

## ОЦЕНКА ИЗБЫТОЧНОГО ДАВЛЕНИЯ РАСТВОРОВ НА МЕМБРАНЫ В ПОРАХ ГЕТЕРОГЕННЫХ СТРУКТУР ПРИРОДНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

© 2016 г. Н.С. КАМАЛОВА, Н.Ю. ЕВСИКОВА, В.В. ПОСТНИКОВ,  
Н.Н. МАТВЕЕВ, Н.А. САВРАСОВА\*

ФГБОУ ВО Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова,  
\*Военно-воздушная академия им. проф. Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина, г. Воронеж  
e-mail: rc@icmail.ru

В пористых гетерогенных структурах природного происхождения (например, в древесине) распределение солей в порах не является однородным [1]. На характер массопереноса солевых растворов в порах биоконпозитов влияет наличие мембран, обладающих избирательной пропускающей способностью (например, пропускающих молекулы растворителя и не пропускающих молекулы растворенного вещества). В подобных случаях процессы диффузии оказываются избирательными, и различие в концентрации растворов солей по обе стороны преграды приводит к возникновению избыточного давления на нее. В представленной работе дается оценка такого давления.

Рассмотрим пору, разделенную на две части тонкой мембраной площадью  $S$ , не пропускающей молекулы растворенного вещества и пропускающей молекулы растворителя. По одну сторону мембраны находится раствор какой-либо соли молярной концентрации  $C_\mu$  и концентрации  $n_1$ , а по другую – чистый растворитель. Оценим давление с обеих сторон на мембрану. Пусть  $m$  и  $v_0$  – масса и скорость молекулы растворенного вещества,  $m_0$  и  $v_1$  – масса и скорость молекулы растворителя. Тогда в первом приближении, считая взаимодействие с поверхностью упругим, молекула не проникающего через мембрану вещества воздействует на нее с силой  $F_i = 2mv_0/t$ , где  $t$  – время взаимодействия, а среднее давление, оказываемое  $N_1$  молекулами растворенного вещества, можно оценить как [2]:

$$P_1 = N_1 \langle F_i \rangle / 6S = n_1 m \langle v_0^2 \rangle / 3. \quad (1)$$

С учетом соударения молекул растворенного вещества с молекулами растворителя соотношение (1) можно привести к виду:

$$P_1 = \frac{2n_1}{3\eta^2} \frac{m_0}{m} \frac{m_0 \langle v_i^2 \rangle}{2}, \quad (2)$$

где  $\eta$  – коэффициент, характеризующий особенности столкновения.

Давление на мембрану со стороны молекул растворителя оценивается аналогично с той лишь разницей, что в этом случае взаимодействие считается неупругим:

$$P_2 = N_2 \langle F_i \rangle / S = (1/3) \chi n_2 m_0 \langle v_i^2 \rangle / 2. \quad (3)$$

Здесь  $\chi$  – характеризует особенности взаимодействия молекул растворителя с мембраной,  $n_2$  – концентрация молекул растворителя.

Давление на мембрану со стороны чистого растворителя можно оценить как

$$P_0 = (1/3) \chi n_0 m_0 \langle v_i^2 \rangle / 2, \quad (4)$$

где  $n_0$  – концентрация молекул чистого растворителя.

С учетом (1) - (4) можно получить выражение для определения избыточного

давления, оказываемого на мембрану:

$$\Delta P = \frac{2}{3} \frac{n_1}{\eta^2} \frac{m_0}{m} \frac{m_0 \langle v_i^2 \rangle}{2} \left( \chi \frac{\eta^2}{2} \frac{m_0}{m} \frac{n_0}{n_1} - (1 + \chi \frac{\eta^2}{2} \frac{m_0}{m} \frac{n_2}{n_1}) \right). \quad (5)$$

Учтем, что средняя кинетическая энергия молекул растворителя связана с температурой соотношением  $m_0 \langle v_i^2 \rangle / 2 = i k_B T / 2$  ( $i$  – число степеней свободы молекулы растворителя,  $k_B$  – постоянная Больцмана), а  $n_1 = C_\mu N_A$  ( $N_A$  – число Авогадро).

Введем обозначения:  $\varepsilon = \chi \frac{\eta^2}{2} \frac{m_0}{m}$  и  $\delta = n_2 / n_1$ .

Тогда соотношение (5) преобразуется к виду:

$$\Delta P = \frac{2i}{3\eta^2} \frac{\mu_0}{\mu} C_\mu RT \left( \varepsilon \frac{n_0}{n_1} - (1 + \varepsilon\delta) \right), \quad (6)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $\mu$  и  $\mu_0$  – молярные массы веществ, составляющих раствор.

Из формулы (6) можно получить отношение избыточного давления к давлению молекул вещества, не проникающего через мембрану:

$$\frac{\Delta P}{P_1} = \varepsilon \frac{n_0}{n_1} - (1 + \varepsilon\delta). \quad (7)$$

Результаты отношения  $\Delta P / P_1$ , рассчитанные по формуле (7), приведены на рис. 1 и 2. Интересно отметить, что с ростом отношения концентраций  $n_0 / n_1$  в зависимости от  $\delta$  разность давлений  $\Delta P$  меняет знак, а значение  $n_0 / n_1$ , при котором это происходит, сильно зависит от особенностей взаимодействия молекул веществ, составляющих раствор, и отношения их масс.

Можно оценить также избыточное давление растворов на мембраны в порах гетерогенных структур с термодинамических позиций [2].

Будем рассматривать пору как некую область объемом  $V$ , разгороженную бесконечно тонкой мембраной площадью  $S$ , заполненную раствором какой-либо соли с одной стороны и чистым растворителем с другой. Пусть через перегородку могут беспрепятственно проникать только молекулы растворителя. Предположим, что теплообмен содержимого поры с окружающей средой и мембраной крайне незначителен. Тогда, согласно первому началу термодинамики, изменение внутренней энергии  $\Delta U$ , возникающее в силу избыточного давления  $\Delta P$ , вызванного невозможностью проникновения молекул соли через мембрану, будет определяться из соотношения:

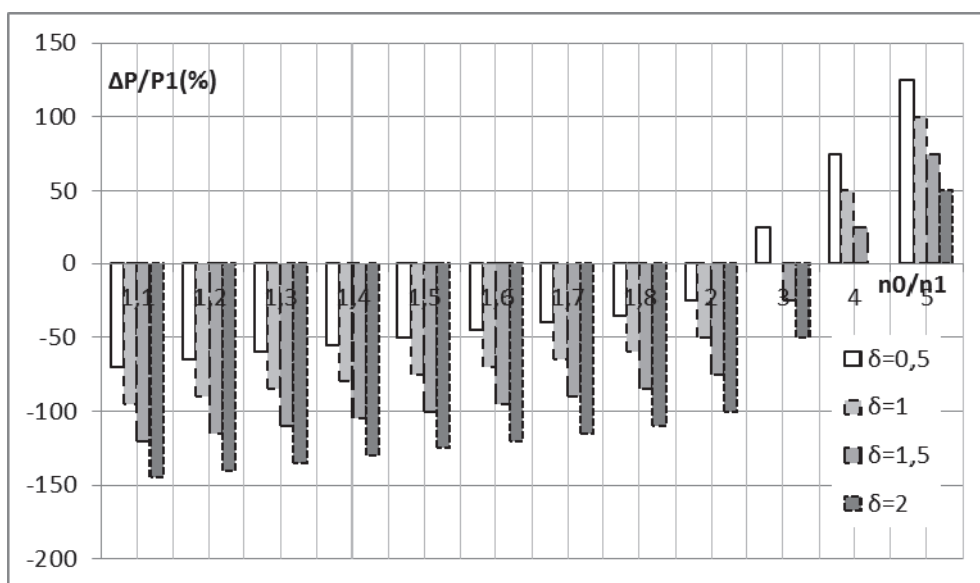


Рис. 1. Зависимость  $\Delta P / P_1$  от  $n_0 / n_1$  при различных  $\delta$  (если  $\varepsilon < 1$ ).

$$\Delta U = \xi \Delta P \Delta V, \quad (8)$$

где  $\Delta V$  – изменение объема, вызванное действием избыточного давления,  $\xi$  – коэффициент, учитывающий потери энергии на теплообмен. С другой стороны, поскольку рассматриваемый процесс происходит при постоянной температуре, изменение внутренней энергии можно записать как

$$\Delta U = \frac{i k_B T}{2} \Delta N. \quad (9)$$

Здесь  $N$  – число молекул растворителя, проникающих через мембрану.

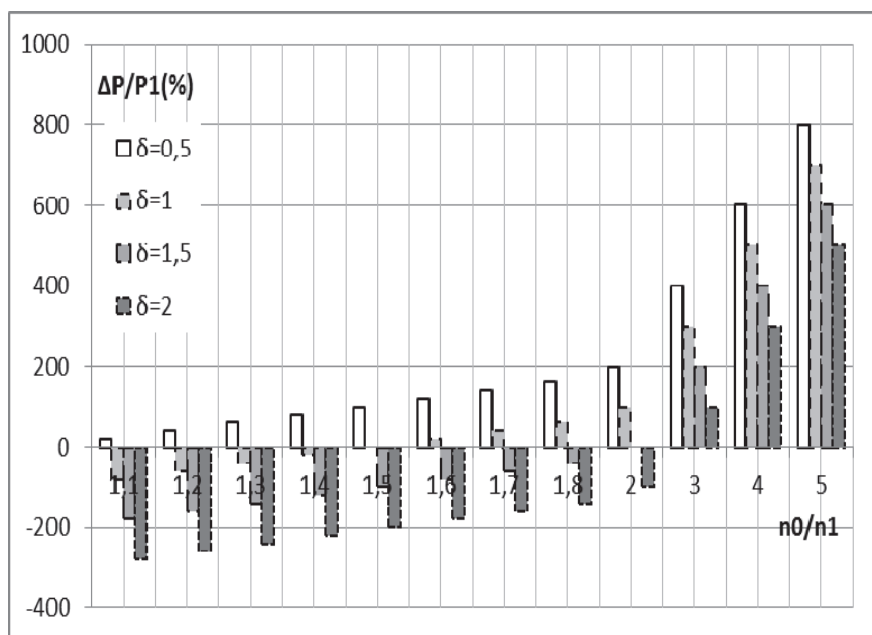


Рис. 2. Зависимость  $\Delta P/P_1$  от  $n_0/n_1$  при различных  $\delta$ , если  $\varepsilon > 1$ .

Следовательно, избыточное давление будет определяться выражением:

$$\Delta P = \frac{i k_B T}{2 \xi} \Delta n, \quad (10)$$

где  $\Delta n$  – изменение концентрации растворителя.

Поскольку разность давлений  $\Delta P$  изменяет знак при определенном значении отношения концентраций солей и растворителя, а также зависит от особенностей взаимодействия молекул, то, согласно (10), концентрация молекул растворителя в растворе будет уменьшаться или увеличиваться в соответствии с изменением  $\Delta P$ .

Таким образом, если принять невозможность проникновения через мембрану молекул растворенного вещества, соотношение (6) позволяет оценивать избыточное давление растворов солей на мембрану в порах гетероструктур а соотношение (9) позволяет по избыточному давлению оценить изменение концентрации растворителя.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Матвеев Н.Н., Евсикова Н. Ю., Камалова Н. С., Лисицын В. И. Термополяризационный механизм сокодвижения в период весеннего равноденствия. // Лесотехнический журнал. – 2014, Т. 4, № 4 (16), с. 26-36.
2. Кириченко Н.А. Термодинамика, статистическая и молекулярная физика. МФТИ – М.: Физматкнига, 2005. – 176 с.