

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В.ЛОМОНОСОВА»

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

КАФЕДРА МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПРОЦЕССОВ

И ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ ВЕЩЕСТВА

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

**«Взаимодиффузия двух водных растворов с различной концентрацией  
растворённого вещества»**

Выполнила студентка

404 группы:

Шевченко Кристина Евгеньевна

\_\_\_\_\_   
подпись студента

Научный руководитель:

ассистент, к.ф.-м.н.

Плаксина Юлия Юрьевна

\_\_\_\_\_   
подпись научного руководителя

Допущен к защите < \_\_\_\_\_ >

Зав. кафедрой \_\_\_\_\_   
подпись зав. кафедрой

Москва 2020

Оглавление	
ВВЕДЕНИЕ .....	3
Глава 1. Процесс диффузии и взаимодиффузии в растворах .....	4
1.1. Экспериментальное исследование процессов взаимодиффузии в бинарных смесях.....	4.
1.2. Теоретическое описание диффузии в растворах.....	11
Глава 2. Математическое моделирование диффузии в растворах...15	
Глава 3. Экспериментальное исследование взаимодиффузии водных растворов этанола и изопропанола с водой.....	21
3.1. Метод «фурье-фонов» как модификация теневого фонового метода.....	21
3.2. Измерение профилей концентраций с помощью теневого фонового метода с использованием фурье-фонов.....	22
3.3. Сравнение измеренных профилей концентрации с моделированием.....	26
ВЫВОДЫ .....	30
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	31
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	32

## ВВЕДЕНИЕ

Описание молекулярных взаимодействий в водно-спиртовых растворах затрудняется сильной неидеальностью этих растворов и существенными отклонениями от закона Рауля. Такая ситуация свидетельствует о сложном характере взаимодействия и сильной зависимости этого взаимодействия от концентраций компонент. Традиционным методом исследования таких растворов является анализ коэффициента диффузии и его зависимости от температуры и концентрации. Как правило, такие исследования выполнялись при малых изменениях концентраций, что позволяет применять, например, чувствительные интерференционные методы (см, например, [1]). В то же время, увеличение перепада концентраций сильно усложняет использование традиционных методов. Но современные методы анализа поля концентраций позволяют по-новому подойти к традиционным исследованиям, существенно расширить диапазон и проанализировать диффузию с сильными скачками концентраций. Предварительные эксперименты показали, что при создании сильных градиентов концентраций в системе могут возникать долгоживущие скачки показателя преломления, что, скорее всего, свидетельствует о наличии внутри раствора адсорбционных слоев. Такие слои хорошо известны для границы раздела «вода-воздух». В настоящее время такие слои интенсивно изучаются, как экспериментально, так и с помощью моделирования [2]. Наличие таких слоев в объеме, если оно будет подтверждено, позволит предложить новый метод исследования кинетики адсорбции-десорбции в таких системах. Данное исследование можно рассматривать как пробный анализ таких систем новыми методами.

Целью данной работы является теоретический анализ модели построенной на классической теории диффузии водных растворов этанола с различной концентрацией и экспериментальное измерение изменения профиля концентрации в процессе диффузии водных растворов этанола в воде.

## Глава 1. Процесс диффузии и взаимодиффузии в растворах.

### 1.1. Экспериментальное исследование процессов взаимодиффузии в бинарных смесях.

Водные бинарные смеси имеют большое значение в химии и биологии. Физико-химические свойства водных растворов, связанных со спиртами, долгое время были предметом тщательного изучения из-за их широкого применения в различных отраслях промышленности и человеческой деятельности. Молекулярная диффузия в одной фазе или между двумя различными фазами – это физическое явление, занимающее центральное место во многих важных областях, таких как нефтехимия, биотехнология, катализ и почвоведение. Для правильного проектирования многих операций промышленного блока и целей моделирования часто требуется точное предсказание и рационализация взаимной диффузии. В последние годы водные смеси простых спиртов были изучены экспериментальными и теоретическими методами из-за широкого применения в полиграфической и красящей промышленности. Транспортные свойства имеют большое значение для промышленных применений, таких как процессы абсорбции, разделения и катализа. В статье [3] авторы исследовали энергетические и динамические характеристики водородной связи, зависящие от температуры, в смесях этанол-вода с 0, 1, 0,2 и 0,3 мольными долями этанола. Авторы установили, что парная энергия взаимодействия у молекул воды становится больше в смеси, нежели в чистом состоянии. У молекул этанола же, наоборот, связь ослабляется в смеси. Переориентация движения воды и этанола замедляется по мере увеличения концентрации этанола. Характерные времена переориентации воды в смесях значительно больше, чем в чистом веществе. Для этанола это изменение умеренно.

Коэффициент диффузии в [3] оценивался по соотношению Эйнштейна – Смолуховского, исходя из среднеквадратичных смещений центров масс молекул воды и этанола, переориентационная динамика определялась из

автокорреляционных функций и рассматривалось приближение парных столкновений.

В чистых состояниях первый из двух максимумов наблюдался при отрицательных значениях энергии – 5,4-6,0 ккал/моль, где положение максимумов понижается с понижением температуры. Минимум на уровне – 3,0 и -2,4 ккал/моль для воды и этанола соответственно. Были рассчитаны средние энергии парного взаимодействия для воды и этанола в зависимости от температуры. Средняя энергия становится всё более отрицательной при понижении температуры.

При помощи метода среднеквадратичных смещений центров масс молекул было показано, что скорость диффузии увеличивается с увеличением температуры. Экспериментальная неопределённость коэффициента самодиффузии составила около 10%. Температурная зависимость коэффициента самодиффузии не аррениусовская.. Из экспериментальных данных были высчитаны энергии активации. Были сделаны выводы, что движения переориентации молекул воды и этанола становятся медленнее с увеличением концентрации этанола. Активационный барьер для переориентации молекул воды в смеси больше соответствующего значения для молекул этанола.

Интересно отметить, что авторы [3] честно признают приближённость стандартного подхода и демонстрируют расхождения в 10 процентов даже для самодиффузии.

В статье [4] авторы рассматривают вопрос диффузии в неидеальных концентрированных растворах, в которых диффузия сильно зависит от молекулярной кластеризации. Их идея состоит в том, что при увеличении концентрации молекулы вещества движутся сразу в виде кластеров. Для сравнения была взята модель Касслера. Была разработана новая модель для предсказания коэффициентов взаимной диффузии в бинарных смесях по всему диапазону состава. Модель основана на модификации корреляционной функции концентрации.

Для идеальных или почти идеальных жидких систем предсказания Даркена хорошо согласуются с экспериментальными данными, однако для неидеальных жидких систем точность модели становится низкой.

В 1980 году Касслер ввёл понятие кластерной диффузии, которая может происходить в концентрированных, неидеальных жидких растворах, где движение кластеров, а не отдельных молекул, доминирует в процессе диффузии. При кластерной диффузии локальная концентрация, а также локальная скорость жидкости могут подвергаться значительным колебаниям. В данной работе была разработана модель для анализа и прогнозирования коэффициентов взаимной диффузии во всём диапазоне состава, основанная на модификации концентрационной корреляционной функции кластерной теории. Интересной особенностью предлагаемой модели является то, что она не требует каких-либо данных о коэффициенте внутренней диффузии.

При кластерной диффузии коэффициент диффузии может быть выражен через корреляционные функции скорости и концентрации. Стэнли получил концентрационную функцию, но опустил некоторые параметры высокого порядка. Авторы статьи [4] модифицировали эту функцию. Основное различие между уравнением Стокса-Эйнштейна и модифицированным уравнением – это характеристический размер, который подставляется вместо радиуса. В итоге для коэффициента диффузии была получена общая формула с подгоночными параметрами. Поправочный коэффициент был рассчитан по данным паро-жидкостного равновесия. Для расчёта коэффициентов активности собирались данные из литературы для каждой бинарной смеси. Три регулируемых параметра были получены для семи различных систем. Поскольку эта модель основана на кластерной теории, в большинстве случаев она предсказывает экспериментальные данные при высоких концентрациях лучше, чем при низких концентрациях. Чтобы показать предсказательную способность модели, были предсказаны коэффициенты взаимной диффузии с использованием локальных и глобальных параметров. Полученные результаты показывают, что

рассчитанные коэффициенты взаимной диффузии хорошо согласуются с экспериментальными, и что в большинстве случаев использование модели с оптимизированными глобальными параметрами дает достаточно хорошие результаты. Это показывает, что модель может иметь более общую валидность. Модель не нуждается в каких-либо знаниях о коэффициентах внутренней диффузии и может быть использована для оценки коэффициентов взаимной диффузии в зависимости от состава, когда такие данные отсутствуют.

В статье [5], авторы проводят расчёты коэффициентов диффузии в бинарных водных растворах трёх спиртов: этанола, изопропанола и трет-бутанола на основе молекулярного метода. Её смысл в том, что стандартный метод молекулярной динамики, используемый для расчета термодинамических свойств воды, используется для расчета коэффициентов диффузии спирта в воде. Потенциал TIP4P хорошо известен, он неполяризационный и по этой причине необходимо подгонять его параметры, что и сделано в данной статье. Метод интересен тем, что расчет происходит по стандартным формулам, связывающим коэффициент диффузии в двух подходах – так называемом подходе Эйнштейна – связь перескоков с коэффициентом диффузии и подходе Фика – связь потока массы с градиентом концентрации. Межмолекулярный потенциал TIP4P/2005 был использован для воды. И пять силовых полей были проанализированы для спиртов. Транспортные коэффициенты диффузии рассчитывали с использованием термодинамического фактора.

Интерес представляет вопрос определения точности описания коэффициентов диффузии с использованием конкретных силовых полей. Авторы [5] пришли к выводу, что наилучшее описание коэффициентов самодиффузии для воды даёт силовое поле TIP4P/2005. Молекулярное моделирование проводилось с использованием пакета GROMACS 2018. Значение коэффициента самодиффузии чистых компонентов и коэффициента внутренней диффузии компонентов в смеси определялось уравнением

Эйнштейна. Для описания межмолекулярного взаимодействия воды использовалось силовое поле TIP4P/2005. Для описания межмолекулярного взаимодействия спиртов были использованы пять силовых полей.

Авторами [5] были исследованы пять силовых полей на соответствие коэффициентов самодиффузии этанола, изопропанола и трет-бутанола, полученных при моделировании с использованием данным полей, с экспериментальными коэффициентами самодиффузии.

Была определена аппроксимация для смеси этанол-вода:

$$D_{12}^* = 0.00052 \exp(0.025T).$$

Отклонение при расчёте коэффициентов транспортной диффузии для смеси этанол-вода составляет не более 10% для температурного диапазона 278-348К и всей области концентрации, исключая области с низкой концентрацией одного из компонентов.

В случае со смесью изопропанол-вода:

$$D_{12}^* = 0.000486 \exp(0.025T).$$

Для трет-бутанол-вода:

$$D_{12}^* = 0.000076 \exp(0.286T).$$

В данной работе [5] было выявлено, какие из рассмотренных силовых полей являются наилучшими при расчёте коэффициентов внутренней диффузии и коэффициентов транспортной диффузии для каждой из смесей (этанол-вода, изопропанол-вода, трет-бутанол-вода). Было проанализировано уравнение Даркена. Также было показано, что основной вклад в концентрационную зависимость коэффициентов переноса диффузии вносит термодинамический фактор, а температурная зависимость определяется поведением коэффициентов взаимной диффузии, рассчитанных по соотношению Даркена.



Основная идея следующей работы [6] в том, что при увеличении концентрации этанола падает число водородных связей. Авторами были изучены структурная организация, число водородных связей, а также коэффициенты само- и взаимо-диффузии методом молекулярной динамики. Было обнаружено, что, как на воду, так и на этанол число водородных связей уменьшается с увеличением мольной доли этанола.

Коэффициент самодиффузии описывает подвижность отдельной молекулы в смесях. Коэффициент взаимной диффузии определяет, как быстро смешиваются два компонента. Коэффициент самодиффузии описывался с помощью автокорреляционной функции скорости. Авторы [6] выявили, что коэффициент самодиффузии для воды сильно падает при увеличении концентрации этанола от 0 до 0,3. Затем остаётся почти постоянным. Для этанола падение коэффициента самодиффузии происходит до концентрации, равной 0,4. Затем также становится почти постоянным. Результат моделирования немного отличался от эксперимента, так как в моделях не учитывался эффект поляризации.

Коэффициент взаимной диффузии можно записать как произведение термодинамического фактора  $Q$  и кинематического фактора  $L$ :

$$D_{AB} = QL,$$

$$L = L_0 + D_d,$$

где  $L_0$  – коэффициент самодиффузии:

$$L_0 = x_A D_B + x_B D_A.$$

$$D_d = x_A x_B \left( \frac{f_{AA}}{x_A^2} + \frac{f_{BB}}{x_B^2} - 2 \frac{f_{AB}}{x_A x_B} \right),$$

где  $f$  – функция взаимной корреляции скорости,  $x_A$  и  $x_B$  -мольные доли компонент.

Термодинамический фактор  $Q$  связан с идеальностью смесей; чем более идеальны смеси, тем ближе к единице термодинамический фактор.

Авторы [6] выяснили, что идеальность смесей этанол-вода ухудшается при добавлении в воду части этанола. Также, что коэффициенты взаимной диффузии для смесей этанол-вода контролируются термодинамическими факторами. А коэффициенты взаимной диффузии для идеальных смесей контролируются кинематическими факторами.

В статье [7] приведены коэффициенты взаимной диффузии, измеренные методом дисперсии Тейлора для бинарных водных растворов метанола, этанола, изомерных пропанолов и бутанолов, 1-пентанола, 1-гексанола, 1-гептанола. Полученные результаты дают внутренне согласованный набор данных для изменения коэффициента диффузии с длиной спиртовой цепи. Приведены также коэффициенты диффузии для водных растворов изомерных пропанолов и бутанолов с целью изучения влияния молекулярной формы на диффузию. Коэффициент диффузии является продуктом фактора подвижности, а также равновесного термодинамического фактора для изменения химического потенциала с концентрацией. Чтобы сравнить подвижности различных спиртов в воде, полезно экстраполировать измеренные коэффициенты диффузии до бесконечного разбавления, где термодинамические факторы спиртов идентичны. Согласно закону Стокса, предельный коэффициент диффузии сферической молекулы обратно пропорционален эффективному молекулярному радиусу. Диффузия длинных, гибких молекул, с другой стороны, качественно отличается, потому что транспорт управляется движением молекулярных сегментов. В этом случае предельный коэффициент диффузии обратно пропорционален числу сегментов.

Результаты [7] показывают, что приведённые в литературе предельные коэффициенты диффузии спирта хорошо согласуются с представленными результатами.

Приведённые статьи иллюстрируют, что данная научная проблема тщательно изучается. По данной теме найдено много решений и ещё остаются вопросы для дальнейшего изучения.

## 1.2 Теоретическое описание диффузии в растворах.

При наличии неоднородности концентрации компонент смеси происходит необратимый переход в равновесное состояние, соответствующее однородному распределению вещества по объему. Этот процесс называется диффузией и относится к числу важнейших процессов переноса в природе. В отличие от газов, где основным механизмом переноса является процесс свободного движения молекул и их столкновений, в жидкостях механизм диффузии связан с перемещениями частиц на свободное место (вакансию) или их внедрением между соседними частицами. Поскольку жидкость является достаточно рыхлой структурой (по сравнению, например, с твердым телом), то механизм внедрений преобладает.

Базовым уравнением для диффузии является закон Фика, связывающий поток массы данного компонента  $J$  и градиент его объемной концентрации с линейной зависимостью

$$J = -Dgradc \quad (1.1)$$

Соотношение (1.1) строго выводится для газов из уравнения Больцмана, но остается справедливым в большинстве случаев и для жидкостей.

Далее рассмотрим некоторый объем, в котором меняется концентрация данного вещества, этот процесс происходит за счет потока данного вещества из объема, то есть

$$\oint Jds = \int div(J)dV = - \int \frac{\partial c}{\partial t} dV \quad (2.1)$$

где используется стандартный переход от поверхностного интеграла к объемному. Поскольку равенство выполнено для любого объема, в итоге получим равенство подынтегральных выражений

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -div(J) = div(Dgradc) \quad (3.1)$$

Или, в одномерном варианте

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (4.1)$$

Это уравнение и определяет изменение концентрации с течением времени, и именно оно рассматривается в качестве базового в данной работе.

Очевидно, что в приближении  $D = \text{const}$  вместо (3.1) получим

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \Delta c \quad (5.1)$$

Или, в одномерном варианте

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (6.1)$$

Данный алгоритм позволяет свести все аспекты теории переноса к зависимости коэффициента диффузии от параметров задачи. Вообще говоря, согласно классической теории, коэффициент диффузии должен зависеть только от свойств жидкости – от ее температуры, давления и концентрации исследуемого вещества. По этой причине исследование коэффициента диффузии, если оно происходит при постоянной температуре и давлении, сводится к анализу зависимости  $D(c)$ . В этом случае уравнение (4.1) можно записать в виде

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial D}{\partial x} \frac{\partial c}{\partial x} + D(c) \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = \frac{\partial D}{\partial c} \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)^2 + D(c) \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (7.1)$$

Зависимость коэффициента диффузии от концентрации никак не меняет простой закон «расплывания» концентрации и только корректирует его скорость в разных частях системы. Однако пробные измерения с большим перепадом концентраций показали существенные отклонения от тех зависимостей, которые получаются при использовании уравнения типа (7.1).

Исследование коэффициента диффузии несет важную информацию с точки зрения процессов переноса на молекулярном уровне, и по этой причине кратко рассмотрим эти механизмы [8].

При перескоке в новое положение молекула жидкости «расталкивает»

соседние молекулы. Коэффициент диффузии можно оценить, руководствуясь следующими соображениями. Перескоки частиц в жидкости носят случайный характер. Для их описания можно воспользоваться хорошо известным соотношением, связывающим квадрат смещения со временем

$$\overline{r^2} = 6Dt, \quad (8.1)$$

где  $\overline{r^2}$  – средний квадрат смещения молекулы вследствие перескоков за время  $t$ ,  $D$  – коэффициент диффузии.

Из (8.1) следует, что

$$D = \overline{r^2} / (6t). \quad (9.1)$$

Для времени  $t$  используется экспоненциальная зависимость от энергии активации  $W_a$

$$t = \tau_0 \exp\left(\frac{W_a}{k_B T}\right) \quad (10.1)$$

В таком случае

$$D \approx \frac{\overline{r^2}}{6\tau_0} \exp\left(-\frac{W_a}{k_B T}\right). \quad (11.1)$$

Из (11.1) видно, что коэффициент диффузии растет с увеличением температуры.

С увеличением температуры  $W_a$  уменьшается, поскольку структура жидкости становится более рыхлой. По порядку величины  $W_a$  в жидкостях соответствует теплоте плавления. Для большинства жидких растворов, в которых молекулы растворенного вещества по своим размерам сравнимы с молекулами растворителя, значение коэффициента диффузии  $D$  заключено в интервале  $(0,1 \div 3,0)$  см<sup>2</sup>/сутки (стандартной единицей измерения  $D$  является м<sup>2</sup>/с).

Формула (11.1) позволяет оценить порядок смещения диффундирующей частицы за сутки. Если принять  $D \approx 1$  см<sup>2</sup>/сутки, то  $\sqrt{\overline{r^2}} = 2,4$  см. [8]

Из приведенного рассмотрения видно, что коэффициент диффузии несет в себе достаточно подробную информацию о процессах, происходящих в жидкости и о взаимодействиях между молекулами (энергия активации в (11.1)). Вторым важным моментом оказывается принципиальная возможность описания диффузионных процессов с помощью уравнения (7.1). В работе будет показано, что такое происходит далеко не всегда и взаимодействия молекул могут приводить к существенным особенностям в условиях, когда градиент концентрации достаточно большой.

## Глава 2. Математическое моделирование диффузии в растворах.

В работе решалась задача взаимной диффузии двух водных растворов с различной концентрацией, каждый из которых, первоначально занимал половину объёма кюветы.

Общее уравнение диффузии с переменным коэффициентом имеет стандартный вид

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D(c) \frac{\partial c}{\partial x} \right) = \frac{\partial D}{\partial c} \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)^2 + D(c) \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (1.2)$$

Где  $c$  - концентрация,  $D$  – коэффициент диффузии. Граничные условия определяются отсутствием потоков на краях кюветы

$$\left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{x=0,L} = 0 \quad (2.2)$$

Решение уравнения (1.2) с граничными условиями (2.2) и является наиболее полным подходом в рамках модели классической диффузии. В данной работе уравнение (1.2) решалось численными методами с помощью программы написанной на Matlab в одномерном варианте с начальными условиями

$$c(t=0) = c_1, \text{ при } 0 \leq x < 0,5L \text{ и } c(t=0) = c_2, \text{ при } 0,5L \leq x < 0,5L \quad (3.2)$$

где  $L$ - размер рассматриваемого слоя жидкости,  $c_1$  и  $c_2$  – начальные массовые концентрации двух водных растворов.

Для нахождения коэффициента диффузии при разных концентрациях мы использовали зависимость, построенную на основе экспериментальных данных нескольких авторов [7, 9-13] см. рис 2.1. В моделировании не учитывалась зависимость коэффициента диффузии от температуры, мы считали, что температура существенно не меняется.

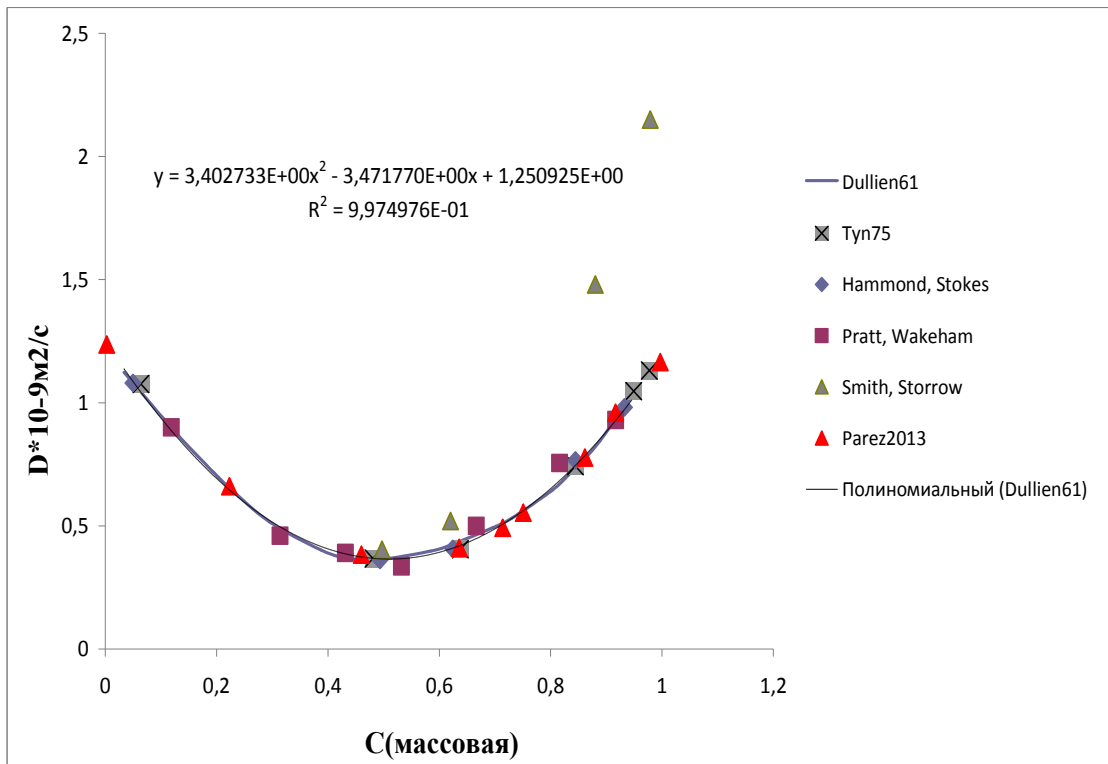


Рисунок 2.1. Взаимосвязь массовой концентрации этанола с коэффициентом его диффузии

Для того чтобы проверить корректность работы программы, мы подставили постоянный коэффициент диффузии в программу и сравнили полученные результаты с решением более простого уравнения с постоянным коэффициентом диффузии,

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (4.2)$$

основанном на условии

$$c|_{x=\infty} = c_2, c|_{x=-\infty} = c_1 \quad (5.2)$$

Это решение хорошо известно

$$c(x,t) = \frac{c_1 + c_2}{2} - \frac{c_1 - c_2}{2} \operatorname{erf}\left(\frac{x-l}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (6.2)$$

где  $l$  – координата начального скачка концентраций.

Очевидно, что решение (6.2) хорошо выполняется до тех пор, пока изменение концентрации на краях кюветы не станет значительным. В этом случае используется стандартное разложение на отрезке с учетом (4.2)

$$c = c_{eq} + \sum_{n=1}^{\infty} a_n(t) \cos\left(\frac{\pi n x}{L}\right) \quad (7.2)$$



Коэффициенты  $a_n(t)$  определяются обыкновенным дифференциальным уравнением

$$\frac{\partial a_n}{\partial t} = -D_0 \frac{\pi^2 n^2}{L^2} a_n \quad (8.2)$$

А начальные значения определяются из условий

$$c_{eq} = \frac{1}{L} \int_0^L f(x) dx$$

$$a_n(t=0) = \frac{2}{L} \int_0^L f(x) \cos\left(\frac{\pi n x}{L}\right) dx \quad (9.2)$$

В качестве начального распределения концентраций  $f(x)$  используется начальная «ступенька». Решение (8.2, 9.2) позволяет определять любое изменение концентраций в разные моменты времени.

На рисунке 2.2. представлен результат работы программы с подставленным постоянным коэффициентом диффузии и результат решения уравнения диффузии с постоянным коэффициентом в Maple с начальными концентрациями этанола в воде 0 и 30%, через 3 часа от начала диффузии.

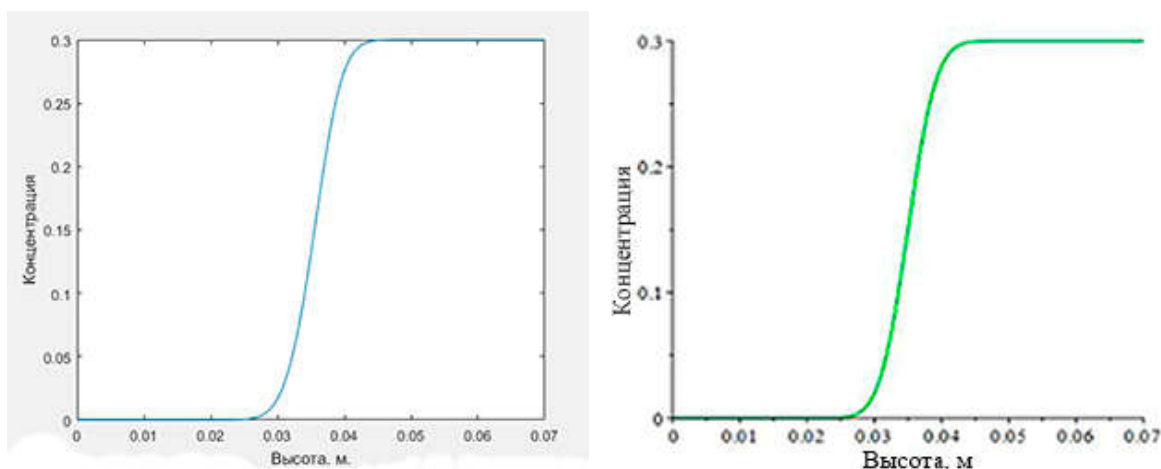


Рисунок 2.2. Сравнение результатов работы программы с подставленным постоянным коэффициентом диффузии (слева) с решением одномерного уравнения диффузии (справа) при начальных концентрациях этанола в воде 0 и 30% и временем 3 часа.

Как видно из рисунка 2.2., графики совпадают. В дальнейшем при расчётах мы использовали зависимость коэффициента диффузии от

концентрации. В третьей главе будут приведены некоторые сравнения расчётов с результатами, полученными экспериментально.

По результатам работы программы мы нашли времена, которые требуются для того, чтоб разность концентраций на краях становилась менее 1% при разных начальных концентрациях этанола в воде.

При разности начальных массовых концентраций этанола в воде 0,1 мы получили зависимость времени выравнивания концентраций от того какая минимальная начальная концентрация была. Эту зависимость вы можете видеть на рисунке 2.3.



Рисунок 2.3 Зависимость времени выравнивания перепадов концентраций водных растворов этанола с начальной разностью 0, 1 от минимальной из начальных концентраций.

Из рисунка видно, что время сначала возрастает, а потом убывает, это связано с тем, что коэффициент диффузии у нас сначала уменьшается с ростом концентрации, а затем увеличивается.

Так же мы проанализировали, как связано время выравнивания концентраций двух водных растворов этанола в зависимости от того, какой была минимальная концентрация и непосредственно самой разности

концентраций. Результаты этих расчётов показаны на рисунках 2.4 и 2.5.

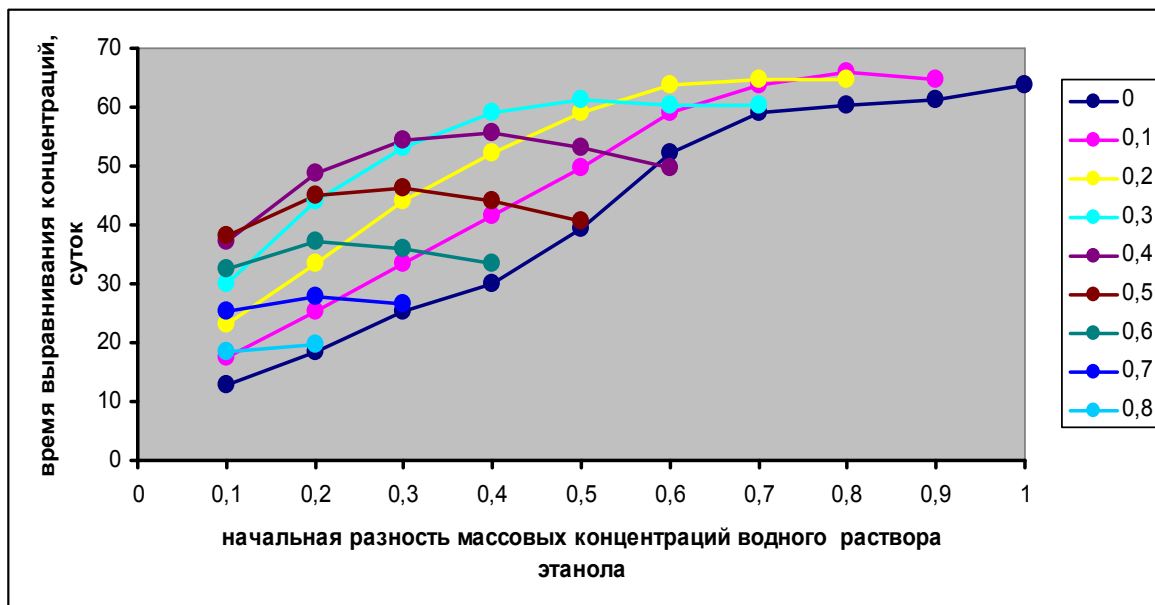


Рисунок 2.4. Зависимость времени выравнивания массовых концентраций двух водных растворов этанола с точностью до 0,01 от начальной разности концентраций для растворов этанола с разными минимальными начальными концентрациями (подписаны в легенде графиков).

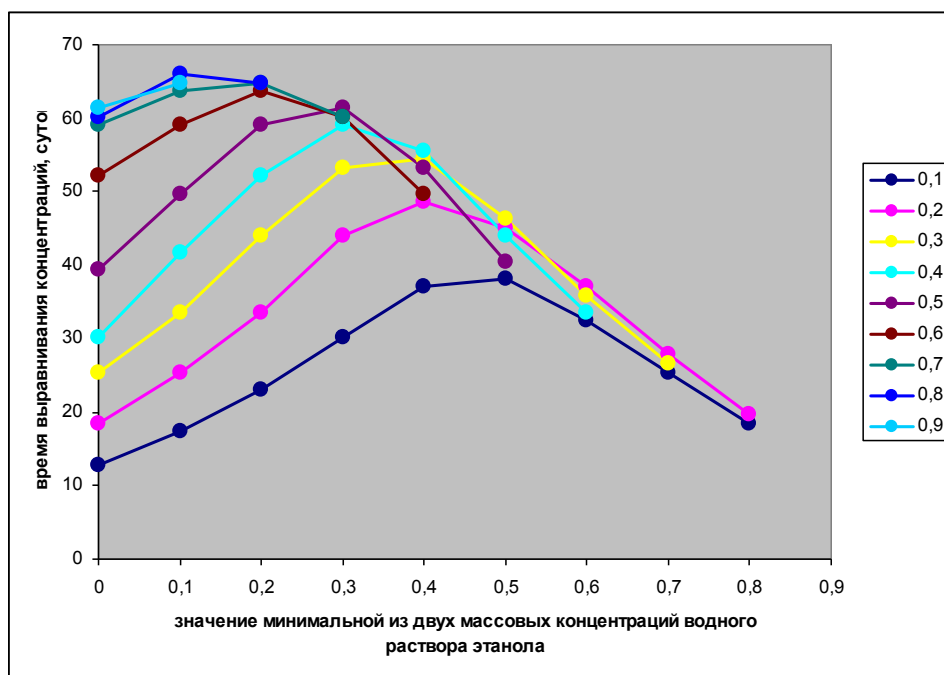


Рисунок 2.5. Зависимость времени выравнивания массовых концентраций двух водных растворов этанола с точностью до 0,01 от минимального из начальных значений концентрации одного из растворов для разных разностей концентраций (подписаны в легенде графиков).

Из рисунка 2.4 видно, что если концентрация одного из растворов не превышает 0,4, то время выравнивания растёт с увеличением начальной разности концентраций, постепенно становясь постоянным к большим разностям. Начиная с разности концентраций 0,5 и выше, в целом время выравнивания с увеличением разности уменьшается, а при одной и той же разности наблюдается локальный максимум, который сдвигается в сторону уменьшения начальной разности концентраций с увеличением значения минимальной из начальных концентраций. Рисунок 2.5 иллюстрирует, что зависимость времени выравнивания массовых концентраций от значения минимальной из концентраций имеет локальный максимум, который сдвигается в сторону уменьшения минимальной массовой концентрации с ростом разницы концентраций, а вот его абсолютное значение растёт.

## Глава 3. Экспериментальное исследование взаимодействия водных растворов этанола и изопропанола с водой.

### 3.1. Метод «фурье-фонов» как модификация теневого фонового метода

Появление в последнее время мониторов с высоким разрешением (в работе использовался монитор LG 24UD58-B с очень высоким «удельным» разрешением - примерно 53 пикс на кв.мм) позволяет перейти на новый уровень работы в организации теневого фонового метода (ТФМ) – фоны могут меняться, сдвигаться и усложняться. Теневой фоновый метод основан на явлении рефракции света. При съёмке фона через прозрачную однородную среду, его изображение не искажается, если же в прозрачной среде возникает неоднородность по плотности, например из-за изменения температуры или концентрации, то детали фона на изображении будут смещены относительно того же изображения фона, но при однородной среде. Это происходит из-за изменения показателя преломления, который зависит от плотности среды и ее химического состава. По смещениям деталей фона можно восстановить изменение показателя преломления среды, а дальше плотности и получить двумерные поля концентрации или температуры усредненные по оптическому пути. Одной из альтернатив по отношению к обычно применяемым в ТФМ фонам из хаотично расположенных пятен и кросс-корреляционному методу определения смещений являются фоны, в которых яркость синусоидально зависит от пространственных координат, и методы определения фазы, которые используются в количественной интерферометрии и при измерении формы трехмерных предметов с помощью проецируемых полос.

Проведенные оценочные эксперименты для задачи диффузии в растворе показали преимущества фурье-фонов по сравнению со стандартными точечными фонами при наличии значительных градиентов показателя преломления. Пример такого фурье-фона приведен на рис. 3.1.

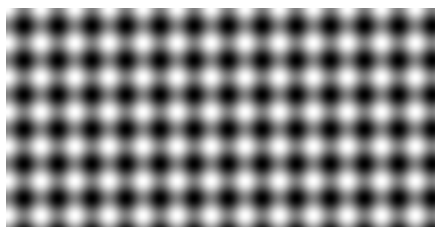


Рисунок 1. Пример фурье-фона

На первый взгляд кажется, что, по сравнению с обычным фоном хаотично расположенных пятен, данный фон начинает зависеть от яркости и его анализ существенно затрудняется, но в реальности такой фон позволяет широко использовать частотные фильтры, анализировать спектр искаженного изображения и выделять в нем те компоненты, которые определяют смещения изображения, а, значит, и градиенты показателя преломления. По этим градиентам восстанавливается поле показателя преломления и, затем, поле концентраций. То есть после определения смещений дальнейшие действия не зависят от того, какие модификации теневого фонового метода используются.

Анализ самого метода не являлся предметом данной работы. Использовалась готовая программа по определению поля смещений, разработанная ст.н.с. кафедры молекулярных процессов и экстремальных состояний вещества Винниченко Н.А.

3.2. Измерение профилей концентраций с помощью теневого фонового метода с использованием фурье-фонов.

На рис. 3.2 представлена экспериментальная установка для измерения распределения концентраций вещества в водных растворах теньвым фоновым методом с использованием фурье-фона.

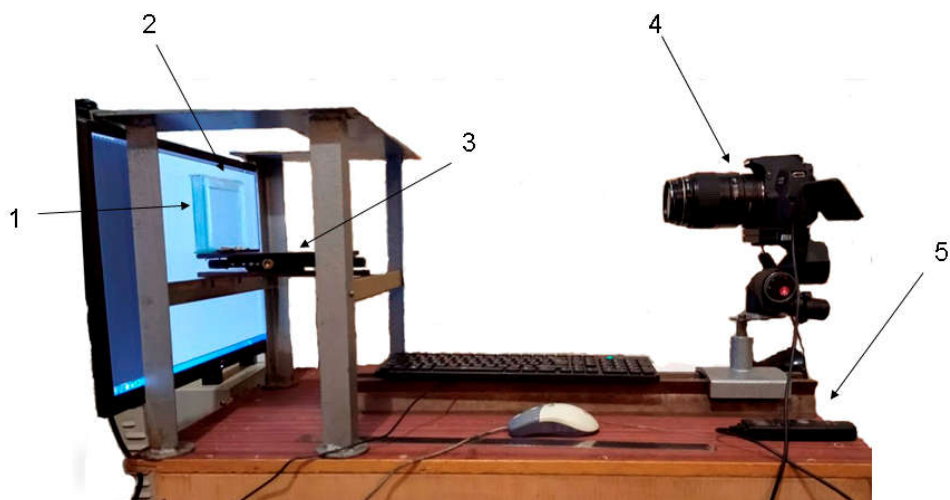


Рисунок 3.2. Установка для измерения распределения концентраций вещества в водных растворах теневым фоновым методом с использованием фурье-фона. (1-монитор с изображением фурье-фона, 2-кювета с диффундирующими растворами, 3-макрорельса с креплением для кюветы, 4-фотокамера, 5-интервалометр).

Как уже отмечалось, использовался монитор (1) с высоким разрешением. Он был жестко закреплен на стальной раме. Кювета (2) размерами 100x100x13мм также жестко фиксировалась. В кювету последовательно наливалась методом сообщающихся сосудов сначала менее плотная жидкость (раствор этанола или изопропила в воде), а затем – более плотная (вода) на дно кюветы. При аккуратном наливке жидкостей удастся создать резкий перепад концентраций с видимой границей раздела (см. рис. 3.3), размытие начального профиля можно учесть и рассматривать диффузию от начального, достаточно резкого профиля, к полному равенству концентраций. Измерения проводились в автоматическом режиме фотокамерой (4) с помощью интервалометра (5) на протяжении времени порядка суток и более с интервалом между кадрами 5 минут. После окончания измерений жидкость в кювете перемешивалась, отстаивалась в течение нескольких часов, и делался снимок невозмущенного фона. Сравнение двух фонов и позволяло определить поле смещений в разные моменты времени и построить график зависимости этих смещений от

координат и времени. Одномерность задачи легко контролировалась, потому что реально получаемое поле смещений было двумерным. Для большей точности проводилось усреднение профилей по нескольким горизонтальным координатам.

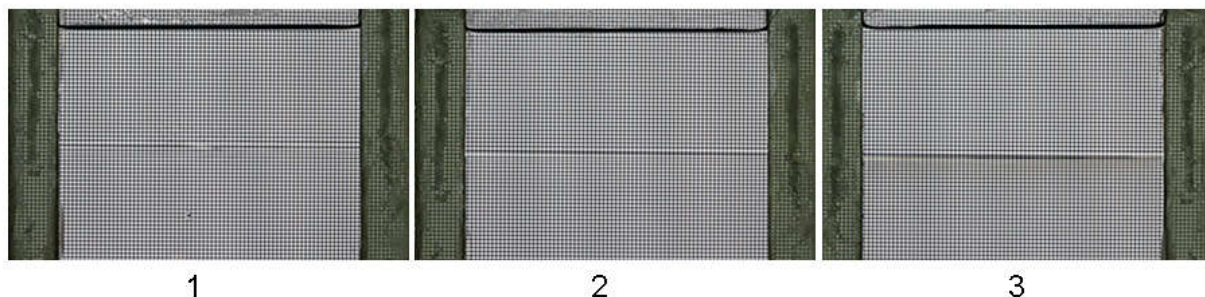
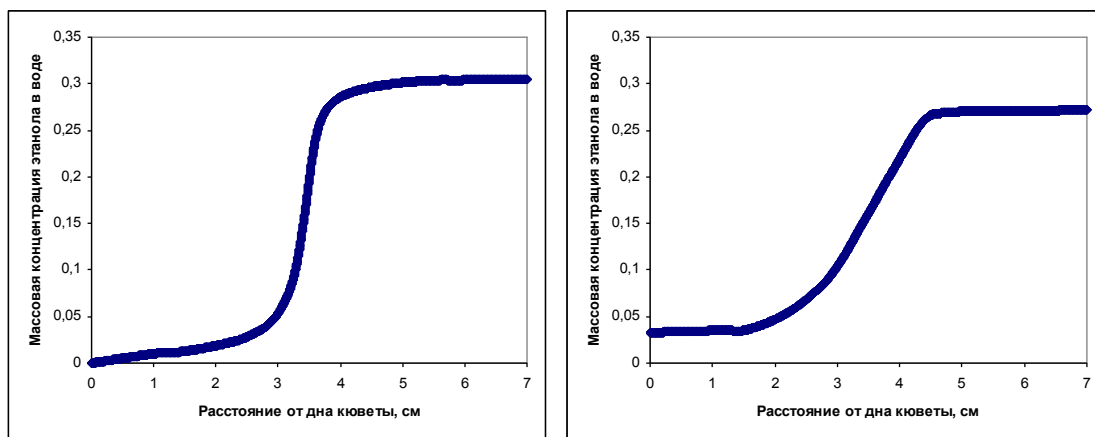


Рисунок 3.3. Начало диффузии раствора этанола в воде при 1-30 %, 2-50%, 3-70% массовых концентрациях, снимки кюветы на фоне экрана с фурье-фоном.

Примеры получаемых профилей приведены на рисунке 3.4.



а)

б)

Рисунок 3.4. Вертикальные профили концентраций, восстановленные по показателю преломления, при диффузии водного раствора этанола с массовой концентрацией 0,3 в воде: а) в момент начала съёмки, б) через 9 часов после начала съёмки.

При 30% массовой концентрации этанола возникает видимая граница, которая со временем становится незаметной на фоне, при массовой концентрации этанола 50% и 60% граница расходится, и образуются две границы, которые потом исчезают (см. рис. 3.5).



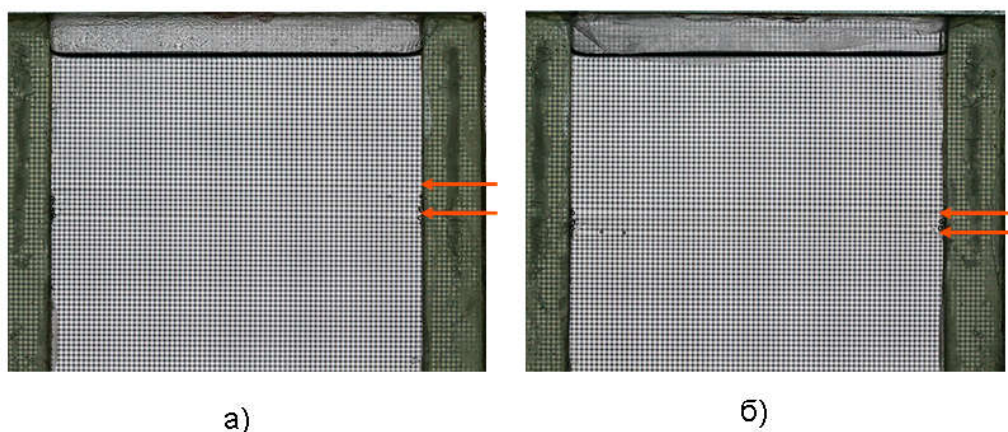


Рисунок 3.5. Появление двух границ при диффузии а) 50% (через 3 часа 5 минут от начала съёмки и б) 60% (через 55 минут) этанола в воде.

При 70% концентрации также идёт разделение на две границы, но они не исчезают быстро, а между ними происходит сильное размытие изображения, которое наблюдается более трёх-четырёх суток (см. рис. 3.6).

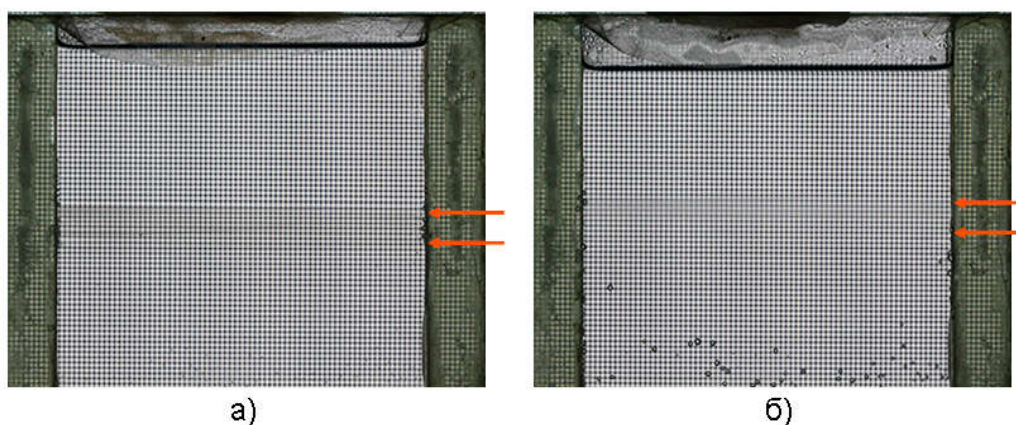


Рисунок 3.6. Образование двух границ при диффузии 70% этанола в воде (а)-через 2 часа от начала съёмки) и расплывание области между двумя этими границами (б) –через 3 суток 20 часов и 15 минут от начала съёмки.

При диффузии 25% изопропанола граница не видна с самого начала, и дальше также остаётся не заметной для глаз, если же взять 100% концентрацию изопропанола, то там возникает чёткая размытая граница, которая не рассасывается более 5,5 часов, но дополнительных слоев не возникает.

### 3.3. Сравнение измеренных профилей концентрации с моделированием.

Для того, чтобы посмотреть, насколько процесс диффузии соответствует классической теории, мы провели расчёты с помощью программы и сравнили с измеренными профилями. У нас получилось это сделать только при начальных концентрациях 0 и 30%. Первая проблема заключалась в том, что моделирование у нас начинается со «ступеньки», а при наливе одного раствора к другому неизбежно возникают возмущения и начальный график отличается от «ступеньки» в случае 0 и 30% растворов нам удалось подобрать модельный график, который был близок к начальному экспериментальному профилю (см. рис. 3.7) и от него начать отсчёт.

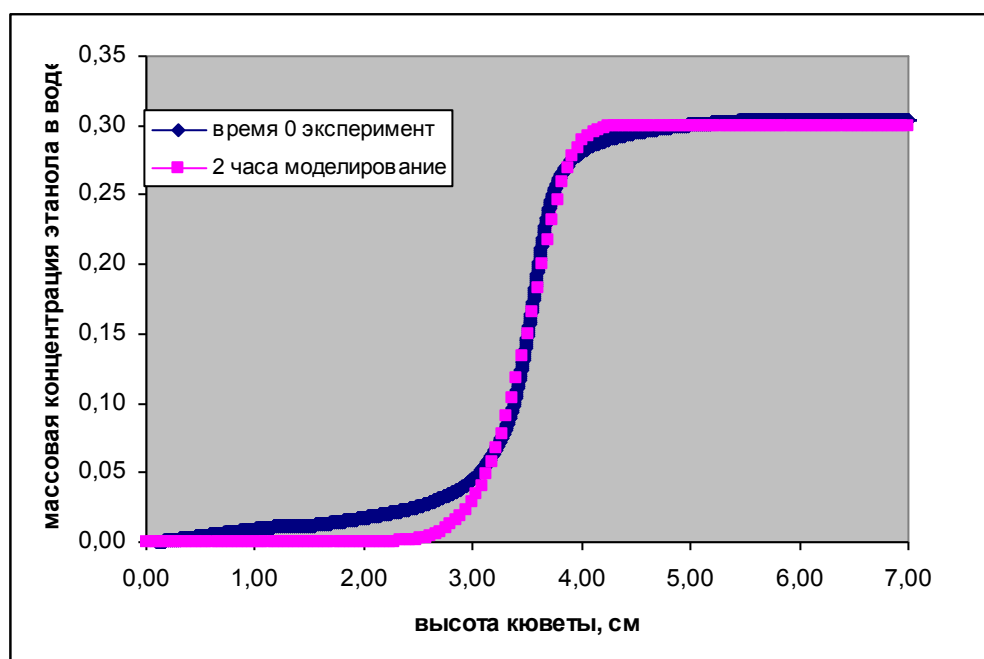


Рисунок 3.7. Экспериментальный профиль концентрации этанола в воде в начальный момент измерения и соответствующий ему модельный профиль.

Далее на рисунке 3.8. показано сравнение экспериментального и модельного графиков на разных временах, с учётом начального сдвига.

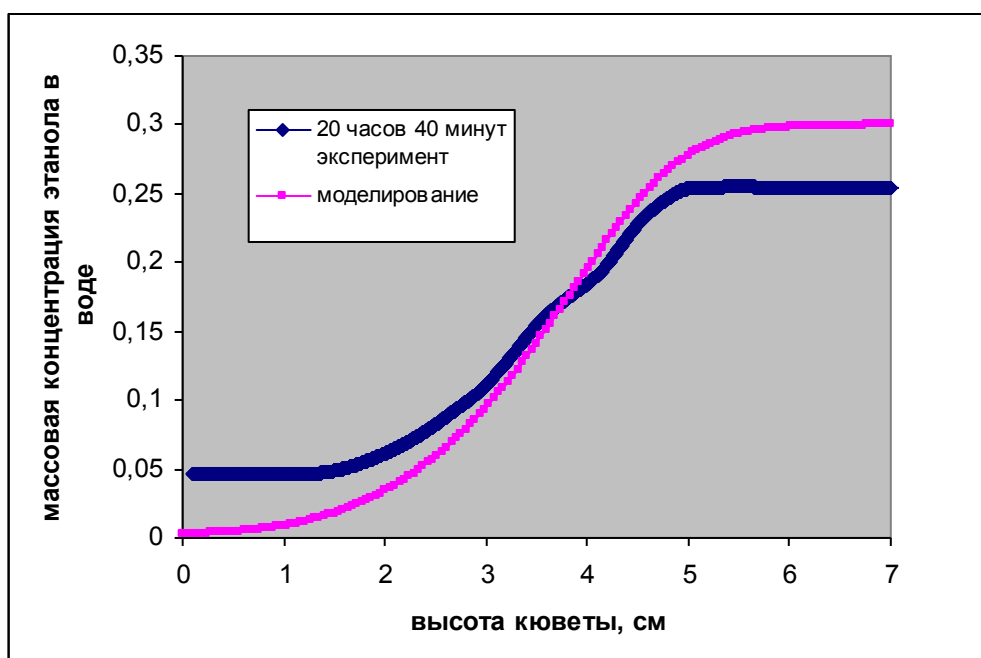
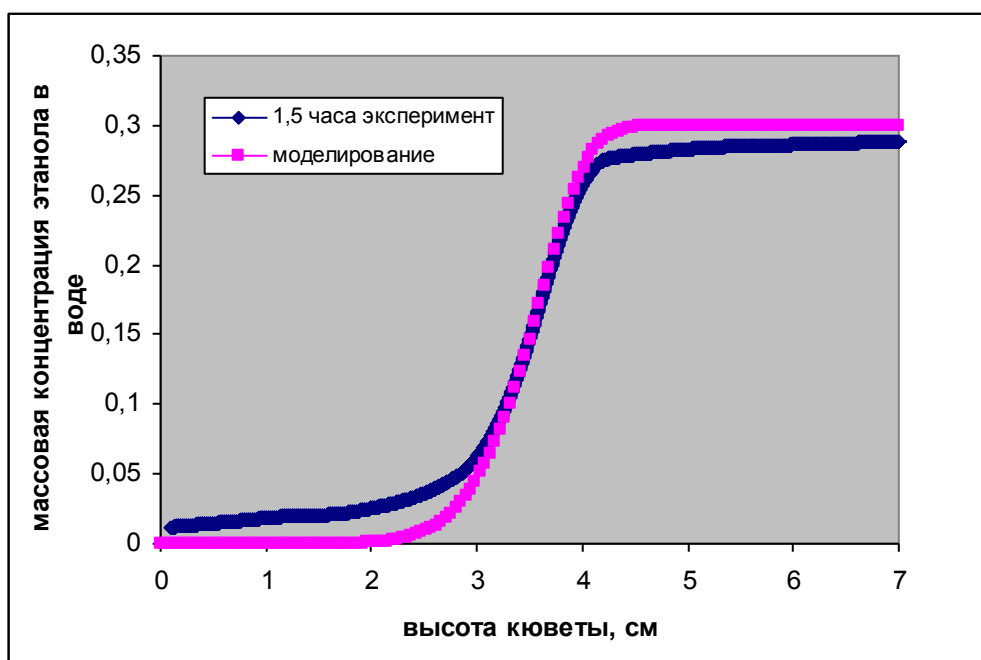


Рисунок 3.8. Экспериментальный и модельный профили массовых концентраций в разные моменты времени от начала диффузии.

Как видно из рисунка 3.8. при небольшом времени (1,5 часа) наблюдается ещё хорошее соответствие экспериментального и модельного графиков, тогда когда при времени больше 20 часов это расхождение значительно, более того на экспериментальном графике появляется излом, который не описывается классической теорией диффузии, это видимо связано с процессом образования адсорбционных слоёв на межфазных поверхностях.

При концентрациях водных растворов этанола больше 30% адсорбционные слои, по-видимому, начинают формироваться с самого начала, а разность концентраций на краях резко падала в начальный момент времени и поэтому подобрать модельный профиль концентрации, который бы соответствовал начальному экспериментальному профилю, было не возможно.

Адсорбционные слои, с точки зрения математики, представляют собой разрыв величины, в то время как теневой фоновый метод отслеживает только производные. Поэтому, несмотря на то, что визуально слой виден, теневой фоновый метод его в полном объеме не фиксирует. Это приводит к тому, что разность концентрация на краях меньше реальной. Эта разность концентраций, по нашим представлениям, соответствует скачкам концентраций на адсорбционных слоях.

На рисунке 3.9 приведён пример, как эволюционируют со временем адсорбционные слои. Как правило, со временем одни адсорбционные слои рассасываются и образуются новые.

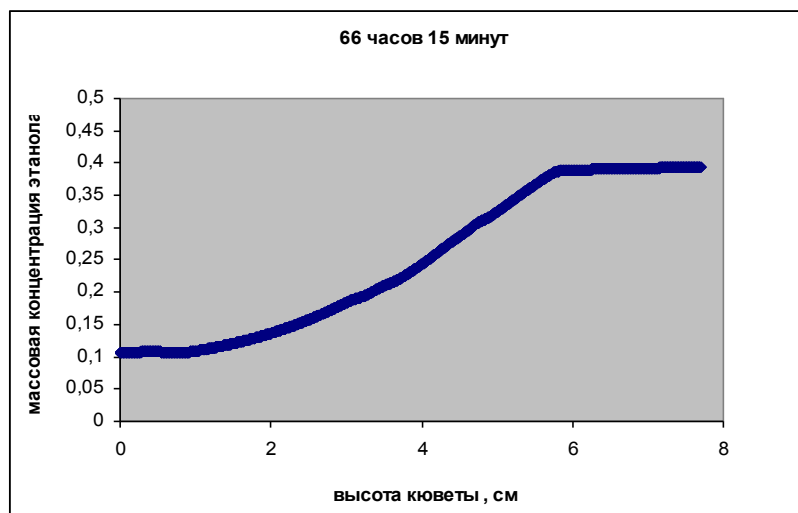
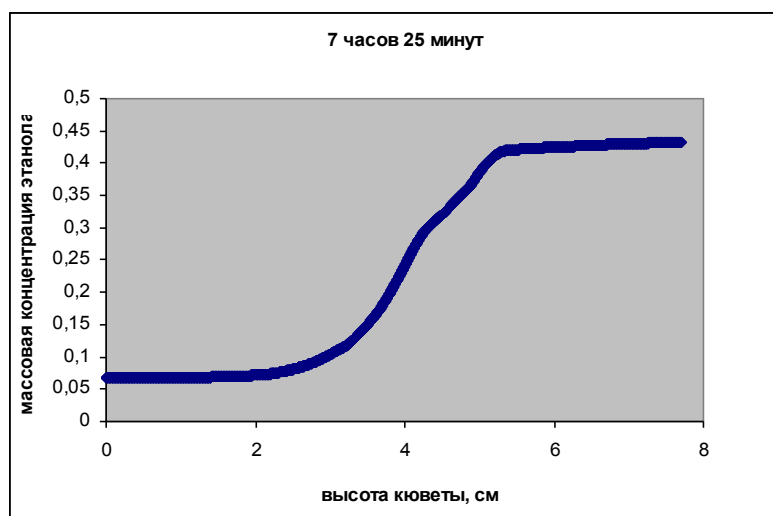
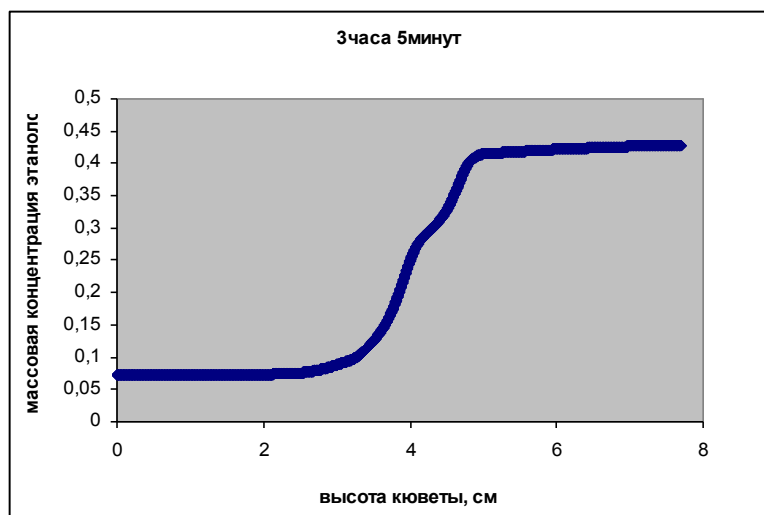


Рисунок 3.9. Изменение профиля массовой концентрации со временем при начальной диффузии 50% водного раствора этанола в воде.

## ВЫВОДЫ

1. Созданная экспериментальная установка позволяет изучать диффузионные процессы в водно-спиртовых растворах для больших перепадов концентраций и восстанавливать профили концентраций по профилю изменения показателя преломления в любые моменты времени. В то же время, при появлении адсорбционных слоев, метод не позволяет напрямую фиксировать скачки концентраций в этих слоях.
2. При низких концентрациях водного раствора этанола на небольших временах процесс диффузии соответствует классическим представлениям, однако с увеличением перепада концентраций в этаноле наблюдается появление адсорбционных слоев – зон с резким изменением концентрации внутри рассматриваемого слоя, которые существуют более суток. В изопропанолe такие явления отсутствуют.
3. Для реального описания процесса диффузии в случае возникновения адсорбционных слоев требуется сочетание классической теории диффузии с теорией адсорбционных слоев, связывающей градиенты концентраций по обе стороны разрыва с перепадом концентрации в самом слое.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключении мне бы хотелось поблагодарить своего научного руководителя Плаксину Юлию Юрьевну за предоставленную возможность провести интересную исследовательскую работу и большую помощь в её реализации, Винниченко Николая Аркадьевича за его программу и консультации по его использованию, Уварова Александра Викторовича за совместные обсуждения результатов работы и Ши Линь за помощь в написании программы.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Rashidnia, N., Balasubramaniam, R. Measurement of the mass diffusivity of miscible liquids as a function of concentration using a common path shearing interferometer. //Exp Fluids, 2004, v. 36, pp. 619–626.
2. Hyde A.E., Ohshio M., Nguyen C.V. et al. Surface properties of the ethanol/water mixture: Thickness and composition //Journal of Molecular Liquids. 2019, v.290, pp. 111005
3. Szilvia Pothoczki, Laszlo Pusztai and Imre Bako. Temperature dependent dynamics in water-ethanol liquid mixtures.// Journal of Molecular Liquids, 2018, v. 271, pp. 571-579.
4. Kamgar A., Bakhtyari A., et al. Mutual diffusion in concentrated liquid solutions: A new model based on cluster theory.// Journal of Molecular Liquids. 2017, v. 232, pp. 516-521.
5. Klinov A. and Ivan Anashkin I. Diffusion in Binary Aqueous Solutions of Alcohols by Molecular Simulation.// Processes 2019, v. 7, № 12, p. 947.
6. Li Zhang, Qi Wang, Ying-Chun Liu and Lian-Zhong Zhang. On the mutual diffusion properties of ethanol-water mixtures.// J. Chem. Phys., 2006, v. 125 p.104502.
7. Pratt K.C. and Wakeham W.A.. The mutual diffusion coefficient of ethanol-water mixtures: determination by a rapid, new method.// Mathematical, Physical and Engineering Sciences. 1974, v. 336, pp. 379-392.
8. Диффузия.: учебно-методическое пособие по курсу Общая физика. П. В. Попов. // М.: МФТИ, 2016. 94 с.
9. Myo T. Tyn and Waclaw F. Calus. Temperature and concentration dependence of mutual diffusion coefficients of some binary liquid systems.//J/Chem/Eng., 1975, v. 20, № 3, pp310-316.
10. Dullien F.A.L. and Shemilt L.W. Diffusion coefficients for the liquid system: ethanol-water. // The Canadian Journal of Chemical Engineering. 1961, v. 39, pp. 242-247.



11. Hammond B.R., Stokes R.H.. Diffusion in binary liquid mixtures. // Transactions of the Faraday Society. 1953, v. 49, pp. 890-895.
12. Perez S., Guevara-Carrion G. et al. Mutual diffusion in the ternary mixture of water + methanol + ethanol and its binary subsystems.// Phys. Chem. Chem. Phys. 2013, v. 15., pp. 3985-4001.
13. Smith I.E., Storrow J. Anderson. Diffusion coefficients of ethanol in aqueous solutions. // Journal of Applied Chemistry. 1952, v. 2, pp. 225-235.