

**Difúzny tok prebiehajúci cez fázové rozhranie  
kvapalina—kvapalina (I)  
Riešenie špeciálneho prípadu medzifázovej difúzie**

L. VALKO

*Katedra fyzikálnej chémie Slovenskej vysokej školy technickej,  
Bratislava*

S medzifázovou difúziou sa stretávame pri procesoch, kde dochádza k prevodu látky filmom cez fázové rozhranie, predovšetkým pri adsorpcii, desorpcii, heterogénnej katalýze, rozpúšťaní atď. Štúdium vplyvu fázového rozhrania na molekulový pohyb má praktický aj teoretický význam. Medzifázová difúzia sa vyznačuje určitými špecifickými zvláštnosťami. V prácach [1—4] sa študuje difúzny proces prebiehajúci cez fázové rozhranie heterogénneho systému dvoch navzájom nerozpustných alebo čiastočne miešateľných kvapalín. Z experimentálnych výsledkov štúdia medzifázovej difúzie vyplýva, že fázové rozhranie kvapalina—kvapalina kladie určitý dodatočný odpor pohybu molekúl difundujúcej látky. Vzhľadom na medzifázový odpor boli formulované podmienky kontinuity pre medzifázovú difúziu. Pri riešení II. Fickovej rovnice difúzneho procesu sa žiada, aby funkcia difúzneho toku  $J(x^o, t)$  (kde znak  $x^o$  má význam súradnice fázového rozhrania a  $t$  je čas) a chemický potenciál, gradientom ktorého je  $J(x^o, t)$  jednoznačne určený, boli spojité a ohraničené funkcie v celej oblasti definície medzifázovej difúzie s výnimkou prípadu, keď fázové rozhranie sa vyznačuje relatívne nekonečne veľkým medzifázovým odporom [4]. Medzifázový odpor je určený veľkosťou medzifázovej potenciálovej bariéry, ktorá zabráňuje prechodu molekúl z jednej fázy do druhej.

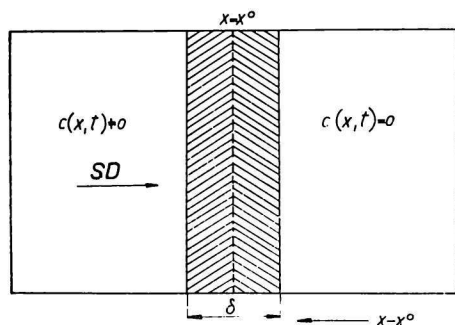
Pri štúdiu niektorých procesov chemickej technológie sa stretávame s prípadom, keď molekuly difundujúcej látky po prekročení fázového rozhrania reagujú s molekulami druhej fázy alebo vytvárajú s nimi asociačné siete. V tejto práci sa zaoberám týmto špeciálnym prípadom medzifázovej difúzie.

*Model fázového rozhrania*

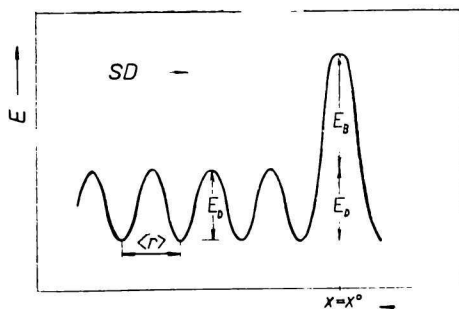
Predpokladám, že jednotlivé fázy dvojfázového heterogénneho systému sú navzájom oddelené prechodovou vrstvou — medzifázovou oblasťou. Medzifázová oblasť je ohraničená dvoma navzájom rovnobežnými rovinami a fázové rozhranie je v klude (obr. 1). Uvažujem medzifázovú difúziu len jedného druhu molekúl difundujúcej látky, ktoré s molekulami príslušnej fázy tvoria ideálny roztok. Medzifázová difúzia prebieha pri konštantnej teplote.

Riešenie špeciálneho prípadu medzifázovej difúzie, ktoré by vychádzalo z predstavy konečnej hrúbky  $\delta$  medzifázovej oblasti, je veľmi zložitú. Z uvedeného dôvodu v strede medzifázovej oblasti je vyznačená rovnobežná rovina,

vzhľadom na ktorú sa príslušné fyzikálne veličiny extrapolujú. Matematická rovina prechádzajúca stredom medzifázovej oblasti sa nazýva fázovým rozhraním v užšom slova zmysle [5]. Na fázovom rozhraní extrapolované veličiny sa niekedy vyznačujú bodmi nespojitosti — skokmi. Z uvedeného dôvodu takto zjednodušený model fázového rozhrania sa nazýva skokovým modelom.



Obr. 1. Pohľad na fázové rozhranie kvapalina—kvapalina. Bodom  $x = x^0$  je preložená rovina fázového rozhrania.  $\delta$  — hrúbka medzifázovej oblasti,  $SD$  — smer difúzneho procesu.



Obr. 2. Pohľad na medzifázovú potenciálovú bariéru.  $E_D$  — aktivačná energia fázovej difúzie,  $E_B$  — aktivačná energia medzifázovej potenciálovej bariéry,  $\langle r \rangle$  — lineárna stredná dĺžka náhodného skoku molekuly,  $SD$  — smer difúzneho procesu.

### Kinetika prechodu cez fázové rozhranie

Rýchlosť difúzneho procesu v kondenzovaných systémoch závisí od vzájomnej interakčnej energie difundujúcich molekúl s molekulami difúzneho prostredia. Interakčná energia je funkciou vzájomnej medzimolekulovej vzdialenosti. Ak ide o medzifázovú difúziu, rýchlosť molekúl prechodu cez fázové rozhranie je určená povahou medzimolekulových síl účinkujúcich jednak medzi molekulami stýkajúcich sa fáz, jednak medzi molekulami difundujúcej látky a jednotlivých fáz. Riešenie mechanizmu medzifázovej difúzie z hľadiska štatistickej teórie medzimolekulového vzájomného pôsobenia je veľmi zložitá. Pokúsim sa riešiť uvedený problém za pomoci zjednodušenej predstavy.

Predpokladám, že väčšia časť molekúl, ktorá narazí na fázové rozhranie, ho neprekročí, pretože sa nevyznačuje dostatočnou aktivačnou energiou potrebnou na prekonanie medzifázovej potenciálovej bariéry. Fázové rozhranie prekročí len malá časť molekúl, ktorá má potrebnú aktivačnú energiu. Túto časť molekúl možno určiť pomocou Maxwell—Boltzmannovho zákona rozdelenia molekúl podľa energie. Počet molekúl, ktorý prejde za časovú jednotku jednotkovým plošným obsahom fázovej plochy, je určený I. Fickovým zákonom v tvare

$$J_o(x, t) = \beta_o(E_D)c(x, t), \quad (1)$$

kde  $J_o(x, t)$  = fázový difúzny tok,

$c(x, t)$  = koncentrácia molekúl difundujúcej látky v mieste  $x$  a v čase  $t$ ,

$\beta_o(E_D)$  = fázová rýchlosť molekúl difundujúcej látky — rýchlosť molekúl definovaná pre fázovú oblasť. Predpokladám, že závisí od teploty podľa rovnice

$$\beta_o(E_D) = \beta_o \exp(-E_D/RT), \quad (2)$$

kde  $E_D$  = aktivačná energia difúzneho procesu,

$\beta_o$  = difúzna rýchlosť molekúl pre  $E_D = 0$ .

Vyjadrenie I. Fickovho zákona v tvare (1) je správne za predpokladu, že smer difúzneho toku je so smerom postupu molekúl difundujúcej látky súhlasný.

Predpokladám, že prechod molekúl cez rovinné fázové rozhranie možno vyjadriť podľa Maxwell—Boltzmannovej rovnice rozdelenia molekúl podľa energie. Za tohto predpokladu počet molekúl, ktorý prejde cez fázové rozhranie v mieste  $x = x^o$ , je určený výrazom

$$J(x^o, t) = J_o(x^o, t)\exp(-E_B/RT) \quad (3)$$

alebo

$$J(x^o, t) = \beta(E)c(x^o, t), \quad (3a)$$

kde  $E_B$  = aktivačná energia medzifázovej potenciálovej bariéry,

$\beta(E)$  = medzifázová difúzna rýchlosť molekúl.

$\beta(E)$  je definované rovnicou

$$\beta(E) = \beta_o \exp(-E/RT), \quad (4)$$

kde  $E$  je celková aktivačná energia prechodu molekúl difundujúcej látky cez fázové rozhranie (obr. 2):

$$E = E_D + E_B; \quad E_D < E_B. \quad (5)$$

$\beta(E)$  má tiež význam koeficienta permeability fázového rozhrania.  $P(E) = \exp(-E_B/RT)$  je normovaná pravdepodobnosť preskoku molekuly cez fázové rozhranie, ktorá vyhovuje nerovnosti

$$0 \leq P(E_B) \leq 1.$$

$P(E_B)$  je mierou veľkosti medzifázového odporu.  $P(E_B) = 1$  v prípade fázovej difúzie, pre ktorú  $E_B = 0$  a  $P(E_B) = 0$ , keď ide o medzifázovú difúziu s relatívne nekonečne veľkým medzifázovým odporom ( $E_B \rightarrow \infty$ ). Za predpokladu, že ide o medzifázovú difúziu s relatívne malým medzifázovým odporom ( $E_B \rightarrow 0$ ), výraz (4) možno rozložiť do Taylorovho radu:

$$\beta(E) = \beta_0 \exp(-E_D/RT) \left\{ 1 - E_D/RT + \frac{1}{2!} [E_D/RT]^2 + \dots \right\} \quad (6)$$

V tomto prípade medzifázová difúzna rýchlosť je určovaná Arrheniovou aktivačnou energiou fázovej difúzie.

### *Štatistické vyjadrenie difúznej rýchlosti*

V ďalšej časti sa pokúsim difúznu rýchlosť vyjadriť pomocou štatistických veličín. A. Einstein [6] pri štúdiu Brownovho pohybu koloidných častíc urobil analýzu difúzneho deja pozostávajúceho z množiny náhodných skokov o frekvencii  $\nu$  a vyjadril difúzny koeficient podľa rovnice

$$D = \frac{1}{2} \nu \langle r^2 \rangle, \quad (7)$$

kde  $\langle r^2 \rangle$  je stredná kvadratická dĺžka skoku difundujúcej molekuly. Táto je definovaná podľa rovnice

$$\langle r^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} r^2 w(r) dr, \quad (8)$$

kde  $w(r)$  je diferenciálna rozdeľovacia funkcia molekúl podľa veľkostí krokov alebo aj hustota pravdepodobnosti určujúca hustotu rozdelenia molekúl podľa veľkostí krokov.

Strednú dĺžku náhodného skoku molekuly definuje rovnica

$$\langle r \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} r w(r) dr. \quad (9)$$

Pomer medzi strednou a kvadratickou dĺžkou skoku častice označíme znakom

$$\mu = \frac{\langle r^2 \rangle}{\langle r \rangle}. \quad (10)$$

Ak sa uváži Einsteinov vzorec pre difúzny koeficient (7) a rovnica (10), možno napísať:

$$D/\langle r \rangle = \frac{1}{2} \nu \mu = \beta_0(E_D). \quad (11)$$

Posledná rovnica vyjadruje fázovú difúznu rýchlosť pomocou štatistických veličín.

Výraz pre medzifázovú difúziu (4) vzhľadom na štatistické vyjadrenie difúznej rýchlosti (11) možno napísať v tvare

$$\beta(E) = D/\langle r \rangle \exp(-E_B/RT) \quad (12)$$

alebo

$$\beta(E) = \frac{1}{2} v\mu \exp(-E_B/RT). \quad (12a)$$

Z poslednej rovnice určíme hodnotu aktivačnej energie medzifázovej potenciálovej bariéry. J. H. Sinfelt a H. G. Drickamer [7] študovali vplyv rozličných molekulových parametrov (polarita, medzifázové povrchové napätie, vodíkové väzby) na veľkosť medzifázového odporu pre prechod  $^{35}\text{S}$  cez fázové rozhranie systémov anilín—metylcyklohexán, nitrobenzén—*n*-heptán, nitrometán—*n*-heptán atď. Zistili, že hodnota medzifázovej difúznej rýchlosti  $^{35}\text{S}$  cez fázové rozhranie uvedených systémov sa pohybuje v intervale ( $10^{-4}$  až  $10^{-6}$ )  $\text{cm s}^{-1}$ . Stredná dĺžka náhodného skoku molekuly v kvapalinách pri  $20^\circ\text{C}$  je  $\langle r \rangle \approx 10^{-8}$   $\text{cm}$  a fázový difúzny koeficient  $D \approx 10^{-6}$   $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ . Vzhľadom na uvedené hodnoty z rovnice (12) vyplýva, že normovaná pravdepodobnosť prechodu molekuly cez fázové rozhranie sa pohybuje v intervale  $10^{-6} > P(E_B) > 10^{-8}$ . Aktivačná energia medzifázovej potenciálovej bariéry, prislúchajúca tomuto intervalu pravdepodobnosti prechodu molekuly cez fázové rozhranie, vyhovuje intervalu 8 kcal/mól  $< E_B < 11$  kcal/mól. Aktivačná energia fázovej difúzie  $^{35}\text{S}$  v *n*-heptáne je  $E_D = 4$  kcal/mól [7]. To znamená, že aktivačná energia medzifázovej potenciálovej bariéry v prípade fázového rozhrania s veľkým medzifázovým odporom prevyšuje aktivačnú energiu fázovej difúzie takmer trojnásobne.

#### Formulácia a riešenie problému

Predpokladám, že molekuly difundujúcej látky po prekročení fázového rozhrania reagujú s molekulami druhej fázy. Za predpokladu, že rýchlosť chemickej reakcie je väčšia v porovnaní s rýchlosťou medzifázovej difúzie, celkový priebeh procesu bude určovaný procesom medzifázovej difúzie. Celkový priebeh medzifázovej potenciálovej bariéry (obr. 2) bude závisieť od veľkosti a znamienka reakčnej entalpie.

Ak súradnica  $x$  je opačne orientovaná, než je smer orientácie difúzneho toku, v počiatočnom okamihu  $\tau$  medzifázovej difúzie je splnená podmienka

$$c(x, t) = \begin{cases} c(x_0, \tau), & \text{pre } x_0 \geq x^0 \\ 0, & \text{pre } x_0 < x^0 \end{cases} \quad (13)$$

Hraničnú podmienku medzifázovej difúzie možno formulovať v tvare

$$\lim_{x \rightarrow x^0} \frac{\partial}{\partial x} c(x, t) = \gamma \lim_{x \rightarrow x^0} c(x, t), \quad (14)$$

kde  $\gamma = \beta(E)/D_B$  a  $D_B$  je medzifázový difúzny koeficient. Riešenie diferenciálnej rovnice II. Fickovho zákona

$$\frac{\partial}{\partial t} c(x, t) = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} c(x, t) \quad (15)$$

vzhľadom na počiatočnú (13) a hraničnú podmienku (14) je [8]:

$$c(x, t) = c(x_0, \tau) \left\{ \operatorname{erf} \left[ \frac{x - x^0}{\sqrt{4D(t - \tau)}} \right] + \exp \left[ \gamma(x - x^0) + D\gamma^2(t - \tau) \right] \cdot \operatorname{erfc} \left[ \frac{x - x^0}{\sqrt{4D(t - \tau)}} + \sqrt{\gamma^2 D(t - \tau)} \right] \right\}, \quad (16)$$

kde  $\operatorname{erfc} \xi$  je doplnková error funkcia:

$$\operatorname{erfc} \xi = 1 - \operatorname{erf} \xi, \quad (17)$$

pričom  $\operatorname{erf} \xi$  je funkcia chýb definovaná podľa rovnice

$$\operatorname{erf} \xi = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\xi e^{-\lambda^2} d\lambda. \quad (18)$$

Ak v rovnici (16) položíme  $x = x^0$  a potom  $c(x^0, t)$  dosadíme do (3), s prihliadnutím na rovnicu (1) dostaneme:

$$J(x^0, t) = \beta_0(E_D) \exp(-E_B/RT) c(x_0, \tau) \exp[D\gamma^2(t - \tau)] \operatorname{erfc} [\sqrt{\gamma^2 D(t - \tau)}] \quad (19)$$

Posledná rovnica vyjadruje difúzny tok molekúl cez fázové rozhranie v závislosti od času pre určitú hodnotu  $E_B$ . Platí za predpokladu nevratnej reakcie molekúl difundujúcej látky s molekulami príslušnej fázy.

### Súhrn

V práci sa študuje špeciálny prípad medzifázovej difúzie prebiehajúcej cez fázové rozhranie kvapalina—kvapalina, pri ktorom molekuly difundujúcej látky po prekročení fázového rozhrania reagujú s molekulami druhej fázy. Prechod molekúl medzifázovou potenciálovou bariérou sa vysvetľuje z hľadiska Maxwell—Boltzmannovho zákona rozdelenia molekúl podľa energie. Zistilo sa, že ak rýchlosť medzifázovej difúzie je rádu  $10^{-6} \text{ cm s}^{-1}$ , aktivačná energia medzifázovej potenciálovej bariéry prevyšuje aktivačnú energiu fázovej difúzie takmer trojnásobne.

ДИФФУЗИОННЫЙ ПОТОК, ПРОТЕКАЮЩИЙ ЧЕРЕЗ ГРАНИЦУ РАЗДЕЛА  
ФАЗ ЖИДКОСТЬ—ЖИДКОСТЬ (I)  
РЕШЕНИЕ ЧАСТНОГО СЛУЧАЯ МЕЖФАЗНОЙ ДИФФУЗИИ

Л. Валко

Кафедра физической химии Словацкого политехнического института,  
Братислава

В работе изучался частный случай межфазной диффузии, протекающей через границу раздела фаз жидкость—жидкость, когда молекулы диффундирующего вещества после перехода фазовой границы реагируют с молекулами другой фазы. Переход молекул через межфазный потенциальный барьер объясняется на основе закона Максвелл—Больцманна о разделении молекул по энергиям. Было установлено, что когда скорость межфазной диффузии имеет порядок  $10^{-6}$  *cm s*<sup>-1</sup>, то энергия активации межфазного потенциального барьера превосходит энергию активации фазной диффузии почти в три раза.

DIFFUSIONSFLUSS VERLAUFEND DURCH DIE PHASENTRENNUNGS-  
FLÄCHE FLÜSSIGKEIT—FLÜSSIGKEIT (I)  
LÖSUNG EINES SPEZIALFALLS DER ZWISCHENPHASENDIFFUSION

L. Váľko

Lehrstuhl für physikalische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule,  
Bratislava

In der vorliegenden Arbeit wird der Spezialfall der Zwischenphasendiffusion untersucht, wie diese durch die Phasentrennungsfläche Flüssigkeit—Flüssigkeit verläuft, bei welchem die Moleküle des diffundierenden Stoffs nach der Durchschreitung der Phasentrennungsfläche mit den Molekülen der zweiten Phase in Reaktion treten. Der Durchgang der Moleküle durch die Zwischenphasen-Potentialschwelle wird vom Gesichtspunkt des Maxwell—Boltzmannschen Verteilungssatzes der Moleküle nach der Energie erklärt. Es wurde festgestellt, dass in jenem Fall, wo die Geschwindigkeit der Zwischenphasendiffusion in der Größenordnung von  $10^{-6}$  *cm s*<sup>-1</sup> gelegen ist, die Aktivierungsenergie der Zwischenphasen-Potentialschwelle die Aktivierungsenergie der Phasendiffusion um fast das Dreifache übertrifft.

## LITERATÚRA

1. Scott E. J., Tung L. H., Drickamer H. G., *J. Chem. Phys.* **19**, 1075 (1951).
2. Tung L. H., Drickamer H. G., *J. Chem. Phys.* **20**, 6 (1952).
3. Tung L. H., Drickamer H. G., *J. Chem. Phys.* **20**, 10 (1952).
4. Auer P. L., Murbach E. W., *J. Chem. Phys.* **22**, 1054 (1954).
5. Standart G., Cihla Z., *Chem. listy* **52**, 787 (1958).
6. Einstein A., *Ann. Physik* **19**, 371 (1906).
7. Sinfelt J. H., Drickamer H. G., *J. Chem. Phys.* **23**, 1095 (1955).
8. Carslaw H. S., Jaeger J. C., *Conduction of Heat in Solids*, 53. Oxford 1947.

Do redakcie došlo 22. 7. 1959

V revidovanej podobe 18. 12. 1962

*Adresa autora:*

*Inž. Ladislav Valko, C. Sc., Katedra fyzikálnej chémie SVŠT, Bratislava, Kollárovo nám. 2.*