

## ВЗАЄМНА ДИФУЗИЯ В РІДКОМУ РОЗЧИНІ “АЦЕТОН–ЦИКЛОГЕКСАН” ІЗ УРАХУВАННЯМ ПРОЦЕСІВ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ

А. М. Куцик, В. В. Обуховський

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
факультет радіофізики, електроніки і комп'ютерних систем  
просп. Глушкова, 42, Київ, 03022, Україна,  
e-mail: a.m.kutsyk@gmail.com; vobukhovsky@yandex.ru

(Отримано 15 травня 2015 р.; в остаточному вигляді — 15 вересня 2015 р.)

Розглянуто нелінійну дифузію в бінарному рідкому розчині ацетону з циклогексаном за умови протікання квазіхімічних реакцій. Показано, що врахування можливості утворення комплексу  $[A_2C_1]$  дає змогу пояснити нелінійну концентраційну залежність коефіцієнта взаємної дифузії. Результати розрахунків порівнюються з результатами інших підходів. Показано, що нелінійна модифікація закону Фіка дозволяє з достатньою точністю описати результати експериментальних вимірювань.

**Ключові слова:** нелінійна дифузія, коефіцієнт взаємної дифузії, комплексоутворення, ацетон.

PACS number(s): 66.10.-x

### I. ВСТУП

Дифузія широко розповсюджена у природі й давно є об'єктом вивчення. Перші систематичні експериментальні дослідження процесів взаємної дифузії в газах та рідинах провів Томас Грем ще в першій половині XIX століття [1], а кількісний опис зробив Адольф Фік у 1855 році [2]. Згідно з Фіком, потік частинок одного сорту пов'язаний із градієнтом їх концентрації так (1-й закон Фіка):

$$\mathbf{j}_1 = -D_{12}\nabla c_1, \quad D_{12} = \text{const}, \quad (1)$$

де  $D_{12}$  — фіковський коефіцієнт взаємної дифузії. Проте вираз (1) справедливий лише в ділянці низьких концентрацій компоненти 1. Численні експериментальні дослідження показують, що коефіцієнт взаємної дифузії  $D_{12}$  суттєво залежить від концентрації [3]. Незважаючи на численні спроби пояснити цю залежність [4–18], повна теорія дифузії, що здатна з'ясувати всі особливості цього явища, практично відсутня. Розмаїття теорій взаємної дифузії зумовлене труднощами опису рідкого стану, адже явища переносу тісно пов'язані із проблемами структурування рідин і змінами цієї структури, що відбуваються внаслідок процесів розчинення.

Метою нашої статті є пояснити концентраційну залежність коефіцієнта взаємної дифузії в рідкому розчині ацетону із циклогексаном урахуваючи, що перенос компонент може відбуватися в нез'язаному стані й у зв'язаному (у складі молекулярного комплексу). У такому підході первинний бінарний розчин розглядають як багатокомпонентний і описано в межах нелінійної модифікації закону Фіка [19, 20]. Також ми ставимо за мету кількісно порівняти наші результати з наявними теоріями, зокрема Даркена, Вігнеса, Шапіро та ін. [5, 7, 12, 13, 15, 16, 18].

### II. ОСНОВНІ ПІДХОДИ ДО ОПИСУ ВЗАЄМНОЇ ДИФУЗІЇ

Розглянемо деякі методи опису дифузійних явищ. Використовуючи формалізм нерівноважної термодинаміки, згідно з якою рушійною силою процесів масопереносу є градієнт хімічного потенціалу, можна записати вираз для потоку частинок (за сталих температур та тиску) у стандартній формі [21]:

$$\mathbf{j}_1 = -\frac{D_0 c_1}{RT} \nabla \mu_1. \quad (2)$$

Хімічний потенціал компоненти “1” розчину звичайно подаємо у вигляді

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln a_1, \quad (3)$$

де  $a_1$  — активність компоненти 1 (для ідеального розчину активність збігається з молярною часткою компоненти  $x_1$ ). Підстановка виразу (3) в (2) дає змогу переписати потік як

$$\mathbf{j}_1 = -D_0 \left( \frac{\partial \ln a_1}{\partial \ln x_1} \right) \nabla c_1. \quad (4)$$

Порівнявши (4) з першим законом Фіка (1), отримуємо вираз для коефіцієнта взаємодифузії

$$D_{12} = D_0 \left( \frac{\partial \ln a_1}{\partial \ln x_1} \right) = D_0 \Gamma, \quad \Gamma = \left( \frac{\partial \ln a_1}{\partial \ln x_1} \right). \quad (5)$$

Урахував неідеальність розчину за допомогою коригування коефіцієнта взаємної дифузії термодинамічним фактором  $\Gamma$  Шрайнер у 1922 році [22].  $D_0$  у рівнянні (5) можна розглядати як деяку ефективну рухливість частинки, а множник  $\Gamma$  — як термодинамічний фактор, що враховує дію “сили” на дифундуючу молекулу внаслідок існування градієнта хімічного потенціалу. Вводячи рівняння (4), припускали, що частинка рухається в неперервному нерухомому середовищі.

Ураховув той факт, що молекули другої компоненти (розчинника) також беруть участь у дифузійному переносі, Даркен [5], незалежно від нього — Гартлі і Кранк [6], що веде до зв'язку:

$$D_{12} = (D_1^*x_2 + D_2^*x_1)\Gamma. \quad (6)$$

Тут  $D_1^*$ ,  $D_2^*$  — коефіцієнти дифузії мічених частинок (трасерні коефіцієнти дифузії)<sup>1</sup>. Як і коефіцієнт взаємної дифузії, трасерний коефіцієнт дифузії може бути функцією складу (концентрації) розчину [23]. Використання трасерних коефіцієнтів самодифузії можливе лише тоді, коли ці коефіцієнти можна пов'язати з рухом окремої частинки, а це справедливо лише, якщо частинки не взаємодіють одна з одною. Наявність взаємодії між частинками приводить того, що їх рух стає скорельованим, і тому потрібно враховувати такі ефекти, як комплексоутворення, тощо.

Рівняння Даркена (6) є ефективним лише для опису коефіцієнтів взаємної дифузії в металевих сплавах і розчинів, які близькі до ідеальних ( $\Gamma \approx 1$ ). Незважаючи на це, рівняння Даркена стало основою багатьох інтерполяційних схем [13, 17, 24–28]. Зокрема досить успішним є вираз, який отримали Могґрідж та ін. [17, 24]:

$$D_{12} = (x_1D_2^* + x_2D_1^*)\Gamma^\alpha, \quad \alpha \approx 0.64. \quad (7)$$

Рівняння (7) дало змогу з розумною точністю описати концентраційну залежність коефіцієнтів взаємодифузії низки систем [17]. Однак воно виявилось непридатним для сильно асоційованих систем, зокрема для розчинів алкохолів у неполярних розчинниках, а також для розчину ацетон-хлороформ. Для цих систем треба врахувати ефекти, пов'язані з асоціацією [29, 30].

Також рівняння Даркена є основою для варіанта теорії коефіцієнта взаємної дифузії, які розвинули Лі та ін. в роботі [13]. Автори останньої праці модифікували рівняння (6), використовуючи модель локального складу Вільсона [31], і отримали такий вираз:

$$D = \left( \frac{\phi_{22}\bar{V}}{\bar{V}_2}D_1^* + \frac{\phi_{11}\bar{V}}{\bar{V}_1}D_2^* \right) \Gamma. \quad (8)$$

Тут  $\phi_{ii}$  — так звані локальні об'ємні частки;  $\bar{V}_1$ ,  $\bar{V}_2$ ,  $\bar{V}$  — молярні об'єми компонент 1, 2 і розчину відповідно. Необхідність використання локальних об'ємних часток у моделі Вільсона зумовлена тим, що вони дають змогу неявно врахувати міжмолекулярну взаємодію між компонентами (включаючи ефекти мікроструктурування за рахунок асоціації та комплексоутворення). Згідно з Вільсоном локальні об'ємні частки визначаємо так:

$$\phi_{11} = \frac{x_1}{x_1 + x_2\Lambda_{12}}, \quad \phi_{11} = \frac{x_2}{x_2 + x_1\Lambda_{21}}. \quad (9)$$

Тут  $\Lambda_{ij}$  — параметри Вільсона (можна отримати з експериментів). Для передбачення поведінки коефіцієнта взаємодифузії (8) також необхідно знати значення трасерних коефіцієнтів дифузії  $D_i^*$ . Проте у праці [13], використовуючи припущення, що молекули обох сортів дифундують не поодиночки, а у складі кластерів (розмір яких залежить від концентрації розчину), отримали такі вирази для трасерних коефіцієнтів дифузії:

$$D_i^* = \frac{D_i^0\eta_i}{\eta} \left( \frac{n_i^0}{1 + (n_i^0 - 1)x_i} \right)^{1/2}, \quad i = 1, 2 \quad (10)$$

Тут  $D_i^0$  — коефіцієнт самодифузії компоненти  $i$ ;  $\eta_i$ ,  $\eta$  — коефіцієнти в'язкості компоненти  $i$  та розчину відповідно;  $n_i^0$  — розмір кластера дифундуючих частинок під час самодифузії:

$$n_1^0 = \left( \frac{\eta_2 D_{21}^0}{\eta_1 D_1^0} \right)^{1/2}, \quad n_2^0 = \left( \frac{\eta_1 D_{12}^0}{\eta_2 D_2^0} \right)^{1/2}. \quad (11)$$

( $D_{12}^0 = D_{12}(x_1 \rightarrow 0)$ ,  $D_{21}^0 = D_{12}(x_1 \rightarrow 1)$ ) — коефіцієнти взаємодифузії в нескінченно розбавлених розчинах).

Існує низка підходів до опису коефіцієнта взаємної дифузії, що базується на кінетичній теорії Ейрінга [4, 7, 9, 11, 12, 16, 18]. Згідно з цими теоріями, під час руху молекула розчиненої речовини повинна подолати потенційний бар'єр, що розділяє два рівноважні стани, які відповідають двом сусіднім розміщенням молекули. Коефіцієнт взаємної дифузії в ідеальних розчинах записуємо як

$$D_0 = \lambda^2 k, \quad (12)$$

де  $\lambda$  — відстань між двома сусідніми позиціями,  $k$  — частота перескоків. Частота перескоків  $k$  пов'язана зі зміною енергії Гіббса  $\Delta G_{12}$  (що визначає висоту енергетичного бар'єра, який необхідно подолати молекулі під час руху) як

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp \left( - \frac{\Delta G_{12}}{RT} \right). \quad (13)$$

Для неідеальних розчинів вираз (12) потрібно помножити на величину термодинамічного фактора [32]

$$D_{12} = \lambda^2 k_{\text{eff}} = D_0 \Gamma. \quad (14)$$

Рівняння (12) та (14) виведено з використанням припущення про нерухомість молекул розчинника під час руху молекул розчиненої речовин. Урахування

<sup>1</sup>Трасерний коефіцієнт дифузії є загальнішим поняттям, ніж коефіцієнт самодифузії. Він належить до дифузії міченого компонента (індикатора) в однорідній (необов'язково однокомпонентній) суміші [3, 23]. У випадку бінарної суміші граничні значення трасерного коефіцієнта дифузії при  $x_1 \rightarrow 1$  збігаються із коефіцієнтом самодифузії  $D_1^*(x_1 \rightarrow 1) = D_1^0$ , а при  $x_1 \rightarrow 0$  — із коефіцієнтом взаємодифузії в нескінченно розбавленому розчині  $D_1^*(x_1 \rightarrow 0) = D_{12}^0$ .

можливості стрибків молекул розчинника приводить до наступного виразу, який теоретично обґрунтував Куллінан [33]:

$$D_{12} = (D_{12}^o)^{x_2} (D_{21}^o)^{x_1} \Gamma. \quad (15)$$

Рівняння (15) вперше отримав Віґнес емпірично, досліджуючи концентраційну поведінку коефіцієнта взаємодифузії набору сумішей [7]. Тут припускається, що молекулам різних сортів під час стрибка необхідно подолати однакові відстані. Узагальнення на випадок, коли відстані між рівноважними позиціями відрізняються між собою, зробив Хе [9].

Зазвичай рівняння Віґнеса дає гарні результати для ідеальних (чи близьких до ідеальних) розчинів. Для сильно неідеальних розчинів рівняння дає значення, які суттєво відрізняються від експериментальних. Проте поряд із рівнянням Даркена рівняння Віґнеса широко використовують як основу для емпіричних модифікацій. Наприклад, Боссе і Барт запропонували такий вираз [16]:

$$D_{12} = (D_{12}^o)^{x_2} (D_{21}^o)^{x_1} e^{-\frac{\Delta G^E}{RT}} \Gamma, \quad (16)$$

де  $\Delta G^E$  — надлишкова енергія Гіббса.

У роботі Чоу та ін. [18] формула Віґнеса була модифікована з використанням моделі локального складу Вільсона так:

$$D_{12} = (D_{12}^o)^{\bar{V}\phi_{22}/\bar{V}_2} (D_{21}^o)^{\bar{V}\phi_{11}/\bar{V}_1} \Gamma. \quad (17)$$

Головним недоліком виразів, де застосовано термодинамічний фактор, є відсутність методики обчислення останнього, а точніше відсутність єдиної термодинамічної моделі для визначення надлишкової енергії Гіббса (з якою пов'язаний термодинамічний фактор) [31]. Тому навіть використовуючи один вираз

Даркена чи Віґнеса, застосування різних термодинамічних моделей приводить до неоднакових результатів [11, 16, 18].

Подальший розвиток теорії Ейрінга зробили Хсу і Чен у моделі, яку названо UNIDIF [11]. Вираз для коефіцієнта взаємодифузії ідентичний (12), тільки відстань між сусідніми рівноважними позиціями  $\lambda_{12}$  береться як середнє геометричне за концентрацією:

$$\lambda_{12} = \lambda_1^{x_2} \lambda_2^{x_1}. \quad (18)$$

Ефективну частоту перескоків  $k_{12}$ , своєю чергою, визначаємо як

$$\ln k_{12} = x_1 \frac{\partial \ln k_{am}}{\partial x_2} + x_2 \frac{\partial \ln k_{am}}{\partial x_1}. \quad (19)$$

Тут  $k_{am}$  — частота перескоку молекул між рівноважними позиціями за відсутності градієнта концентрації. Вона визначаємо згідно з ґратковою моделлю розчинів

$$k_{am} = \prod_{i=1}^n \left( \frac{k_B T}{2\pi M_i} \right)^{x_i/2} \times \exp \left( \frac{N_C}{2k_B T} \sum_{i=1}^n x_i q_i \sum_{j=1}^n U_{ji} \theta_{ji} \right), \quad (20)$$

де  $N_C$  — координаційне число;  $q_i$  — площа поверхні компоненти  $i$ ;  $U_{ji}$  — потенціальна енергія взаємодії між компонентами  $j$  та  $i$ ;  $\theta_{ji}$  — параметр локального складу, який пов'язаний із середньою часткою площі поверхні компонент  $i$  та  $j$ . Параметри в рівнянні (20) такі ж, як і моделі UNIQUAC (див. додаток А), тому модель для дифузії названо за аналогією як UNIDIF. У межах цієї теорії коефіцієнт взаємної дифузії є таким:

$$D_{12} = (D_{12}^o)^{x_2} (D_{21}^o)^{x_1} \exp \left( 2 \left\{ x_1 \ln \frac{x_1}{\phi_1} + x_2 \ln \frac{x_2}{\phi_2} \right\} + 2x_1 x_2 \left\{ \frac{\phi_1}{x_1} \left( 1 - \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \right) + \frac{\phi_2}{x_2} \left( 1 - \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right) \right\} + \left\{ x_2 q_1 \left[ (1 - \theta_{21}^2) \ln \tau_{21} + (1 - \theta_{22}^2) \tau_{12} \ln \tau_{12} \right] + x_1 q_2 \left[ (1 - \theta_{12}^2) \ln \tau_{12} + (1 - \theta_{11}^2) \tau_{21} \ln \tau_{21} \right] \right\} \right). \quad (21)$$

Тут  $\phi_1, \phi_2$  — об'ємні частки компонент 1 і 2 відповідно; параметри  $\lambda_1, \lambda_2$  приймаються пропорційними кубічному кореневі з молярного об'єму чи об'ємному параметрові в моделі UNIQUAC;  $\tau_{12} = \exp \left( -\frac{N_C(U_{12}-U_{22})}{2k_B T} \right)$ ,

$\tau_{21} = \exp \left( -\frac{N_C(U_{21}-U_{11})}{2k_B T} \right)$  — параметри взаємодії, які в моделі UNIDIF є підґінними параметрами.

Альтернативний підхід до опису коефіцієнта взаємної дифузії запропонував А. Шапіро [14]. Його теорія, названа “флуктуаційною теорією дифузії”, базується на термодинаміці незворотних процесів, а саме, на лінійній феноменологічній теорії Онсагера. Згідно з цією

теорією, термодинамічні потоки, що виникають у системі, є лінійними комбінаціями термодинамічних сил. Дифузійний потік для  $n$ -компонентної суміші не-взаємодіючих компонент беремо у звичайному вигляді

$$\mathbf{j}_i = \sum_{j=1}^{n-1} L_{D,ij} \mathbf{X}_D^j. \quad (22)$$

Стандартна теорія дифузії, що базується на термодинаміці нерівноважних процесів, не дає великих переваг при вивченні звичайної дифузії, проте вона базова для розгляду явищ накладання декількох градієнтів

різної природи.

Флуктуаційна теорія Шапіро пов'язує матрицю феноменологічних коефіцієнтів  $\mathbf{L}_D$  із так званою матрицею переходу  $\mathbf{L}_{Tr}$  у такий спосіб:

$$\mathbf{L}_D = \mathbf{G}\bar{\mathbf{L}}_{Tr}\mathbf{G}^T, \quad \bar{\mathbf{L}}_{Tr} = \frac{1}{2}(\mathbf{L}_{Tr} + \mathbf{L}_{Tr}^T). \quad (23)$$

Матриця  $\mathbf{G}$  залежить від вибору термодинамічних потоків та сил.

Своєю чергою матриця переходу  $\mathbf{L}_{Tr}$  є добутком трьох складників, які включають матрицю опору  $\mathbf{L}_R$  та внески в дифузійний масопереніс: кінетичний  $\mathbf{L}_K$  та термодинамічної  $\mathbf{L}_T$ :

$$\mathbf{L}_{Tr} = \frac{1}{4}\mathbf{L}_K\mathbf{L}_T\mathbf{L}_R. \quad (24)$$

У випадку бінарної дифузії кінетична матриця  $\mathbf{L}_K$  має розмірність  $2 \times 2$ . Вона враховує внески від молекулярного руху й визначається як діагональна матриця середніх молекулярних швидкостей  $u_i$  різних компонент:

$$L_{K,ij} = \delta_{ij}u_j, \quad u_j = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_j}}, \quad (i, j = 1, 2). \quad (25)$$

Термодинамічна матриця  $\mathbf{L}_T$

$$\mathbf{L}_T = \mathbf{F}^{-1}, \quad (26)$$

що має розмірність  $3 \times 2$ , виражається через матрицю  $\mathbf{F}$  похідних ентропії за молярними густинами  $c_i$  та внутрішньою енергією  $U$ :

$$F_{ij} = \frac{\partial^2 S}{\partial c_i \partial c_j}, \quad F_{i,n+1} = F_{n+1,i} = \frac{\partial^2 S}{\partial c_i \partial U},$$

$$F_{n+1,n+1} = \frac{\partial^2 S}{\partial U^2}, \quad (i, j = 1, 2). \quad (27)$$

Матриця опору  $\mathbf{L}_R$ , що має розмірність  $2 \times 3$ , ураховує опір, який чинять молекулярному рухові інші молекули. Вона виражається через так звані довжини проникнення  $Z_i$  [14]:

$$L_{R,ij} = \delta_{ij}Z_i(\mathbf{N}, U) - N_i \frac{\partial Z_i(\mathbf{N}, U)}{\partial N_i}, \quad (28)$$

$$L_{R,i,n+1} = -N_i \frac{\partial Z_i(\mathbf{N}, U)}{\partial U}, \quad (i = 1, \dots, 2).$$

Згідно з Шапіро, довжина проникнення — це середня відстань переміщення частинки, після якої вона “забуває” свою початкову швидкість. Довжини проникнення можна отримати за допомогою моделювання методами молекулярної динаміки [34] або використовуючи інтерполяційні формули [15, 35]. Оскільки залежності коефіцієнтів дифузії від довжин проникнення є нетривіальними, то інтерполяційні формули повинні мати вигляд простих залежностей із декількома підгінними параметрами. Зокрема у працях [15, 35]

використано такі інтерполяційні формули:

$$Z_i = \sqrt{\frac{M_i}{M_{\text{mix}}}} A_i \exp(-B_1 c_1 - B_2 c_2),$$

$$Z_i = \sqrt{\frac{M_i}{M_{\text{mix}}}} A_i (1 - B_1 c_1 - B_2 c_2 - B_{12} c_1 c_2 / (c_1 + c_2)) \quad (29)$$

(тут  $M_i$ ,  $M_{\text{mix}}$  — молярні маси компоненти  $i$  та розчину відповідно). Згідно із Шапіро [15], для бінарної суміші маємо лише одне значення  $L_D$ , а коефіцієнт взаємної дифузії записуємо як

$$D_{12} = L_D \frac{M_{\text{mix}}}{M_1 M_2 T} \left( \frac{1}{x_1 M_2} \frac{\partial \ln \mu_2}{\partial c_2} + \frac{1}{x_2 M_1} \frac{\partial \ln \mu_1}{\partial c_1} \right). \quad (30)$$

Основною перевагою флуктуаційної теорії дифузії є можливість розглядати багатокомпонентні системи. Проте визначення термодинамічної матриці  $\mathbf{L}_T$  — досить громіздка процедура. Також необхідно мати певну термодинамічну модель для рівняння стану, оскільки необхідно обрахувати похідні від ентропії системи. Проте найбільше труднощів викликає визначення матриці опору (точніше довжин проникнення, від яких вона залежить). Точність опису концентраційної залежності коефіцієнта взаємодифузії залежить від вигляду інтерполяційної формули для довжини проникнення та від кількості підгінних параметрів. Збільшення їх кількості (із трьох до чотирьох) дало змогу з непоганою точністю описати концентраційні залежності коефіцієнта дифузії для багатьох розчинів малої молекулярної ваги. Виняток становлять сильно асоційовані розчини з водою та розчини алкохолів [15].

### III. УРАХУВАННЯ ВПЛИВУ ПРОЦЕСІВ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ

Наявність відносно сильних напрямлених міжмолекулярних взаємодій між компонентами розчину може спричинити до утворення асоціатів та комплексів [36]. Асоціат (комплекс) можна визначити як групу молекул рідкої системи, що мають певну внутрішню (просторову, орієнтаційну) структуру, зумовлену утворенням міжмолекулярних зв'язків, тривалість життя яких щонайменше на порядок перевищує період міжмолекулярних коливань. Асоціатами будемо називати групи, утворені молекулами одного сорту; комплексами — групи, утворені молекулами різних сортів<sup>2</sup> [36, 37].

Незважаючи на те, що комплекси, які утворюються при розчиненні однієї речовини в іншій, є хімічно

<sup>2</sup>Ця термінологія не є загальнопринятною.

нестійкими, вони істотно впливають на процес дифузії. Із урахуванням таких процесів взаємодії розчин розглядаємо як багатокомпонентний, що складається з незв'язаних (чистих) компонент, а також асоціатів та комплексів. Ідею про вплив хімічних перетворень на властивості розчинів уперше висловив Д. І. Менделєєв. Вона покладена в основу його вчення про розчини [38]. Цю ідею, збагачену новими уявленнями методами теорії міжмолекулярних взаємодій та новими можливостями експериментального вивчення розчинів, широко використовують і розвивають сьогодні [39, 40].

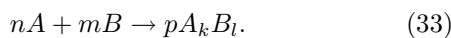
Швидкості реакцій комплексоутворення є настільки великими, що локальна система встигає прийти до стану рівноваги за час, що набагато менший за характерний час масопереносу (дифузії). Тому в багатокомпонентних розчинах можна поруч зі звичайними дифузійними потоками чистих компонент розглядати додаткові потоки, пов'язані із взаємною дифузією комплексів та асоціатів. Зазвичай у літературі вводять додаткові потоки, які визначаються першим законом Фіка [41–47]. Проте за наявності взаємодії між частинками такі потоки є нелінійними, оскільки транспорт частинок одного сорту автоматично супроводжується перенесенням частинок іншого сорту. У частковому випадку взаємодії типу “виключеного об'єму” нелінійні рівняння масопереносу було виведено в межах моделі ґраткового газу [48–52].

Такий самий вигляд нелінійного потоку використано у [19, 20] для опису нелінійної дифузійної кінетики з урахуванням комплексоутворення. Розглядаючи процеси масопереносу за умов локальної хімічної рівноваги, для кожної компоненти розчину можна ввести потік  $\mathbf{j}_i$  як [20]:

$$\mathbf{j}_i = \sum_j d_{ij} [\phi_i \nabla \phi_j - \phi_j \nabla \phi_i], \quad (31)$$

$$\sum_i \phi_i = 1. \quad (32)$$

Тут уведено такі позначення:  $\phi_i \equiv \phi_i(\mathbf{r}, t)$  — об'ємна частка речовини  $i$  у фізично нескінченному малому об'ємі з центром у точці  $\mathbf{r}$  у момент часу  $t$ ;  $d_{ij} = d_{ji}$  — коефіцієнти взаємодифузії. Доцільність використання парціальних об'ємних часток  $\phi_i \equiv \phi_i(\mathbf{r}, t)$  впливає з того, що взаємний рух різних компонент відбувається в умовах збереження сумарного об'єму суміші. У межах такого підходу можна розглядати довільні багатокомпонентні суміші. Проте заради спрощення далі розглянемо бінарну суміш речовин  $A$  і  $B$  з можливістю утворення комплексу  $A_k B_l$ , тобто ефективна суміш буде тернарною. Квазіхімічна реакція, що відповідає утворенню такого комплексу, має вигляд:



Об'ємна частка комплексу в розчині  $\phi_3$  пов'язана з об'ємними частками незв'язаних компонент так:

$$\phi_3^p = K \phi_1^n \phi_2^m, \quad (34)$$

де  $K$  — константа рівноваги.

У процесі дифузії молекули речовини  $A$  переносяться як окремо, так і у складі комплексу  $A_k B_l$ . Ефективний потік (який фіксується в експерименті) визначатиметься як

$$\mathbf{j}_1^{\text{tot}} = \mathbf{j}_1 + \bar{\alpha}_{13} \mathbf{j}_3, \quad (35)$$

де  $\bar{\alpha}_{13}$  — об'ємна частка речовини  $A$  в комплексі. Загальну об'ємну частку речовини (як незв'язаної, так і у складі комплексу) можна визначити як

$$\phi_i^{\text{tot}} = \phi_i + \bar{\alpha}_{i3} \phi_3, \quad i = 1, 2. \quad (36)$$

Після підстановки парціальних потоків у сумарний потік отримаємо такий вираз:

$$\mathbf{j}_1^{\text{tot}} = \sum_{i \neq j, i < j}^3 d_{ij} (\bar{\alpha}_{1i} - \bar{\alpha}_{1j}) [\phi_i \nabla \phi_j - \phi_j \nabla \phi_i]. \quad (37)$$

Тут  $\bar{\alpha}_{1i}$  — об'ємна частка речовини  $A$  в іншій речовині, тобто  $\bar{\alpha}_{11} = 1$ ,  $\bar{\alpha}_{12} = 0$ ,  $\bar{\alpha}_{13} = k\bar{V}_1 / (k\bar{V}_1 + l\bar{V}_2)$ .

Потік (37) можна переписати аналогічно першому закону Фіка:

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_1^{\text{tot}} &= \sum_{i \neq j, i < j}^3 d_{ij} (\bar{\alpha}_{1i} - \bar{\alpha}_{1j}) \left[ \phi_i \frac{\partial \phi_j}{\partial \phi_1^{\text{tot}}} - \phi_j \frac{\partial \phi_i}{\partial \phi_1^{\text{tot}}} \right] \nabla \phi_1^{\text{tot}} \\ &= -D_{12} (\phi_1^{\text{tot}}) \nabla \phi_1^{\text{tot}}. \end{aligned} \quad (38)$$

Остаточний коефіцієнт взаємної дифузії можна записати як

$$\begin{aligned} D_{12} (\phi_1^{\text{tot}}) &= \sum_{i \neq j, i < j}^3 d_{ij} (\bar{\alpha}_{1j} - \bar{\alpha}_{1i}) \left[ \phi_i \frac{\partial \phi_j}{\partial \phi_1^{\text{tot}}} - \phi_j \frac{\partial \phi_i}{\partial \phi_1^{\text{tot}}} \right] \\ &= d_{12} w_{12} + d_{13} (1 - \bar{\alpha}_{13}) w_{13} + d_{23} (\bar{\alpha}_{23} - \bar{\alpha}_{13}) w_{23}. \end{aligned} \quad (39)$$

Для використання рівняння (39) необхідно знати об'ємні частки  $\phi_i$  компонент розчину, а також їх похідні  $\frac{\partial \phi_j}{\partial \phi_1^{\text{tot}}}$ . Їх визначаємо за допомогою виразу (34) за фіксованого значення константи рівноваги  $K$ .

#### IV. ДИФУЗІЯ В РОЗЧИНІ “АЦЕТОН–ЦИКЛОГЕКСАН”

Нижче розглядаємо концентраційну залежність коефіцієнта взаємної дифузії в рідкому розчині ацетону із циклогексаном за температури  $T = 25^\circ\text{C}$ . Експериментальні дані [53] показують, що зі зміною концентрації розчину значення коефіцієнта змінюється в широких межах: мінімальне й максимальне значення відрізняються майже втричі.

Для теоретичного опису використовуємо закон нелінійної дифузії у формі [19, 20]. У межах нашого підходу досліджувану рідку суміш ацетону із циклогексаном розглянуто як тернарну (з компонентами  $A$ ,

$C, A_2C$ )<sup>3</sup>. Реакція комплексоутворення має такий вигляд:



Методами нелінійного регресійного аналізу з використанням формули (39) знайдено наступні оптимальні параметри, що входять у коефіцієнт дифузії  $D_{12}(\phi_1^{\text{tot}})$ :  
 $d_{12} = 2.16 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ ,  $d_{13} = 4.67 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ ,  $d_{23} = 0.05 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ ,  $K = 5.24$ .

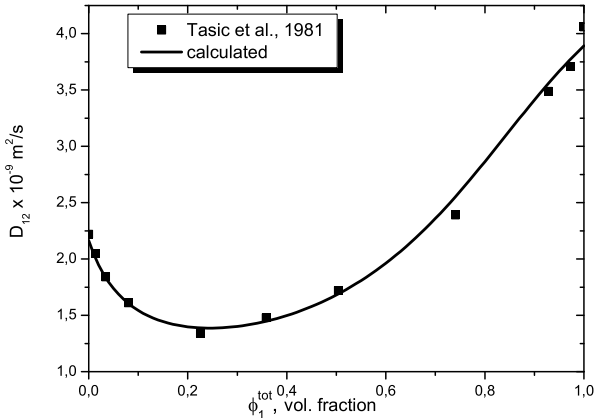


Рис. 1. Порівняння розрахункової кривої із експериментальними даними.

Використовуючи знайдені оптимальні параметри, побудували концентраційну залежність коефіцієнта дифузії та порівняли з експериментальними даними

(рис. 1).

Як видно з рис. 1, урахування комплексоутворення дало змогу дуже точно описати експериментальні дані. Використовуючи оптимальне значення константи рівноваги комплексоутворення  $K$ , можна отримати концентраційні профілі компонентів розчину (рис. 2).

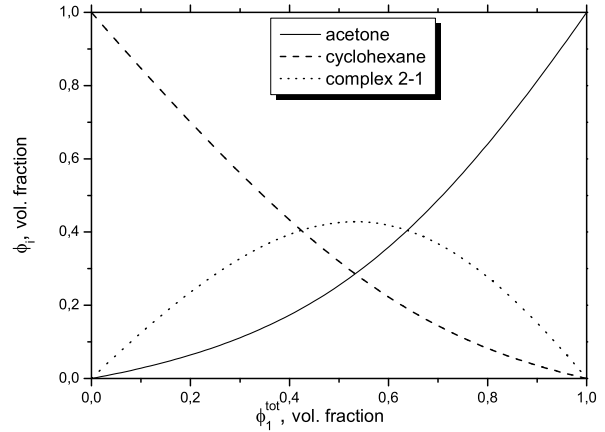


Рис. 2. Концентраційні профілі компонентів розчину.

Концентраційну залежність коефіцієнта взаємної дифузії в розчині ацетон–циклогексан досліджували в багатьох працях [11, 13, 15, 16, 18]. У таблиці 1 наведено величини середніх відносних відхилень (absolute relative deviation, ARD) наявних підходів та результат наших розрахунків. Значення похибок взято з оригінальних робіт.

№	Підхід	Формула <sup>4</sup>	$ARD = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{ d_i^{\text{exp}} - d_i^{\text{calc}} }{d_i^{\text{exp}}} \cdot 100\%$	Посилання
1	Лі та ін.	(8), (A.3)	13.5	[13]
2	Даркен + NRTL	(6), (A.5)	6.7	[12]
3	Даркен + UNIQUAC	(6), (A.8)	15.5	[12]
4	Вігнес + Вільсон	(15), (A.3)	22.4	[18]
5	Вігнес + NRTL	(15), (A.5)	6.2	[12]
6	Вігнес + UNIQUAC	(15), (A.8)	14.4	[12]
7	UNIDIF	(21), (A.3)	1.8	[12]
8	Боссе + Вільсон	(16), (A.3),(A.3)	17.9	[16]
9	Шапіро та Медведев	(30)	3.7–20.7	[15]
10	Чоу + Вільсон	(17), (A.3)	14.5	[18]
5	Чоу + NRTL	(17), (A.5)	16.7	[18]
11	<b>Куцик, Обуховський</b>		<b>2.2</b>	

Таблиця 1. Порівняння точності опису різних підходів.

<sup>3</sup>Для спрощення ми використали наступні позначення:  $A$  — ацетон,  $C$  — циклогексан.

<sup>4</sup> Там, де необхідно, додатково наводяться формули для термодинамічного фактора та надлишкової енергії Гіббса.

В оригінальній формулі Даркена (6), окрім концентраційної залежності термодинамічного фактора, необхідно знати й залежність трасерних коефіцієнтів дифузії. У працях [11, 12] трасерні коефіцієнти дифузії замінювали граничними значеннями. Також граничні значення (коефіцієнти дифузії в нескінченно розбавлених розчинах) використовують у формулах (8), (15)–(17), (21). Ці значення визначають за допомогою емпіричних формул або екстраполяцією експериментальних даних в область граничних концентрацій. Зокрема у праці [11] показано, що використання різних методів отримання граничних значень коефіцієнтів дифузії може значно впливати на точність опису концентраційної залежності коефіцієнта дифузії. Окрім того, у моделі Лі (8) необхідно знати значення коефіцієнтів самодифузії. Тому в цих випадках велику роль в описі коефіцієнта взаємної дифузії відіграє точність визначення відповідних величин.

Як бачимо з табл. 1, при застосуванні різних підходів за наявності не більше ніж чотирьох підгінних параметрів величина похибки перебуває у межах 1.8–20.7%. Навіть при одному підході використання різних термодинамічних моделей розчину приводить до різних величин похибок, що яскраво видно для формул Даркена й Вігнеса. Термодинамічні моделі, що використовують для визначення термодинамічного фактора, також містять підгінні параметри (див. додаток А). Ці параметри можна визначити з інших експериментів, як це було зроблено у праці Лі [13] (модель Вільсона (А.3)). У роботі Хсу і Чена [12] параметри термодинамічних моделей NRTL (А.5) та UNIQUAC (А.8) визначено з даних по дифузії; також вираз моделі UNIDIF має додаткові два підгінні параметри.

Флуктуаційна теорія Шапіро також дає дуже великий розкид похибок залежно від вибору рівняння стану рідкого розчину. Через відсутність аналітичного

виразу для довжини проникнення використовують інтерполяційні формули з різною кількістю (три або чотири) підгінних параметрів (29). Як видно із табл. 1, найменші відносні відхилення забезпечують формули (21) (модель UNIDIF) та формула (39). Формула (39) формально дає трохи меншу точність, що можна пояснити використанням спрощеної структурної моделі розчину<sup>5</sup>. Але це не є суттєво, бо типова експериментальна точність звичайно становить близько 5%, що не дає змоги зробити вибір між теоріями на основі порівняння з експериментом.

## В. ВИСНОВКИ

Урахування можливості утворення комплексу  $[A_2C_1]$  у рідкому розчині ацетону із циклогексаном дає змогу пояснити концентраційну залежність коефіцієнта взаємної дифузії. Нелінійна модифікація закону Фіка на основі використаної структурної моделі розчину забезпечує кількісний опис експериментальних даних.

На відміну від підходів, де застосовано термодинамічний фактор (Дарке, Вігнес, Лі, Боссе, Чоу), а також рівняння стану (Медведев і Шапіро) і які демонструють великий розкид похибок залежно від обраної моделі, формула (39) забезпечує єдиний підхід до опису. Неоднозначність застосування формули (39) може бути пов'язана з вибором структурної моделі розчину, що повинно узгоджуватися з результатами інших досліджень щодо визначення структури розчину.

Порівняння наших розрахунків із результатами інших підходів показало, що в межах нелінійної теорії дифузії з використанням модельного підходу для визначення структури рідини можна досить точно описати концентраційну залежність коефіцієнта дифузії.

## ДОДАТОК. ВИЗНАЧЕННЯ ТЕРМОДИНАМІЧНОГО ФАКТОРА В РІЗНИХ МОДЕЛЯХ

Термодинамічний фактор  $\Gamma = \left( \frac{\partial \ln a_1}{\partial \ln x_1} \right)$ , який використовують у виразах для коефіцієнта взаємодифузії, пов'язаний із надлишковою енергією Гіббса так:

$$\Gamma = 1 + \frac{x_1 x_2}{RT} \left( \frac{\partial^2 G^E}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 G^E}{\partial x_2^2} - 2 \frac{\partial^2 G^E}{\partial x_1 \partial x_2} \right). \quad (\text{A.1})$$

У формулі (А.1) молярні частки  $x_1$  та  $x_2$  під час диференціювання слід розглядати як незалежні змінні.

Існує низка моделей для надлишкової енергії Гіббса [31]. Тут наведемо лише ті, які використовували в описаних вище теоріях для визначення коефіцієнта взаємодифузії. Деякі вирази для термодинамічних факторів наведено в [54].

### 1. Модель Вільсона (1964).

$$\frac{G^E}{RT} = - \sum_{i=1}^k x_i \ln \sum_{j=1}^k x_j \Lambda_{ij}, \quad (\text{A.2})$$

<sup>5</sup>Насправді в розчині співіснують не менше ніж два типи комплексів.

$\Lambda_{ij} = \frac{\bar{V}_j}{\bar{V}_i} \exp\left(-\frac{\lambda_{ij}-\lambda_{ii}}{RT}\right)$  – параметр Вільсона;  $\lambda_{ij}$  – параметр взаємодії між компонентами  $i$  та  $j$ . Рівняння для бінарної суміші містить два параметри  $\Lambda_{12}$  та  $\Lambda_{21}$ . Під час розрахунків ці параметри виступають як підгінні і визначаються з будь-яких експериментальних даних за  $G^E$ . Термодинамічний фактор у цій моделі має вигляд:

$$\Gamma = 1 - \frac{x_1}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} + \frac{x_1\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21}x_1} - x_1x_2 \left[ \frac{\Lambda_{12}(1 - \Lambda_{12})}{(x_1 + \Lambda_{12}x_2)^2} + \frac{\Lambda_{21}(1 - \Lambda_{21})}{(x_2 + \Lambda_{21}x_1)^2} \right]. \quad (\text{A.3})$$

2. *Модель NRTL (Ренона і Праузнїца, 1968)*. Рівняння Ренона–Праузнїца, яке називається рівнянням NRTL (Non Random Two Liquid Equation), окрім двох енергетичних параметрів, що за змістом аналогічні параметрам Вільсона, для бінарної системи містить третій параметр, який характеризує ступінь упорядкованості розподілу молекул у розчині. Рівняння NRTL має вигляд:

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_{i=1}^k x_i \left( \frac{\sum_{j=1}^k \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{l=1}^k G_{li} x_l} \right), \quad (\text{A.4})$$

де  $G_{ji} = \exp(-a_{ji}\tau_{ji})$ ;  $\tau_{ji} = \frac{g_{ji}-g_{ii}}{RT}$ ;  $a_{ji} = a_{ij}$ ;  $a_{ii} = \tau_{ii} = 0$ . У моделі NRTL на підгонні параметри  $\tau_{ji}$  не накладається жодних обмежень, тоді як параметр  $a_{ji}$  може змінюватися в межах 0.2–0.5. Термодинамічний фактор у моделі NRTL має вигляд:

$$\Gamma = 1 + x_1x_2 \left( \frac{\tau_{21} \exp(-2a\tau_{21})}{(x_1 + x_2 \exp(-a\tau_{21}))^3} + \frac{\tau_{12} \exp(-2a\tau_{12})}{(x_2 + x_1 \exp(-a\tau_{12}))^3} \right). \quad (\text{A.5})$$

3. *Модель UNIQUAC (Абрамс і Праузнїца, 1975)*. Модель Абрамса і Праузнїца UNIQUAC (UNiversal QUAsi-Chemical equation) поєднує в собі концепцію локального складу та ґраткову теорію розчинів. Величину  $G^E$  для бінарного розчину запишемо як:

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 \ln \frac{\phi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\phi_2}{x_2} - \frac{N_C}{2} \left( x_1q_1 \ln \frac{\phi_1}{\theta_1} + x_2q_2 \ln \frac{\phi_2}{\theta_2} \right) - x_1q_1 \ln(\theta_1 + \theta_2\tau_{21}) - x_2q_2 \ln(\theta_1\tau_{12} + \theta_2) \quad (\text{A.6})$$

Для бінарного розчину маємо шість параметрів:  $\tau_{12}, \tau_{21}$  є підгінними,  $r_1, r_2$  – так званий “вандерваальсівський об’єм” молекули,  $q_1, q_2$  – “вандерваальсівська площа” молекули. Координаційне число  $N_C = 10$ .  $\theta_i = \frac{x_i q_i}{x_i q_i + x_j q_j} = \frac{x_i r_i}{x_i r_i + x_j r_j} = \frac{x_i r_i}{r}$  – поверхнева частка компоненти  $i$ .  $\phi_i = \frac{x_i r_i}{x_i r_i + x_j r_j} = \frac{x_i r_i}{r}$  – об’ємна частка компоненти  $i$ . Термодинамічний фактор в моделі UNIQUAC має досить громіздкий вигляд:

$$\begin{aligned} \Gamma = 1 + x_1 & \left( \frac{(r_1 - r_2)^2 x_2}{r^2} + \frac{N_C q}{2} \left( \frac{r_1}{r} - \frac{q_1}{q} \right) \left[ \frac{r_2 - r_1}{r} - \frac{q_1 - q_2}{q} \right] \right. \\ & + \frac{q_1^2}{q} \left[ 1 - \frac{2}{\theta_1 + \theta_2 \tau_{12}} + \frac{\theta_1}{(\theta_1 + \theta_2 \tau_{12})^2} + \frac{\theta_2 \tau_{12}^2}{(\theta_2 + \theta_1 \tau_{21})^2} \right] \\ & \left. - \frac{q_1 q_2}{q} \left[ 1 - \frac{\theta_2 \tau_{12} \tau_{21}}{(\theta_1 + \theta_2 \tau_{12})^2} - \frac{\theta_1 \tau_{12} \tau_{21}}{(\theta_2 + \theta_1 \tau_{21})^2} \right] \right). \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

- 
- |  |   |
|--|---|
| [1] J. Philibert, <i>Diff. Fund.</i> <b>2</b> , 1.1 (2005).  | [6] G. S. Hartley, J. Crank, <i>Trans. Farad. Soc.</i> <b>45</b> , 801 (1949).                  |
| [2] A. Fick, <i>Phil. Mag. J. Sci.</i> <b>10</b> , 30 (1855).  | [7] A. Vignes, <i>Ind. Eng. Chem. Fund.</i> <b>5</b> , 189 (1966).                              |
| [3] H. J. V. Tyrrell, K. R. Harris, <i>Diffusion in Liquids. A theoretical and experimental study</i> , (Butterworth, London, 1984). | [8] E.L. Cussler, <i>Am. Inst. Chem. Eng. J.</i> <b>26</b> , 43 (1980).                         |
| [4] R.E. Powell, W.E. Roseveare, H. Eyring, <i>Ind. Eng. Chem.</i> <b>33</b> , 430 (1941).   | [9] C. He, <i>Ind. Eng. Chem. Res.</i> <b>34</b> , 2148 (1995).                                 |
| [5] L. S. Darken, <i>Trans. Am. Inst. Min. (Metall.) Engrs.</i> <b>175</b> , 84 (1948).  | [10] M. Pertler, E. Blass, G.W. Stevens, <i>Am. Inst. Chem. Eng. J.</i> <b>42</b> , 910 (1996). |
|  | [11] Y.-D. Hsu, Y.-P. Chen, <i>Fluid Phase Equilib.</i> <b>152</b> , 149 (1998).                |



- [12] Y.-D. Hsu, M. Tang, Y.-P. Chen, *Fluid Phase Equilib.* **173**, 1 (2000).
- [13] J. Li, H. Liu, Y. Hu, *Fluid Phase Equilib.* **187-Ц188**, 193 (2001).
- [14] A. A. Shapiro, *Physica A* **320**, 211 (2003).
- [15] O. O. Medvedev, A.A. Shapiro, *Fluid Phase Equilib.* **236**, 111 (2005).
- [16] D. Bosse, H.-J. Bart, *Ind. Eng. Chem. Res.* **45**, 1822 (2006).
- [17] G. Moggridge, *Chem. Eng. Sci.* **71**, 226 (2012).
- [18] M. Zhou, X. Yuan, Y. Zhang, K.T. Yu, *Ind. Eng. Chem. Res.* **52**, 10845 (2013).
- [19] G. Карпов, V. Obukhovskiy, T. Smirnova, V. Lemeshko, *Opt. Commun.* **174**, 391 (2000).
- [20] V. Obukhovskiy, V. Nikonova, *Ukr. J. Phys.* **55**, 891 (2010).
- [21] E. L. Cussler, *Multicomponent Diffusion* (Elsevier, Amsterdam, 1976).
- [22] E. Schreiner, *Tidsskr. Kemi Bergvaesen* **2**, 151 (1922).
- [23] Р. Рид, Дж. Праусниц, Т. Шервуд, *Свойства газов и жидкостей* (Химия, Ленинград, 1982).
- [24] C. DTAgostino, M. D. Mantle, L. F. Gladden, G. D. Moggridge, *Chem. Eng. Sci.* **66**, 3898 (2011).
- [25] P. C. Carman, L. H. Stein, *Trans. Farad. Soc.* **5**, 629 (1956).
- [26] C. S. Caldwell, A. L. Babb, *J. Phys. Chem.* **60**, 51 (1956).
- [27] A. L. Van Geet, A. W. Adamson, *Ind. Eng. Chem.* **57**, 62 (1965).
- [28] R. E. Rathbun, A. Babb, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* **5**, 273 (1966).
- [29] C. DTAgostino, J. Stephens, J. Parkinson, M. D. Mantle, L. F. Gladden, G. D. Moggridge, *Chem. Eng. Sci.* **95**, 43 (2013).
- [30] G. D. Moggridge, *Chem. Eng. Sci.* **76**, 199 (2012).
- [31] M. Michelsen, J. Mollerup, *Thermodynamics models* (Tie-Line Publications, Holte, 2007).
- [32] A. E. Stearn, E. M. Irish, H. Eyring, *J. Phys. Chem.* **44**, 981 (1940).
- [33] H. T. Cullinan Jr., *Ind. Eng. Chem. Fund.* **5**, 281 (1966).
- [34] G. Galliero, O. O. Medvedev, A. A. Shapiro, *Physica A* **350**, 315 (2005).
- [35] O. O. Medvedev, A. A. Shapiro, *Fluid Phase Equilib.* **225**, 13 (2004).
- [36] М. И. Шахпаронов, *Механизмы быстрых процессов в жидкостях* (Высшая школа, Москва, 1980).
- [37] В. А. Дуров, в *Растворы неэлектролитов в жидкостях* (Наука, Москва, 1989), с. 36.
- [38] Д. И. Менделеев, *Растворы* (Изд. АН СССР, Москва, 1959).
- [39] A. Apelblat, *J. Mol. Liq.* **128**, 1 (2006).
- [40] V.A. Durov, *Pure Appl. Chem.* **76**, 1 (2004).
- [41] D. K. Anderson, A.L. Babb, *J. Phys. Chem.* **65**, 1281 (1961).
- [42] D. K. Anderson, A.L. Babb, *J. Phys. Chem.* **66**, 899 (1962).
- [43] P. C. Carman, *J. Phys. Chem.* **70**, 3355 (1966).
- [44] P. C. Carman, *J. Phys. Chem.* **71**, 2565 (1967).
- [45] Y. Oishi, M. Nanba, *J. Chem. Phys.* **70**, 2205 (1979).
- [46] K. McKeigue, E. Gulari, *Am. Inst. Chem. Eng. J.* **35**, 300 (1989).
- [47] D.G. Leaist, *J. Sol. Chem.* **21**, 1035 (1992).
- [48] A. N. Gorban, V.I. Bykov, G.S. Yablonskii, *Chem. Eng. Sci.* **35**, 2351 (1980).
- [49] B. Schmittmann, K. Hwang, R. K. P. Zia, *Europhys. Lett.* **19**, 19 (1992).
- [50] K.-t. Leung, R. K. P. Zia, *Phys. Rev. E* **56**, 308 (1997).
- [51] R. S. Hipolito, R. K. P. Zia, B. Schmittmann, *J. Phys. A* **36**, 4963 (2003).
- [52] S. P. Lukyanets, O. V. Kliushnychenko, *Phys. Rev. E* **82**, 051111 (2010).
- [53] A. Tasic, B. Djordjevic, S. Serbanovic, D. Grozdanic, *J. Chem. Eng. Data* **26**, 118 (1981).
- [54] R. Taylor, R. Krishna, *Multicomponent Mass Transfer* (John Wiley and Sons, New York, 1993).

## MUTUAL DIFFUSION IN THE LIQUID SOLUTION OF ACETONE-CYCLOHEXANE WITH A COMPLEX FORMATION

A. M. Kutsyk, V. V. Obukhovskiy  
*Taras Shevchenko National University of Kyiv*  
*Faculty of Radiophysics, Electronics and Computer Systems*  
*Hlushkova Ave., 4h, Kyiv, 03022, Ukraine*

A novel theoretical method is applied for the mutual diffusion description in binary liquid solutions. The non-linearity of the diffusion process is connected with the formation of molecular complexes during the dissolution process. This theory is applied for the analysis of mass transfer in the acetone-cyclohexane liquid solution. The concentration dependence of mutual diffusion in the investigated solution is highly non-linear. The minimal and maximal values of diffusion coefficients differ in almost three times. It is shown that the experimentally registered non-linearity of the mutual diffusion as a function of concentration can be explained if complex formation of the  $[A_2C_1]$  type is taken into account ( $A$  — acetone,  $C$  — cyclohexane). Additionally, the usage of this theory allows to find the molecular complexes  $[A_2C_1]$  concentration as a function of the initial composition characteristics. For the acetone-cyclohexane liquid solution the maximum of complex concentration was determined (it comes to 43% vol.). A brief review of the most used approaches for the description of the mutual diffusion in liquid solutions was made. The accuracies of the theoretical description of mutual diffusion coefficient in the acetone-cyclohexane liquid solution were found by different methods. Their comparison was also carried out. It was shown that the nonlinear modification of the Fick law provides a satisfactory description of the experimental data. The increasing of accuracy of the mutual diffusion description can be reached by taking into account the formation of two types (or more) of molecular complexes.