

НОВОЕ ЭМПИРИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ ДЛЯ ФУНКЦИЙ ОГРАНИЧЕННОГО РОСТА

© 2021 г. Т. С. Якубов^а, Э. С. Якубов^{б,*}

^а Свинбурнский технологический университет, Хоторн 3122, Австралия

^б Российская академия наук, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина,
Москва, 119071 Россия

*e-mail: edjakub@mail.ru

Поступила в редакцию 11.04.2021 г.

После доработки 11.04.2021 г.

Принята к публикации 13.04.2021 г.

Предложено новое эмпирическое уравнение для функций ограниченного роста. Описательная способность уравнения проиллюстрирована на примере кинетических кривых таких процессов, как капиллярное поднятие жидкости в неупорядоченном слое частиц неправильной формы и адсорбция газов и жидкостей в пористых твердых телах. На основании полученных результатов сделан вывод, что это уравнение может стать полезным инструментом для широкого круга применений в прикладных науках.

Ключевые слова: функции ограниченного роста, капиллярное поднятие, гидрофобная пористая среда, кинетика адсорбции

DOI: 10.31857/S0044453721110261

Потребность в гибком эмпирическом уравнении с высокой описательной способностью остается актуальной для прикладных наук и технологии. Особенно в случае отсутствия строгих теоретических уравнений или, если последние основаны на грубых приближениях. Наличие подходящего эмпирического уравнения позволяет обрабатывать экспериментальные данные аналитически, что наряду с удобством обеспечивает более высокую точность расчетов. Существенные характеристики любого эмпирического уравнения (помимо хорошей описательной способности):

- малое число эмпирических подгоночных параметров (обычно не более четырех);
- все параметры должны быть статистически значимыми;
- параметры должны быть однозначно связаны (по крайней мере, частично) с величинами с ясным физическим смыслом.

Кроме этого, функция ограниченного роста должна удовлетворять двум физическим условиям:

- конечный начальный наклон функции;
- наклон в ее конечной точке должен быть равен нулю.

Следует отметить, что многие хорошо известные эмпирические уравнения, используемые до сих пор для этой цели, несовместимы со всеми или с некоторыми из приведенных критериев.

В частности, для функций роста Ричардса [1], фон Бергаланффи [2], Гомпетца [3] и логистической модели Ферхулста [4] наклон в конечной точке не равен нулю, в то время как модель ММФ [5] и уравнение Вошбурна [6] не удовлетворяют обоим физическим условиям. Эти уравнения используются по настоящее время. Таким образом, потребность в уравнениях, не имеющих указанных недостатков, очевидна.

Предлагаемое в настоящей работе уравнение есть результат наших усилий найти соответствующую функцию, описывающую кинетику капиллярного поднятия жидкости в слое гидрофобных частиц, в котором максимальная высота поднятия жидкости h_{\max} достигается за конечное время t_{\max} . Основой уравнения служит псевдоэллипс

$$\left(\frac{x}{a}\right)^n + \left(\frac{y}{b}\right)^n = 1,$$

где n – вещественное, но не обязательно целое и положительное число. Чтобы удовлетворить приведенным выше условиям проведем следующее преобразование координат (см. рис. 1). Новое начало координат 0_1 поместим в старой системе координат в точке $[-t_{\max}, b - h_{\max}]$. Посредством этого получаем: при любом $s = a - t_{\max} > 0$ началь-

ный наклон $K_H = \frac{dh(t)}{dt}$ конечен (по аналогии на-

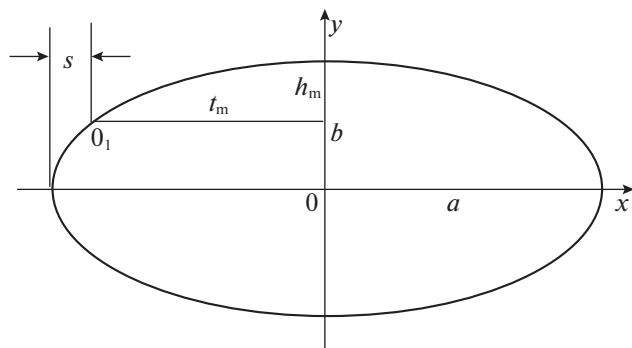


Рис. 1. Иллюстрация к преобразованию координат.

чальный наклон можно назвать коэффициентом Генри), а в конечной точке $t = t_{\max}$ наклон равен $\frac{dh(t)}{dt} = 0$. После преобразования координат и перегруппировки получаем наше уравнение:

$$h(t) = h_{\max} \frac{\left[1 - \left(\frac{t_{\max} - t}{t_{\max} + s}\right)^2\right]^n - \left[1 - \left(\frac{t_{\max}}{t_{\max} + s}\right)^2\right]^n}{1 - \left[1 - \left(\frac{t_{\max}}{t_{\max} + s}\right)^2\right]^n}. \quad (1)$$

Здесь s и n – эмпирические подгоночные параметры. Первая производная функции $h(t)$ имеет вид

$$\frac{dh(t)}{dt} = \frac{2nh_{\max}}{(t_{\max} + s)^2 \left\{1 - \left[1 - \left(\frac{t_{\max}}{t_{\max} + s}\right)^2\right]^n\right\}} \times \frac{t_{\max} - t}{\left[1 - \left(\frac{t_{\max} - t}{t_{\max} + s}\right)^2\right]^{1-n}}. \quad (2)$$

Коэффициент Генри (первая производная функции $h(t)$ в точке $t = 0$) может быть представлен в виде

$$K_H = \frac{h_{\max}}{t_{\max}} \frac{2n}{(2\eta + \eta^2) \left\{ \left[1 + \frac{1}{2\eta + \eta^2}\right]^n - 1 \right\}}, \quad (3)$$

где $\eta = s/t_{\max}$. Введя следующие обозначения $\tau = t/t_{\max}$ и $\theta = \frac{h}{h_{\max}}$, уравнение (1) можем представить в приведенной форме:

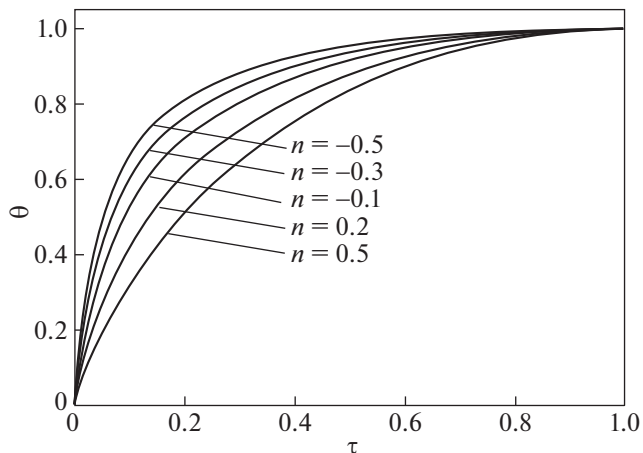


Рис. 2. Семейство кривых, описываемых уравнением (4), для указанных значений параметра n . Во всех случаях параметр $\eta = s/t_m = 0.03$ одинаков; $\theta = h/h_m$ и $\tau = t/t_m$ – относительные высота и время соответственно.

$$\theta = \frac{\left[1 - \left(\frac{1 - \tau}{1 + \eta}\right)^2\right]^n - \left[1 - \left(\frac{1}{1 + \eta}\right)^2\right]^n}{1 - \left[1 - \left(\frac{1}{1 + \eta}\right)^2\right]^n}. \quad (4)$$

Начиная с этого места функцию $h(t)$ будем рассматривать как представляющую любую величину ограниченного роста. Рисунки 2–4 иллюстрируют потенциальные возможности уравнения (1) и влияние регулирующих параметров s и n на форму кинетических кривых. В частности, подгоночные параметры s и n позволяют менять форму кривой без изменения ее начального наклона. Уравнение (1) демонстрирует превосходные результаты при описании процессов различной природы, но имеющих ту же самую логическую структуру. Эти результаты представлены на рис. 5–8.

Таким образом, предложено гибкое эмпирическое уравнение для фиттирования функций ограниченного роста, которое позволяет анализировать экспериментальные данные аналитически в противоположность численным расчетам. Точное фиттирование также позволяет с уверенностью проводить математические преобразования с производными исходной функции. Тот факт, что значения двух параметров уравнения (h_m, t_m) близки к оптимальным и известны из эксперимента, значительно облегчает процедуру фиттирования. Наш опыт применения предложенного уравнения позволяет уверенно рекомендовать нашим коллегам использовать его.

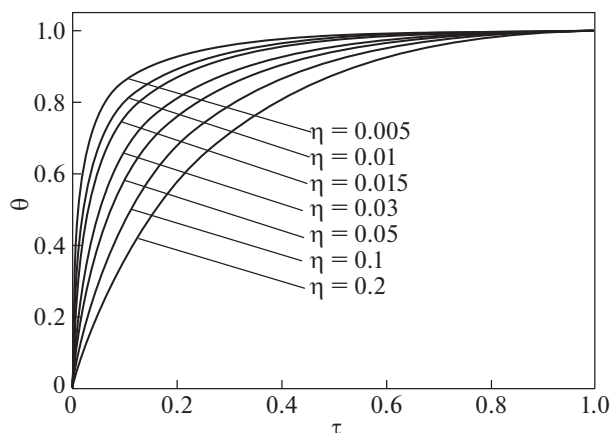


Рис. 3. Семейство кривых, описываемых уравнением (4), для указанных значений параметра η . Во всех случаях параметр $n = -0.5$ одинаков. $\theta = h/h_m$ и $\tau = t/t_m$ являются относительными высотой и временем соответственно.

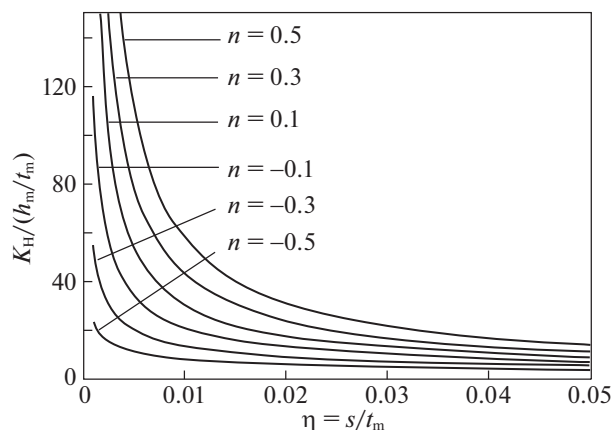


Рис. 4. Семейство кривых, демонстрирующих зависимость $K_H/(h_m/t_m)$ от набора параметров n и $\eta = s/t_m$. По оси ординат нанесено отношение максимального наклона K_H к среднему наклону h_m/t_m .

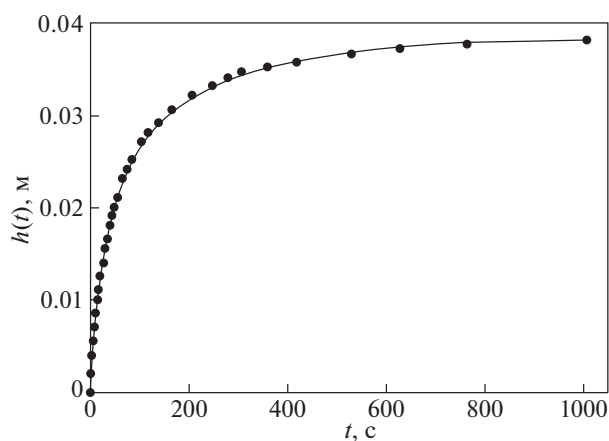


Рис. 5. Кинетическая кривая капиллярного поднятия воды в слое гидрофобных частиц. Черные кружки – эксперимент, сплошная кривая – результат фиттирования с помощью уравнения (1): $h_m = 0.038$ м, $t_m = 1013$ сек, $n = -0.38733$, $s = 13.7371$ с (Измерения проведены доктором П. Муругараджом).

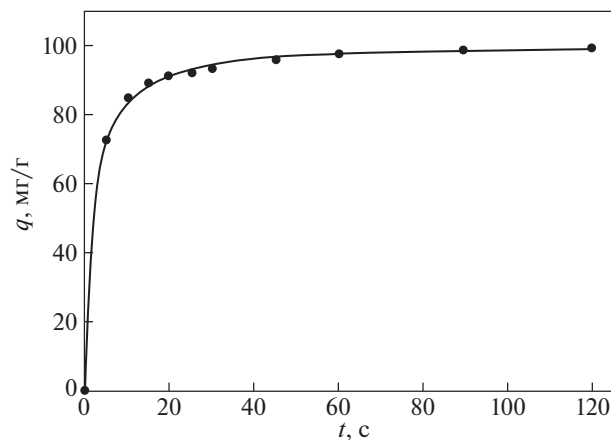


Рис. 6. Кинетическая кривая адсорбции красного конго на бентоните [7]. Черные кружки – эксперимент, сплошная кривая – результат фиттирования с помощью уравнения (1): $q_m = 98.84$ мг/г, $t_m = 120$ с, $n = -0.78574$, $s = 1.3816927$ с.

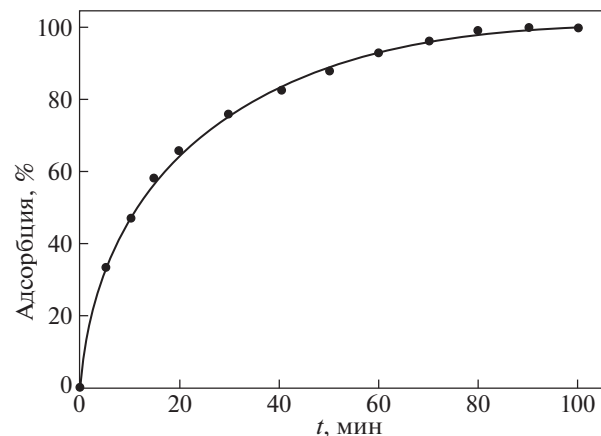


Рис. 7. Кинетическая кривая адсорбции красителя оранжевый 16 активным углем [8]. Черные кружки – эксперимент, сплошная кривая – результат фиттирования с помощью уравнения (1): $\theta_m = 100\%$, $t_m = 100.096$ мин, $n = 0.261357$, $s = 0.948873$ мин.

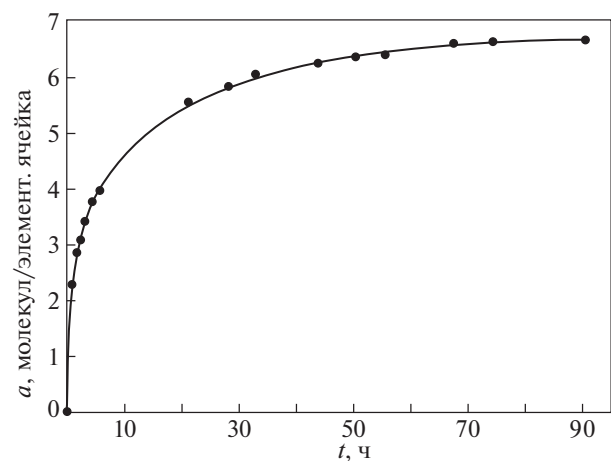


Рис. 8. Кинетическая кривая адсорбции NH_3 цеолитом Y [9] при $T = 473$ К. Черные кружки – эксперимент, сплошная кривая – результат фиттирования с помощью уравнения (1): $a_m = 6.653$ молекул/элементарная ячейка, $t_m = 90.5$ ч, $n = 0.097338$, $s = 0.07781564$ ч.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Richards F.J.* // J. Exper. Botany. 1959. V. 10. P. 290.
2. *von Bertalanffy L.* // Biol. Zentralbl. 1941. V. 61. P. 510. Ссылка доступна на сайте: https://en.wikipedia.org/wiki/Von_Bertalanffy_function
3. *Gompertz B.* // Phil. Trans. Roy. Soc. 1825. V. 115. P. 513.
4. *Verhulst P.-F.* // Corresp. Math. Phys. 1838. V. 10. P. 113. Ссылка доступна на сайте: https://en.wikipedia.org/wiki/Pierre_Fran%С3%A7ois_Verhulst
5. *Morgan P.H., Mercer L.P., Flodin N.* // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 1975. V. 72. P. 4327.
6. *Washburn E.W.* // Phys. Rev. 1921. V. 17. P. 273.
7. *Baluta E., Özacarai M., Şengilb A.* // J. Hazard Mater. 2008. V. 154. P. 613.
8. *Ramachandran P., Vairamuthu R., Ponnusamy S.* // ARPN J. Eng. Appl. Sci. 2011. V. 6. P. 15. ISSN 1819-6608. Ссылка доступна на сайте: <https://www.arpn-journals.com/jeas/>
9. *Хвощёв С.С., Жданов С.П.* // Дискуссия. В кн.: Кинетика и динамика физической адсорбции. Тр. Третьей Всесоюзной конференции по теоретическим вопросам адсорбции. М.: Наука, 1973. С. 45–46.