Ніконова Вікторія Віталіївна. Назва дисертаційної роботи: "ВПЛИВ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ НА НЕЛІНІЙНУ ДИФУЗІЮ В МОЛЕКУЛЯРНИХ РОЗЧИНАХ"

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

2

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

3

2.1.2. Узагальнене рівняння дифузії в багатокомпонентних

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 [X1Y1]....................................................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

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

5

Вступ

Актуальність теми. Основою макроскопічної теорії дифузії в

рідинних системах є різні модифікації закону Фіка [1-7]. Особливістю

дифузії в багатокомпонентних 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 багатокомпонентних

рідинах описується нелінійними диференційними 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

рідиних 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:

( , ...) N1 N2, D f

ef  . Проте з іншого боку дуже важливим є знаходження таких

6

параметрів, що для даного молекулярного розчину були б константами.

Виявляється, що це можна зробити, якщо ввести інші коефіцієнти dmn –

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 dmn є сталими

(незалежними від концентрації) характеристиками – матеріальними

параметрами системи. Методика визначення числових значень введених поновому коефіцієнтів взаємодифузії за відомими експериментальними

кривими була практично відсутня. Отже, постала задача навчитися знаходити

матрицю dmn для конкретних молекулярних розчинів, аналізуючи

експериментальні дані з концентраційних залежностей ( , ...) Def N1 N2,

.

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:

7

- розробити метод знаходження матриці парціальних коефіцієнтів

нелінійної дифузії виходячи із експериментальних даних по ( , ...) Def N1 N2,

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.

8

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 молеклярному

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 дифузної

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.

9

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 «комплексноасоціативної» 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 статтей 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

10

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 щиру подяку всім співавторам за участь у

дослідженні та обговоренні результатів.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертації

було представлено на таких всеукраїнаських та міжнародних конференціях:

VITH International Young Scientists’ Conference on Applied Physics”, Kyiv,

Ukraine (ICAP-2006); II International Conference “Electronics and Applied

Physics”, Kyiv, Ukraine (ICEAP-2006); 4TH International Conference Physics of

Liquid Matter: Modern Problems (PLMMP-2008), Kyiv, Ukraine; IXTH

International Young Scientists’ Conference on Applied Physics (ICAP-2009),

Kyiv, Ukraine; 5TH International Conference Physics of Liquid Matter: Modern

Problems (PLMMP-2010) Kyiv, Ukraine; XTH 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); 9TH International Interdisciplinary

Scientific Conference of Students and Young Scientists “Shevchenkivska Vesna”,

Kyiv, Ukraine (2011); XITH 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); XIITH International Young Scientists’ Conference on

11

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); XIIITH 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

Висновки

Уроботірозглянутовпливпроцесівкомплексоутвореннянанелінійну

дифузіюубагатокомпонентнихрідиннихсистемахЗарезультатами

проведенихдослідженьможназробититаківисновки

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

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

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

Показанощовведеннятретьоїкомпонентиумолекулярному

розчиніувиглядіефективногокомплексутипуможливепривиконанні

двохумовентальпіязмішуваннямаєекстремумпримолярному

співвідношенні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



Наприкладібінарнихмолекулярнихрозчинівякізадовольняють

умовамппоказанощорозвинутийпідхіддозволяєописати

експериментальновизначеніконцентраційнізалежностікоефіцієнтадифузіїз

доситьвисокоюточністюдоПрицьомупарціальнікоефіцієнти

нелінійноївзаємодифузіїєконстантамищодоводитьможливістьїхрозгляду

якматеріальнихпараметрівречовини