

УДК 544.034.1:544.272

СВЯЗЬ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ В НЕИДЕАЛЬНЫХ БИНАРНЫХ ЛЕННАРД-ДЖОНСОВСКИХ СМЕСЯХ С ЭНТРОПИЕЙ

© 2023 г. И. П. Анашкин^а, *, С. Г. Дьяконов^а, А. В. Клинов^а

^аФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»,
Татарстан, Россия

*e-mail: anashkin.ivan@kstu.ru

Поступила в редакцию 13.10.2022 г.

После доработки 23.12.2022 г.

Принята к публикации 11.01.2023 г.

Методом молекулярной динамики проведено моделирование неидеальных леннард-джонсовских смесей. Определены значения давления, внутренней энергии, химического потенциала и коэффициентов диффузии в зависимости от состава и плотности. Неидеальное поведение смесей задавалось параметрами в правилах смешения для потенциала межмолекулярного взаимодействия. Рассмотрено четыре варианта значений таких параметров. Термодинамическая согласованность рассчитанных термодинамических свойств была проверена с использованием выражения Гиббса–Дюгема. Вычислена величина избыточной энтропии, и показана ее связь с эйнштейновскими коэффициентами диффузии. Определен параметр в уравнении регрессии, которое связывает избыточную энтропию с эйнштейновскими коэффициентами диффузии. Его значение получилось 0.8, что близким к значениям в аналогичных выражениях для других веществ.

Ключевые слова: энтропия, коэффициент диффузии, потенциал Леннард–Джонса

DOI: 10.31857/S0040357123020045, EDN: EIVFWO

ВВЕДЕНИЕ

Физико-химические свойства веществ составляют значительную часть исходной информации, необходимой для моделирования и проектирования процессов химической технологии. Однако экспериментальные данные ограничены и не всегда доступны. Особенно это касается коэффициентов молекулярного переноса массы в жидких растворах. Для многокомпонентных смесей эта ситуация заметно усложняется. Во-первых, увеличение количества компонентов рассматриваемой системы, приводит к росту числа степеней свободы и увеличению трудоемкости экспериментальных исследований. Во-вторых, измеряемые экспериментально коэффициенты диффузии зависят от системы отсчета и имеют вид матрицы, что связано с влиянием на поток одного компонента градиентов концентраций всех компонентов смеси. Так же перекрестные эффекты в межмолекулярном взаимодействии в неидеальных смесях могут существенно влиять на диффузию компонентов смеси.

Рассчитать коэффициенты молекулярной диффузии в многокомпонентных жидких смесях возможно методами молекулярной динамики. В этом случае на основе молекулярного моделирования обычно рассчитываются так называемые

эйнштейновские коэффициенты диффузии компонентов смеси, которые по смыслу характеризуют подвижность молекул в равновесных условиях. Далее используя различные теории, например независимых диффузионных потоков можно получить связь между матрицей коэффициентов диффузии и эйнштейновскими коэффициентами [1]. Применение методов молекулярного моделирования оказывается эффективным, но достаточно трудоемким. Поэтому для практических инженерных расчетов желательнее иметь полуэмпирические выражения, связывающие диффузионные свойства компонентов смеси со свойствами чистых веществ и их смесей которые несложно измеряются в физическом эксперименте. Известны, например корреляции коэффициентов диффузии с вязкостными свойствами [2, 3]. Одним из таких подходов является установление связи между транспортными свойствами веществ с избыточной энтропией [4]. Использование избыточной энтропии широко рассматривается как фактор масштабирования термодинамических свойств [5] в гипотезе глобального изоморфизма. Связь избыточной энтропии с коэффициентами молекулярного переноса массы была продемонстрирована на множестве чистых веществ [6]: углеводородах [7–11], хладагентах и их смесях [12], модельном леннард-джонсовском флюиде [13–15], металлах

Таблица 1. Параметры перекрестного взаимодействия

Вариант	$\epsilon_{AB}/\epsilon_{AA}$	σ_{AB}/σ_{AA}
1	1.2	1
2	0.8	1
3	1	0.933
4	1	1.066

[16], веществах имеющих дипольный момент [17]. В статье [18] показана связь коэффициентов диффузии с энтропией для переохлажденных бинарных смесей. Используемые в указанных работах выражения имеют различный вид, однако стоит отметить, что добиться высокой точности описания коэффициентов диффузии широкой области термодинамических состояний (пар, жидкость, сверхкритическая) оказывается возможно с использованием небольшого количества параметров. Для некоторых классов веществ данные параметры получаются универсальными, т.е. имеют близкие значения, что очень важно для практического применения.

В данной работе методом молекулярной динамики определены термодинамические свойства и коэффициенты молекулярной диффузии в неидеальных леннард-джонсовских смесях при различной плотности и составе. Рассмотрено несколько вариантов возникновения неидеального поведения смесей, за счет перекрестных параметров межмолекулярного взаимодействия. Для исследуемых систем была показана корреляционная связь коэффициентов диффузии компонентов с избыточной энтропией.

МОЛЕКУЛЯРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Межмолекулярное взаимодействие в рассматриваемых бинарных смесях, состоящих из компонента А и В описывалось потенциалом Леннарда–Джонса:

$$\Phi_{AB}(r) = 4\epsilon_{AB} \left(\left(\frac{\sigma_{AB}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{AB}}{r} \right)^6 \right), \quad (1)$$

где ϵ – глубина потенциальной ямы, σ – расстояние между атомами, где потенциал равен нулю. Для потенциала (1) термодинамические величины удобно представлять в безразмерном виде: энергия $U^* = \frac{U}{\epsilon}$, температура $T^* = \frac{k_B T}{\epsilon}$, давление

$p^* = \frac{p\sigma^3}{\epsilon}$, числовая плотность $n^* = n\sigma^3 = \frac{N}{V}\sigma^3$, химический потенциал $\mu^* = \frac{\mu}{\epsilon}$, коэффициент диф-

фузии $D^* = \frac{D}{\sigma} \sqrt{\frac{m}{\epsilon}}$, время $t^* = t \sqrt{\frac{\epsilon}{m\sigma^2}}$, где k_B – константа Больцмана, N – количество частиц.

Компоненты смеси имели одинаковую массу $m_A = m_B$, размер $\sigma_A = \sigma_B$ и энергию взаимодействия $\epsilon_A = \epsilon_B$. Неидеальное поведение данной смеси задавалось параметрами перекрестного взаимодействия в виде $\epsilon_{AB}/\epsilon_{AA}$ и σ_{AB}/σ_{AA} . Для идеальной смеси значения этих параметров равны единице. Таким образом, можно представить четыре варианта неидеальных леннард-джонсовских смесей, отличающихся отклонением перекрестных параметров от единицы в большую или меньшую сторону. Значения перекрестных параметров используемых в работе представлены в табл. 1.

Одинаковые значения параметров потенциала межмолекулярного взаимодействия чистых компонентов позволили сократить количество численных экспериментов, т.к. свойства компонентов будут симметричны относительно 50% состава. Молекулярно-динамическое моделирование проводилось с использованием программного пакета gromacs 2020.1 [19–21]. Исследуемые системы содержали 8000 молекул. Использовался NVT ансамбль, ячейка представляла из себя куб, размеры которого определялись плотностью системы $l^* = \sqrt[3]{\frac{N}{n^*}}$. Использовались периодические граничные условия, радиус обрезания потенциала межмолекулярного взаимодействия (1) составлял 8.3σ .

Всего было проведено 9 млн. итераций интегрирования уравнений движения (шаг интегрирования по времени $\Delta t^* = 0.0003$) из них 1 млн отводился на установление термодинамического равновесия. Температура в системе поддерживалась с использованием термостата Носе–Гувера. Внутренняя энергия системы определялась по следующему выражению:

$$U = \left\langle \sum_i \sum_{j>i} \Phi_{ij} \right\rangle, \quad (2)$$

где $\langle \dots \rangle$ – усреднение по времени моделирования, нижние индексы соответствуют номеру молекулы.

Давление определялось путем усреднения вириала сил:

$$p = nk_B T + \frac{\sum_i \sum_{j>i} f_{ij} r_{ij}}{3V}, \quad (3)$$

где $f_{ij} = -\frac{d\Phi_{ij}}{dr_{ij}}$ – сила взаимодействия между частицами i и j , r – расстояние между этими частицами.

Коэффициент диффузии для компонента k определялся по уравнению Эйнштейна [22]:

$$D_i = \frac{1}{6N_i} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \langle [r_i(t) - r_i(0)]^2 \rangle, \quad (4)$$

где \mathbf{r} – вектор положения частицы в пространстве.

Траектории молекул записывались после каждых 2000 шагов интегрирования уравнения движения. Далее с использованием полученных траекторий определялся химический потенциал каждого из компонентов смеси методом добавления тестовой частицы по выражению [23]:

$$\mu = k_B T \ln \exp\left(-\frac{\Delta U}{k_B T}\right), \quad (5)$$

где ΔU – изменение энергии системы после добавления тестовой частицы. Для каждой записываемой конфигурации частиц в моделируемой ячейке проводилось 100000 попыток добавления тестовой молекулы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для всех 4 рассмотренных вариантов неидеальных смесей моделирование проводилось при температуре $T^* = 1$. Таблица с рассчитанными значениями коэффициентов диффузии, энергии, давления, химического потенциала от плотности и состава выложены в открытый доступ по ссылке [24]. На рис. 1 представлены зависимости химического потенциала компонента от мольной доли. Видно, что для 1 и 2 вариантов параметров смещения, когда изменяется параметр ϵ_{AB} , химический потенциал имеет линейную зависимость от состава. При этом наклон линии не зависит от плотности смеси. В случае, 3 и 4 вариантов, когда изменяется параметр смещения σ_{AB} , химический потенциал имеет более сложную зависимость от концентрации. Для удобства обработки результатов моделирования и получения выражения для энтропии химический потенциал для неидеальных смесей вариантов 1 и 2 описывался линейной зависимостью:

$$\mu^*(n, x) = \mu_0^*(n) + a(1 - x) \quad (6)$$

для вариантов 3 и 4 полиномом 3 степени:

$$\mu^*(n, x) = \mu_0^*(n) + a(1 - x) + b(1 - x)^2 + c(1 - x)^3, \quad (7)$$

где μ_0 – химический потенциал чистого компонента, значение которого было определено по уравнению состояния [25], a , b и c – параметры. Используемые аппроксимации представлены на рис. 1 в виде линий.

Корректность результатов моделирования была проверена с использованием уравнения Гиббса–Дюгема:

$$sdT - vdp + \sum_i x_i d\mu_i = 0, \quad (8)$$

где s – удельная энтропия, v – удельный объем. Так как в данной работе температура системы была постоянной $sdT = 0$. Поставляя производные химических потенциалов из выражений (6) и (7), и интегрируя по dx можно получить выражения давления для вариантов 1 и 2:

$$p^*(x, n) = p_0^*(n) + n^* a(x - x^2) \quad (9)$$

и вариантов 3 и 4:

$$p^*(x, n) = p_0^*(n) - \frac{n^* x}{2} \times (ax + 3cx^3 - 6cx^2 + 3cx + ax - 2a), \quad (10)$$

где p_0^* – давление чистого леннард-джонсовского флюида при заданной плотности, определяемое по уравнению состояния [25]. На рис. 2 представлено сравнение результатов численного эксперимента где давление определялось по (3) с расчетами, полученными по выражениям (8) и (9). Из рисунка 2 видно хорошее совпадение значений давления, что свидетельствует о термодинамической согласованности полученных результатов.

Энтропия системы определялась из известного термодинамического выражения:

$$du = Tds - pdv + \sum_i \mu_i dx_i, \quad (11)$$

где u – удельная внутренняя энергия. Подставляя в (11) выражения для химических потенциалов (6), (7) и проинтегрировав можно получить зависимость энтропии от состава. В случае описания химического потенциала линейной зависимостью от состава (варианты 1 и 2) полученное выражение выглядит следующим образом:

$$s^*(x, n) = s_0^*(n) + \frac{\Delta u^*}{T} + \frac{a}{T}(x^2 - x) \quad (12)$$

для вариантов 3 и 4:

$$s^*(x, n) = s_0^*(n) + \frac{\Delta u^*}{T} + \frac{a+b}{T}(x^2 - x) + \frac{c}{T}\left(\frac{x^4}{2} - x^3 + \frac{3x^2}{2} - x\right), \quad (13)$$

где Δu – разница удельной энергии компонента в смеси и его удельной энергии как чистого вещества.

На рис. 3 представлена зависимость логарифма отношения коэффициента диффузии компонента в смеси к диффузии чистого компонента, рассчитанных по (3) от избыточной энтропии. По-

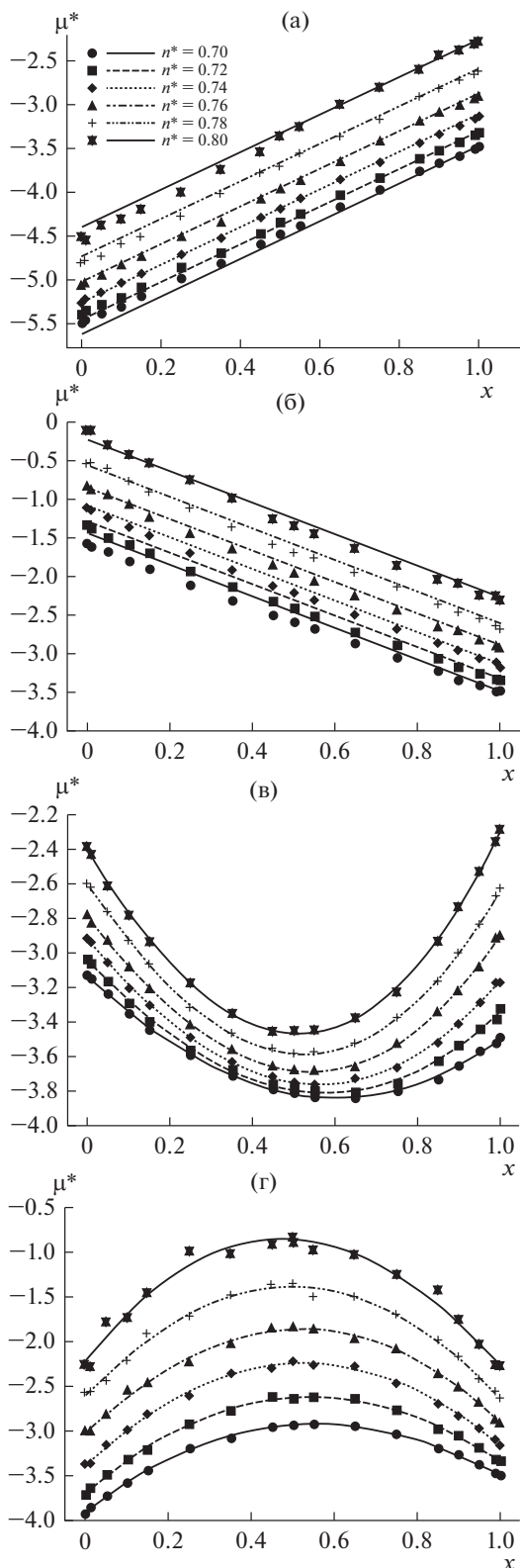


Рис. 1. Зависимость химического потенциала от концентрации при различной плотности, геометрические фигуры – численные эксперимент, линии – аппроксимации по выражениям (6) и (7); а – вариант смешения 1, б – вариант смешения 2, в – вариант смешения 3, г – вариант смешения 4.

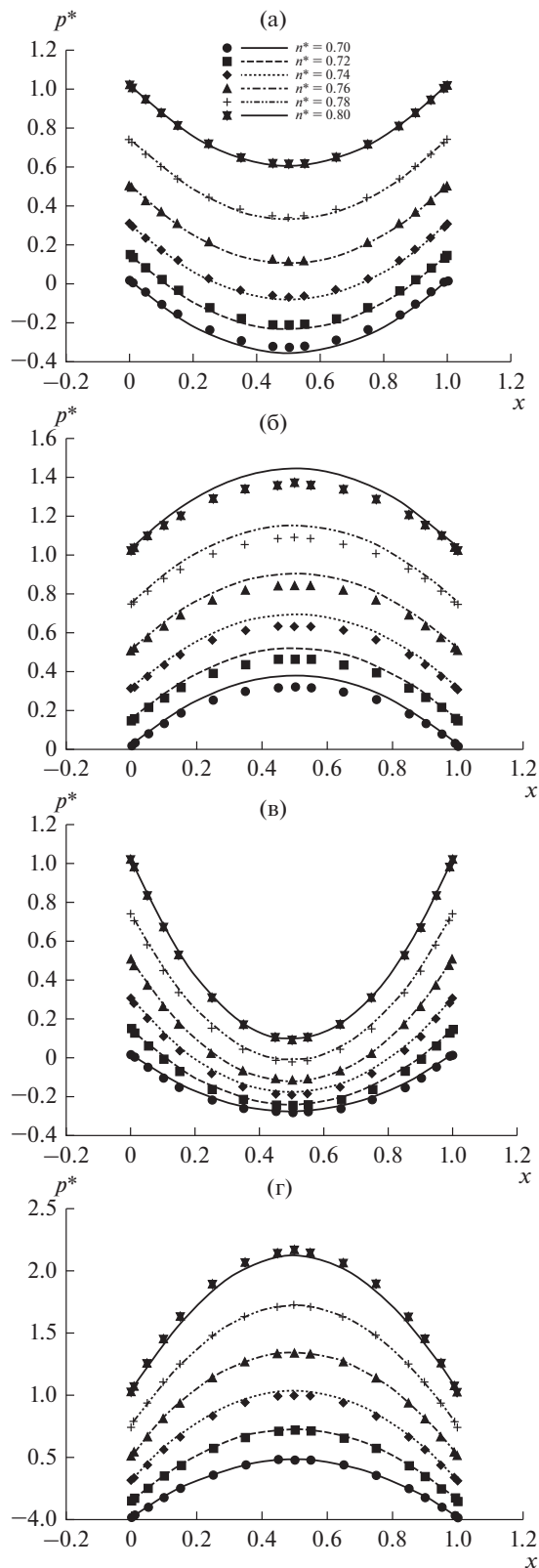


Рис. 2. Зависимость давления от концентрации при различной плотности; геометрические фигуры – результаты численного моделирования, линии – результаты по выражениям (8) и (9); а – вариант смешения 1, б – вариант смешения 2, в – вариант смешения 3, г – вариант смешения 4.

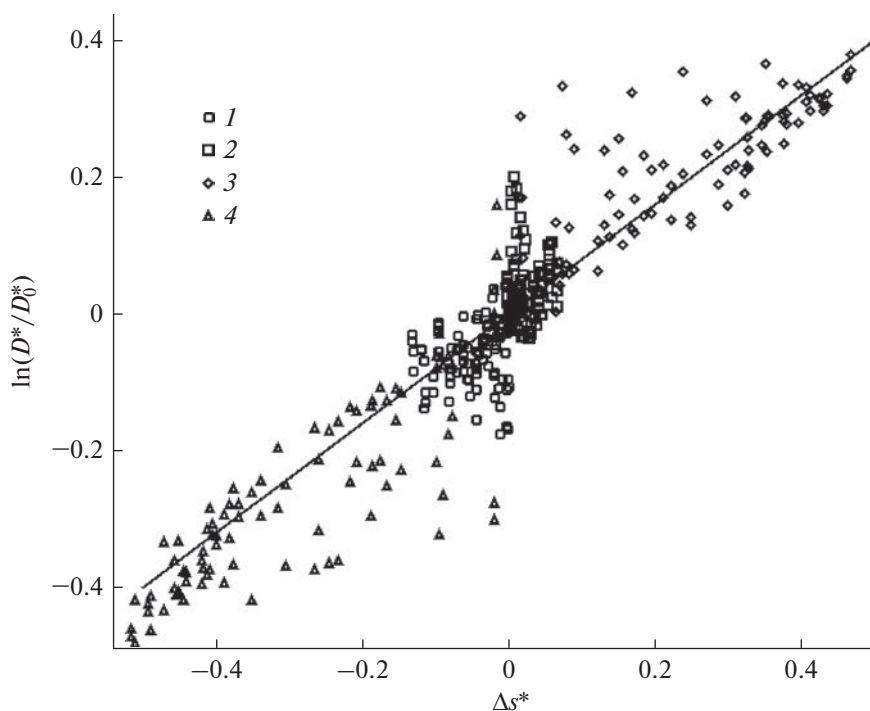


Рис. 3. Зависимость отношения логарифмов коэффициентов диффузии от избыточной энтропии; геометрическими фигурами показаны различные варианты правила смешения, линия – аппроксимирующая кривая.

следняя определялась по ((12), (13)) как: $\Delta s = s - s_{id}$, где $s_{id} = s_A x_A + s_B x_B$ – удельная идеальная энтропия, в рассмотренном здесь случае она равняется энтропии чистого компонента $s_{id} = s_0(n)$. Видно, что для всех исследуемых вариантов правил смешения можно выделить общую закономерность близкую к линейной. Наибольшие отклонения от этой зависимости наблюдаются в основном, когда значение избыточной энтропии близко к нулю, что соответствует области малых концентраций одного из компонентов смеси. В этой области, коэффициент диффузии, рассчитываются с наибольшей статистической неопределенностью. Это также видно из рис. 4.

В данной работе для описания зависимости коэффициента диффузии от энтропии применялось выражение:

$$D^*(x, n) = D_0^*(n) \exp(A \Delta s), \quad (14)$$

где D_0 – коэффициент диффузии чистого компонента, Решая задачу линейного регрессионного анализа, было определено значение параметра A в (14), равное 0.8 (показано на рис. 3 сплошной линией). В работе [14] для описания чистого леннард–джонсовского флюида значение аналогичное параметра в корреляции равнялось 0.7. Также близкие к 0.8 значения параметров были найдены для описания жидкой фазы в работе [17]: для воды –

0.7621, аммиака – 0.6264, метанола – 0.8633, этанола – 0.8387. Это может свидетельствовать о некотором универсальном значении параметра, связывающего коэффициенты диффузии и энтропию как для чистых веществ, так и для смесей.

Сравнение результатов расчетов коэффициентов диффузии полученных по выражению (4) со значениями, полученными по выражению (10) представлено на рис. 4. Видно хорошее качественное и количественное согласование расчетов по полученной здесь корреляционной зависимости с результатами численного моделирования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На модельной бинарной леннард–джонсовской неидеальной смеси показана возможность расчета коэффициентов диффузии компонентов по данным о свойствах чистых компонентов и избыточной энтропии смеси. На практике предложенный подход может быть использован совместно с моделями для описания коэффициентов активности [26]. Соотношение, связывающее эйнштейновские коэффициенты диффузии с избыточной энтропией имеет всего один параметр, значение которого может иметь некоторое универсальное значение для широкого круга чистых веществ и смесей. В этом смысле представляется перспективным дальнейшие исследования рас-

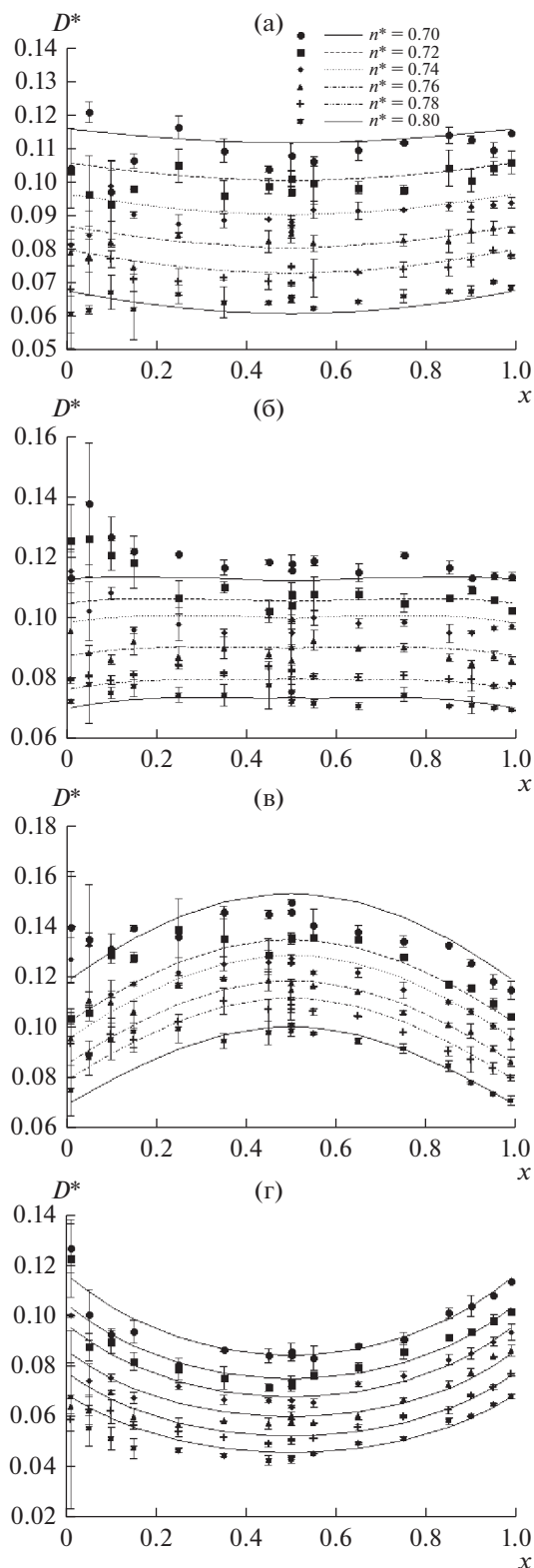


Рис. 4. Зависимость коэффициентов диффузии от концентрации при различной плотности; геометрические фигуры – численный эксперимент, линии – результаты по выражению (14); а – вариант смешения 1, б – вариант смешения 2, в – вариант смешения 3, г – вариант смешения 4.

смотренного здесь подхода для описания диффузии в смесях реальных веществ.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № 075-01261-22-00 “Энергоресурсосберегающие процессы разделения жидких смесей для выделения промышленных растворителей”.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

ε	глубина потенциальной ямы, Дж
μ	химический потенциал, Дж/моль
σ	расстояние на котором энергия потенциала равна нулю, м
φ	потенциал, Дж
f	сила взаимодействия, Н
k_B	константа Больцмана, Дж/К
l	длина моделируемой ячейки, м
m	масса молекулы, кг
n	числовая плотность 1/м ³
p	давление, Па
\mathbf{r}	вектор положения частицы в пространстве
s	удельная энтропия, Дж/моль
t	время, с
v	удельный объем, м ⁻³
T	температура, К
u	удельная внутренняя энергия, Дж/моль
x	мольная доля

ИНДЕКСЫ

*	безразмерная величина
0	чистое вещество
A, B	компоненты

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Taylor R., Krishna R.* Multicomponent mass transfer. New York: Wiley, 1993. 579 p.
2. The Stokes-Einstein law for diffusion in solution // Proc. R. Soc. Lond. Ser. Contain. Pap. Math. Phys. Character. 1924. V. 106. № 740. P. 724–749.
3. *Shabarova L.V. et al.* Modeling Thermal Gas Dynamic Processes of the Production of Silicon from Its Halides // Theor. Found. Chem. Eng. 2020. V. 54. № 4. P. 631–640.
4. *Rosenfeld Y.* Relation between the transport coefficients and the internal entropy of simple systems // Phys. Rev. A. 1977. V. 15. № 6. P. 2545–2549.
5. *Dyre J.C.* Perspective: Excess-entropy scaling // J. Chem. Phys. 2018. V. 149. № 21. P. 210901.

6. *Dehlouz A. et al.* Entropy Scaling-Based Correlation for Estimating the Self-Diffusion Coefficients of Pure Fluids // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2022. V. 61. № 37. P. 14033–14050.
7. *Novak L.* Self-Diffusion Coefficient and Viscosity in Fluids // *Int. J. Chem. React. Eng.* 2011. V. 9. № 1.
8. *Novak L.T.* Fluid Viscosity-Residual Entropy Correlation // *Int. J. Chem. React. Eng.* 2011. V. 9. № 1.
9. *Bell I.H.* Entropy Scaling of Viscosity— I: A Case Study of Propane // *J. Chem. Eng. Data.* 2020. V. 65. № 6. P. 3203–3215.
10. *Bell I.H.* Entropy Scaling of Viscosity— II: Predictive Scheme for Normal Alkanes // *J. Chem. Eng. Data.* 2020. V. 65. № 11. P. 5606–5616.
11. *Nikitiuk B.I. et al.* Pair entropy and universal viscosity scaling for molecular systems via molecular dynamics simulations // *J. Mol. Liq.* 2022. V. 368. P. 120714.
12. *Yang X. et al.* Entropy Scaling of Viscosity— III: Application to Refrigerants and Their Mixtures // *J. Chem. Eng. Data.* 2021. V. 66. № 3. P. 1385–1398.
13. *Bell I.H. et al.* Modified Entropy Scaling of the Transport Properties of the Lennard–Jones Fluid // *J. Phys. Chem. B.* 2019. V. 123. № 29. P. 6345–6363.
14. *Bell I.H. et al.* Modified Entropy Scaling of the Transport Properties of the Lennard–Jones Fluid // *J. Phys. Chem. B.* 2019. V. 123. № 29. P. 6345–6363.
15. *Viet T.Q.Q. et al.* Mass effect on viscosity of mixtures in entropy scaling framework: Application to Lennard–Jones mixtures // *Fluid Phase Equilibria.* 2022. V. 558. P. 113459.
16. *Yokoyama I.* A relationship between excess entropy and diffusion coefficient for liquid metals near the melting point // *Phys. B Condens. Matter.* 1998. V. 254. № 3–4. P. 172–177.
17. *Anashkin I., Dyakonov S., Dyakonov G.* Relationship between the Transport Coefficients of Polar Substances and Entropy // *Entropy.* 2019. V. 22. № 1. P. 13.
18. *Bell I.H., Dyre J.C., Ingebrigtsen T.S.* Excess-entropy scaling in supercooled binary mixtures // *Nat. Commun.* 2020. V. 11. № 1. P. 4300.
19. *Abraham M.J. et al.* GROMACS: High performance molecular simulations through multi-level parallelism from laptops to supercomputers // *SoftwareX.* 2015. V. 1–2. P. 19–25.
20. *Van Der Spoel D. et al.* GROMACS: Fast, flexible, and free // *J. Comput. Chem.* 2005. V. 26. № 16. P. 1701–1718.
21. *Pronk S. et al.* GROMACS 4.5: a high-throughput and highly parallel open source molecular simulation toolkit // *Bioinformatics.* 2013. V. 29. № 7. P. 845–854.
22. *McQuarrie D.A.* Statistical mechanics. Sausalito, Calif: University Science Books, 2000. 641 p.
23. *Widom B.* Some Topics in the Theory of Fluids // *J. Chem. Phys.* 1963. V. 39. № 11. P. 2808–2812.
24. articles [Online]. URL: <https://github.com/KSTU/articles/tree/master/entropy-diffusion-mixture>.
25. *Johnson J.K., Zollweg J.A., Gubbins K.E.* The Lennard-Jones equation of state revisited // *Mol. Phys.* 1993. V. 78. № 3. P. 591–618.
26. *Demirel Y.* Calculation of Excess Entropy for Binary Liquid Mixtures by the NRTL and UNIQUAC Models // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1994. V. 33. № 11. P. 2875–2878.