

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.123.6+549.76

КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ РАССТОЯНИЯ МЕЖДУ  
РАЗЛИЧНЫМИ ПОЛОЖЕНИЯМИ РАЗДЕЛЯЮЩЕЙ ПОВЕРХНОСТИ  
ГИББСА В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРАХ

© 2021 г. Р. Х. Дадашев<sup>a,b</sup>, Д. З. Элимханов<sup>b,\*</sup>, Р. А. Кутуев<sup>b</sup>, Х. С. Умархаджиев<sup>c</sup>

<sup>a</sup> ФГБОУ ВО «Чеченский государственный университет», Грозный, Россия

<sup>b</sup> Академия наук Чеченской Республики, Грозный, Россия

<sup>c</sup> Российская академия наук, Комплексный научно-исследовательский институт  
им. Х.И. Ибрагимова, Грозный, Россия

\*e-mail: edzhabrail@mail.ru

Поступила в редакцию 04.12.2020 г.

После доработки 15.04.2021 г.

Принята к публикации 16.04.2021 г.

Рассмотрен вопрос о преимуществах и недостатках различных вариантов определения адсорбции, которые отличаются друг от друга только лишь способом фиксации положения разделяющей поверхности. Получены формулы и проведены расчеты концентрационной зависимости расстояния между различными положениями разделяющей поверхности Гиббса (вариант Гиббса,  $V$ ,  $M$  и  $N$  – варианты Гуггенгейма–Адама) в двойных системах индий–олово, галлий–висмут и таллий–висмут. Результаты проведенных расчетов показывают, что концентрационная зависимость этого расстояния имеет сложный характер (имеются экстремумы в виде максимума и минимума). Однако при этом, вопреки существующему мнению, рассмотренные положения разделяющей поверхности Гиббса, не сильно отдаляются друг от друга с изменением состава раствора. Так, максимальное значение расстояния между различными положениями разделяющей поверхности в изученных системах не превышает размеры атомов, т.е. находятся в пределах толщины монослоя. Таким образом, это расстояние в изученных системах не превышает размеры эффективной толщины поверхностного слоя.

**Ключевые слова:** разделяющая поверхность Гиббса, относительная адсорбция Гиббса, различные варианты адсорбции Гуггенгейма–Адама, локальные свойства, профиль локальных свойств

DOI: 10.31857/S0044453721110078

В теории капиллярности Гиббса особое место занимает понятие разделяющей поверхности, с которой непосредственно связаны представления об идеальной системе сравнения и избыточных термодинамических величинах. При этом значения избыточных величин линейно зависят от положения разделяющей поверхности, мысленно проведенной между сосуществующими фазами и заданной нормалью к поверхности координатой  $z$ . Исходя из этого, А.И. Русанов считает [1], что они не являются физическими величинами, пока точно не зафиксировано положение этой поверхности. При этом линейный характер этой зависимости не зависит от вида профиля локальной плотности компонентов, т.е. каким бы сложным не был профиль локальной плотности, зависимость избыточных величин от положения разделяющей поверхности передается линейной функцией. В связи с изложенным вопросы, связанные с особенностями фиксации по-

ложения разделяющей поверхности, являются важными и актуальными.

Существуют различные способы фиксации положения разделяющей поверхности. Сам Гиббс зафиксировал разделяющую поверхность так, чтобы значение адсорбции одного из компонентов равнялось нулю. В дальнейшем Гуггенгеймом и Адамом были предложены другие способы фиксации положения этой поверхности [2], которые подробно рассмотрены и проанализированы в работах [3, 4]. В этих работах показано, что каждый из предложенных вариантов фиксации положения разделяющей поверхности имеет свои недостатки и преимущества. А использование на практике того или иного варианта определяется удобством решения поставленной задачи.

Вместе с тем, до настоящего времени в научном дискурсе продолжают споры и обсуждения этих вопросов [3–6]. Так, по мнению многих авторов с физической точки зрения, важными кри-

териями, определяющими преимущество рассматриваемого способа фиксации положения разделяющей поверхности, являются: во-первых, ее близость к физической границе раздела фаз; во-вторых, неизменность или слабая зависимость ее положения от состава раствора. Действительно, несмотря на то, что отдаленность разделяющей поверхности от границы раздела не оказывает существенного влияния на конечные результаты, логичнее расположить ее внутри поверхности разрыва, так как поверхностное натяжение раствора, в методе Гиббса, приписывается этой разделяющей поверхности.

Обсуждая вопрос о преимуществах того или иного способа определения адсорбции, авторы [7] отмечают, что положение разделяющей поверхности Гиббса, с изменением содержания компонента в растворе заметно меняется, что, по их мнению, сильно затрудняет интерпретацию полученных результатов. Поэтому, удобной считается та разделяющая поверхность, положение которой практически не зависит от состава расплава. При этом констатируется, что “если процесс адсорбции на границе расплава с разреженным паром не сопровождается изменением межмолекулярных расстояний (что возможно в силу малой сжимаемости жидкости), то положение физической разделяющей поверхности совпадает с имеющейся в рассматриваемом случае резкой границей двух фаз” [7]. Этой точки зрения придерживались и авторы [8], которые считали, что в системе раствор–насыщенный пар вдали от критической температуры, этим условиям удовлетворяет разделяющая поверхность, положение которой задано выражением  $\Gamma_{1(V)}V_1 + \Gamma_{2(V)}V_2 = 0$ , где  $V_i$  – молярный объем компонента ( $V$  – вариант адсорбции по Гуггенгейму–Адаму).

К сожалению, несмотря на важность и актуальность, этот вывод, до настоящего времени не подкреплен экспериментальными исследованиями или серьезными теоретическими расчетами. Насколько нам известно, вопрос о точном расположении различных положений разделяющей поверхности относительно физической границы раздела фаз, в особенности, ее зависимость от состава расплава до настоящего времени никем не рассмотрен. Несмотря на то, что результаты таких вычислений могли бы определить, насколько отдалается от физической границы раздела та или иная разделяющая поверхность при изменении состава раствора.

В связи с этим вычисление расстояния между различными положениями разделяющей поверхности и определение концентрационной зависимости этого расстояния от состава в бинарных расплавах, чему посвящена данная статья, имеет определенный научный и практический интерес.

### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Исходя из вышеизложенного в работе получены формулы и проведены расчеты концентрационной зависимости расстояния между различными положениями разделяющей поверхности от состава бинарных систем индий–олово, таллий–висмут, галлий–висмут. Зависимость поверхностного натяжения и различных вариантов адсорбции компонентов в этих системах изучена нами экспериментально [9, 10].

При решении этой задачи мы воспользовались тем, что известное выражение для зависимости адсорбции компонента от координаты  $z$  позволяет решить и обратную задачу – найти расстояние между различными положениями разделяющей поверхности Гиббса, а, следовательно, и ее зависимость от состава раствора. Действительно, для этого расстояния справедливо выражение:

$$\Delta Z = - \frac{\Delta \Gamma_i}{n_i^\alpha - n_i^\beta}, \quad (1)$$

где  $\Delta \Gamma_i = \Gamma_{i(j)} - \Gamma_{i(p)}$  – разность значений адсорбции компонента относительно различных положений разделяющей поверхности, расстояние между которыми равно  $\Delta Z$ ;  $n_i^\alpha$  и  $n_i^\beta$  – плотность числа частиц  $i$ -го сорта в жидкой и паровой фазах.

Из выражения (1) несложно получить формулы, позволяющие найти изотермы расстояния между различными положениями разделяющей поверхности по концентрационной зависимости поверхностного натяжения. Однако, в последние годы учеными потрачено много сил и энергии для вычисления различных вариантов адсорбции компонентов в бинарных системах. Для большинства двойных металлических систем результаты этих расчетов опубликованы в [11]. Поэтому, нами получены формулы, связывающие искомое расстояние как с изотермами поверхностного натяжения, так и с величиной адсорбции компонентов относительно различных положений разделяющей поверхности Гиббса, что позволяет значительно упростить конечные формулы и облегчить практические расчеты.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По полученным выражениям нами проведены расчеты зависимости расстояния между положениями разделяющей поверхности, соответствующими различным вариантам адсорбций (относительной адсорбции Гиббса,  $N$ ,  $M$  и  $V$  – вариантами адсорбции Гуггенгейма–Адама) от состава в двойных системах индий–олово, галлий–висмут и таллий–висмут. Выбор этих систем был обусловлен тем, что они существенно отличаются друг от друга по форме изотерм адсорбции второго компонента. Так, если система индий–олово

характеризуется слабой знакопеременной адсорбцией олова ( $N$  и  $V$  – вариант по Гуггенгейму–Адаму), то в расплавах галлий – висмут второй компонент висмут проявляет сильную положительную адсорбцию во всем интервале составов. В системе галлий–висмут адсорбция висмута положительна, но она по сравнению с системой галлий–висмут значительно меньше по абсолютному значению.

Расстояние между различными положениями разделяющей поверхности определяется выражением (1). Для жидкости вдали от критического состояния справедливо соотношение  $n_i^\alpha \gg n_i^\beta$ . Следовательно, пренебрегая плотностью числа частиц компонентов в паровой фазе, выражение (1) запишется так

$$\Delta Z = -\frac{\Delta \Gamma_i}{n_i^\alpha}. \quad (2)$$

Выразим  $n_i^\alpha$  через экспериментально определенные величины

$$n_i^\alpha = \frac{N_i}{V} = \frac{N x_i}{V_m v} = \frac{N_a v x_i}{V_m^\alpha v} = \frac{N_a}{V_m^\alpha} x_i. \quad (3)$$

Таким образом, для числа частиц  $i$ -го компонента в единице объема жидкой фазы  $\alpha$  имеем:

$$n_i^\alpha = \frac{N_a}{V_m^\alpha} x_i,$$

где  $N_a$  – число Авогадро,  $V_m^\alpha$  – молярный объем фазы  $\alpha$ .

Тогда для числа молей  $i$ -го компонента в единице объема жидкой фазы  $\alpha$  можно записать:

$$v_i^\alpha = \frac{n_i^\alpha}{N_a} = \frac{x_i}{V_m^\alpha},$$

в этом выражении учтено, что

$$n_i^\alpha = \frac{N_a}{V_m^\alpha} x_i.$$

В случае двухкомпонентной системы, из полученных выражений, опуская верхний индекс  $\alpha$ , имеем:

$$\begin{aligned} n_1 &= \frac{N_a}{V_m} x_1; & v_1 &= \frac{x_1}{V_m}, \\ n_2 &= \frac{N_a}{V_m} x_2; & v_2 &= \frac{x_2}{V_m}, \end{aligned}$$

где  $n_1$  и  $n_2$  число частиц (атомов или молекул) в единице объема жидкой фазы,  $v_1$  и  $v_2$  – число молей в единице объема жидкой фазы  $n_1 = N_a v_1$ .

Подставим полученные выражения в (2)

$$\Delta Z = -\frac{\Delta \Gamma_2}{n_i^\alpha} = -\frac{\Delta \Gamma_2 V_m}{N_a x_2}. \quad (4)$$

В выражении (4) адсорбция выражена в числах частиц на единицу площади. Нередко адсорбцию выражают числом молей на единицу площади. Очевидно, что в этом случае это уравнение примет вид:

$$\Delta Z = -\frac{\Delta \Gamma_2}{x_2} V_m. \quad (5)$$

Выражения (4) и (5) равнозначны и отличаются лишь тем, что адсорбция в них выражена числом частиц на единицу площади (4) и числом молей на единицу площади (5).

Как подчеркнуто выше, нами проведены расчеты расстояния между разделяющими поверхностями, соответствующими различным вариантам адсорбции. Рассмотрим подробнее полученные результаты.

Для вычисления расстояния между различными разделяющими поверхностями, нами использована формула (5), в которой адсорбция компонента выражена числом молей на единицу поверхности.

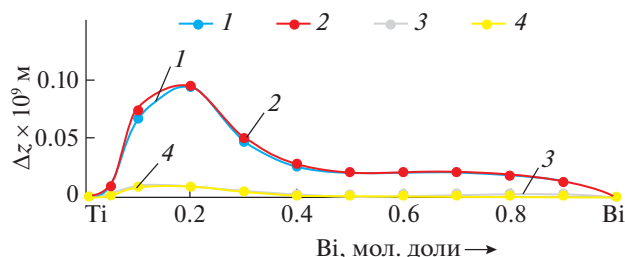
Для расстояния между разделяющими поверхностями, соответствующими относительной адсорбции Гиббса и  $N$ -варианту адсорбции Гуггенгейма–Адама, из последнего выражения можно получить:

$$\Delta Z_{2(1)-N} = -\frac{V}{x_1} \Gamma_{2(m)}. \quad (6)$$

Это выражение позволяет найти не только значение расстояния, но и концентрационную зависимость этого расстояния. Нами проведены эти вычисления и полученные результаты представлены на рис. 1–3.

Однако, как подчеркнуто выше, в научной литературе сложилось мнение, что положение разделяющей поверхности, соответствующее относительной адсорбции Гиббса, существенно зависит от состава раствора, что осложняет интерпретацию конечных данных [7]. Этого недостатка, по их мнению, лишена разделяющая поверхность, соответствующая  $V$ -варианту адсорбции по Гуггенгейму–Адаму. Действительно, эта поверхность расположена в области неоднородности и в силу слабой сжимаемости жидкости, ее положение практически не должно зависеть от состава раствора, т.е. физическая разделяющая поверхность, заданная условием  $\Gamma_{1(V)}V_1 + \Gamma_{2(V)}V_2 = 0$ , близка к физической границе раздела фаз и ее положение практически не меняется с составом.

В связи с этим представляет интерес и логичнее принять именно это положение разделяющей поверхности за основу и найти концентрационную зависимость расстояния от нее до обсуждае-



**Рис. 1.** Концентрационные зависимости расстояния между различными положениями разделяющей поверхности Гиббса, в системе таллий–висмут при  $T = 773$  К; 1 – между разделяющими поверхностями, соответствующими  $N$ -варианту адсорбции Гуггенгейма–Адама и относительной адсорбции Гиббса, 2 – между разделяющими поверхностями, соответствующими  $V$ -варианту Гуггенгейма–Адама и относительной адсорбции Гиббса, 3 – между разделяющими поверхностями, соответствующими  $V$ - и  $N$ -вариантам Гуггенгейма–Адама, 4 – между разделяющими поверхностями, соответствующими  $V$ - и  $M$ -вариантам Гуггенгейма–Адама.

мых положений разделяющих поверхностей. Полученные результаты позволят определить отдаленность того или иного положения разделяющей поверхности от физической границы раздела фаз.

Вычисления  $\Delta Z$  проводились по формуле (6). Значения молярных объемов, входящих в это выражение, определялись по экспериментальным данным, полученным нами по концентрационной зависимости плотности в изучаемых системах. При этом в экспериментально изученных двойных системах изотермы молярных объемов незначительно отличаются от аддитивной прямой, что позволяет использовать для этих целей и закон аддитивности  $V = V_1x_1 + V_2x_2$ .

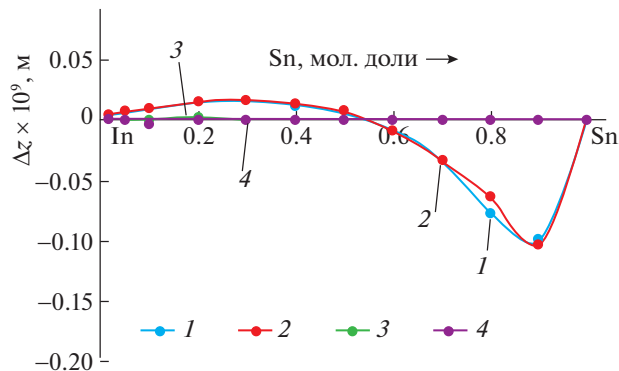
Рассмотрим конкретные примеры. Найдем расстояние от физической разделяющей поверхности ( $\Gamma_{1(V)}V_1 + \Gamma_{2(V)}V_2 = 0$ ), до разделяющей поверхности Гиббса ( $\Gamma_2 = 0$ ). Расчеты проведем по формуле (5), которая запишется в следующем виде:

$$\Delta Z_{2(l)-V} = -\frac{V}{x_2} [\Gamma_{2(l)} - \Gamma_{2(V)}]. \quad (7)$$

Для практических расчетов значительно удобнее выразить  $\Gamma_{2(l)}$  и  $\Gamma_{2(V)}$  через  $\Gamma_{2(n)}$  ( $N$ -вариант адсорбции по Гуггенгейму–Адаму), так как это позволяет значительно упростить конечные формулы. С другой стороны изотермы  $N$ -варианта адсорбции, в отличие от  $\Gamma_{2(l)}$  и  $\Gamma_{2(V)}$ , экспериментально определены для большинства бинарных систем.

Действительно,

$$\begin{aligned} \Gamma_{2(V)} &= \frac{V_1}{V} \Gamma_{2(n)}; \\ \Gamma_{2(l)} &= \frac{1}{x_1} \Gamma_{2(n)}. \end{aligned} \quad (8)$$

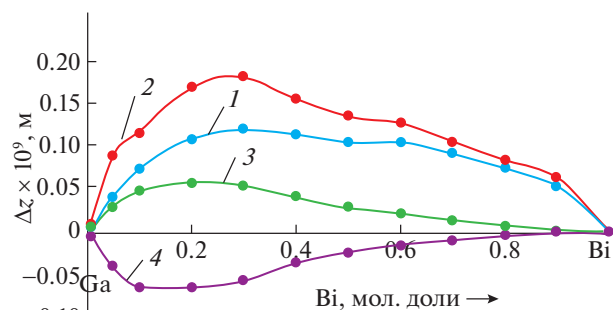


**Рис. 2.** Концентрационные зависимости расстояния между различными положениями разделяющей поверхности Гиббса, в системе индий–олово при  $T = 773$  К; 1 – между разделяющими поверхностями, соответствующими  $N$ -варианту адсорбции Гуггенгейма–Адама и относительной адсорбции Гиббса, 2 – между разделяющими поверхностями, соответствующими  $V$ -варианту Гуггенгейма–Адама и относительной адсорбции Гиббса, 3 – между разделяющими поверхностями, соответствующими  $V$ - и  $N$ -вариантам Гуггенгейма–Адама, 4 – между разделяющими поверхностями, соответствующими  $V$ - и  $M$ -вариантам Гуггенгейма–Адама.

Подставив выражения (8) в (7), после несложных преобразований, получим:

$$\Delta Z_{2(l)-V} = -\frac{V_2}{x_1} \Gamma_{2(n)}. \quad (9)$$

Из полученного выражения (9) видно, что искомое расстояние непосредственно связано с величиной  $N$ -варианта адсорбции по Гуггенгейму–Адаму, т.е., чем выше значение  $N$ -варианта ад-



**Рис. 3.** Концентрационные зависимости расстояния между различными положениями разделяющей поверхности Гиббса, в системе галлий–висмут при  $T = 773$  К; 1 – между разделяющими поверхностями, соответствующими  $N$ -варианту адсорбции Гуггенгейма–Адама и относительной адсорбции Гиббса, 2 – между разделяющими поверхностями, соответствующими  $V$ -варианту Гуггенгейма–Адама и относительной адсорбции Гиббса, 3 – между разделяющими поверхностями, соответствующими  $V$ - и  $N$ -вариантам Гуггенгейма–Адама, 4 – между разделяющими поверхностями, соответствующими  $V$ - и  $M$ -вариантам Гуггенгейма–Адама.

сорбции, тем более разделяющая поверхность, соответствующая относительной адсорбции Гиббса, отдалается от физической разделяющей поверхности, положение которой задано условием ( $\Gamma_{1(V)}V_1 + \Gamma_{2(V)}V_2 = 0$ ), а, следовательно, и от физической границы раздела фаз.

Аналогично, устанавливается связь между различными положениями разделяющей поверхности, и используя полученные ранее данные по концентрационной зависимости  $N$ -варианта адсорбции компонентов, нами проведены расчеты концентрационной зависимости расстояния между различными положениями разделяющей поверхности в двойных системах таллий–висмут, индий–олово и галлий–висмут.

Как видно из рис. 1–3, изотермы этого расстояния, как и изотермы адсорбции компонентов, имеют сложный вид. В системах таллий–висмут и галлий–висмут изотермы этого расстояния напоминают концентрационную зависимость адсорбции ( $N$ -варианта Гуггенгейма–Адама) поверхностноактивного висмута. Максимального значения это расстояние ( $\Delta Z_{\max}$ ) во всех исследованных системах достигает примерно при 0.25 молярных долей поверхностноактивного компонента (олова и висмута). Дальнейшее увеличение содержания висмута приводит к постепенному уменьшению значения  $\Delta Z$  до нуля, т.е. к сближению этих разделяющих поверхностей.

Таким образом, расстояние между разделяющими поверхностями в изученных системах заметно меняется с составом двойной системы. При этом, эта зависимость имеет сложный вид – изотерма характеризуется экстремумами в виде максимума, минимума и точки перегиба. Наибольший интерес представляет система индий–олово, изотермы расстояния между разделяющими поверхностями которой в области средних концентраций пересекают ось составов и переходят из области положительных значений в область отрицательных.

Рассмотрим подробнее особенности этих изотерм. Прежде всего отметим, что это расстояние между  $V$ -вариантом,  $N$ -вариантом и относительной адсорбцией Гиббса. Положительное значение этого расстояния свидетельствует о том, что разделяющая поверхность, соответствующая относительной адсорбции Гиббса, расположена на некотором расстоянии от разделяющих поверхностей, соответствующих  $N$ - и  $V$ -вариантам в направлении жидкой фазы, а отрицательное значение, наоборот, свидетельствует, что эта поверхность отдалена от других в направлении паровой фазы.

Следовательно, с изменением состава расплава происходит перемещение разделяющих поверхностей относительно друг друга в направлении сосуществующих фаз и при определенных

условиях (при наличии экстремума) они могут “поменяться местами”. На основании этих данных, мы не можем однозначно определить какая из рассматриваемых поверхностей меняют свое положение с изменением состава раствора. Более вероятно, что при изменении состава раствора перемещаются не разделяющие поверхности, соответствующие различным вариантам Гуггенгейма–Адама, а разделяющая поверхность, соответствующая относительной адсорбции Гиббса. Однако, убедительными доказательствами, подтверждающими этот вывод мы не располагаем.

Отметим, что именно при этих концентрациях на изотермах поверхностного натяжения наблюдаются пологие минимумы, а изотермы адсорбции проходят через нулевое значение. По-видимому, такое поведение изотерм расстояния между различными положениями разделяющей поверхности свойственно двойным системам, концентрационная зависимость поверхностного натяжения которых характеризуется экстремумами (минимумом, максимумом).

Выявление природы особенностей на изотермах термодинамических параметров поверхностного слоя двух- и многокомпонентных растворов задача, требующая глубокого анализа процессов, протекающих на межфазной границе, и ее решение выходит за рамки данного исследования.

Однако, несмотря на это, полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что, несмотря на сложный характер изотерм  $\Delta Z$  в изученных системах, максимальное значение этого расстояния ( $\Delta Z_{\max}$  – расстояния от различных положений разделяющей поверхности до физической разделяющей поверхности), а, следовательно, и отдаленность до физической границы раздела фаз не превышают размеры атомов, т.е. значения толщины одного слоя атомов.

Следовательно, на основании полученных результатов, можно заключить, что положения разделяющих поверхностей, соответствующих различным вариантам адсорбции Гиббса, а также Гуггенгейма–Адама, практически не выходят за рамки области неоднородности между фазами, а, следовательно, этот фактор не имеет принципиального значения при определении преимущества или недостатка того, или иного способа определения адсорбции.

Таким образом, на основании полученных результатов, можно заключить, что положения разделяющих поверхностей, соответствующих различным вариантам адсорбции Гиббса, а также Гуггенгейма–Адама, практически не выходят за рамки области неоднородности между фазами, а, следовательно, этот фактор не имеет принципиального значения при определении преимуществ или недостатков того, или иного способа определения адсорбции.

Эти результаты подтверждают так же вывод о том, что в термодинамическом отношении все способы определения адсорбции равнозначны и отличаются друг от друга только лишь методом фиксации разделяющей поверхности. Поэтому, выбор положения разделяющей поверхности должен определяться удобством решения поставленной задачи [12, 13].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Русанов А.И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления Л.: Химия, 1967. 388 с.
2. *Гуггенгейм Е.А.* Современная термодинамика, изложенная по методу У. Гиббса. Л.М.: Госхимиздат, 1941. 188 с.
3. *Дадашев Р.Х.* Термодинамика поверхностных явлений. М.: Физматлит, 2007. 280 с.
4. *Русанов А.И., Левичев С.А., Жаров В.Т.* Поверхностное разделение веществ: Теория и методы Л.: Химия, 1981, 184 с.
5. *Морачевский А.Г.* Термодинамика расплавленных металлических и солевых систем. М.: Металлургия, 1987. 239 с.
6. *Калажоков Зм.Х., Зихова К.В., Калажоков З.Х. и др.* // ТВТ. 2012. Т. 50. Вып. 3. С. 469.
7. *Левичев С.А., Литвинов В.Ф., Русанов А.И.* Термодинамические характеристики состава поверхности многокомпонентного расплава. Физическая химия границ раздела контактирующих фаз. Киев: Наукова думка, 1976. С. 22.
8. *Guggenheim E.A., Adem H.K.* The Thermodynamics of Adsorption et the Surface Solutions. Proc. Roy. Soc., 1933. A-139.
9. *Дадашев Р.Х., Ибрагимов Х.И., Юшаев С.М.* // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1984. № 1. С. 121.
10. *Арсемиков У.В., Гойтемуров Р.У., Дадашев Р.Х.* // Адгезия расплавов и пайка материалов. 1991. № 25. С. 26.
11. *Dadashev R.Kh., Elimkhanov Dj.Z., Bichueva Z.I. et. al.* // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. 2007. Т. 71. № 2. С. 257.
12. *Абрамзон А.А.* Поверхностноактивные вещества. Л.: Химия, 1981. 303 с.
13. *Русанов А.И.* // Докл. АН СССР. 1981. Т. 261. № 3. С. 700.