

ВЗАЄМОДИФУЗИЯ У ВОДНОМУ РОЗЧИНІ ЕТИЛОВОГО СПИРТУ

В.В. ОБУХОВСЬКИЙ, В.В. НІКОНОВА

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

(Вул. Володимирська, 64, Київ 01033; e-mail: vobukhovsky@yandex.ru, vika_p_06@mail.ru)

УДК 538.93
© 2010

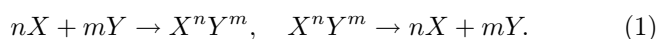
Розглянуто взаємодифузію у багатокомпонентних рідких системах в умовах протікання хімічних реакцій. Використано нелінійну модифікацію закону дифузії [8, 9]. Для суміші “етилловий спирт–вода” теоретично проаналізовано залежність коефіцієнта дифузії D_{ef} від вмісту спирту. Показано, що для пояснення експериментально зафіксованої немонотонної залежності D_{ef} від концентрації спирту у розчині (що має глибокий мінімум дифузії в області 40–60 об’ємних відсотків спирту) потрібно враховувати утворення у процесі розчинення молекулярних комплексів (гідратів спирту).

Як відомо, термодинаміка масоперенесення в багатокомпонентних рідинах описується нелінійними диференціальними рівняннями [1–2]. При цьому коефіцієнти дифузії, що вимірюються на експерименті, фактично є функціями концентрацій компонент суміші¹. Особливістю багатокомпонентних розчинів є те, що поруч зі звичайними дифузійними потоками виникають додаткові потоки, що пов’язані із взаємною дифузією різних компонент. За наявності взаємодії між частинками такі потоки нелінійні, оскільки транспорт частинок одного сорту супроводжується перенесенням частинок інших сортів. У частковому випадку взаємодії типу “виключеного об’єму” нелінійні рівняння масоперенесення було виведено (у довгохвильовому наближенні) в межах моделі ґраткового газу і в межах феноменологічного симетричного підходу на основі ефективного гамільтоніана Гінзбурга–Ландау [3–7].

¹ Надалі розглядаються лише ефекти, що пов’язані зі взаємодифузією. Самодифузія не приводить до експериментально фіксованої зміни концентрацій компонент розчинів.

Такий самий вигляд нелінійного перемішаного потоку було використано у [8, 9] для опису нелінійної дифузійної кінетики (з врахуванням комплексоутворення) в багатокомпонентних рідинах. У даній роботі використано метод [8, 9] для опису кінетичних властивостей розчинів $C_2H_5OH + H_2O$. Результати розрахунків порівняно із експериментом [14].

Відомо, що при розчиненні однієї речовини в іншій утворюються молекулярні комплекси, які виникають за рахунок міжмолекулярної взаємодії. У межах поставленої задачі надалі розглянуто суміш двох молекулярних речовин X та Y у рідкому стані. Взаємодія між молекулами приводить до утворення (з деякою імовірністю) комплексів типу X^nY^m (m та n – кількість структурних одиниць (наприклад, молекул) відповідного типу в комплексі). Надалі обмежимося урахуванням тільки таких реакцій “утворення–розпаду”:



У межах наших уявлень така суміш є трикомпонентною²: X , Y та X^nY^m .

У процесі масопереносу беруть участь як структурні одиниці (молекули) чистих речовин, так і комплекси (результат хімічних реакцій). Зауважимо, що у реальних розчинах можуть утворюватися молекулярні комплекси різного складу, а виділення одного комплексу X^nY^m є певним спрощенням. Тому числа n , m краще трактувати як середні (ефективні) значення кількості відповідних структурних одиниць (молекул) у комплексах.

Внаслідок хімічних реакцій (утворення комплексів чи асоціатів) відбувається локальне порушення

² Власне кажучи, компоненти X та Y не обов’язково мономолекулярні. У більшості спиртів переважною структурною формою рідкого стану є димери, тримери, тетраметри та ін.

рівноваги (змінюються концентрації окремих компонент), внаслідок чого виникають нелінійні перемішуючі потоки. Взаємний рух різних компонент відбувається в умовах збереження сумарного об'єму суміші [8, 9]. Внаслідок останнього, надалі буде зручно працювати не з концентраціями, а з парціальними об'ємами. У межах такого підходу дифузія описується рівняннями неперервності [9, 10]:

$$\partial M_i / \partial t + \text{div} \mathbf{j}_i = S_i, \quad (2)$$

$$\mathbf{j}_i = \sum_j d_{ij} [M_j \nabla M_i - M_i \nabla M_j]. \quad (3)$$

Тут введено такі позначення: $M_i \equiv M_i(\mathbf{r}, t)$ – об'ємна доля речовини “ i ” у фізично нескінченно малому об'ємі з центром у точці \mathbf{r} у момент часу t ; $\mathbf{j}_i \equiv \mathbf{j}_i(\mathbf{r}, t)$ – потоки, що враховують взаємне тягнення одних частинок іншими; S_i – функції джерел (стоків), які залежать від процесів народження (зникнення) молекул сорту i ; d_{ij} – коефіцієнти симетричного тензора (“коефіцієнти взаємодифузії”), котрі можна розглядати як характеристики масоперенесення – матеріальні параметри рідкого розчину.

Умови збереження речовини і об'єму визначають три інтеграли руху (закони збереження):

$$\sum_i M_i = 1, \quad \sum_i \mathbf{j}_i = 0, \quad \sum_i S_i = 0. \quad (4)$$

Надалі вважається, що усадкою чи набряком можна знехтувати, а температура системи зберігається сталою: $T_0 = \text{const}$. Виходячи з (4), маємо співвідношення

$$M_2 = 1 - M_1 - M_3, \quad \nabla M_2 = -\nabla M_1 - \nabla M_3, \quad (5)$$

що дозволяють виключити M_2 із відповідних рівнянь. Враховуючи (1), функції джерел можуть бути записані в такому вигляді³:

$$\left. \begin{aligned} S_1 &= \beta_1 M_3 - \alpha_1 M_1^n M_2^m, \\ S_2 &= \beta_2 M_3 - \alpha_2 M_1^n M_2^m, \\ S_3 &= -(S_1 + S_2). \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

³ У рівняннях фігурують тільки парціальні об'єми речовин і феноменологічні константи реакцій α, β . Тому питання про структуру чистої речовини (мономолекули, димери, тримери та ін.) не є актуальним. У хімії “ n ”, “ m ” називають “порядком реакції” за реагентами 1 і 2. Зазначається, що порядки реакцій майже ніколи не збігаються із стехіометричними коефіцієнтами (див. [11, 12]). Тому n, m не обов'язково представляти цілими числами, оскільки їх можна трактувати як відповідні середні значення за групою реакцій.

У процесі дифузії молекули речовини X переносяться як окремо, так і в складі комплексів $X^n Y^m$. При цьому сумарні (що рееструються приладами) потоки речовин “ X ” або “ Y ” (як у вільному, так і зв'язаному станах) визначаються як лінійні комбінації

$$\mathbf{j}_1^{\text{total}} = \mathbf{j}_1 + \eta_1 \cdot \mathbf{j}_3, \quad \mathbf{j}_2^{\text{total}} = \mathbf{j}_2 + \eta_2 \cdot \mathbf{j}_3. \quad (7)$$

Тут $\eta_1 = n\Delta V_X / (n\Delta V_X + m\Delta V_Y)$, $\eta_2 = m\Delta V_Y / (n\Delta V_X + m\Delta V_Y)$ – відношення молекулярних об'ємів чистих речовин і комплексів $X^n Y^m$, а відносні об'єми, які визначають загальну кількість молекул відповідної речовини (як вільних, так і в складі будь-яких сполучень):

$$M_1^{\text{total}} = M_1 + \eta_1 M_3, \quad \nabla M_2^{\text{total}} = \nabla M_2 + \eta_2 \nabla M_3,$$

$$(\eta_1 + \eta_2 = 1). \quad (8)$$

При цьому маємо

$$M_1^{\text{total}} + M_2^{\text{total}} = 1. \quad (9)$$

Використовуючи (2), (8), (9) нескладно довести, що задовольняється таке рівняння неперервності (див. додаток Б):

$$\frac{\partial M_n^{\text{total}}}{\partial t} + \text{div} \mathbf{j}_n^{\text{total}} = 0. \quad (10)$$

Останнє рівняння має просту трактовку: при змішуванні речовини нікуди не зникають, а просто змінюють стан (перехід “вільні частинки – зв'язані частинки”).

Відсутність “джерел” у рівнянні (10) дозволяє перейти до описання загального масоперенесення, що характеризується тільки функціями $M_1^{\text{total}}, M_2^{\text{total}}$. Враховуючи, що швидкість реакції комплексоутворення⁴ набагато більша за характеричну швидкість дифузії ($(d/\alpha) \propto \varepsilon \ll 10^{-3}$, див., наприклад, [13, 19, 20]), (10) можна усереднити за швидкою змінною τ (масштабу τ_{int}), що характеризує процеси міжмолекулярної взаємодії (комплексоутворення, хімічні процеси). Це дозволяє отримати рівняння, що описує лише повільні процеси масоперенесення (повільна змінна t' масштабу τ_{dif}). Зрозуміло, що $\tau_{\text{int}} \ll \tau_{\text{dif}}$.

Відсутність джерел у (10) означає, що $M_1^{\text{total}}, M_2^{\text{total}}$ – інтеграли руху для швидких процесів (хімічних реакцій). Іншими словами, $M_1^{\text{total}}, M_2^{\text{total}}$ залежать тільки від “повільного часу” t' , що пов'язаний із масоперенесенням. При цьому інформація про

⁴ Визначається константами α, β .

швидкі (хімічні) процеси неявно входять до $\mathbf{j}_n^{\text{total}}$ (7) через $M_n(t', \tau, \mathbf{r})$. Той факт, що $M_1^{\text{total}}, M_2^{\text{total}}$ залежать тільки від “повільного часу”:

$$M_1(t', \tau, \mathbf{r}) + \eta_1 M_3(t', \tau, \mathbf{r}) \cong M_1^{\text{total}}(t', \mathbf{r}), \quad (11)$$

надає нам можливість провести усереднення $\mathbf{j}_n^{\text{total}}$ за “швидким часом” (див., наприклад, [18]). Після цього отримуємо систему рівнянь масоперенесення для “повільного часу” без додаткових джерел або зовнішніх полів:

$$\frac{\partial M_n^{\text{total}}}{\partial t'} + \text{div} \langle \mathbf{j}_n^{\text{total}} \rangle_\tau = 0. \quad (12)$$

Будемо вважати, що хімічні реакції настільки швидкі, що локально система встигає прийти до рівноваги за час, що набагато менший за характерний час масоперенесення (дифузії). Крім того, будемо нехтувати часовими кореляціями на малих часових масштабах, що відповідає наближенню середнього поля. При цьому для $\langle \mathbf{j}_n^{\text{total}} \rangle_\tau$ отримуємо

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{j}_1^{\text{total}} \rangle_\tau &= [-d_{12} + q_0 \langle M_3 \rangle_\tau] \nabla \langle M_1 \rangle_\tau + \\ &+ [-\eta_1 d_{23} - q_0 M_1] \nabla \langle M_3 \rangle_\tau, \end{aligned} \quad (13)$$

де позначено

$$q_0 = (d_{12} - d_{13}) + \eta_1 (d_{13} - d_{23}). \quad (14)$$

Час усереднення τ вибирається із умови $\tau_{\text{int}} \ll \tau \ll \tau_{\text{diff}}$ (τ_{int} – характерний час утворення міжмолекулярних зв’язків (час хімічної реакції), а τ_{diff} – характерний час дифузійного зміщення на відстань, що визначається роздільною здатністю апаратури).

Вважаючи, що рідка суміш знаходиться поблизу стану локальної рівноваги, і усереднюючи за “швидким часом”, отримуємо із (6) для “повільного часу” зв’язок:

$$\begin{aligned} \langle M_3(\mathbf{r}, t) \rangle_\tau &\approx \gamma [\langle M_1(\mathbf{r}, t) \rangle_\tau]^n [\langle M_2(\mathbf{r}, t) \rangle_\tau]^m = \\ &= \gamma [\langle M_1(\mathbf{r}, t) \rangle_\tau]^n \cdot [1 - \langle M_1(\mathbf{r}, t) \rangle_\tau - \langle M_3(\mathbf{r}, t) \rangle_\tau]^m, \end{aligned} \quad (15)$$

де $\gamma = \alpha/\beta$. Отриманий зв’язок разом із (11) дозволяє виразити $\langle M_n \rangle_\tau$ через $M_1^{\text{total}}(\mathbf{r}, t)$ (або $M_2^{\text{total}}(\mathbf{r}, t)$). Для скорочення запису надалі вводиться позначення $\langle M_n \rangle_\tau \equiv G_n(M_1^{\text{total}})$. Як наслідок, система рівнянь (10) перетворюється на вигляд

$$\frac{\partial M_n^{\text{total}}}{\partial t'} + \text{div} [D_n^{\text{total}}(M_n^{\text{total}}) \nabla M_n^{\text{total}}] = 0,$$

$$(n = 1, 2), \quad (16)$$

де функцію $D_n^{\text{total}}(M_n^{\text{total}})$ може бути знайдено в явному вигляді в межах заданої моделі хімічних реакцій (джерел S_n) і нелінійних потоків (коефіцієнти d_{nm}). Для потрійної системи, що описується джерелами (6), отримуємо ефективний коефіцієнт дифузії у вигляді, придатному для подальших чисельних розрахунків:

$$D_{\text{ef}}(M_1^{\text{total}}) = \frac{(d_{12} - q_{11} G_3) + \Phi_0 \cdot (\eta_1 d_{23} + q_{11} G_1)}{1 + \eta_1 \cdot \Phi_0}. \quad (17)$$

Тут позначено

$$\Phi_0 \equiv \Phi_0(M_1^{\text{total}}) =$$

$$= \left(n \frac{G_3}{G_1} - m \frac{G_3}{1 - G_1 - G_3} \right) \left(1 + m \frac{G_3}{1 - G_1 - G_3} \right)^{-1}. \quad (18)$$

Ще раз звертаємо увагу на те, що можливість переходу до розгляду повільної (дифузійної) динаміки пов’язана із тим, що функції $M_1^{\text{total}}, M_2^{\text{total}}$ є інтегралом руху для швидких (хімічних) процесів. Іншими словами, останні залежать тільки від “повільного” часу. Внаслідок цього знак штриха біля t надалі будемо опускати.

Особливості функціональної залежності $D_{\text{ef}}(M_1^{\text{total}})$ визначаються параметрами $\alpha_n, \beta_n, d_{nm}, \Delta V_n$. Типові форми його концентраційної залежності показано на рис. 1. Поведінка $D_{\text{ef}}(M_1^{\text{total}})$ суттєво залежить від типу комплексів $X^n Y^m$. Неважко перевірити, що при $n \geq 2, m = 1$ в області гранично малих концентрацій $M_1^{\text{total}} \rightarrow 0$ величина $D_{\text{ef}}(0) = d_{12}$, а при $n = 1, m \geq 2$ коефіцієнт $D_{\text{ef}}(1) = d_{12}$ при концентрації $M_1^{\text{total}} \rightarrow 1$. При деяких співвідношеннях між параметрами системи утворюються екстремуми функції $D_{\text{ef}}(M)$. Відносні величини і положення останніх можуть бути використані для знаходження якісних характеристик комплексів.

Дифузії етилового спирту у водних розчинах досліджували у багатьох роботах [14–17]. Надалі будемо орієнтуватися на роботу [14], в якій дифузії вивчали в умовах стабілізації температурного режиму. Як видно з рис. 2, коефіцієнт дифузії спирту має немонотонну залежність із глибоким мінімумом в області 40–60% (до $\sim 30\%$ від максимального значення D_{ef}).

У результаті чисельних розрахунків було знайдено оптимальні значення параметрів, що характеризують процеси дифузії у суміші “етилловий спирт–вода”: $n = 2, 5, m = 1, d'_{12} = 1, 00, d'_{13} = 0, 90, d'_{23} =$

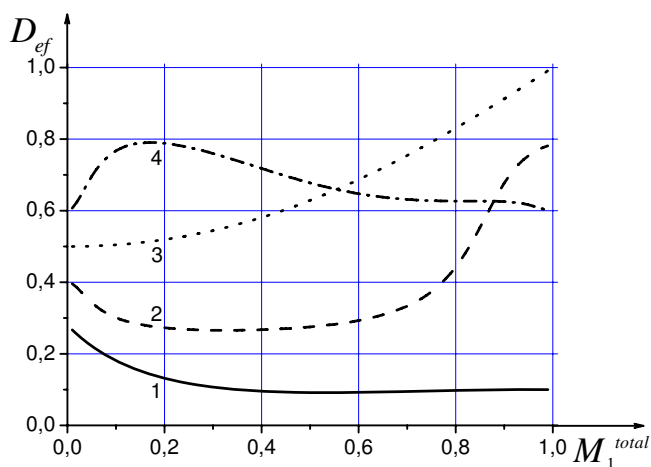


Рис. 1. Типові форми концентраційної залежності коефіцієнта дифузії бінарної суміші в рамках моделі $\{X, X^n Y^m, Y\}$: 1 – $n = 1, m = 3, d_{12} = 0,1, d_{13} = 0,1, d_{23} = 1, \eta = 0,25, \gamma = 1$; 2 – $n = 3, m = 3, d_{12} = 0,4, d_{13} = 0,8, d_{23} = 0,2, \eta = 0,75, \gamma = 100$; 3 – $n = 1, m = 1, d_{12} = 0,5, d_{13} = 2,0, d_{23} = 0,5, \eta = 0,5, \gamma = 1$; 4 – $n = 3, m = 3, d_{12} = 0,6, d_{13} = 0,7, d_{23} = 1,1, \eta = 0,5, \gamma = 100$. d_{nm} – компоненти матриці дифузії

0,05, $\gamma = 65, \eta_1 = 0,78$ (нормування коефіцієнтів матриці дифузії ведуть за значенням $D_{ef}(0)$, тобто $d'_{nm} = d_{nm}/D_{ef}(0)$). Знайшовши коефіцієнт η_1 і припускаючи, що спирт⁵ поводить себе як мономолекулярна речовина (S_1), знаходимо

$$\Delta V_W = \left(\frac{1 - \eta_1}{\eta_1} \right) \Delta V_S \cong 92(\text{Å})^3. \quad (19)$$

Останнє значення найбільш близьке до об'єму, що його займає комплекс⁶ із трьох молекул води $\Delta V_W^{(c)} = 3\Delta V_W^{(1)} = 90(\text{Å})^3$. Тому можна припустити, що в нашому випадку $Y^1 = W_3$. Відзначимо, що за даними [21, 22] частинки води, які переміщуються у процесі дифузії (“the diffusing water particle”), є агрегатами з трьох (в середньому) молекул води (тримери).

Таким чином, виходить, що усереднений (ефективний) комплекс гідрату етилового спирту має вигляд, близький до $\langle S_3 W_3 \rangle$. За даними [14, 15] в області середніх та високих концентрацій головну роль відіграють гідрати $S_1 W_3$ та $S_3 W_1$. Отримані у результаті наших розрахунків дані свідчать про те, що структура

⁵ Введено такі скорочення: $S \equiv \text{spiritus}, W \equiv \text{water}$. Нижні індекси – кількість відповідних молекул.

⁶ Величини об'ємів взято із [17].

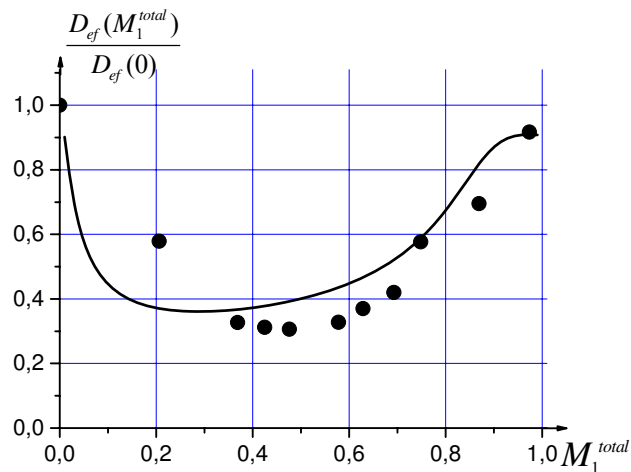


Рис. 2. Концентраційна залежність відносного коефіцієнта дифузії етилового спирту у воді. Точки – дані експерименту [6], суцільна крива – теоретичний розрахунок. Відповідно до [6] ефективний коефіцієнт дифузії для нескінченно розбавленого розчину $D_{ef}(0) = 1,2 \cdot 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$

“ефективного гідрату” належить до того ж типу, що і структури реальних гідратів⁷.

Незважаючи на суттєву спрощеність моделі порівняно із реальним випадком (відомо, що в суміші “вода–спирт” утворюється багато різних комплексів гідрату спирту [15, 23]), головні якісні особливості вимірюваного та розрахованого ефективного коефіцієнта дифузії збігаються. Підкреслимо, що числа n, m у нашому випадку характеризують середні значення відповідних молекулярних одиниць у молекулі “ефективного” гідрату спирту. Для більш точних розрахунків потрібно враховувати наявність різних типів комплексів у суміші.

Нагадаємо ще раз, що ми орієнтуємось на експерименти⁸, де вимірюються значення загальної концентрації речовини 1 (як у вільному, так і в хімічно зв'язаному стані). На рис. 3 проілюстровано залежність $M_p, (p = 1, 2, 3)$ від M_1^{total} при вказаних вище значеннях параметрів речовин. Як бачимо, кількість гідратів (комплексів типу $X^n Y^m$ – речовина 3) має максимум при загальній концентрації спирту $\approx 70\%$ ⁹.

⁷ Відомі спиртові гідрати, наприклад, типу $S_1 W_{12}$, але більшість із них – нестійкі утворення. Тому можна припускати, що дифундують стійкі гідрати та “осколки” нестійких гідратів.

⁸ Наприклад, методом випаровування, оптичного поглинання на частотах внутрішніх оболонок (що не змінюються у процесі хімічних реакцій) тощо.

⁹ Цікаво, що так званий “медичний спирт” (розчин із найбільшою дезінфікуючою дією) має таку саму долю спирту.

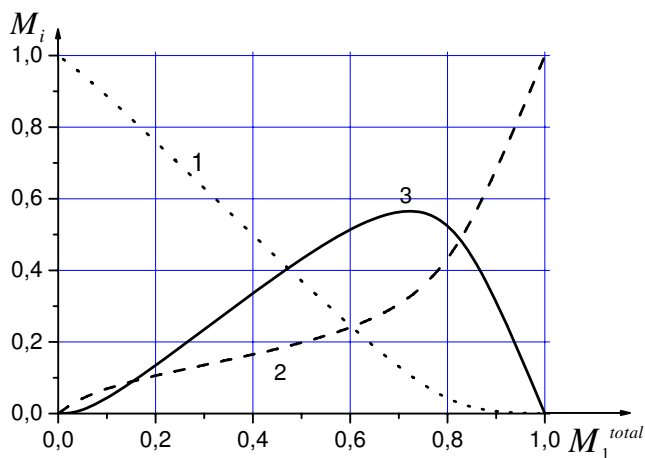


Рис. 3. Залежність перенормованих концентрацій M_1 , M_2 і M_3 від M_1^{total} (тобто повного вмісту речовини 1 у суміші). Цифри біля кривих – номери компонент суміші. Параметри системи такі ж, як і для рис. 2

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

Внаслідок того, що суміш “етилловий спирт–вода” насправді є не бінарною, 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 в умовах 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 через складність системи, що розглядається.

Наприкінці підкреслимо, що рівняння масоперенесення (10) не залежать від конкретизації нелінійних потоків (2) і функцій джерел (6). Внаслідок інерційності вимірювальної апаратури характеристики системи, що реєструються приладами, усереднюються. Так, повний потік речовини n може бути подано у вигляді

$$\langle \mathbf{j}_n^{total} \rangle_\tau \cong -D_n^{eff}(M_n^{total}) \nabla M_n^{total} \quad (20)$$

для будь-яких молекулярних рідин, в яких характерний час хімічних реакцій малий порівняно із часом дифузійного зміщення. Таким чином, “фіковський” коефіцієнт дифузії $D_n^{eff}(M_1^{total})$ можна ввести не завжди, а лише тоді, коли виконується указана вище умова.

Автори щиро дякують С. Лук’янцю, який указав на необхідність дослідження рівняння неперервності для M_n^{total} , та за плідні дискусії і велику допомогу в роботі.

ДОДАТОК А

В загальному випадку нелінійна залежність (3) відносно M_n узгоджується із умовою рівноваги $M_i(\mathbf{r}, t \rightarrow \infty)/M_j(\mathbf{r}, t \rightarrow \infty) = \text{const}$ у неоднорідному середовищі¹⁰. Дійсно, градієнт

$$\nabla \left(\frac{M_i^\infty}{M_j^\infty} \right) = \frac{M_i^\infty \nabla M_j^\infty - M_j^\infty \nabla M_i^\infty}{(M_j^\infty)^2} = 0,$$

$$(M_n^\infty \equiv M_n(\mathbf{r}, t \rightarrow \infty)) \quad (A-1)$$

може перетворюватися на нуль лише за умови рівності нулю чисельника (4). При цьому як видно із (3), потік зупиняється: $\mathbf{j}_i(\mathbf{r}, t \rightarrow \infty) = 0$. У частковому випадку однорідних середовищ умова рівноваги спрощується і переходить до звичайного вигляду: $M_i(\mathbf{r}, t \rightarrow \infty) = \text{const}$.

Проте випадок двох не взаємодіючих молекулярних рідин є виключенням. Дійсно, коли $M_3 = 0$, то умова збереження об’єму

$$M_1 + M_2 = 1. \quad (A-2)$$

Звідси маємо

$$M_2 = 1 - M_1, \quad \nabla M_2 = -\nabla M_1. \quad (A-3)$$

Підставляючи (A-2) в (3)

$$\mathbf{j}_1 = d_{12} [M_1(-\nabla M_1) - (1 - M_2)\nabla M_1] \quad (A-4)$$

і враховуючи (A-3), отримуємо стандартне дифузійне рівняння у формі Фіка:

$$\mathbf{j}_1 = -d_{12} \nabla M_1 \quad (A-5)$$

із сталим коефіцієнтом дифузії d_{12} . Якщо кожна молекула речовини 1 займає об’єм ΔV_1 , то із (A-5) випливає

$$\mathbf{J}_1 = -D_F^0 \nabla N_1, \quad (A-6)$$

де $\mathbf{J}_1 = \mathbf{j}_1/\Delta V_1$ – кількість частинок (молекул) типу 1, що перетинають одиницю поверхні в одиницю часу, а $N_1 = M_1/\Delta V_1$ – концентрація цих частинок. Як бачимо, у випадку хімічно інертних компонент суміші коефіцієнт d_{12} збігається із звичайним коефіцієнтом дифузії Фіка $D_F^0 = d_{12}$.

ДОДАТОК Б

Розглянемо реакцію



Речовині A відповідає індекс 1, речовині B – індекс 2, речовині C – індекс 3. Нехай ΔV_i – об’єм молекули “ i ”. Для “молекулярних комплексів”

$$\Delta V_3 = n\Delta V_1 + m\Delta V_2. \quad (B-2)$$

¹⁰ Особливо показовими є випадки неоднорідних середовищ із наповнювачами.

Тоді “доля” речовини 1 в молекулі 3:

$$\eta_1 = \frac{n\Delta V_1}{n\Delta V_1 + m\Delta V_2}. \quad (\text{Б-3})$$

Розглянемо похідну $\partial M_1^{\text{tot}}/\partial t$ і використаємо (2):

$$\frac{\partial M_1^{\text{tot}}}{\partial t} = \frac{\partial M_1}{\partial t} + \eta_1 \frac{\partial M_3}{\partial t} = (S_1 + \eta_1 S_3) - \text{div}(\mathbf{j}_1 + \eta_1 \mathbf{j}_3) \quad (\text{Б-4})$$

або з урахуванням (8)

$$\frac{\partial M_1^{\text{tot}}}{\partial t} + \text{div} \mathbf{j}_1^{\text{tot}} = F_1, \quad F_1 = S_1 + \eta_1 S_3. \quad (\text{Б-5})$$

Реакції (Б-1) відповідають такі функції джерел:

$$S_1 = -n\Delta V_1 f_0, \quad S_2 = -m\Delta V_2 f_0, \quad S_3 = +\Delta V_3 f_0, \quad (\text{Б-6})$$

де

$$f_0 = \alpha_0 M_1^n M_2^m - \beta_0 M_3. \quad (\text{Б-7})$$

Тут α_0 пропорційна швидкості реакції синтезу, а β_0 – швидкості реакції розпаду молекул C . Підставляючи (Б-6) у (Б-5), отримуємо $F_1 = 0$. При цьому рівняння неперервності (10) вже не залежить від “функцій джерел” S_n .

1. С.Н. Семенов, М.Е. Шимпф, УФН **179**, 1105 (2009).
2. S.R. deGroot and P. Mazur, *Non-equilibrium thermodynamics* (Amsterdam, 1962).
3. B. Schmittmann and R.K.P. Zia, *Phase transition critical phenomena* **17**, (1995).
4. R.S. Hipolito, R.K.P. Zia, and B. Schmittmann, *J. Phys.* **A-36**, 4963 (2003).
5. E.S. Gyulnazarov, V.V. Obukhovskiy, and T.N. Smirnova, *Optics and Spectroscopy* **69**, 109 (1990). See also: SPIE “Milestone Seria”, Ed. by A. Bjelkhagen **130**, 473 (1996).
6. B. Schmittmann, K. Hwang, and R.S. Zia, *Europhys. Lett.* **19**, 19 (1992).
7. K.T. Leung, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 2386 (1994).
8. G.M. Karpov, V.V. Obukhovskiy, T.N. Smirnova, and V.V. Leshenko, *Opt. Comm.* **174**, 391 (2000).
9. Ю.В. Гріднева, В.В. Обуховський, Вісник Київського університету №3, 284 (2003).
10. Ю.Б. Румер, М.Ш. Рывкин, *Термодинамика, статистическая физика и кинетика* (Москва, 1977), §98.
11. В.І. Гомонай, О.В. Гомонай, *Фізична хімія* (Ужгород 2004), 712.
12. А.А. Кубасов, *Химическая кинетика и катализ* (Москва, 2005), Часть 2.
13. Н.Е. Кузьменко, В.В. Еремин, В.А. Попков, *Краткий курс химии* (ВШ, Москва, 2000).
14. I. van de Ven-Lucassen, F.G. Kieviet, and P. Kerkhof, *J. Chem. Eng. Data* **40**, 407 (1995).
15. Д.И. Менделеев, *Растворы* (Изд. Академии наук СССР, Москва, 1959), С. 762.
16. K.R. Harris, T. Goscinska and H.N. Lam, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **89**, 1969 (1993).

17. K.C. Pratt and W.A. Wakeham, *Proc. R. Soc. London, Series A* **336**, 393 (1974).
18. А.Х. Найфэ, *Методы возмущений* (Москва, 1976).
19. *Химическая энциклопедия* (Изд. Советск. Энци, Москва, 1988), Т. 1, С. 45.
20. Б.П. Никольский, О.Н. Григоров, М.Е. Позин и др., *Справочник химика* (Изд. Химия, М.-Л., 1966), Т. 1.
21. В.П. Белоусов, М.Ю. Панов, *Термодинамика водных растворов неэлектролитов* (Химия, Л., 1983).
22. С.В. Дроздов, А.А. Востриков, *Письма в ЖТФ* **26**, вып. 9, 81 (2000).
23. Ю.М. Зеленин, *Журнал структурной химии* **44**, 155 (2003).

Одержано 12.02.09

ВЗАИМОДИФУЗИЯ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ЭТИЛОВОГО СПИРТА

В.В. Обуховский, В.В. Никонова

Резюме

Рассмотрено взаимодиффузию в многокомпонентных жидких системах при протекании химических реакций. Использована предложенная в работах [8, 9] нелинейная модификация закона диффузии Фика. Для смеси “этиловый спирт–вода” теоретически проанализирована зависимость коэффициента диффузии D_{eff} от содержания спирта. Показано, что для объяснения экспериментально зафиксированных немонотонностей зависимости D_{eff} от концентрации спирта в растворе (наличие минимума диффузии в области 40–60 объемных процентов спирта) нужно учитывать образование в смеси молекулярных комплексов (гидратов спирта).

INTERDIFFUSION IN WATER SOLUTIONS OF ETHYL ALCOHOL

V.V. Obukhovskiy, V.V. Nikonova

Taras Shevchenko National University of Kyiv
(64, Volodymyrska Str., Kyiv 01033, Ukraine;
e-mail: vobukhovskiy@yandex.ru, vika_p_06@mail.ru)

Summary

The interdiffusion in multicomponent liquids under influence of chemical reactions has been studied. A nonlinear modification of Fick's law of diffusion [8, 9] is used. The concentration dependence of the diffusion coefficient D_{eff} for solutions “ethyl alcohol + water” is analyzed. It has been shown that the creation of molecular complexes (alcohol hydrates) should be taken into account in order to explain the non-monotonic experimental dependence of D_{eff} on the alcohol concentration in solution (at 40 ÷ 60% of alcohol, the minimum of the coefficient of diffusion is realized).