комплексі, визначається як

$$\eta = \frac{\Delta V_s}{\Delta V_s + \Delta V_w}, \quad (4.3)$$

(тут  $\Delta V_s$ ,  $\Delta V_w$  - загальний об'єм спирту та води в комплексі  $[X_nY_m]$ ).

В результаті числових розрахунків було знайдено оптимальні значення параметрів, що характеризують процеси дифузії в розчині метиловий спирт – вода:

$$d_{12}=0.15, d_{13}=2.13, d_{23}=1.48, \eta=0.69, \gamma=1.39 \quad (4.4)$$

(нормування коефіцієнтів матриці дифузії ведеться на значення  $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ ).

Незважаючи на значну спрощеність моделі у порівнянні з реальною ситуацією (відомо, що у розчині вода – спирт утворюється багато різних комплексів - гідрату спирту [13]), головні якісні особливості виміряного та розрахованого ефективного коефіцієнта дифузії збігаються. Варто відмітити, що числа  $n$ ,  $t$  у даному випадку характеризують середнє значення відповідних молекулярних одиниць в молекулі “ефективного” гідрата спирту. Для більш точних розрахунків треба враховувати наявність різних типів комплексів у розчині.

На рис. 4.7 представлено теоретично змодельовані залежності відносних об’ємів компонент від початкового значення відносного об’єму розчиненої речовини для розчину метилового спирту і води, що відповідає з великою точністю даним інших авторів [1, 46, 51, 53-54, 110, 133-134].

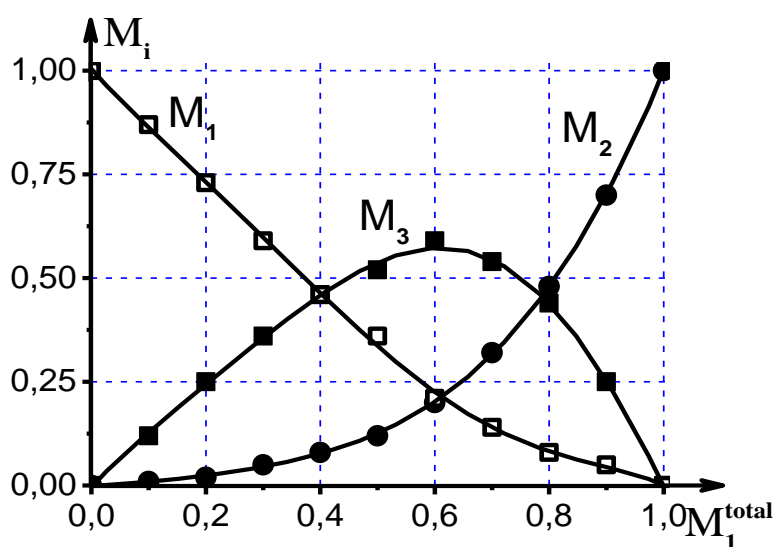


Рис.4.7 Залежність частки компонент в розчині від загальної частки метилового спирту в водно спиртовому розчині за температури при  $T = 25^{\circ}\text{C}$ . Точки- експериментальні дані [51], суцільна лінія – теоретичне моделювання залежності.

#### 4.2.2 Дифузія у водно-спиртовому розчині етилового спирту.

Дифузія етилового спирту у водних розчинах досліджувалась в багатьох роботах [14-17]. Надалі ми будемо орієнтуватися на роботу [14], в якій дифузія вивчалася в умовах стабілізації температурного режиму. Як видно з рис.4.5, коефіцієнт дифузії спирту має немонотонну залежність із глибоким мінімумом в області концентрації спирту 40÷60% (до ~30% від максимального значення  $D_{eff}$ ).

Таким же методом як і раніше в результаті числових розрахунків було знайдено оптимальні значення параметрів, що характеризують процеси дифузії у розчині «етиловий спирт – вода»:

$$n = 2.5, m = 1, d'_{12} = 1.00, d'_{13} = 0.90, d'_{23} = 0.05, \gamma = 65, \eta_1 = 0.78 \quad (4.5)$$

(нормування коефіцієнтів матриці дифузії ведеться на значення  $D_{eff}(0)$ , тобто  $d'_{nm} = d_{nm} / D_{eff}(0)$ ). Знайшовши коефіцієнт  $\eta_1$  і припускаючи, що спирт поводить себе як мономолекулярна речовина  $\mathfrak{C}_1$ , знаходимо

$$\Delta V_w = \left( \frac{1-\eta_1}{\eta_1} \right) \Delta V_s \cong 92 \left( \overset{0}{A} \right)^3 \quad (4.6)$$

Останнє значення найбільш близьке до об'єму, що його займає комплекс із трьох молекул води  $\Delta V_w^{(c)} = 3\Delta V_w^{(1)} = 90 \left( \overset{0}{A} \right)^3$  (величини об'ємів взято із [17]). Тому можна припустити, що в нашому випадку  $Y^1 = W_3$ . Відзначимо, що за даними [123] частинки води, які переміщуються в процесі дифузії являють собою агрегати з трьох (в середньому) молекул води (тримери).

Виходить, що усереднений (ефективний) комплекс гідрату етилового спирту має вигляд близький до  $\left[ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \right]_3 \text{W}_3^-$  [130]. За даними [14,15] в області середніх та високих концентрацій головну роль відіграють гідрати  $S_1W_3$  та  $S_3W_1$ . Отримані в результаті таких розрахунків дані свідчать про те, що структура «ефективного гідрату» належить до того ж типу, що і структури реальних гідратів. (Відомі спиртові гідрати типів  $S_1W_{12}$ , але більшість з них – нестійкі утворення. Тому можна припускати, що дифундують стійкі гідрати та «уламки» нестійких гідратів.)

Незважаючи на суттєву спрощеність моделі порівняно із реальним випадком (відомо, що в розчині «вода – спирт» утворюється багато різних комплексів - гідрату спирту [15, 49, 131-132]), головні якісні особливості вимірюного та розрахованого ефективного коефіцієнта дифузії збігаються. Варто відмітити, що числа  $n$ ,  $m$  в нашому випадку характеризують середні значення відповідних молекулярних одиниць в молекулі ефективного гідрату спирту. Для більш точних розрахунків потрібно враховувати наявність різних типів комплексів у молекулярному розчині.

Нагадаємо ще раз, що ми орієнтуємось на експерименти (наприклад, метод оптичного поглинання на частотах внутрішніх оболонок, що не змінюються в процесі хімічних реакцій), де вимірюються значення загальної концентрації речовини 1 (як у вільному так і в хімічно зв'язаному стані). Рис 4.8 ілюструє залежність  $M_i, (i = 1,2,3)$  від  $M_1^{total}$  при вказаних вище значеннях параметрів речовин. Як бачимо, кількість гідратів (комплексів типу  $X^nY^m$  - речовина 3) має максимум при загальній концентрації спирту  $\approx 70\%$ . Цікаво, що так званий «медичний спирт» (розчин із найбільшою дезінфікуючою дією) має таку саму частку спирту.

Коефіцієнт  $\gamma$ , що являє собою відношення швидкостей утворення/розпаду комплексів, взагалі кажучи, може бути отриманий із незалежних експериментів [11-13].

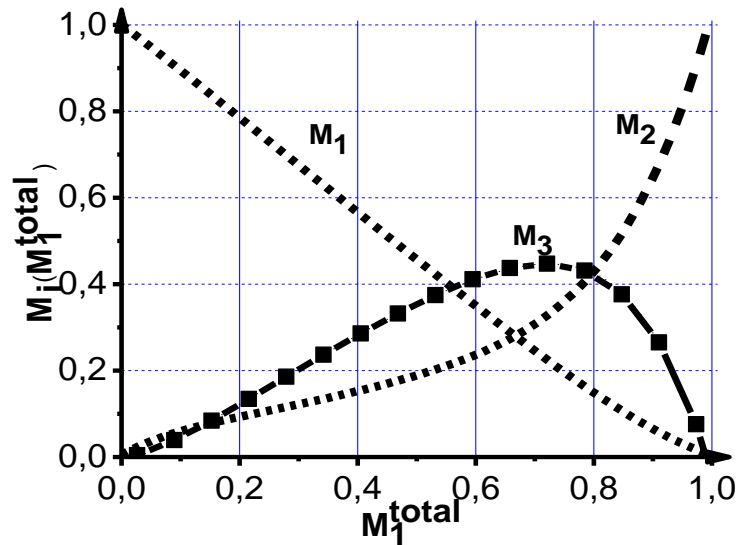


Рис. 4.8 Залежність відносних об'ємів компонент розчину від об'єму етилового спирту у воді при  $T = 25^{\circ}\text{C}$ .

Внаслідок того, що молекулярний розчин етиловий спирт – вода насправді є не бінарною системою, а потрійною (при змішуванні виникають нові сполуки - гідрати спирту), транспортні властивості системи визначаються трьома коефіцієнтами  $d_{12}$ ,  $d_{13}$ ,  $d_{23}$ . Останні можуть розглядатися як звичайні коефіцієнти дифузії за наявності тільки двох (із трьох можливих) компонент. Реально такі умови реалізувати, мабуть, неможливо, але і більш простий опис (наприклад, із меншою кількістю параметрів) також неможливий в силу складності системи, що розглядається.

Суттєве неспівпадіння теоретичного моделювання з експериментальними даними свідчить про важливість введення ефективного комплексу, близького до реального на кожному інтервалі концентрацій.

#### 4.2.3 Дифузія у водно-спиртовому розчині пропилового спирту

Розчин пропиловий спирт-вода являє собою найскладнішу з представлених вище систем. Відомі роботи, що аналізують склад комплексів спирту в залежності від концентрації, але дана система виявляється занадто складною. Про складність системи у порівнянні з вищерозглянутими двома

також свідчать інші фізичні характеристики системи [137], крива ентальпії, наведена нижче, та ін.

Використавши довідкові дані [71] можна визначити об'єми молекул пропилового спирту та води

$$\Delta V_1 = 127,62 \left( \text{Å} \right)^3, \quad \Delta V_2 = 30 \left( \text{Å} \right)^3. \quad (4.7)$$

Для комплексу типу  $[S_3W_3]$  знайдено матеріальні параметри даного розчину в рамках запропонованої моделі для найкращої відповідності експериментальних даних з теоретичним моделюванням:

$$\begin{aligned} d_{12} = 0.01, \quad d_{13} = 1.31, \quad d_{23} = 1.2, \quad \gamma = 2.07, \\ n = 3, \quad m = 3, \quad p = 4. \end{aligned} \quad (4.8)$$

Параметри  $m$ ,  $n$  та  $p$  характеризують кількість відповідних молекул в комплексі та порядок рекомбінації відповідно.

Аналогічний розподіл компонент розчину «пропанол-вода» від значення відносного об'єму розчиненого пропанолу представлено на рис. 4.9.

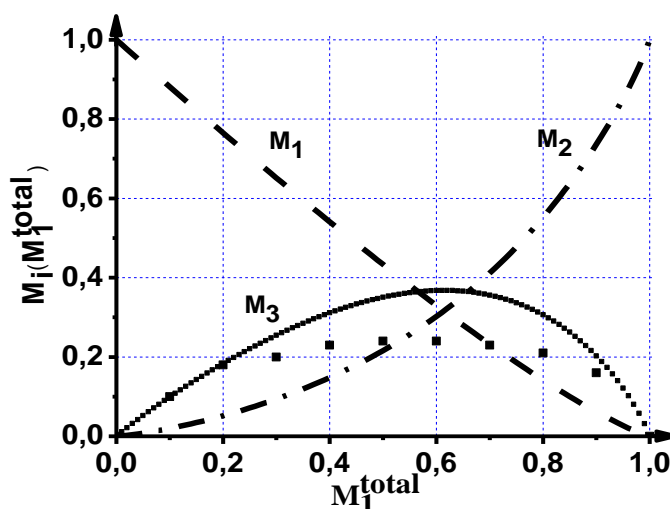


Рис. 4.9 Залежність відносних об'ємів компонент розчину «пропанол-вода» від об'єму пропилового спирту у воді при  $T = 25^\circ \text{C}$ .

Як видно з рис. 4.6 розроблена в представленому дослідженні теоретична модель дає гірший опис процесів дифузії в розчині вода-пропанол у зв'язку з урахуванням лише одного типу комплексу в даній системі. Хоча з рис. 4.9 видно, що концентрація гідратів (комплексів) найменша (у порівнянні з метиловим та пропиловим спиртами), проте їхній вплив на дифузцію досить значний.

### 4.3 Комплексоутворення і від'ємний надлишковий об'єм

Відомо, що при змішуванні рідких речовин сумарний об'єм (після завершення процесу розчинення однієї речовини в іншій) може відрізнятись від початкового (рис. 4.10), спостерігається явище контракції (поява від'ємного надлишкового об'єму).

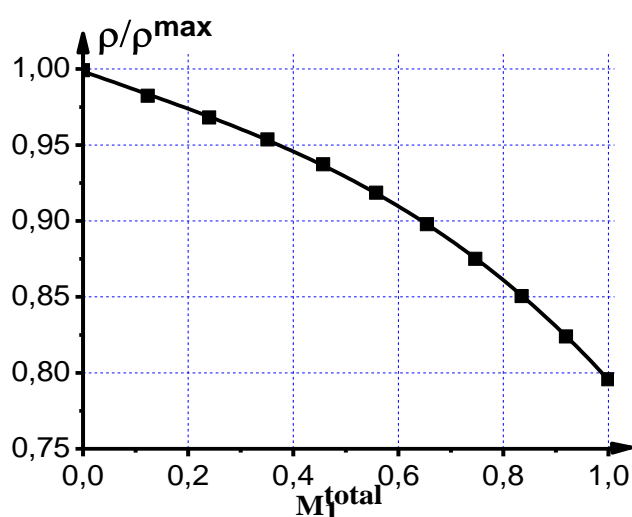


Рис. 4.10 Залежність густини водного розчину метилового спирту від об'єму розчиненого спирту при 25<sup>0</sup>С [44].

Нижче застосовано такі позначення:  $V_1^0$ ,  $V_2^0$  – початковий (до розчинення) об'єм речовин  $X$ ,  $Y$  відповідно;  $V_1$ ,  $V_2$  – об'єм тих же речовин після закінчення фази розчинення;  $V_3$  – об'єм комплексів  $[X_n Y_m]$ , що виникли в результаті операції розчинення;  $\Delta V_s$  – зміна об'єму. Всі ці величини пов'язані між собою співвідношенням

$$V_1^{total} + V_2^{total} = V_1 + V_2 + V_3 + \Delta V_S \quad (4.9)$$

Після нормування:

$$M_1 + M_2 + M_3 + \Delta M_S = 1, \quad (4.10)$$

де  $\Delta M_S$  - відносна зміна об'єму. Всі величини  $M_{1,2}$ ,  $M_{1,2}^{total}$  можуть змінюватися в широкому діапазоні (від 0 до 1). Проте в подальшому припускається, що зміна об'єму завжди мала, тобто

$$\Delta M_S \ll 1. \quad (4.11)$$

Фізична причина контракції – зміна середньої відстані між молекулами  $A$ ,  $B$  при утворенні комплексів. Заради спрощення надалі розглядається тільки випадок найпростіших комплексів типу  $[X_1Y_1]$ .

Нехай  $\Delta V_1$ ,  $\Delta V_2$  – об'єми молекул  $X$ ,  $Y$  у випадку чистих компонент, а  $\Delta V_3$  – об'єм комплексу  $[X_1Y_1]$ . Внаслідок зміни об'єму

$$\Delta V_3 < (\Delta V_1 + \Delta V_2), \quad (4.12)$$

а коефіцієнт контракції  $\Delta Q$  можна ввести у такий спосіб:

$$\Delta Q = \frac{\Delta V_3 - (\Delta V_1 + \Delta V_2)}{(\Delta V_1 + \Delta V_2)} = -\frac{\delta V_3}{\Delta V_1 + \Delta V_2}. \quad (4.13)$$

(тут  $\Delta V_3 = \Delta V_1 + \Delta V_2 - \delta V_3$ , де  $\delta V_3$  – зміна об'єму одного комплексу).

Зважаючи на те, що в умовах (4.11) коефіцієнт  $|\Delta Q| \ll 1$ , задачу про зміну об'єму, що виникає внаслідок розчинення рідини  $X$  в рідині  $Y$ , можна знаходити методом послідовних наближень. При цьому в нульовому

наближенні (позначення: верхній індекс «0») зміна об'єму нехтується і покладено, що

$$M_1^0 + M_2^0 + M_3^0 = 1. \quad (4.14)$$

Зрозуміло, що  $M_3^0$  буде пропорційним концентрації комплексів. Тому в першому наближенні можна покласти

$$\Delta M_s \cong \Delta Q \cdot M_3^0. \quad (4.15)$$

В експериментах звичайно досліджується споріднена величина – густина розчину « $\rho$ » (точніше, залежність « $\rho$ » від початкових умов. Наприклад, концентрації однієї з компонент). В нульовому наближенні має місце лінійна залежність

$$\rho^0 = \rho_1^0 M_1^{total} + \rho_2^0 M_2^{total} \quad (4.16)$$

( $\rho_{1,2}^0$  - питома густина чистих компонент). Внаслідок явища появи від'ємного надлишкового об'єму реальна густина розчину відрізняється від  $\rho^0$ :

$$\rho^0 = \rho_1^0 M_1^{total} + \rho_2^0 M_2^{total} + \rho_3^0 + \Delta \rho \cdot M_3, \quad (4.17)$$

де

$$\rho_3^0 = \rho_2^0 \eta_{13} + \rho_1^0 \eta_{23}, \quad (4.18)$$

а  $\Delta \rho_3$  - зміна питомої ваги комплексу внаслідок контракції. Якщо

$$M_1^{total} = M_1 + \eta_{13} M_3; \quad M_2^{total} = M_2 + \eta_{23} M_3; \quad \text{то}$$

$$\Delta \rho = \rho - \rho_0 = \Delta \rho_3 M_3 \approx \Delta \rho_3 M_3^0. \quad (4.19)$$

Використовуючи (4.13) та (4.19) легко знайти

$$\Delta\rho_3 = \frac{m_1 + m_2}{\Delta V_1 + \Delta V_2 - \delta V_3} - \frac{m_1 + m_2}{\Delta V_1 + \Delta V_2} \cong \Delta Q \cdot \rho_3^0. \quad (4.20)$$

Таким чином, формула (4.19) дозволяє знайти концентрацію комплексів, якщо відомі геометричні характеристики (тобто  $\Delta\rho_3$ ), або навпаки: знайти стиснення окремого комплексу, якщо із інших джерел відомий відносний об'єм  $M_3^0$ , що займають комплекси С.

Для ілюстрації на рис. 4.11 та рис. 4.12 показані експериментально визначені концентраційні залежності зміни об'єму  $\Delta\rho$  і  $M_3^0$  як функції  $M_1^{total}$ , що розраховані із даних по дифузії для водних розчинів метилового та етилового спиртів відповідно. Помітне відхилення значень для етилового спирту можна пояснити тим, що в даній системі реалізується декілька типів комплексів.

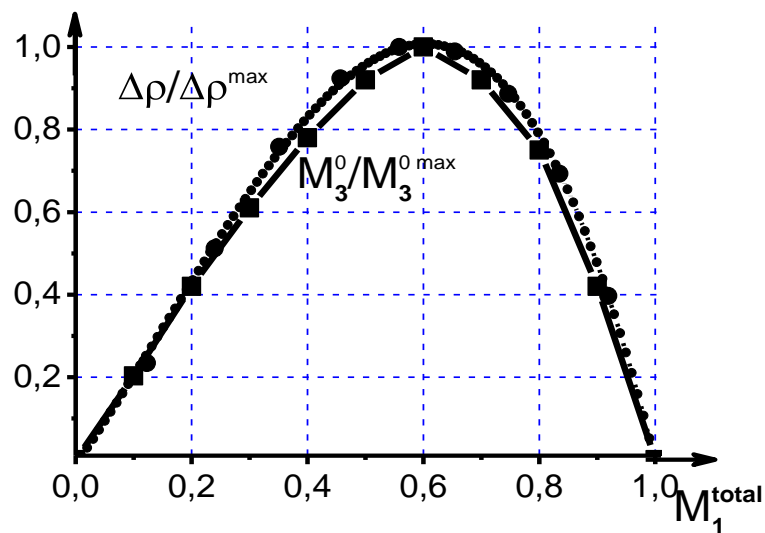


Рис. 4.11 Залежність нормованого від'ємного надлишкового об'єму (штриховна лінія) та нормованого об'єму гідратів спирту (суцільна лінія) для водного розчину метилового спирту від об'єму розчиненого спирту.

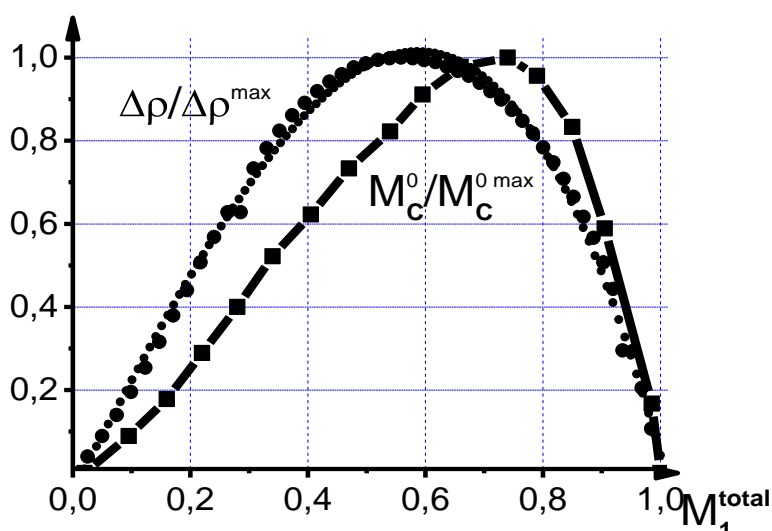


Рис. 4.12 Залежність нормованого від'ємного надлишкового об'єму (штриховна лінія) та нормованого об'єму гідратів спирту (суцільна лінія) для водного розчину етилового спирту від об'єму розчиненого спирту.

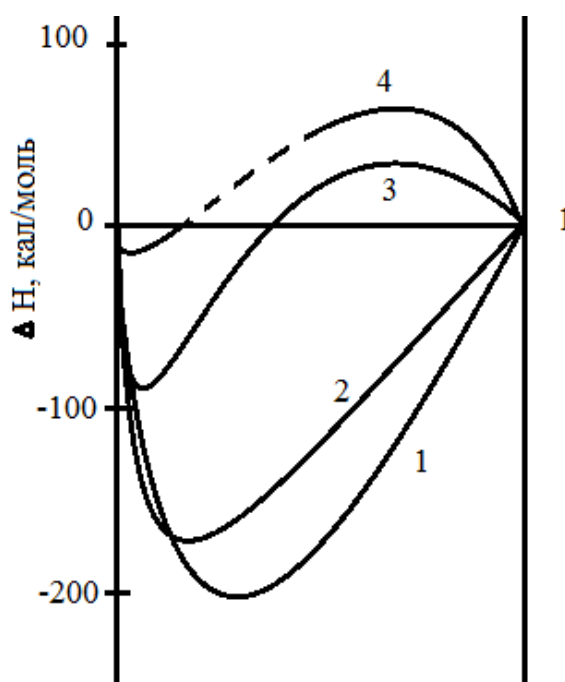
#### 4.4 Ентальпія змішування водних розчинів спиртів

Вперше на теплові явища при процесах розчинення звернув увагу і дав їм теоретичне обґрунтування ще Д. І. Менделєєв [49]. За його поглядами розчинення є не тільки фізичним процесом, при якому молекули розчинюваної речовини рівномірно розподіляються між молекулами води, а й хімічним, внаслідок якого молекули або іони розчинюваної речовини з молекулами води утворюють певні хімічні сполуки.

В підрозділі 1.2 було відмічено, що ентальпія пов'язана безпосередньо з міжмолекулярною взаємодією у водних розчинах спиртів [74-75].

Як зазначалося вище, молекули води здатні до утворення просторової сітки водневих зв'язків; саме тому в ближньому порядку рідка вода має достатньо чітко виражену квазікристалічну тетраедральну структуру. У водяних розчинах неелектролітів спостерігаються різноманітні структурні зміни, що відображаються на величинах теплових змішувань (рис. 4.13). Зокрема, це проявляється за рахунок наявності екзотермічного ефекту при

утворенні рідинних систем з великою кількістю води. Область більших чи менших значень екзоэффекту спостерігається у всіх водних розчинах неелектролітів, що були досліджені достатньо точно та при різних температурах [74-75]. Наявність екзотермічного ефекту пов'язана в першу чергу з тим, що можуть утворюватися сольвати, тобто кластери, що складаються з молекул неелектролітів, оточених кількома молекулами води (водневі зв'язки при цьому зберігаються).



*Рис.4.13 Теплове змішування води (перший компонент) зі спиртами (другі компоненти) при 25°C: метиловий спирт; 2 – етиловий спирт; 3 – пропиловий спирт; 4 – бутиловий спирт (30°C);*

Зростання довжини алкільного радикалу в ряду наших спиртів (метиловий, етиловий пропиловий) супроводжується деякими змінами. (рис.4.14 – рис. 4.16 [74-75]) Перш за все, спостерігається перехід від гладенької параболічної форми кривої для розчинів метилового спирту до складної S-подібної форми для розчину пропилового. Відбувається посилення ендотермічного ефекту змішування у всіх інтервалах складу.

Підвищення температури супроводжується значним зростанням ендотермічності змішування, що приводить до зміни знаку (з від'ємного до додатнього) для етилового та пропилового розчинів.

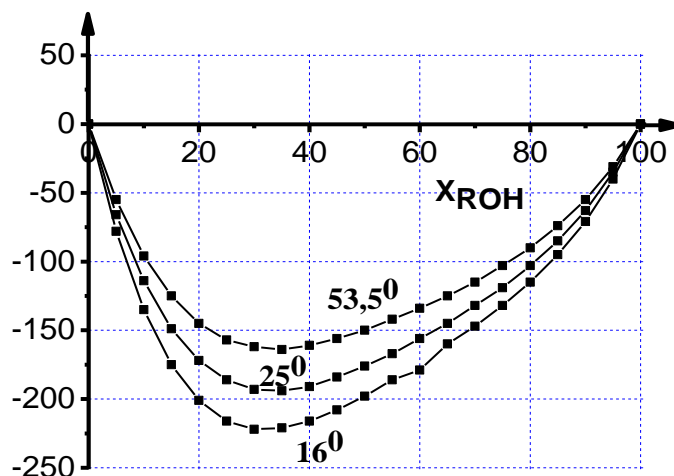


Рис.4.14 Залежність функції теплового змішування води з метиловим спиртом при різних температурах.

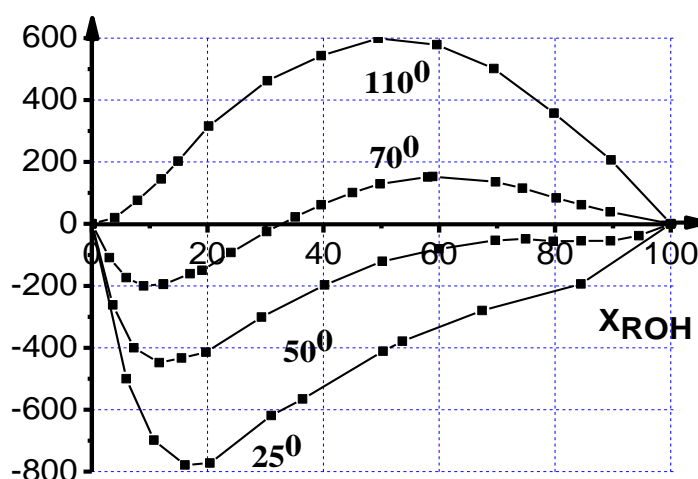


Рис.4.15 Залежність функції теплового змішування води з етиловим спиртом при різних температурах.

Екзотермічні мінімуми на кривих теплоти змішування стають більш гострими з ростом довжини алкідного радикалу спирту, а координати, що

відповідають мінімуму функції, зсуваються при цьому в сторону зменшення концентрації спирту.

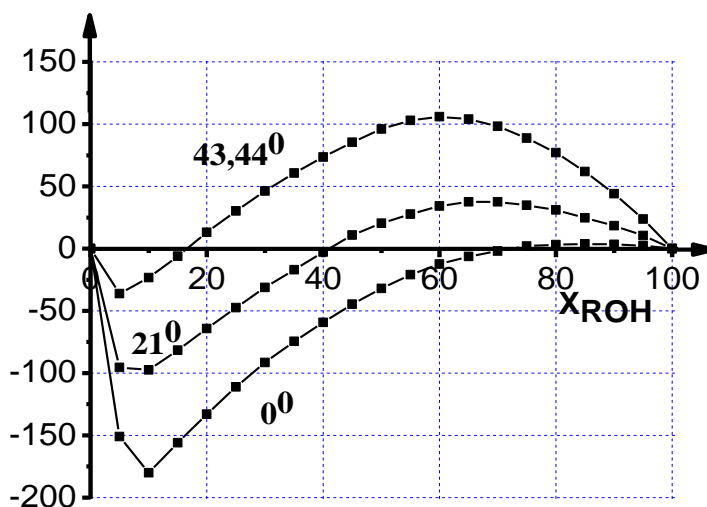


Рис.4.16 Залежність функції теплового змішування води з пропиловим спиртом при різних температурах.

Ендотермічні максимуми кривих ентальпії – пологі та нечітко виражені, проте при підвищенні температури їх положення зсуваються в бік чистої води. Окрім розчину метилового спирту, на діаграмах постерігається поділ на три області з різними типами залежності теплоти зміщення від мольної долі розчиненої речовини.

Отже, з викладеного вище можна зробити висновок, що у водному розчині метилового спирту можливо застосовувати трикомпонентну схему, а а інших спиртах – тільки дуже наближено, оскільки у вищих спиртах реалізується декілька типів комплексів.

Наприклад, для водного розчину етилового спирту Д.І.Менделєєв [49] знайшов такі типи гідратів:  $[S_1W_3]$ ,  $[S_1W_{12}]$ ,  $[S_3W_1]$ . Можна припускати, що для пропилового спирту кількість різних гідратів буде не меншою.

#### 4.5 Висновки до четвертого розділу

В рамках моделі асоціативно-комплексних систем застосовано теорію нелінійної взаємодифузії для водно - спиртових. За допомогою трикомпонентної моделі визначено ефективні (усереднені) параметри комплексів (гідратів спирту), знайдено матрицю парціальних коефіцієнтів нелінійної дифузії.

Отримані результати досить близькі до результатів, що були отримані експериментально для водного розчину метилового спирту (відхилення не перевищує 6%). Показано, що для водного розчину етилового спирту при врахуванні лише одного типу комплексу відхилення результатів складає майже 22%, а для пропилового понад 86%. Слід зазначити, що в цьому розділі використовуються найпростіші рідинні системи, де третя компонента є результатом усереднення системи комплексів («ефективний» гідрат спирту). Результат свідчить про те, що для таких систем, що є більш складними навіть у порівнянні з метиловим спиртом (аналіз ентальпії змішування), недостатньо враховувати лише один тип комплексів. Насправді у спиртах утворюється ціла серія гідратів [49]. Щоб збільшити точність обчислення потрібно враховувати більшу кількість гідратів, але при цьому сильно ускладнюється математична модель дифузійного процесу.

Аналітично досліджено зв'язок комплексоутворення і зміни об'єму системи, порівняно величину від'ємного надлишкового об'єму з кількістю комплексів гідратів. Для метилового спирту спостерігається гарне узгодження розрахованих та виміряних залежностей, а помітне відхилення значень для етилового спирту можна пояснити тим, що в даній системі насправді утворюється декілька типів комплексів. Такі результати є ілюстрацією можливостей і границь застосування трикомпонентної моделі.

Отже, у водному розчині метилового спирту можливо застосувати трикомпонентну схему, а у інших спиртах – тільки дуже наближено, так як в них виникають декілька типів комплексів.

## 5. Багатокомпонентні моделі бінарних розчинів

В даному розділі представлено узагальнення запропонованої моделі врахування впливу процесів комплексоутворення на нелінійну дифузію для врахування кількох типів комплексів.

На прикладі водного розчину оцтової кислоти в першому підрозділі наведено порівняння застосування трикомпонентної і п'ятикомпонентної моделі, що складається з молекул речовини і розчинника у чистому вигляді, їх димерів та комплексу, знайдено ефективні параметри таких систем.

У другому підрозділі представлено загальну чотирикомпонентну модель середовища, що враховує два усереднених типи комплексів, виведено рівняння для концентраційної залежності коефіцієнта взаємодифузії такої системи

### 5.1 Порівняння п'ятикомпонентної та трикомпонентної моделей на прикладі водного розчину оцтової кислоти

Оцтова (етанова) кислота  $C_2H_4O_2$  (або  $CH_3COOH$ ) належить до класу карбонових кислот (рис. 5.1). Це незабарвлена рідина з характерним запахом, змішується у всіх співвідношеннях з водою та спиртом [72]. Карбоксильна група  $COOH$  містить у собі дві функціональні групи – карбоніл та гідроксил, які взаємно впливають один на одного.

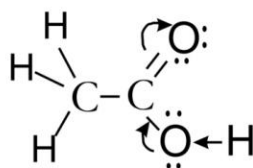


Рис. 5.1 Структура молекули оцтової кислоти

Відомо, що кислотні властивості карбонових кислот обумовлені зміщенням електронної густини в бік карбоксильного кисню і викликаною цим додатковою поляризацією зв'язку  $O-H$ . Тобто, молекули оцтової кислоти полярні і можуть утворювати водневі зв'язки як одна з одною так і з

молекулами інших типів. Висока температура кипіння обумовлена тим, що молекули даної кислоти попарно зв'язані не одним, а двома водневими зв'язками (рис. 5.2), тобто існують так звані димери.

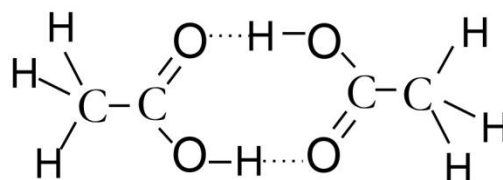


Рис. 5.2 Циклічний димер оцтової кислоти.

Розчинність оцтової кислоти у воді обумовлена утворенням водневого зв'язку між карбоною кислотою та водою (рис. 5.3). Залежність коефіцієнтів дифузії від відносного об'єму оцтової кислоти у водному розчині [8] зображено на рис. 5.4.

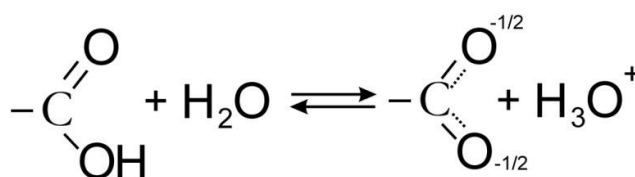
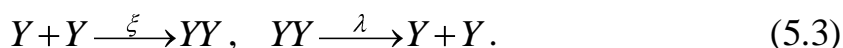
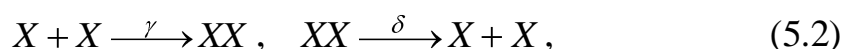
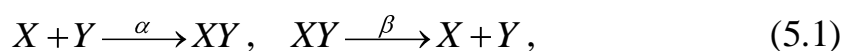


Рис. 5.3 Водневі зв'язки карбонової кислоти і води.

Розглядаючи розчин оцтової кислоти у воді [137] використовуються такі позначення:  $X$  – оцтова кислота,  $Y$  – вода. Для кімнатної температури характерне утворення у воді тримерів і тетрамерів. Але з підвищенням температури концентрація таких комплексів зменшується і на перший план виходять димерні зв'язки. Крім того, частина молекул при підвищених температурах може бути в мономолекулярному стані. Розглянемо випадок утворення та розпадання на компоненти димерів  $XX$ ,  $YY$  та комплексів  $XY$ , тобто дана модель є п'ятикомпонентною ( $X$ ,  $Y$ ,  $XY$ ,  $XX$ ,  $YY$ ):



(Вище введено позначення  $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\xi$  - імовірності утворення, а  $\beta$ ,  $\delta$ ,  $\lambda$  - імовірності розпаду відповідних комплексів.) В рамках цих уявлень даний молекулярний розчин є п'ятикомпонентним.

Закон збереження об'єму в кожен момент часу для досліджуваної системи (як і у розділі 2):

$$\sum_{i=1}^5 M_i = 1, \quad (5.4)$$

оскільки від'ємним надлишковим об'ємом в даному випадку можна також знехтувати.

Застосовано рівняння неперервності (2.19), закон нелінійної дифузії (2.20) та (5.4) для такої системи, виражаючи всі відносні об'єми через об'єм розчиненої речовини  $M_1$ . Остаточні потоки об'ємів компонент розчину, що містять у своєму складі молекули  $X$  матимуть такий вигляд:

$$\begin{cases} \dot{J}_1^r = -[A + BM_1^2] \nabla M_1, \\ \dot{J}_3^r = -[C + DM_1 + EM_1^2] \nabla M_1, \\ \dot{J}_4^r = -[F + GM_1 + HM_1^2 + JM_1^3] \nabla M_1. \end{cases} \quad (5.5)$$

Сумарний потік молекул речовини  $X$  знаходимо таким чином:

$$\dot{J}_{total} = \dot{J}_1 + \eta_1 \dot{J}_3 + \dot{J}_4. \quad (5.6)$$

( $\eta_1 = \frac{\Delta V_x}{\Delta V_x + \Delta V_y}$  - відношення молекулярних об'ємів).

Підставляючи потоки (5.5) в (5.6), отримано залежність сумарного потоку від миттєвого значення відносного об'єму речовини X  $M_1$ :

$$\dot{j}_{total} = -D_{eff}(M_1)\nabla M_1, \quad (5.7)$$

де введено позначення:

$$D_{eff}(M_1) = [D_0 + D_1M_1 + D_2M_1^2 + D_3M_1^3]. \quad (5.8)$$

Для зручності перепишемо у вигляді:

$$\frac{D_{eff}(M_1)}{D_0} = [1 + A_1M_1 + A_2(M_1)^2 + A_3(M_1)^3], \quad (5.9)$$

де  $D_0, A_1, A_2, A_3$  - константи системи,  $M_1$  - відносний об'єм речовини.

В рамках даного підходу було апроксимовано залежність коефіцієнта дифузії для випадку «оцтова кислота – вода» [8] отриманим виразом (5.9) (рис.5.4).

Таким чином видно, що порівнюючи експериментальні дані залежності коефіцієнта дифузії від початкової концентрації розчиненої речовини з теоретичними формулами, можна знайти коефіцієнти  $A_i$ , які несуть інформацію про процеси комплексоутворення в бінарній системі в рамках п'ятикомпонентної моделі.

Також можна оцінити залежність відносних об'ємів компонент розчину від початкового значення відносного об'єму внесеної в розчинник речовини.

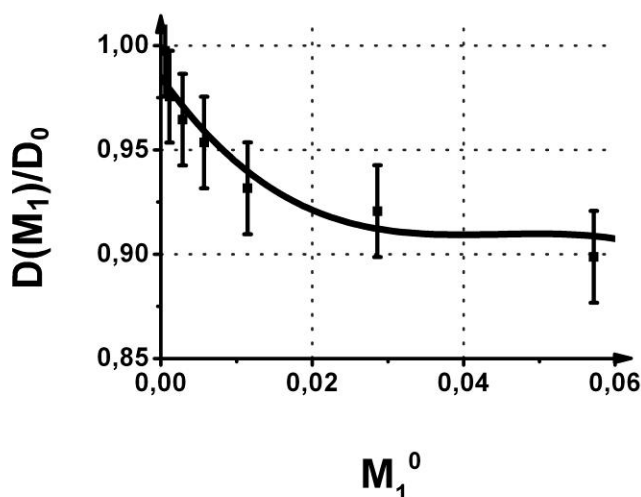


Рис.5.4 Залежність коефіцієнта дифузії від відносного об'єму для водного розчину оцтової кислоти за набору коефіцієнтів системи  $A_1 = -5, A_2 = 120, A_3 = -850$  (Середньоквадратичне відхилення апроксимації складає 0.04).

Вважаємо початковим моментом  $t = 0$  внесення речовини у розчинник. Зрозуміло, що до даного моменту комплексоутворень ще не було. Отже початкові умови мають вигляд:

$$M_1^0, M_2^0 \neq 0, M_3^0, M_4^0, M_5^0 = 0. \quad (5.10)$$

Закон збереження об'єму має вигляд:

$$M_1^0 + M_2^0 = 1, (t = 0) \quad (5.11)$$

Знаючи молекулярні об'єми  $\Delta V_i$  усіх речовин та імовірності утворення(розпаду) речовин, що беруть участь у реакціях, можна визначити загальну кількість речовин  $X$ ,  $Y$ ,  $XY$  та  $XX$  у всіх компонентах:

$$\begin{cases} M_1 = M_1^0 - \alpha_1 M_1^0 M_2^0 + \beta_1 M_3^0 - \gamma (M_1^0)^2 + \delta M_4^0, \\ M_2 = M_2^0 - \alpha_2 M_1^0 M_2^0 + \beta_2 M_3^0 - \xi (M_2^0)^2 + \lambda M_5^0, \\ M_3 = M_3^0 + \alpha_3 M_1^0 M_2^0 - \beta_3 M_3^0, \\ M_4 = M_4^0 + \gamma (M_1^0)^2 - \delta M_4^0, \\ M_5 = M_5^0 + \xi (M_2^0)^2 - \lambda M_5^0. \end{cases} \quad (5.12)$$

Використовуючи закон збереження (5.11) та початкові умови (5.10) перепишемо систему (5.12) в залежності лише від  $M_1^0$ :

$$\begin{aligned} M_1 &= (1 - \alpha_1) M_1^0 - (\gamma - \alpha_1) (M_1^0)^2, \\ M_2 &= 1 - \xi - (\xi - \alpha_2) M_1^0 + (\alpha_2 - \xi) (M_1^0)^2, \\ M_3 &= \alpha_3 M_1^0 - \alpha_3 (M_1^0)^2, \\ M_4 &= \gamma (M_1^0)^2, \\ M_5 &= \xi (1 - M_1^0)^2 \end{aligned} \quad (5.13)$$

Графічні залежності відносного об'єму компонент розчину від початкового об'єму розчиненої речовини представлені на рис. 5.5.

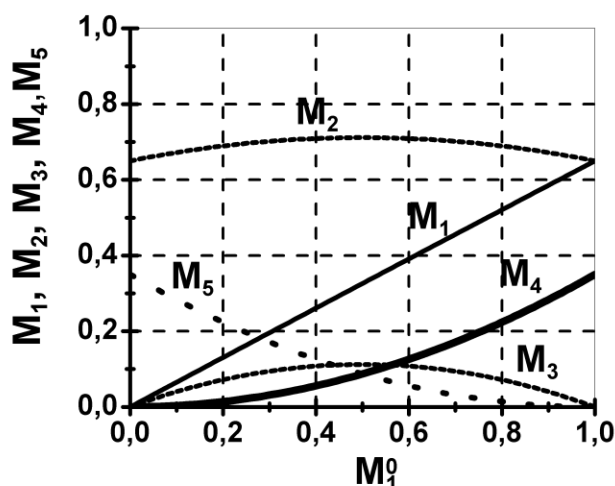


Рис. 5.5 Залежність відносних об'ємів компонент розчину від початкового об'єму розчиненої речовини для  $\alpha = 0.45$ ,  $\eta_1 = 0.77$ ,  $\gamma = 0.35$ ,  $\xi = 0.35$ .

Дана п'ятикомпонентна модель може бути узагальненою на випадок врахування комплексів більш складних типів (наприклад, тримерів XXX).

Інший варіант розгляду полягає в тому, що ми не будемо накладати обмеження на кількість молекул в асоціаті, але як і раніше будемо враховувати один ефективний комплекс типу  $[X_n Y_m]$ . В цьому випадку можна скористатися результатами підрозділу 2.2, застосувавши трикомпонентну модель і використовувати для розрахунку формулу (2.39). Найкраща відповідність експериментальним результатам (рис. 5.7) спостерігається при таких значеннях параметрів розрахунку:  $\alpha/\beta = 150$ ,  $k = 2$ ,  $l = 1$ ,  $n = 8$ ,  $m = 3$ ,  $\Delta V_1 = 95.1$ ,  $\Delta V_2 = 30.0$ ,  $d_{12} = 1.3$ ,  $d_{13} = 0.1$ ,  $d_{23} = 0.1$ .

З експериментальної залежності (рис. 5.6) видно, що значення коефіцієнта дифузії на краях збігаються і дорівнюють нашому  $d_{12}$  (детальніше див. підрозділ 2.2). Це свідчить про неможливість застосування найпростішого типу комплексу, так як останній має містити не менше двох молекул кожного виду.

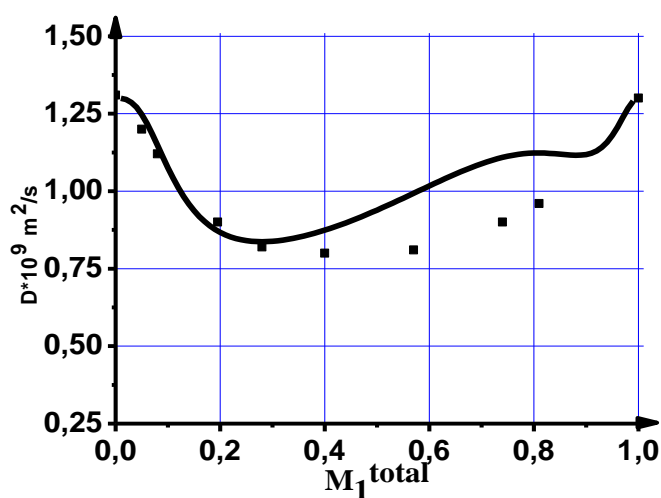


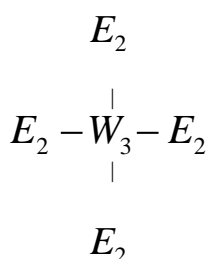
Рис. 5.6 Теоретичне моделювання залежності коефіцієнта дифузії від відносного об'єму для оцтової кислоти у воді при  $T = 25^{\circ}\text{C}$ : точки - експериментальні дані [8], суцільна лінія – теоретичний експеримент.

Теоретично змодельована залежність коефіцієнта дифузії для даної кислоти представлена на Рис 5.6. Відносна похибка даного моделювання не перевищує 16%.

Отже, виходячи з отриманих результатів: 8 молекул кислоти утворюють так звану квазісполуку з 3 молекулами води (рис. 5.7). Реакцію запишемо у вигляді:



Тут  $E$  – молекула оцтової (етанової) кислоти,  $W$  – води.



*Рис.5.7 Структурне зображення ефективного комплексу розчину «оцтова кислота-вода».*

На рис. 5.8 наведено залежність теплоти змішування в розчині «оцтова кислота – вода» від мольних долей кислоти [74-75]. Несиметричність функції відносно 50% та зміна знаку свідчать, що така система має складну систему комплексів, а представлені моделі є тільки певним узагальненим наближенням. Не виключено, що виходячи з такої залежності існує велика ймовірність утворення двох типів комплексів, але врахування останнього значно ускладнить необхідні розрахунки.

Аналізуючи (5.18) можна розрахувати, що якщо до складу комплексу входять 8 молекул кислоти і 3 молекули води (всього 11 одиниць), то мольна

доля кислоти в комплексі становитиме  $\frac{8}{11}$  або 72%, що в свою чергу означає,

що максимум теплоти змішування (ентальпії) лежить в околі розрахованої величини, це і підтверджує рис. 5.8.

Порівнюючи застосування п'яти- та трикомпонентної моделі на прикладі водного розчину оцтової кислоти можна зробити висновки, що перша в рамках описаного підходу застосовується тільки для малих концентрацій і не несе точної інформації про структурні складові розчину, має досить громіздкі обчислення, хоча і дозволяє враховувати водночас різні типи комплексів. Остання (трикомпонентна модель) на повному діапазоні концентрацій аналізує даний розчин, а структура усередненого комплексу підтверджується даними з дослідження концентраційної залежності ентальпії розчину.

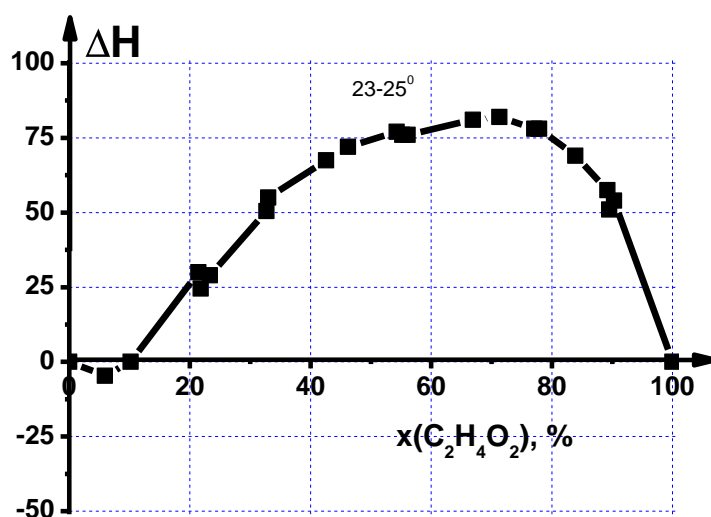


Рис.5.8 Ентальпія змішування оцтової кислоти з водою при 23-25°C [74-75].

## 5.2 Чотирикомпонентна модель з урахуванням двох ефективних комплексів

Якщо розглядати багатоконпонентне середовище (наприклад чотирикомпонентне і більше) в рамках запропонованої у розділі 2 методики, то матимемо такі співвідношення:

$$\begin{aligned} \alpha: X^k + Y^l &\rightarrow X^n Y^m, & \beta: X^n Y^m &\rightarrow X^k + Y^l, \\ \gamma: X^k + Y^l &\rightarrow X^p Y^r, & \delta: X^p Y^r &\rightarrow X^k + Y^l. \end{aligned} \quad (5.15)$$

У рамках таких уявлень даний молекулярний розчин є чотикомпонентним:  $X^k$ ,  $Y^l$ ,  $X^n Y^m$  та  $X^p Y^r$ .

В результаті таких наближень та враховуючи (2.9) записано відносні об'єми компонент:

$$M_3 = \frac{\beta}{\alpha} M_1^{\frac{n}{k}} (1 - M_1 - M_3 - M_4)^{\frac{m}{l}}. \quad (5.16)$$

$$M_4 = \frac{\delta}{\gamma} M_1^{\frac{p}{k}} (1 - M_1 - M_3 - M_4)^{\frac{r}{l}}. \quad (5.17)$$

Сумарний потік молекул речовини  $X$  знаходиться наступним чином:

$$\mathbf{j}_{total} = \mathbf{j}_1 + \eta_1 \mathbf{j}_3 + \eta_2 \mathbf{j}_4. \quad (5.18)$$

( $\eta_1 = n\Delta V_X / (n\Delta V_X + m\Delta V_Y)$ ,  $\eta_2 = p\Delta V_X / (p\Delta V_X + r\Delta V_Y)$  - відношення молекулярних об'ємів).

Розподіл квазікомплексів даного розчину зображено на рис.5.9. Ефективний коефіцієнт дифузії такої системи має вигляд:

$$\begin{aligned} D_{eff}(M^{total}) = & [(d_{12} - q_{13}M_3 - q_{14}M_4) + \frac{\partial M_3}{\partial M_1}(\eta_1 d_{23} + q_{13}(M^{total} - \eta_1 M_3 - \eta_2 M_4) - q_{34}M_4) + \\ & + \frac{\partial M_4}{\partial M_1}(\eta_2 d_{24} + q_{14}(M^{total} - \eta_1 M_3 - \eta_2 M_4) + q_{34}M_3)] \cdot \frac{1}{[1 + \eta_1 \frac{\partial M_3}{\partial M^{total}} + \eta_2 \frac{\partial M_4}{\partial M^{total}}]} \end{aligned} \quad (5.19)$$

Тут введено позначення через парціальні коефіцієнти нелінійної взаємодифузії  $q_{13} = d_{12} - d_{13} - \eta_1 d_{13} - \eta_1 d_{23}$ ,  $q_{14} = d_{12} - d_{14} - \eta_2 d_{14} + \eta_2 d_{24}$ ,

$$q_{34} = \eta_1 d_{23} - \eta_1 d_{34} - \eta_2 d_{24} + \eta_2 d_{34}$$

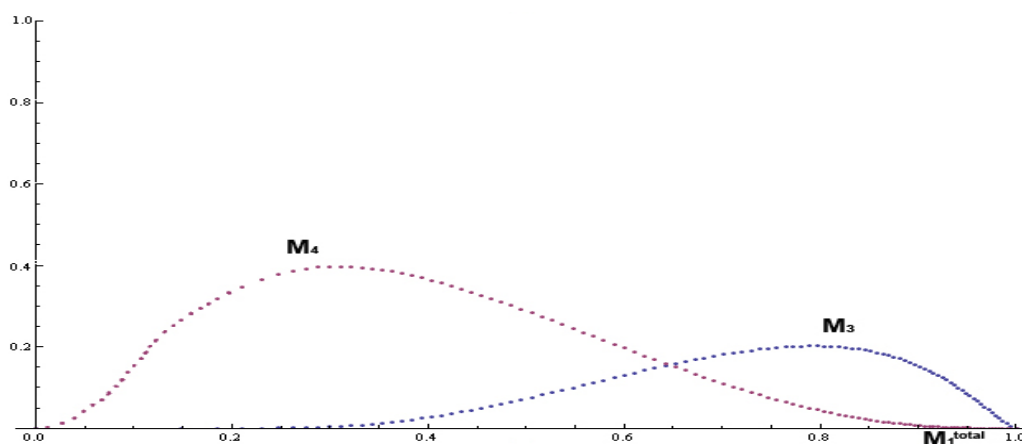


Рис. 5.9 Схематична залежність відносних об'ємів квазікомплексів чотирикомпонентного розчину від об'єму  $M_1^{total}$ .

### 5.3 Висновки до п'ятого розділу

Продемонстровано застосування п'ятикомпонентної моделі для опису водних розчинів оцтової кислоти. Для того ж самого розчину, враховуючи складні асоціати та один ефективний комплекс застосовано трикомпонентну модель. Похибка теоретичного моделювання не перевищує 9,6%. Остання на відміну від п'ятикомпонентної аналізує даний розчин на повному діапазоні концентрацій, а структура усередненого комплексу підтверджується даними з дослідження концентраційної залежності ентальпії рідинної системи.

Варто зазначити, що додаючи до розгляду кількість квазікомпонент, вираз для ефективного коефіцієнта дуже ускладнюється, що робить практично неможливим точно проаналізувати процес дифузії у складних органічних речовинах. Проте, як було показано в цьому розділі, урахування утворення лише декількох агрегатів дозволяє достатньо точно розраховувати ефективний коефіцієнт дифузії. Такий підхід є підґрунтям для дослідження більш складних речовин, таких як водні розчини етилового чи пропилового спиртів (див. розділ 4).

## Висновки:

У роботі розглянуто вплив процесів комплексоутворення на нелінійну дифузію у багатокомпонентних рідинних системах. За результатами проведених досліджень можна зробити такі висновки:

1. На основі теорії нелінійної дифузії показано, що основні особливості концентраційної залежності швидкості дифузійного переносу компонент рідинної системи нерозривно пов'язані із процесами утворення/розпаду комплексів чи асоціатів; і можна дослідити особливості структурного складу молекулярних розчинів ряду речовин та отримати кількісні характеристики квазіхімічних реакцій виходячи лише з аналізу особливостей дифузії у таких системах.

2. Запропоновано модель, у якій бінарний молекулярний розчин з частинками, що постійно змінюють партнерів взаємодії (багаточастинкова задача), замінюється ідеальною тернарною моделлю – трикомпонентною системою, компоненти якої не взаємодіють (сукупність одночастинкових задач).

3. Для молекулярних розчинів сформульовано умови, при яких закон нелінійної дифузії може бути записаний у формі закону Фіка із коефіцієнтом дифузії, що залежить від концентрації речовин у явному вигляді. Для бінарного розчину аналітично знайдено вираз для ефективного коефіцієнта взаємодифузії з урахуванням квазіхімічних реакцій на основі тернарної моделі системи. Розвинуто методику його знаходження для моделі системи, що включає більше ніж три компоненти.

4. Показано, що введення третьої компоненти у молекулярному розчині у вигляді ефективного комплексу типу 1-1 можливе при виконанні двох умов: ентальпія змішування має екстремум при молярному співвідношенні 1:1 і на границях повного інтервалу розчинення значення коефіцієнта взаємодифузії відрізняються між собою. Аналітично виведено систему рівнянь для знаходження парціальних коефіцієнтів нелінійної дифузії для таких систем.

5. На прикладі бінарних молекулярних розчинів (які задовольняють умовам п.4) показано, що розвинутий підхід дозволяє описати експериментально визначені концентраційні залежності коефіцієнта дифузії з досить високою точністю (до 2%). При цьому парціальні коефіцієнти нелінійної взаємодифузії є константами, що доводить можливість їх розгляду як матеріальних параметрів речовини.

### Список використаної літератури:

1. *Ландау Л.Д.* Гидродинамика / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – М.: Наука. – 1986. – 736 с.
2. *Fick A.* Ueber Diffusion / A. Fick // Pogg. Ann. Phys. Chem. – 1855. – 170 (4. Reihe 94). – P. 59-86.
3. *Groot C.* Неравновесная термодинамика / С. Гроот, П. Мазур. – М: Мир. – 1964 – 456 с.
4. *Леонтович М.А.* Введение в термодинамику. Статистическая физика / М.А. Леонтович. – М: Наука. – 1983. – 416 с.
5. *Френкель Я. И.* Кинетическая теория жидкостей / Я. И. Френкель. – М.: Мир. – 1975. – 592 с.
6. *Грэй П.* Физика простых жидкостей. Статистическая теория / Ред. Г. Темперли, Дж. Роулисон, Дж. Рашбрук. – М.: Наука. – 1971. – 309с.
7. *McKetta John J.* Encyclopedia of Chemical Processing and Design / John J. McKetta. – N.-Y. – 1985. – 497 p.
8. *Medvedev O.O.* Modeling diffusion coefficients in binary mixtures / Oleg O. Medvedev and Alexander A. Shapiro. // Fluid Phase Equilibria. – 2004. – Vol. 225. – P. 13-22.
9. *Hipolito R.S.* Effect of differential mobility on biased diffusion of two species / R.S. Hipolito, R.K.P. Zia, B. Schmittmann. // J. Phys. A General Phys. – 2003. – Vol. 36. – Iss. 18. – P. 4963-4975.
10. *Medvedev O.O.* Modeling diffusion coefficients in binary mixtures of polar and non-polar compounds / Oleg O. Medvedev, Alexander A. Shapiro // Fluid Phase Equilibria. – 2005. – Vol. 236. – Iss. 1. – P. 111-124.
11. *Darken L.S.* Diffusion, Mobility and Their Interrelation through Free Energy in Binary Metallic Systems / L.S. Darken // Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng., 1948. – Vol. 175. – P. 184-194.
12. *Vergara A.* Multicomponent diffusion in systems containing molecules of different size. 4. Mutual diffusion in the ternary system tetra(ethylene

- glycol)-di(ethylene glycol)-water / A. Vergara, L. Paduano, R. Sartorio // Journal of Physical Chemistry B. – 2001. – Vol. 105. – Iss. 1. – P. 328-334.
13. *Carter J.M.* Second-Order Concentration Correction to the Mutual Diffusion Coefficient of a Suspension of Hard Brownian Spheres / J.M. Carter, G.D. Phillies // Journal of Physical Chemistry. – 1985. – Vol. 89. – P. 5118-5124.
  14. *I.M.J.J. van de Ven-Lucassen* Fast and convenient implementation of the Taylor dispersion method / I.M.J.J. van de Ven-Lucassen, F.G. Kieviet, P.J.A.M. Kerkhof // J. Chem. Eng. Data. – 1995. – Vol. 40. – P. 407-411.
  15. *Derlacki Z.J.* Diffusion coefficients of methanol and water and the mutual diffusion coefficient in methanol–water solutions at 278 and 298 K/ Z.J. Derlacki, A.J. Easteal, A.V.J. Edge, L.A. Wolf, Z. Roksandic // J. Phys. Chem. – 1985 – Vol. 89. – P. 5318- 5322.
  16. *Grossmann T.* Ternary Diffusion Coefficients of Glycerol + Acetone + Water by Taylor Dispersion Measurements at 298.15 K. Acetone-Rich Region / T. Grossmann, J. Winkelmann // J.Chem. Eng. Data. – 2007 – Vol. 52. – Iss. 2.– P. 336-340.
  17. *Pratt K.C.* The mutual diffusion coefficient of ethanol-water mixtures: determination by a rapid – new method / K.C.Pratt, W.A.Wakeham // Proc. R. Soc. London, Series A. – 1974. – Vol. 336. – P. 393-406.
  18. *Адаменко І. І.* Фізика рідин та рідинних систем / І.І. Адаменко, Л.А. Булавін. – К.: АКМА. – 2006. – 660 с.
  19. *Гюльназаров Э.С.* К вопросу в теории голографической записи на фотополимеризующемся материале / Э.С. Гюльназаров, В.В.Обуховский, Т.Н. Смирнова // Оптика и спектроскопия. – 1990. – Том. 69. – №1. – С. 178-182.
  20. *Обуховский В.В.* Модель процесса голографической записи на фотополимеризующихся композитах / В.В. Обуховский, Т.Н Смирнова // Оптика и спектроскопия. – 1993. Том. 74. – №4. – С.778-785.

21. *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.Communication*. – 2000. – Vol. 174. – № 5-6. – P. 391-404.
22. *Karpov H.M.* Generalized model of holographic recording in photopolymer materials / H.M. Karpov, V.V. Obukhovsky, T.N. Smirnova // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*. – 1999. – Vol. 2. – №3. – P. 66-70.
23. *Гріднева Ю.В.* Вплив міжмолекулярної взаємодії на дифузію в рідинах / Ю.В. Гріднева, В.В. Обуховський // *Вісник Київського університету*. – 2003. – №3. – С. 284-288.
24. *Ilchenko O.O.* The contribution of water cluster vibration modes in Raman spectrum / O.O. Ilchenko, V.V. Obukhovsky, V.V.Lemeshko, V.V.Nikonova, A.M. Kutsyk // *Вісник Київського університету. Радіофізика та електроніка*. – 2011. – Вип.16. – С. 21-23.
25. *Philibert J.* One and a Half Century of Diffusion: Fick, Einstein, before and beyond / J.Philibert // *Diffusion Fundamentals*. – 2006. – Vol. 4. – P. 6.1 - 1.19.
26. *Чалый А.В.* Неравновесные процессы в физике и биологии / А.В. Чалый. – К.: Наукова думка. – 1997. – 183 с.
27. *Maxwell J. C.* On the dynamical theory of gases / J.C. Maxwell // *The Scientific Papers of J. C. Maxwell*. – 1965. – P. 26–78.
28. *Stefan J.* Über das Gleichgewicht und Bewegung, insbesondere die Diffusion von Gemischen / J. Stefan // *Sitzungsberichte der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften Wien*. – 1871. – Vol. 63. – P. 63-124.
29. *Rehfeldt S.* Measurement and calculation of multicomponent diffusion coefficients in liquids / S. Rehfeldt, J. Stichlmair // *Fluid Phase Equilibria*. – 2007. – Vol. 256. – P. 99–104.

30. *Семенов С.Н.* О термодинамике массопереноса в неизотермических молекулярных жидких смесях / С.Н.Семенов, М.Е. Шимпф // УФН. – 2009. – Том. 179 – № 10. – С.1105-1115.
31. *Groot S.R.* Non-equilibrium thermodynamics / S.R. deGroot, P. Mazur. – North Holland publishing Co. Amsterdam. – 1962.
32. *Schmittmann B.* An Introduction to the Statistical Mechanics of Driven Diffusive Systems / B.Schmittmann, R.K.P.Zia // Phase transition and critical phenomena. – 1995. – Vol. 17. – P. 111-132.
33. *Румер Ю.Б.* Термодинамика, статистическая физика и кинетика / Ю.Б.Румер, М.Ш.Рывкин. – М.: Наука. – 1977. – 551 с.
34. *Гомонай В.І.* Фізична хімія / В.І.Гомонай, О.В.Гомонай. – Ужгород. – 2004. – 712 с.
35. *Кубасов А.А.* Химическая кинетика и катализ. Часть 2 / А.А.Кубасов. – М.: Наука. – 2005. – 158 с.
36. *Grindrod P.* The Theory and Applications of Reaction-Diffusion Equations / P. Grindrod. – Oxford University Press. – 1996.
37. *Колмогоров А.Н.* Исследование уравнения диффузии, соединенной с возрастанием количества вещества, и его применение к одной биологической проблеме / А.Н. Колмогоров, И.Г. Петровский, Н.С. Пискунов // Бюллетень МГУ. Серия "Математика и механика". – 1937. – Том 1. – С. 1–26.
38. *Murray J. D.* Mathematical Biology II: Spatial Models and Biomedical Applications / J. D. Murray. – Springer. – 1993. – 811 p.
39. *Liehr A.W.* Dissipative Solitons in Reaction Diffusion Systems. Mechanism, Dynamics, Interaction / A. W. Liehr. – Volume 70 of Springer Series in Synergetics, Springer, Berlin Heidelberg. – 2013. – P. 1-41.
40. *Turing A.M.* The Chemical Basis of Morphogenesis / A. M. Turing // Phil. Transact.RoyalSoc.London. Ser. B. – 1952. – Vol. 237. – № 641. – P. 37-72.
41. *Mikhailov A. S.* Foundations of Synergetics I. Distributed Active Systems / A. S. Mikhailov. – Berlin: Springer. – 1990. – 187 p.

42. *Gilding B.H.* Travelling Waves in Nonlinear Diffusion Convection Reaction, B. H. Gilding and R. Kersner. – Birkhäuser. – 2004. – 190 p.
43. *Fife P. C.* Mathematical Aspects of Reacting and Diffusing Systems / P. C. Fife. – Springer-Verlag. – 1979. – 185 p.
44. *Булавін Л.А.* Молекулярна фізика / Л.А. Булавін, Д.А. Гаврюшенко, В.М. Сисоєв. – К.: Знання. – 2006. – 540 с.
45. *Френкель Я. И.* Теория жидкого состояния / Я.И. Френкель. – М.: Правда. – 1948. – 24 с.
46. *Noskov S.Y.* Structure of methanol-methanol associates in dilute methanol-water mixtures from molecular dynamics simulation / S.Y. Noskov, M.G.Kiselev, A.M. Kolker, B.M. Rode // Published by Elsevier Science B. – 2001. – Vol. 91. – P. 157-165.
47. *Кутепов А.М.* Вода: структура, состояние, сольватация. Достижения последних лет / А.М. Кутепов. – М. Наука. – 2003. – 404 с.
48. *Белега Е.Д.* Динамика процесса изомеризации гексамера / Е.Д. Белега, К.А. Татаренко // Химическая физика. – 2009. – Том 28. – № 5. – С. 79-84.
49. *Менделеев Д.И.* Растворы / Д.И. Менделеев. – М.: Наука. – 1959. – 1163 с.
50. *Атамась Н.О.* Зміна локальної структури води при розчиненні пропанолу / Н.О. Атамась, О.О. Атамась, Л.А. Булавін // УФЖ. – 2009. – Том 54. – №6. – С. 570-574.
51. *Katz E.D.* Methanol-water association and its effect on solute retention in liquid chromatography / E.D. Katz, C.H. Lochmuller, R.P.W. Scott // Anal. Chem. – 1989. – Vol. 61. – P. 349-355.
52. *Атамась Н.О.* Аналіз енергетичних властивостей та радіальних функцій розподілу системи пропанол-вода / Н.О. Атамась, О.А. Василькевич, В.В. Кротенко // Доповіді Національної академії наук України. – 2010. – №8. – С. 83-87.

53. *Zhao Z.* Dtection and identification of a methanol-water complex by factor analysis of infrared spectra / Z. Zhao, E. Malinowsky // *Anal Chem.* – 1999. – Vol. 71. – P. 602.
54. *Guo J.-H.* Molecular Structure of alcohol-water mixtures / J.-H. Guo, A. Augustsson, S. Kashtanov, J.-E. Rubensson, D.K. Shuh, H. Agren, J. Nordgren // *Physical Review Letters.* 2003. – Vol. 91. – Iss. 15. – P. 157401.
55. *Guo J.-H.* X-ray Emission Spectroscopy of Hydrogen Bonding and Electronic Structure of Liquid Water / J.-H. Guo, Y. Luo, A. Augustsson, J.-E. Rubensson, C. Sathe // *Physical Review Letters.* 2002. – Vol. 89. – P. 137402.
56. *Загорец П.А.* О структуре гидратов в водных растворах/ П.А. Загорец, В.И. Ермаков, А.П. Грунау // *Ж. физ химии.* – 1965. – Том.39. – С. 9.
57. *Вукс М.Ф.* Диэлектрическая поляризация спиртов в растворах / М.Ф. Вукс // *Исследование воды и водных систем физическими методами.* – 1989. – Вып. 7. – С. 172-180.
58. *Mauviel G.* Free – Volume theory applied to diffusion in liquids: A critical analysis / Guillain Mauviel and Eric Favre. // *Ind. Eng Chem Res.* – 2004. – Vol. 43. – Iss. 21. P. 6847-6854.
59. *Буриков С.А.* Диагностика водно-этанольных растворов методом спектроскопии комбинационного рассеяния света / С.А. Буриков, Т.А. Доленко, С.В. Пацева, В.И. Ютаков // *Оптика атмосферы и океана. Изд. Сибирского отделения РАН.* – 2009. – Т. 22. – № 11. – С. 1082-1088.
60. *Булавін Л.А.* Концентраційні особливості динаміки молекул розчинів вода-пропиловий спирт / Л.А. Булавін, Н.О. Атамась, та ін. // *УФЖ.* – 2010. – Том 55. – №6. – С. 694-698.
61. *Чечко В.Є.* Модель мікронеоднорідної кластерної структури / В.Є. Чечко, Т.В. Локотош, М.П. Маломуж та ін. // *Журнал фізичних досліджень.* – 2003. – Том 7. – С. 175.
62. *Boyd S. L.* A Density Functional Study of Methanol Clusters / S. L. Boyd, R. J. Boyd. // *J. Chem. Theory Comput.* – 2007. – Vol. 3. – P. 54-61.

63. *Pogorelov V.* Nanoscale molecular clusters and vibrational relaxation in simple alcohols / V. Pogorelov, A. Yevglevsky, I. Doroshenko, L. Berezovchuk, Yu. Zhovtobryuch // *Superlattices and Microstructures*. – 2008. – Vol.44. – P. 571–576.
64. *Pogorelov V.* The structure of liquid alcohols and the temperature dependence of vibrational bandwidth / V. Pogorelov, L. Bulavin, I. Doroshenko, O. Fesjun, O. Veretennikov // *Journal of Molecular Structure*. – 2004. – Vol. 708. – P. 61–65.
65. *Моррисон Р.* Органическая химия / Р.Моррисон, Р. Бойд. – М. Наука. – 1974. – 1132 с.
66. *Шахпаронов М.И.* Методы исследования теплового движения молекул и строения жидкостей / М.И. Шахпаронов. – М.: Изд-во МГУ. – 1963. – 281 с.
67. *Пиментел Джордж К.* Водородная связь / Джордж К. Пиментел, Обри Л Мак-Клеллон. – М.: Мир. – 1964. – 462 с.
68. *Альпер Г.А.* Молекулярная ассоциация и физико-химические свойства растворов неэлектролитов. Химия растворов АН СССР Ин-т химии неводных растворов / Г.А. Альпер. – Иваново. – 1991. – 371 с.
69. *Эткин В.А.* Термокинетика (термодинамика неравновесных процессов переноса и преобразования энергии) Уч. Пособие для ВУЗов Тольятти / В.А. Эткин. – Тольятти. – 1999. – 216 с.
70. *Стратонович Р.Л.* Нелинейная неравновесная термодинамика / Р.Л. Стратонович. – М.: Наука. – 1985. – 479 с.
71. *Крестов Г.А.* Растворы неэлектролитов в жидкостях / М.Ю. Никифоров, Г.А. Альпер, В.А. Дуров, В.П. Королев, А.И. Вьюгин, Г.А. Крестов, В.В. Мясоедова, А.Г. Крестов. – М.: Наука. – 1989. – 264 с.
72. *Крестов Г.А.* Комплексообразование в неводных растворах / Г.А. Крестов. – М.: Наука. – 1989. – 255 с.

73. *Крестов Г.А.* Физико-химические свойства бинарных растворителей / Г.А. Крестов, В.Н. Афанасьев, Л.С. Ефремова. – Л Химия ЛО. – 1988. – 688 с.
74. *Белоусов В.П.* Теплоты смешения жидкостей / В.П. Белоусов, А.Г. Морачевский. – Л.: Химия ЛО. – 1970. – 251 с.
75. *Белоусов В.П.* Термодинамика водных растворов неэлектролитов / В.П. Белоусов, М.Ю. Панов. – Л., Химия. – 1983. – 264 с.
76. *Еремин Е.Н.* Основы химической кинетики в газах и растворах / Е.Н. Еремин. – М.: Издательство МГУ. – 1971. – 297 с.
77. *Weyer L. G.* Spectra-structure Correlations in the Near-infrared / L. G. Weyer, S.-C. Lo // Handbook of Vibrational Spectroscopy, edited by J.M. Chalmers and P.R. Griffiths. Chichester: John Wiley & Sons. – 2002. – Vol. 3. – P. 1817- 2002.
78. *Edwards H. G.M.* Spectra-Structure Correlations in Raman Spectroscopy / H. G.M. Edwards // Handbook of Vibrational Spectroscopy, edited by J.M. Chalmers and P.R. Griffiths. Chichester: John Wiley & Sons. – 2002. – Vol. 3. – P. 1838 – 2002.
79. *Jiang J.-H.* Self-Modeling Curve Resolution (SMCR): Principles, Techniques and Application / J.-H. Jiang, Y. Ozaki // Appl. Spec. Rev. – 2002. – Vol. 37. – P. 321.
80. *Шахпаронов М. И.* Механизмы быстрых процессов в жидкостях / М.И Шахпаронов. – М: Высшая школа. – 1980. – 325 с.
81. *Obukhovsky V.V.* Nonlinear diffusion and intermolecular interactions: experimental verification. V.V. Obukhovsky, O. O. Ilchenko, V.V. Nikonova, A.M. Kutsyk // 4-th Conference on Statistical Physics: Modern Trends and Applications, Lviv, Ukraine. – 2012. – P. 1.
82. *Ilchenko O. O.* Study of complexation in cyclohexane-ethyl acetate mixtures by infrared spectroscopy. / O.O. Ilchenko, A.M. Kutsyk, V.V. Nikonova, V.V. Obukhovsky // XXI International School-seminar of Galyna

- Puchkovska "Spectroscopy of molecules and crystals", Beregove, Bakhchisaray region, The Crimea, Ukraine. – 2013. – P. 70.
83. Родионова О.Е. Хемометрика. Достижения и перспективы / О.Е. Родионова, А.Л. Померанцев // Успехи химии. – 2006. – Том. 75. – №4. – P. 271-287.
84. Родионова О.Е. Интервальный метод обработки многоканальных экспериментов. 01.04.01-Приборы и методы экспериментальной физики, диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук. Учреждение Российской академии наук, Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва. – 2008. – 272 с.
85. Ilchenko O.O. Determination of composite complexes concentration using the data of Raman spectra matrix of binary liquid mixtures / O.O. Ilchenko, A.M. Kutsyk, V.V. Obukhovsky, V.V. Lemeshko, V.V. Nikonova // Abstracts of International Student Conference "Science and Progress", St.Petersburg, Russia. – 2011. – P. 153.
86. Ilchenko O. O. Intermolecular interaction and diffusion in n-propanol-water mixture / O. O. Ilchenko, V.V. Obukhovsky, V.V. Lemeshko, Ya.O. Usenko, V.V. Nikonova, A.M. Kutsyk // Proceedings of the VII International Conference "Electronics and Applied Physics", Kyiv, Ukraine. – 2012. – P. 18-19.
87. Сущинский М. М. Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов / М. М. Сущинский. – М: Наука. – 1969. – 576 с.
88. Egashira K. Low-Frequency Raman Spectroscopy of Ethanol-Water Binary Solution: Evidence for Self-Association of Solute and Solvent Molecules / K. Egashira, N. Nishi // J. Phys.-Chem. B. – 1998. – Vol. 102. – No.21. – P. 4054-4057.
89. Moggridge G.D. Prediction of mutual diffusion coefficients in non-ideal mixtures from pulsed field gradient NMR data: Triethylamine-water near its

- consolute point / C. D'Agostino, N.D. Mantle, L.F. Gladden, G.D. Moggridge // *Chem. Engeneering Science*. – 2012. – Vol. 74. – P.105-113.
90. *Crooks J.E.* Measurement of Diffusion Coefficients / John E. Crooks // *Journal of Chemical Education*. – 1989. – Vol. 66 – Iss. 7. – Pp. 614-615.
91. *Rashidnia N.* Measurement of the Diffusion Coefficient of Miscible Fluids Using Both Interferometry and Wiener's Method / N. Rashidnia, R. Balasubramaniam, atal // *International Journal of Thermophysics*. – 2001. – Vol. 22. – Iss. 2. – P. 547-555.
92. *Thrippleton M.J.* A fast method for the measurement of diffusion coefficients: one-dimensional DOSY / Michael J. Thrippleton, Nikolaus M. Loening and James Keeler // *Magn. Reson. Chem*. – 2003. – Vol. 41. – Pp. 441–447.
93. *Alizadeh A.* The theory of the Taylor dispersion technique for liquid difusivity measurements / A. Alizadeh, C. A. N. Castro, W.A. Wakeham // *International Journal of Thermophysics*. – 1980. – Vol. 1. – Iss. 3. – P. 243-284.
94. *Mey P.* Determination of the diffusion coefficient of salts in non-Newtonian liquids by the Taylor dispersion method / Mey, Paula; Vargas, Priscilla R.; Mendes, Paulo R. de Souza // *13th Brazilian Congress of Thermal Sciences and Engineering*. Uberlândia, MG, Brazil. – 2010.
95. *Булавін Л.А.* Квазіпружне розсіяння нейтронів в рідинах / Булавін Л.А., Вербінська Г.М., Вишневський І.М. – П.: «Асмі», 2004. – 88с.
96. *Оскотский В.С.* К теории квазиупругого рассеяния нейтронов в жидкостях / В.С. Оскотский // *ФТТ*. – 1963. – Том 5. – №4. – С. 1082-1085.
97. *Булавін Л.А.* Нейтронна спектроскопія конденсованих середовищ / Л.А. Булавін, Т.В. Карамзіна, В.В. Клепко, В.І. Слісенко. – К.: Академперіодика. – 2005. – 640с.
98. *See D.M.* A simple method for determining differential diffusion coefficients from aqueous electrolyte diaphragm cell data at temperatures below 08C /

- Dawn M. See and Ralph E. White // Journal of The Electrochemical Society. – 1999. – Vol. 146. – Iss. 2. – P. 677-679.
99. *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.
100. *Rigby S.P.* The prediction of transport properties of porous media using fractal models and NMR experimental techniques / S.P. Rigby, L.F. Gladden // *Chem. Eng. Sci.* – 1999. – Vol. 54. – P. 3503.
101. *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.
102. *Gorban A.N.* Quasichemical Models of Multicomponent Nonlinear Diffusion / A.N. Gorban, H.P. Sargsyan, H.A. Wahab // *Mathematical Modelling of Natural Phenomena.* – 2011. – Vol. 6. - № 5. – P. 184-262.
103. *Кузьменко Н.Е.* Краткий курс химии / Н.Е. Кузьменко, В.В. Еремин, В.А. Попков. – М.: ВШ. – 2000. – 415 с.
104. *Harris K.R.* Mutual and Tracer Diffusion Coefficients for the Systems Benzene-Chlorobenzene, Benzene-n-Hexane, and Benzene-n-Heptane at 25 / K.R. Harris, C.K.N. Pua, P.J. Dunlop // *J. Phys. Chem.* – 1970. – Vol. 74. – P. 3518-3529.
105. *Rao S.S.* Steady state technique for measuring fluxes and diffusivities in binary liquid systems / S.S. Rao, C.O. Bennet // *AIChE Journal.* – 1971. – Vol 17. – P. 75-81.
106. *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.
107. *Ghai R. K.* Liquid diffusion of nonelectrolytes: Part 1 / R.K. Ghai, H.Ertl, F.A.L. Dullien // *AIChE Journal.* – 1973. – Vol. 19. – Iss. 5. – P. 881-900.

108. *Schmittmann B.* Onset of spatial structures in biased diffusion of two species / B.Schmittmann, K. Hwang, R.S. Zia // *Europhys. Lett.* – 1992. – Vol.19. – №1. – P. 19-25.
109. *Leung K.T.* Novel phases and finite-size scaling in two-species asymmetric diffusive process / K.T. Leung // *Phys. Rev. Lett.* – 1994. – Vol. 73. – P. 2386-2389.
110. *Nigam Sh.* Characterization of Methanol–Water and Acetonitrile–Water Association Using Multivariate Curve Resolution Methods / Sh. Nigam, A. Juan, R. Stubbs, S.Rutan // *Anal. Chem.* – 2000. – Vol. 72. – P. 1956-1963.
111. *Gullame Y.C.* Name / Y. C. Gullaume, C. Guinchard // *Anal. Chem.* – 1998. – Vol. 70. – P. 608-615.
112. *Alam M. K.* Elucidation of Species in Alcohol – Water Mpxtures Using Near – IR Spectroscopy and Multivariate Statistics / M. Kathleen Alam, James B. Callis // *Anal. Chem.* – 1994. – Vol. 66. – P. 2293-2301.
113. *Harris K.R.* Mutual diffusion coefficients for the systems wather-ethanol and watherpropan-1-ol at 25 degrees-C / K.R. Harris, T. Goscinska and H.N.Lam // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1993. – Vol. 89. – №. 12. – P. 1969-1974.
114. *Обуховський В.В.* Нелінійна дифузія в суміші ацетон-бензол / В.В. Обуховський, В.В. Ніконова. // *Вісник КУ. Серія фіз.-мат. науки.* – 2009. – № 4. – С. 171-174.
115. *Обуховський В.В.* Нелінійна дифузія в бінарних розчинах з утворенням комплексів типу 1-1 / В.В. Обуховський, В.В. Ніконова, О.О. Ільченко // *Вісник Київського університету. Радіофізика та електроніка.* – 2011. – Вип.16. – С. 41-42.
116. *Ilcheko O.O.* Quantitative analysis of complex formation in acetone-chloroform and ethyl acetate-cyclohexane solutions / O.O. Ilcheko, V.V. Nikonova, A.M. Kutsyk, V.V. Obukhovsky // *Ukrainian journal of physics.* – 2014. – Vol. 59. – №3. – P. 268-275.

117. *Chaohong He.* Prediction of the calculation dependence of mutual diffusion coefficients in binary liquid mixtures / He.Chaohong // Eng. Chem. Res. – 1995. Vol. 34. – P. 2148-2153.
118. *Никольский Б.П.* Справочник химика. Том 1 / Б.П. Никольский, О.Н. Григоров, М.Е. Позин и др. – М.-Л.: Изд. Химия. – 1966. – 1072 с.
119. *Альпер Г.А.* Исследование процессов комплексообразования в системе ацетон – хлороформ методом спектроскопии ПМР / Г.А. Альпер, М. Ю. Никифоров, А. Н. Петров, Г. А. Крестов // Журн. общ. химии. – 1991. – Т. 61. – Вып.4. – С. 837 – 839.
120. *Химическая энциклопедия.* Том 1. – М.: Изд. Советск. Энци. – 1988. – 625 с.
121. *Sanni S.A.* Diffusion coefficients and densities for binary organic liquid mixtures / S.A.Sanni, C.J.D. Fell, H.P. Hutchison // J. Chem. And Eng. Data. – 1971. – Vol. 16. – Iss.4. – P. 724-727.
122. *Антонченко В.Я.* Основы физики воды / В.Я. Антонченко, А.С. Давыдов, В.В. Ильин. – К.: Наукова думка. – 1991. – 668 с.
123. *Дроздов С.В.* Особенности строения и энергии малых кластеров воды / С.В. Дроздов, А.А. Востриков // Письма в ЖТФ. – 2000. – Том 26. – Вып. 9. – С. 81-86.
124. *Handgraaf J.-W.* Ab initio molecular dynamics study of liquid methanol / J.-W.Handgraaf, T.S. van Erp, E.J. Meijer // Chem. Phys. Lett. – 2003. – Vol. 367. – P. 617.
125. *Sceats M. G.* A zeroth order random network model of liquid water / M. G. Sceats, M. Stavola, S.A. Rice // J. Chem. Phys. – 1979. – Vol. 70. – Iss. 8. – P. 3927–3938.
126. *Bernal J. D.* A theory of water and ionic solution, with particular reference to hydrogen and hydroxyl ions / J. D. Bernal, R. H. Fowler // J. Chem. Phys. – 1993. – Vol. 1. – Iss. 8. – P. 515–548.
127. *Стабников В.Н.* Этиловый спирт М. Пищевая пром-ть / В.Н. Стабников и др. – М.:Наука. – 1976. – 272 с.

128. *Огородников С.К.* Азеотропные смеси. Справочник..  
Огородников С.К., Лестева Т.М. - М.: Химия ЛО. – 1971. – 848 с.
129. *Wensink E.J W.* Dynamic properties of water/alcohol mixtures studied by computer simulation / Erik J. W. Wensink, Alex C. Hoffmann J., Paul J. van Maaren, David van der Spoel // J. Chem. Phys. – 2003. – Vol. 119. – №. 14. – P. 7308.
130. *Обуховський В.В.* Взаємодифузія у водному розчині етилового спирту / В.В. Обуховський, В.В. Ніконова // УФЖ. – 2010. – Том 55. – №8. – С. 891-896.
131. *Nose A.* Effects of Salts, Acids, and Phenols on the Hydrogen-Bonding Structure of Water-Ethanol Mixtures /A. Nose, M. Hojo, T. Ueda // J.Phys. Chem. B. – 2004. - Vol. 108. – P. 798-804.
132. *Зеленин Ю.М.* Влияние давления на кластерообразование в системе вода – этанол / Ю.М. Зеленин // Журнал структурной химии. – 2003. – Том 44. – №1. – С.155-161.
133. *Doroshenko I.* Matrix-isolation study of cluster formation in methanol: O–H stretching region / I. Doroshenko, V. Pogorelov, V. Sablinskas, V. Balevicius. // Journal of Molecular Liquids. – 2010. – Vol. 157. – P. 142–145.
134. *Boyd S. L.* A Density Functional Study of Methanol Clusters / S. L. Boyd, R.J. Boyd // J. Chem. Theory Comput. – 2007. – Vol. 3. – P. 54-61.
135. *Дуров В.А.* Модели ассоциативных взаимодействий в теории жидких электролитов. Растворы неэлектролитов в жидкостях / В.А. Дуров. – М.: Наука. – 1989. – С. 36-102.
136. *Yilmaz H.* Excess Properties of Alcohol - Water Systems at 298.15 K / H. Yilmaz // Turk J. Phys. – 2002. – Vol. 26. – P. 243-246.
137. *Обуховський В.В.* Вплив молекулярної взаємодії на процеси нелінійної дифузії / В.В. Обуховський, В.В. Попова // Вісник КНУ імені Тараса Шевченка. Серія фізико-математичні науки. –2006. – № 4. – С. 333-338.

## Додаток

### Моделювання процесу обміну позиціями.

В рамках курсу комп'ютерного моделювання було створено програму, в якій імплементовано імовірнісний процес обміну позиціями при дифузії двох речовин, молекули яких мають однаковий розмір. На даному етапі моделювався дифузійний процес без врахування комплексоутворень.

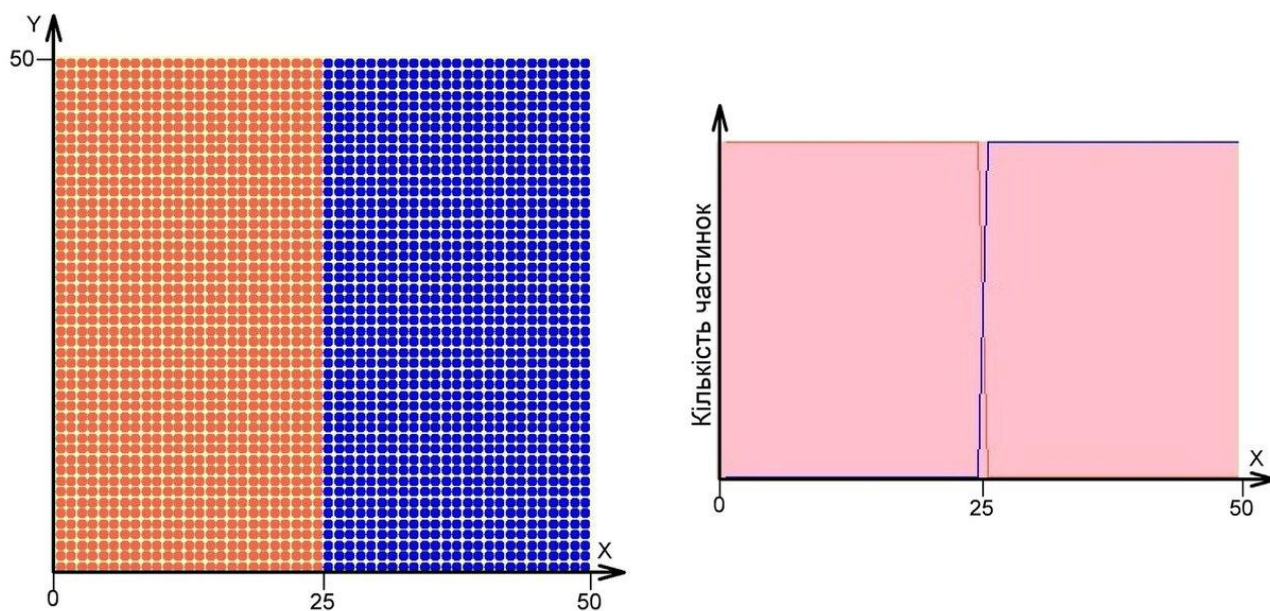
На модель накладаються обмеження:

- 1) всі кульки знаходяться в одній площині мають однакові розміри;
- 2) скінчені розміри посудини  $L_x$  та  $L_y$ ;
- 3) весь об'єм зайнятий кульками (вільних місць немає).

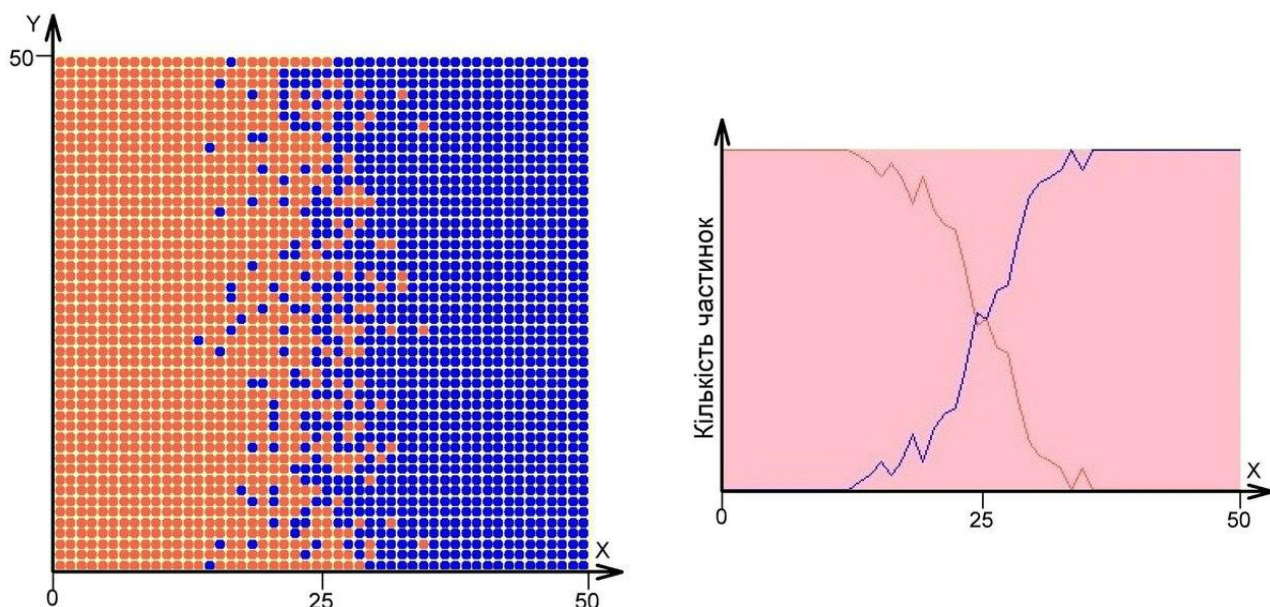
Обмін позиціями відбувається за таких умов: за один крок в полі вибирається 100 довільних позицій, де розташовані частинки, що можуть обмінюватися з будь-якими 8 сусідами, або залишитися на місці з рівною імовірністю. Якщо молекула досягла стінки посудини, то вважається, що вона або не змінює своєї позиції, або або просувається вздовж стінки, або повертає назад від стінки з однаковою вірогідністю. Також було запропоновано можливість визначення розподілу частинок по довжині посудини. Для цього при фіксованій позиції вздовж осі «x» підсумовувалась кількість однакових кульок вздовж «y».

В момент часу  $t=0$  половина простору  $0 \leq x \leq L_x/2$  була зайнята частинками «1», а інша половина  $L_x/2 \leq x \leq L_x$  зайнята частинками «2». В момент часу  $t=0$  починається дифузія (обмін позиціями). На рис. Д.1-Д.4 представлено процес обміну позиціями однорозмірних молекул двох речовин кількістю 50 на 50 для 4 різних моментів часу та розподіл частинок по довжині посудини при цьому.

Дана програма ілюструє імовірнісний процес обміну позиціями при дифузії двох речовин з урахуванням взаємозалежності між процесами перенесення сусідніх частинок. З рис. Д.4 видно, що концентрація частинок в просторі з часом вирівнюється.



*Рис. Д.1 Процес обміну позиціями молекул в початковий момент часу.*

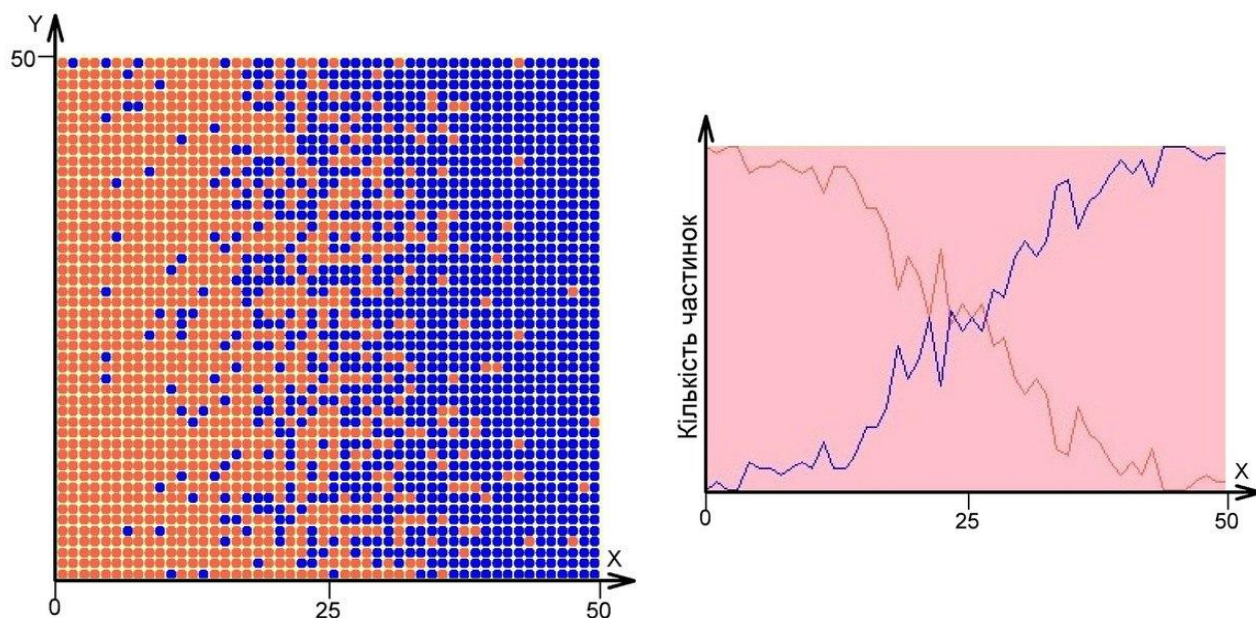


*Рис. Д.2 Процес обміну позиціями молекул в деякий момент часу після початку дифузії.*

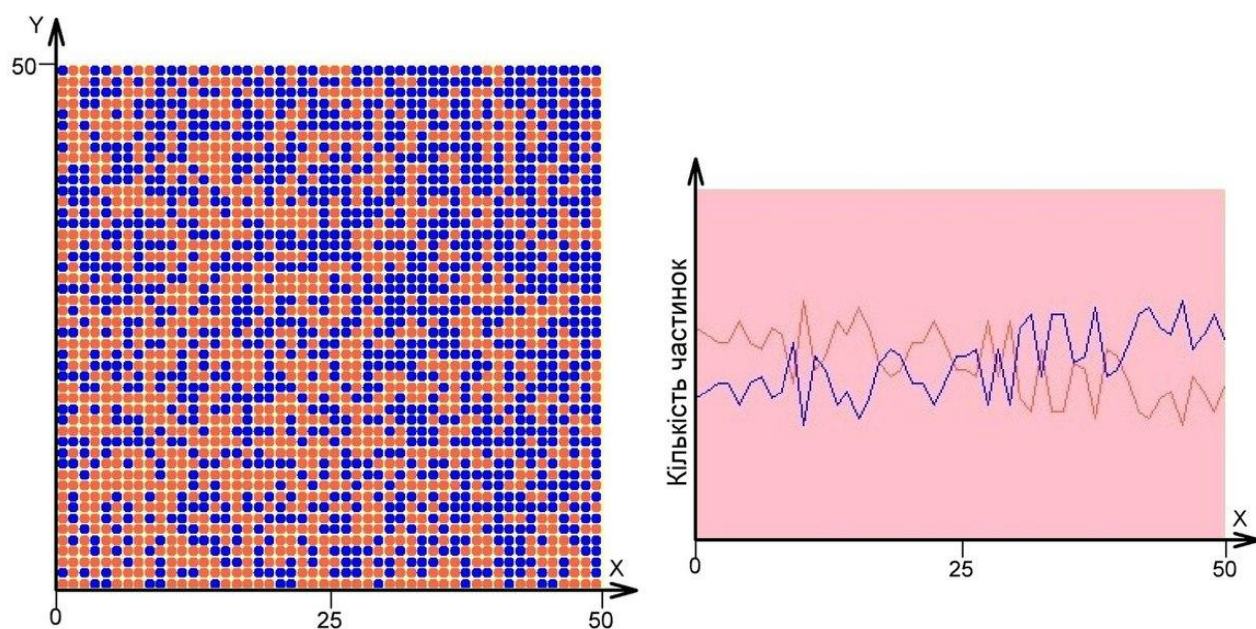
Вдосконаленням програми може стати врахування процесу комплексоутворень у молекулярному розчині та подальший обмін між цими квазісполуками, врахування різних розмірів молекул, врахування явищ зміни об'єму, а також просторове моделювання процесу дифузії.

Значення флуктуацій (кількості частинок) в умовах даної задачі аналітично знайти неможливо, але можна продемонструвати візуально завдяки такому моделюванню.

Аналіз числових результатів дозволяє визначити розмиття дифузної границі, наглядно зобразити рух фронту та густину заселеності окремих площин. Розроблену методику можна застосовувати у навчальному процесі та наукових дослідженнях.



*Рис. Д.3 Процес обміну позиціями молекул при тривалому спостереженні.*



*Рис. Д.4 Процес обміну позиціями молекул при значно тривалому спостереженні.*