

УДК 621.38

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ И ПАРАМЕТРЫ МЕЖАТОМНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ БИНАРНЫХ РАСТВОРОВ

© 2019 г. М. А. Шебзухова¹, *, А. А. Шебзухов¹, К. Ч. Бжихатлов¹, В. К. Люев¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования
“Кабардино-Балкарский государственный университет имени Х.М. Бербекова”, Нальчик, Россия

*E-mail: sh-madina@mail.ru

Поступила в редакцию 20.11.2018 г.

После доработки 16.12.2018 г.

Принята к публикации 25.02.2019 г.

Предложен и реализован подход по описанию зависимости поверхностного натяжения от состава и температуры бинарного раствора без использования традиционного приближения о соотношении координационных чисел на поверхности и в объеме раствора. Вычислены значения поверхностного натяжения, адсорбции компонентов на различных разделяющих поверхностях и характеристики межчастичных взаимодействий на плоской поверхности жидкого раствора In–Pb при $T = 643$ К.

DOI: 10.1134/S0367676519060267

Изучение физико-химических свойств границ раздела сосуществующих фаз в одно- и многокомпонентных системах является актуальным научным направлением. Особый интерес представляют случаи, когда одна или обе сосуществующие фазы имеют размеры в нанометровом диапазоне. При попытках согласованного описания влияния размерных эффектов на поверхностные и объемные свойства возникают проблемы с учетом межчастичных взаимодействий в системе. В современных исследованиях соотношения между параметрами состояния гетерогенной системы формулируются в виде уравнений изотерм и поллитерм поверхностного натяжения или поверхностной энергии. Для плоской поверхности на границе жидкого раствора и насыщенного пара в бинарной системе, которая является наиболее простым объектом, предложено достаточно много уравнений изотерм поверхностного натяжения (в перечень основных уравнений в одном из наиболее полных обзоров включено около 40 [1]). Термодинамические уравнения изотерм поверхностного натяжения, которые являются наиболее многочисленными, наиболее часто выводятся интегрированием адсорбционного уравнения Гиббса или с использованием выражения $\bar{\mu}_i^{(\sigma)} - \mu_i = \sigma \omega_i$, где $\bar{\mu}_i^{(\sigma)}$ и μ_i — химический потенциал i -го компонента в поверхностном слое, приведенный к гидростатическому давлению и в объемной фазе соответственно, ω_i — парциальная поверхность i -го компонента, σ — поверхностное натяжение

(термодинамическое определение поверхностного натяжения как работы образования единицы новой поверхности путем разрезания объемной фазы при неизменном ее состоянии). При получении искомого выражения, как правило, используются определенные представления о соотношении характеристик межатомных взаимодействий в поверхностном слое и в объемной фазе.

Так, в [2] принято $\bar{\mu}_i^{(\sigma)} - \bar{\mu}_i = \alpha \bar{\mu}_i$, где $\bar{\mu}_i$ — часть химического потенциала i -го компонента, связанная с взаимодействием атомов (то есть с коэффициентами активности компонентов). Величина α в первых расчетах выражалась [3] через долю недостающих связей в поверхности по сравнению с объемом и уточнялась в последующих расчетах. Определенные проблемы возникают при нахождении подобным образом межфазного натяжения на границе двух растворов, когда необходимо оценить долю связей для частицы i -го сорта, замыкающихся на первую и вторую фазы [4].

В настоящей работе предпринята попытка получить уравнение изотермы поверхностного натяжения на плоской границе жидкого раствора со своим насыщенным паром без использования традиционного приема о соотношении между координационными числами на поверхности и в объеме раствора. Данный подход будет особенно удобным для расчета межфазного натяжения на плоской границе двух конденсированных фаз в бинарной системе. Он может быть использован и для определения поверхностного натяжения на

границе дисперсной частицы сферической формы, находящейся в массивной матрице в бинарной системе. В целях упрощения рассмотрим случай, когда жидкий раствор описывается в рамках теории строго регулярных растворов. При этом отметим, что переход к другим классам растворов (субрегулярные, асимметричные в рамках квази-химической теории и другие) не представляет принципиальных трудностей.

Воспользуемся известным соотношением между активностями компонентов в поверхностном слое $a_i^{(\sigma)}$ и в объеме раствора a_i ($i = 1, 2$), которое легко получается из условий равновесия при использовании выражений для химических потенциалов компонентов в традиционной форме $a_1^{(\sigma)} a_2^\gamma = K a_1 (a_2^{(\sigma)})^\gamma$, где $K = \exp[(\sigma_{01} - \sigma_{02}) \omega_{01} / RT]$, $\gamma = \omega_{01} / \omega_{02}$, σ_{0i} и ω_{0i} – поверхностное натяжение и молярная поверхность для i -го компонента в чистом виде, R – универсальная газовая постоянная. Воспользуемся этим соотношением и точными выражениями, которые связывают коэффициенты активности в регулярных растворах в поверхностном слое $f_i^{(\sigma)}$ и в объемной фазе f_i соответственно в виде $\ln f_2^{(\sigma)} = (x_1^{(\sigma)} / x_2^{(\sigma)})^2 \ln f_1^{(\sigma)}$, $\ln f_2 = (x_1 / x_2)^2 \ln f_1$, где $x_i^{(\sigma)}$ и x_i – концентрации (молярные доли) i -го компонента в поверхностном слое и в объемной фазе. В результате будем иметь

$$Q^{(\sigma)} = \frac{RT}{(x_2^{(\sigma)})^2 - \gamma(x_1^{(\sigma)})^2} \times \left[\ln \left(K \frac{x_1}{x_1^{(\sigma)}} \left(\frac{x_2^{(\sigma)}}{x_2} \right)^\gamma \right) + (x_2^2 - \gamma x_1^2) \frac{Q}{RT} \right], \quad (1)$$

где $Q^{(\sigma)}$ и Q – энергии смешения в поверхностном слое и в объемном растворе. Поверхностное натяжение на плоской поверхности регулярного раствора вдали от критической точки легко находится из условия равновесия в виде

$$\sigma = \sigma_{01} + \frac{RT}{\omega_{01}} \left[\ln \frac{x_1^{(\sigma)}}{x_1} + \beta^{(\sigma)} (1 - x_1^{(\sigma)})^2 - \beta (1 - x_1)^2 \right], \quad (2)$$

где $\beta^{(\sigma)} = Q^{(\sigma)} / RT$, $\beta = Q / RT$.

Выражение (1) можно использовать для расчета энергетического параметра $Q^{(\sigma)}$ в поверхности вместо часто применяемого соотношения $Q^{(\sigma)} \approx \frac{\Delta Z}{Z} Q$, где $\Delta Z = Z - Z^{(\sigma)}$, Z , $Z^{(\sigma)}$ – координационные числа в объеме и на поверхности раствора. При наличии данных по σ или $x_i^{(\sigma)}$, приведенные выше соотношения позволяют находить характеристики межмолекулярных взаимодействий на поверхности и ад-

сорбцию компонентов на различных разделяющих поверхностях. Так, если использовать данные по составу поверхностного слоя, полученные методом электронной оже-спектроскопии в работе [3], можно получить данные приведенные в табл. 2. При этом использованы входные данные, приведенные в таблице 1 и известные методики расчета адсорбции компонентов на эквимолекулярной ($\Gamma_1^{(N)}, \Gamma_2^{(N)}$) и физической ($\Gamma_1^{(V)}, \Gamma_2^{(V)}$) разделяющей поверхностях, а также относительной адсорбции ($\Gamma_1^{(2)}, \Gamma_2^{(2)}$) и поверхностное натяжение [6].

В случае контакта двух растворов (α, β) на плоской поверхности имеем

$$Q^{(\sigma)} = \left[(x_2^{(\sigma)})^2 - \gamma(x_1^{(\sigma)})^2 \right]^{-1} \times \left\{ RT \ln \left[K \frac{(K_1^{(\beta\alpha)})^{\rho_{01}}}{K_1^{(\sigma\alpha)}} \left(\frac{K_2^{(\sigma\alpha)}}{K_2^{(\beta\alpha)}} \right)^\gamma \right] + m Q^{(\alpha)} + n Q^{(\beta)} \right\}, \quad (3)$$

где $m = \left[(1 - \rho_{01})(x_2^{(\alpha)})^2 - \gamma(x_1^{(\alpha)})^2 \right]$, $n = \left[\rho_{01}(x_2^{(\beta)})^2 - \gamma \rho_{02}(x_1^{(\beta)})^2 \right]$, $\rho_{0i} = (v_{0i}^{(\sigma)} - v_{0i}^{(\alpha)}) / (v_{0i}^{(\beta)} - v_{0i}^{(\alpha)})$, $K_i^{(\xi v)} = x_i^{(\xi)} / x_i^{(v)}$ – коэффициент распределения i -го компонента между фазами ξ и v , v_{0i} – молярный объем i -го компонента. Для межфазного натяжения получаем

$$\sigma = \bar{\sigma} + \omega_{01}^{-1} \left[Q^{(\sigma)} (x_2^{(\sigma)})^2 - (1 - \rho_{01}) Q^{(\alpha)} (x_2^{(\alpha)})^2 - \rho_{01} Q^{(\beta)} (x_2^{(\beta)})^2 \right], \quad (4)$$

где $\bar{\sigma} = \sigma_{01} + \frac{RT}{\omega_{01}} \ln \left[\frac{x_1^{(\sigma)}}{x_1^{(\alpha)}} \left(\frac{x_1^{(\alpha)}}{x_1^{(\beta)}} \right)^{\rho_{01}} \right]$.

Для сферической частицы с радиусом поверхности натяжения r , находящейся в макроскопической фазе, будут справедливы выражения, внешне совпадающие с (3) и (4), но при этом все величины будут зависеть от радиуса r . Все эти зависимости могут быть учтены, следуя [7]. При этом для $\sigma_{01}(r)$ в случае положительной кривизны разделяющей поверхности и $\omega_{01}(r)$ имеют место соотношения

$$\sigma_{01}(r) = A_0 \sigma_{01\infty} \times \frac{\exp \left[1.644 \arctg \left(1.217 \frac{r}{\delta} + 0.878 \right) \right]}{(1 + 0.558)^{0.164} \left[1 + \frac{2\delta}{r} \left(1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2} \right) \right]^{0.279}}, \quad (5)$$

$A_0 = 0.0756$, $\omega_{01}(r) \approx \omega_{01\infty} / \left(1 + 2v_{01\infty}^{1/3} \alpha_{01\infty} \bar{T}_{01\infty} / r \right)$, где $\alpha_{01\infty}$, $\bar{T}_{01\infty}$ – коэффициент линейного расширения и температура плавления i -го компонента в макроскопическом случае.

Таблица 1. Входные данные для расчета поверхностных (на плоской границе жидкость–пар) и объемных характеристик жидкого раствора In–Pb при $T = 643$ К и составе $x_{Pb} = 0.280$

№	Компонент	
	In (индекс 1)	Pb (индекс 2)
1	$\bar{T}_{01} = 425$ К [4]	$\bar{T}_{02} = 605$ К [4]
2	$\bar{\sigma}_{01} = 558 \pm 3$ мДж · м ⁻² [4]	$\bar{\sigma}_{02} = 444 \pm 2$ мДж · м ⁻² [4]
3	$\frac{d\sigma_{01}}{dT} = -0.079 \pm 0.008$ мДж · м ⁻² · К ⁻¹ [4]	$\frac{d\sigma_{02}}{dT} = -0.080 \pm 0.018$ мДж · м ⁻² · К ⁻¹ [5]
4	$\bar{D}_{01} = 7074 \pm 24$ кг · м ⁻³ [4]	$\bar{D}_{02} = 10696 \pm 10$ кг · м ⁻³ [4]
5	$\frac{dD_{01}}{dT} = -0.83 \pm 0.07$ кг · м ⁻³ · К ⁻¹ [4]	$\frac{dD_{02}}{dT} = -1.18 \pm 0.12$ кг · м ⁻³ · К ⁻¹ [4]
6	$A_1 = 114.82$ [3]	$A_2 = 207.2$ [3]
7	$x_1 = 0.720$ [3]	$x_2 = 0.280$ [3]
8	$x_1^{(\sigma)} = 0.342$ [3]	$x_2^{(\sigma)} = 0.658$ [3]
9	$Q = 4.184$ кДж/моль [5]	

Таблица 2. Результаты расчетов термодинамических характеристик на плоской поверхности и в объеме жидкого раствора In–Pb при $T = 643$ К и составе $x_{Pb} = 0.280$

№	Компонент	
	In (индекс 1)	Pb (индекс 2)
1	$f_1 = 1.063$	$f_2 = 1.501$
2	$f_1^{(\sigma)} = 1.111$	$f_2^{(\sigma)} = 1.029$
3	$a_1 = 0.766$	$a_2 = 0.420$
4	$a_1^{(\sigma)} = 0.380$	$a_2^{(\sigma)} = 0.677$
5	$\Gamma_1^{(2)} = -124 \cdot 10^{17}$ част./м ²	$\Gamma_2^{(2)} = 0$
6	$\Gamma_1^{(1)} = 0$	$\Gamma_2^{(1)} = 48.2 \cdot 10^{17}$ част. · м ⁻²
7	$\Gamma_1^{(N)} = -34.8 \cdot 10^{17}$ част. · м ⁻²	$\Gamma_2^{(N)} = 34.8 \cdot 10^{17}$ част. · м ⁻²
8	$\Gamma_1^{(V)} = -38.7 \cdot 10^{17}$ част. · м ⁻²	$\Gamma_2^{(V)} = 33.2 \cdot 10^{17}$ част. · м ⁻²
9	$Q^{(\sigma)} = 1.300$ кДж/моль	
10	$\sigma = 478.4$ мДж · м ⁻²	

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Попель С.И.* Поверхностные явления в расплавах. М.: Металлургия, 1994. 432 с.
2. *Шебзухов А.А., Карачаев А.М.* // Поверхность. Физика, химия, механика. 1984. № 5. С. 58.
3. *Аухотов О.Г., Шебзухов А.А., Хоконов Х.Б.* // ДАН СССР. 1984. Т. 274. № 6. С. 1349.
4. *Дадашев Р.Х.* Термодинамика поверхностных явлений. М.: Физматлит, 2007. 280 с.
5. *Срывагин И.Т., Есин О.А., Ватолин Н.А. и др.* // Физ. химия металлург. расплавов. Тр. института металлургии АН СССР. 1969. С. 3.
6. *Левичев С.А., Литвинов В.Ф., Русанов А.И.* Физ. химия границ раздела контактирующих фаз. Киев: Наукова думка, 1976. 219 с.
7. *Шебзухова М.А., Шебзухов А.А.* // Физика твердого тела. 2017. Т. 59. № 7. С. 1368; *Shebzukhova M.A., Shebzukhov A.A.* // Phys. Sol. State. 2017. V. 59. № 7. P. 1395.