

УДК 532.612;546.31

ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ БИНАРНЫХ СИСТЕМ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2019 г. З. Х. Калажоков¹, *, Заур Х. Калажоков¹, З. В. Барагунова¹,
Х. Х. Калажоков¹, В. А. Квашин¹, Н. С. Реуцкая¹, М. А. Хоконов¹

¹Кабардино-Балкарский государственный университет, г. Нальчик, Россия

*E-mail: z-kalazh@yandex.ru

Поступила в редакцию 06.11.2018 г.

После доработки 17.12.2018 г.

Принята к публикации 25.12.2018 г.

Представлены результаты расчетов поверхностных свойств расплавов систем щелочных металлов, выполненных с использованием экспериментальных изотерм поверхностного натяжения. Показано, что экспериментальные изотермы поверхностного натяжения бинарных систем щелочных металлов описываются предложенным авторами уравнением изотермы поверхностного натяжения с высокой точностью. Приводятся результаты расчетов параметров уравнения изотермы поверхностного натяжения β и F , адсорбции компонентов и поверхностного состава расплавов бинарных систем щелочных металлов в приближениях идеальных и реальных растворов. Анализ полученных результатов показывает, что бинарные системы, Na–K, K–Rb и Rb–Cs ближе к идеальной системе, чем остальные. Отмечается, что одним из определяющих факторов в процессах адсорбции компонентов бинарных систем щелочных металлов является геометрический: чем больше ионный радиус добавляемого компонента радиуса растворителя, тем сильнее адсорбция добавляемого (второго) компонента бинарной системы.

DOI: 10.1134/S0040364419030086

ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени экспериментально построены изотермы поверхностного натяжения бинарных систем щелочных металлов Na–Cs, Na–Rb, Na–K, K–Rb, K–Cs и Rb–Cs. В табл. 1 приведены результаты изучения зависимости поверхностного натяжения $\sigma(x)$ расплавов бинарных систем щелочных металлов от состава по данным [1].

Однако в литературе нет достаточно полной информации о других термодинамических свой-

ствах поверхностей расплавов, которые могли быть извлечены из данных табл. 1.

Причиной такого состояния вопроса является недостаточно удобная и точная методика обработки экспериментальных изотерм поверхностного натяжения [2]. С вводом в практику уравнения изотермы поверхностного натяжения бинарных систем [3, 4] появилась возможность автоматизации расчетов и более точной обработки экспериментальных изотерм поверхностного натяжения бинарных систем:

Таблица 1. Концентрационная зависимость поверхностного натяжения бинарных систем щелочных металлов при $T = 373$ К [1]

состав	$\sigma(x)$, мН/м										
	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
Na–Cs	205.0	103.0	96.8	91.0	86.0	81.6	78.0	75.3	72.7	71.2	71.4
Na–Rb	205.0	106.0	106.0	103.0	98.5	97.0	95.0	93.8	93.0	92.9	92.7
K–Cs	113.6	91.5	84.0	79.0	77.0	76.0	75.0	74.0	73.0	72.8	71.5
Na–K	205.0	169.0	149.0	141.0	135.0	131.0	127.0	123.0	120.0	117.0	113.6
K–Rb	113.6	108.0	107.0	105.0	105.0	102.0	101.0	98.6	96.9	95.0	92.7
Rb–Cs	92.7	88.0	84.0	80.4	77.7	73.2	72.6	72.3	71.5	71.4	71.5

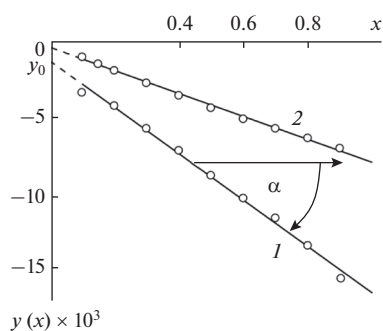


Рис. 1. Экспериментальные прямые по (2) для систем Na–K (1) и Na–Cs (2).

$$\sigma(x) = \beta \frac{(F-1)(1-x)x}{1+(F-1)x} + \sigma_A(1-x) + \sigma_B x. \quad (1)$$

В [3–5] показано, что уравнение (1) работает во всей концентрационной области и описывает экспериментальные изотермы поверхностного натяжения с высокой точностью. Оно позволяет вычислить также достаточно точно величину $(\partial\sigma/\partial x)_{p,T}$, которая входит во многие расчеты других параметров поверхности. Кроме того, уравнение (1) впервые дало надежную методику определения важного параметра поверхности F – константы обмена частицами поверхностного слоя расплава с его объемом [6], что позволяет использовать известные в литературе точные выражения для расчетов адсорбции и поверхностного состава расплава. В связи с этим представляет определенный интерес обработка имеющихся в литературе экспериментальных изотерм поверхностного натяжения щелочных металлов (табл. 1) с использованием традиционной методики [2] и методики, основанной на уравнении (1) [3–5], и сравнение полученных результатов. Сначала рассмотрим методику определения параметров β и F уравнения (1).

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ β И F УРАВНЕНИЯ (1)

Для определения β и F уравнения (1) рассматриваемой системы $A-B$ использовалась методика, предложенная в [5]. Преобразуем уравнение (1) к виду

$$\frac{(1-x)x}{\Delta\sigma(x)} = \frac{1}{\beta(F-1)} + \frac{1}{\beta}x, \quad (2)$$

в котором $\Delta\sigma(x)$ определяется выражением

$$\Delta\sigma(x) = \sigma(x) - \sigma_A(1-x) - \sigma_B x. \quad (3)$$

Уравнение (3) выражает отклонение реальной изотермы (определяется из эксперимента) от аддитивной. Здесь $\sigma(x)$ – поверхностное натяжение расплава состава x , где x – содержание второго компонента в расплаве. С учетом экспериментальных значений $\sigma(x)$, σ_A и σ_B [1] построены прямые по (2) для шести систем щелочных металлов Na–Cs, Na–Rb, K–Cs, Na–K, K–Rb и Rb–Cs. В качестве примера на рис. 1 показаны экспериментальные графики уравнения (2) для систем Na–K (прямая 1) и Na–Cs (прямая 2).

Здесь заметим, что для других систем Na–Rb, K–Rb, K–Cs и Rb–Cs получены такие же прямые, что говорит о справедливости (1) для систем щелочных металлов и о правомочности тех допущений, которые сделаны в [3, 4] при выводе уравнения (1).

Методику определения параметров β и F уравнения (1) продемонстрируем на примере системы Na–K (рис. 1, прямая 1). Продолжая прямую линию (1) до пересечения с осью $y(x)$, определим y_0 , а по наклону прямой $y(x)$ к оси концентрации найдем значение $\text{tg}\alpha$. Используя значения y_0 и $\text{tg}\alpha$, а также уравнение (2), получим

$$y_0 = \frac{1}{\beta(F-1)}, \quad (4)$$

$$\text{tg}\alpha = \frac{1}{\beta}. \quad (5)$$

Решив систему уравнений (4) и (5) относительно β и F , найдем значения этих параметров для данной системы. Вычисленные значения β и F для систем щелочных металлов представлены в табл. 2. Там же приводятся значения предельной поверхностной активности второго компонента бинарной системы $A-B$ по Ребиндеру $A_\sigma = -\lim_{x \rightarrow 0} (\partial\sigma/\partial x)$, вычисленные как $A_\sigma = -\beta(F-1) + (\sigma_A - \sigma_B)$.

Таблица 2. Параметры β , F и σ_A систем щелочных металлов при $T = 373$ К

Системы	Na–Cs	Na–Rb	K–Cs	Na–K	K–Rb	Rb–Cs
β , мН/м	–125.0	–108.1	–34.7	–76.9	–8.5	–32.3
F	27.7	27.5	25.0	9.7	4.9	2.6
σ_A , Н/м ат. доли	3.5	3.0	0.9	0.7	0.1	0.1

МЕТОДИКИ РАСЧЕТОВ АДСОРБЦИЙ КОМПОНЕНТОВ БИНАРНЫХ СИСТЕМ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Адсорбции компонентов бинарных систем вычисляются двумя способами: в приближении идеальных растворов (традиционный способ) [2] и в приближении реальных растворов [5].

Для вычисления адсорбции компонентов бинарного раствора системы в приближении идеальных растворов, воспользуемся формулой *N*-варианта Гуггенгейма–Адама [2, 7]

$$\Gamma_B^{(N)}(x) = -\frac{(1-x)x}{RT} \frac{\partial \sigma}{\partial x} \quad (6)$$

Продифференцировав (1) и подставив полученное выражение в (6), запишем формулу для вычисления адсорбции второго компонента *B* системы *A–B* в приближении идеальных растворов [3]:

$$\Gamma_B^{(N)}(x) = -\frac{(1-x)x}{RT} \times \left[\beta(F-1) \frac{1-2x-(F-1)x^2}{[1+(F-1)x]^2} - (\sigma_A - \sigma_B) \right] \quad (7)$$

Возможность определения параметра *F* с использованием уравнения (2) из экспериментальной зависимости поверхностного натяжения от его состава [5] позволяет вычислить адсорбцию компонента бинарной системы в приближении реальных растворов на основе ее определения в *N*-варианте Гуггенгейма–Адама [6]

$$\Gamma_B^{(N)}(x) = \frac{x^\omega - x}{\omega_m(x)} \quad (8)$$

Здесь x^ω и x – молярные доли компонента *B* в поверхностном и в объемном растворах, $\omega_m(x)$ – молярная поверхность расплава состава x .

Для вычисления адсорбций по (8) воспользуемся величиной избыточной концентрации компонента *B* в виде [7].

$$x_i^\omega - x = \frac{(F-1)(1-x)x}{1+(F-1)x}$$

Здесь следует заметить, что через параметр *F* в уравнении (1) учитывается зависимость поверхностного натяжения от коэффициентов активностей f_i^ω и f_i , и химпотенциалов μ_i^ω и μ_i компонентов в поверхностном (ω) и объемном растворах [7, 8]. Предполагается, что уравнение (1) описывает

изотерму поверхностного натяжения реального раствора и позволяет определить из эксперимента значение *F*, близкое к действительному. Заметим, что при таком определении адсорбции $\Gamma_A^N(x) = -\Gamma_B^N(x)$.

Величину молярной площади расплава $\omega_m(x)$, необходимой для расчета адсорбции по (8) в зависимости от концентрации для систем, близких к идеальным, рассчитываем по формуле

$$\omega_m(x) = \omega_{mA}(1-x) + \omega_{mB}x,$$

где ω_{mA} и ω_{mB} – молярные площади чистых компонентов *A* и *B*.

Значения ω_{mi} (*i* = *A* и *B*) определяются по формуле [6]

$$\omega_{mi}(x) = \frac{v}{n} N_A^{1/3} (V_{mi}(x))^{2/3},$$

где N_A – число Авогадро.

Расчеты проводились в приближении жесткого раствора, т.е. при $v = 1$ и $n = 1$ [9]. Для расчетов адсорбций в приближении реальных растворов использованы экспериментальные данные для молярных объемов $V_m(x)$ расплавов щелочных металлов [1], которые для удобства аппроксимированы функцией

$$V_m(x) = V_{mA}(1-x) + V_{mB}x + C(1-x)x, \quad (9)$$

где *C* – некоторый параметр, характеризующий степень отклонения прямой $V_m(x)$ от аддитивной.

Значения параметра *C* для систем щелочных металлов приведены в табл. 3.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ АДСОРБЦИЙ КОМПОНЕНТОВ БИНАРНЫХ РАСПЛАВОВ СИСТЕМ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Результаты расчетов адсорбций вторых компонентов в бинарных системах щелочных металлов в приближениях идеальных (кривая 1, по (7)) и реальных растворов (кривая 2, по (8)) представлены на рис. 2.

Как и следовало ожидать, результаты расчетов в приближениях идеальных и реальных растворов значительно отличаются друг от друга. Более всего полученные данные различаются для систем Na–Cs, Na–Rb, K–Cs, которые далеки от идеальности. Для систем Na–K, K–Rb и Rb–Cs, более близких к идеальным, полученные результаты не очень отличаются друг от друга. Однако в областях, богатых содержаниями компонентов, раз-

Таблица 3. Значения параметра *C* уравнения (9) для систем щелочных металлов

Система	Na–Cs	Na–Rb	K–Cs	Na–K	K–Rb	Rb–Cs
<i>C</i> , м ² /моль	–10.0	+40.0	–10.0	0.0	+5.0	–4.0

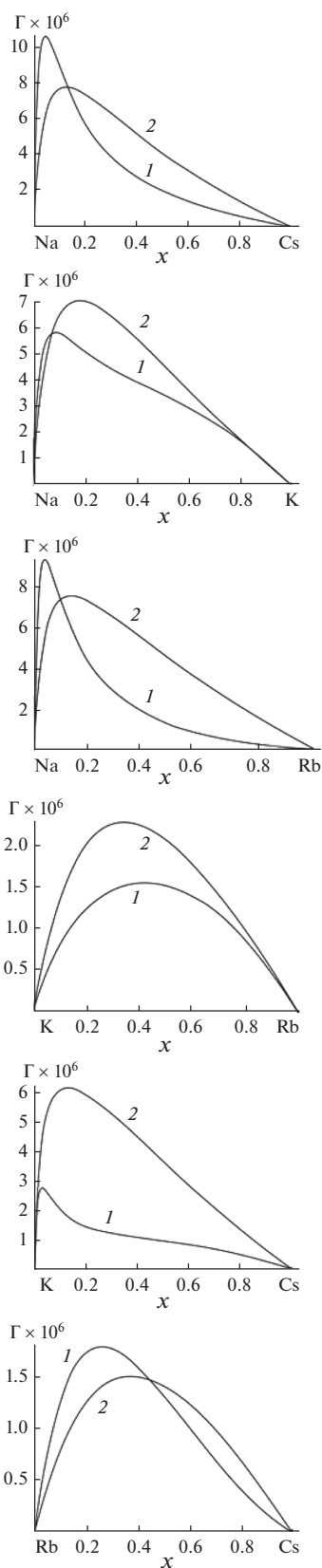


Рис. 2. Результаты расчетов адсорбций вторых компонентов бинарных расплавов щелочных металлов: 1 – в приближении идеальных растворов, (7); 2 – в приближении реальных растворов, (8).

Таблица 4. Отношения ионных радиусов добавляемого компонента B к радиусу растворителя A для систем щелочных металлов

Система	Na–Cs	Na–Rb	K–Cs	Na–K	K–Rb	Rb–Cs
r_B/r_A	1.7	1.52	1.28	1.33	1.14	1.12

личия для этих же систем более существенны, что и говорит о неидеальности этих растворов.

В табл. 4 приведены отношения ионных радиусов добавляемого компонента B к радиусу растворителя A (r_B/r_A).

Из сравнения данных табл. 2 и 4 видно, что с уменьшением r_B/r_A снижается также F , что говорит о значительной роли геометрического фактора в процессах адсорбции в расплавах систем щелочных металлов.

МЕТОДИКИ РАСЧЕТОВ ПОВЕРХНОСТНОГО СОСТАВА РАСПЛАВОВ БИНАРНЫХ СИСТЕМ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Расчеты составов поверхностей расплавов проводились также двумя способами – в приближениях идеальных и реальных растворов.

Для расчета поверхностной концентрации второго компонента расплава A – B в приближении идеальных растворов известна формула [8].

$$x_B^\omega = \frac{x_B + \frac{\Omega_A}{n} \Gamma_B^{(N)}}{1 + \frac{\Omega_A - \Omega_B}{n} \Gamma_B^{(N)}}. \quad (10)$$

Если иметь в виду, что в (10) адсорбция определяется в приближении идеального раствора (когда отсутствуют термодинамические активности компонентов) по (7), то можно полагать, что поверхностные концентрации второго компонента по (10) также вычисляются в приближении идеального раствора.

Для расчета поверхностных концентраций компонентов бинарного раствора в приближении реальных растворов воспользуемся точной формулой [7]

$$x^\omega = \frac{Fx}{1 + (F-1)x}. \quad (11)$$

Формула (11) была известна ранее [7], однако не использовалась из-за отсутствия надежной методики определения параметра F .

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ ПОВЕРХНОСТНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ КОМПОНЕНТОВ БИНАРНЫХ РАСТВОРОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Результаты расчетов поверхностных концентраций компонентов бинарных расплавов систем щелочных металлов представлены на рис. 3.

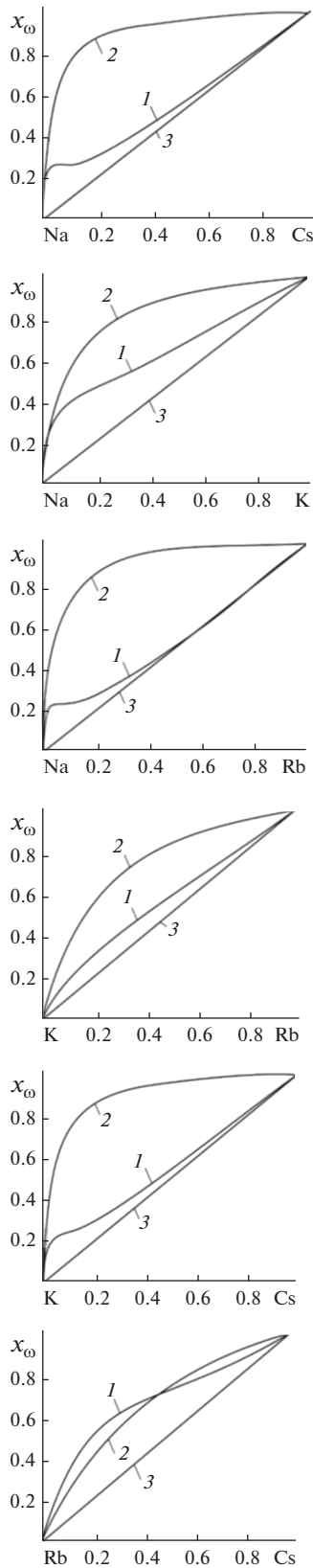


Рис. 3. Составы поверхностных растворов x_i^0 бинарных систем щелочных металлов (i – второй компонент системы): 1 – (10), 2 – (11), 3 – содержание второго компонента в объеме.

При определении изотерм x^0 по (10) учтено условие устойчивости поверхностного раствора, выражающееся неравенством [9]:

$$\left(\frac{dx^0}{dx}\right) \geq 0.$$

Получено, что для систем Na–Cs и Na–Rb $n = 4$, для K–Cs и Na–K $n = 2$, а для K–Rb и Rb–Cs $n = 1$. Сравнивая полученные значения n для систем щелочных металлов, заметим, что с уменьшением параметра F число устойчивых поверхностных монослоев в системах щелочных металлов уменьшается.

Сравнение построенных изотерм x_i^0 для систем щелочных металлов показывает, что результаты x_i^0 , полученные по (11), в целом значительно выше данных x_i^0 , полученных по (10), за исключением первой половины данных для системы Rb–Cs. Если сравнить x_i^0 , вычисленные по (11) с объемным содержанием x , то $x_i^0 > x_i$ существенно. При этом можно заметить, что значения x_i^0 , полученные по (10), ближе к x_i .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что уравнение (1) описывает экспериментальные изотермы поверхностного натяжения бинарных систем щелочных металлов с высокой точностью. При этом допускаемая ошибка составляет около 1–2%. С использованием (1) и (6) получено выражение (7), которое позволяет построить изотерму адсорбции поверхностно активного компонента бинарной системы щелочного металла в приближении идеального раствора без применения недостаточно точной методики графического дифференцирования экспериментальной изотермы поверхностного натяжения.

Установлено, что уравнение (1) позволяет определить константу обмена поверхностного слоя расплава с его объемом F с использованием экспериментальной изотермы поверхностного натяжения бинарной системы. Одним из наиболее важных результатов, полученных в работе, является то, что, определив константу F , можно использовать известные точные выражения (8) и (11) для расчетов адсорбции компонентов и поверхностного состава расплавов.

Рассчитаны адсорбции компонентов бинарных расплавов систем щелочных металлов Na–Cs, Na–Rb, Na–K, K–Cs, K–Rb и Rb–Cs, а также составы поверхностных растворов в приближениях идеального и реального растворов. Показано значительное их различие. С уменьшением параметра F число устойчивых поверхностных монослоев в бинарных системах щелочных металлов уменьшается. В системах щелочных металлов в процес-

сах адсорбции компонентов одним из определяющих факторов является геометрический – различия ионных радиусов компонентов раствора. Чем ближе отношение ионных радиусов компонентов системы к единице, тем ближе сама система к идеальной.

В заключение выражаем благодарность профессору Б.Б. Алчагирову за любезно предоставленные для обработки результаты своих экспериментов по изучению изотерм поверхностного натяжения щелочных металлов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алчагиров Б.Б., Карамурзов Б.С., Таова Т.М., Хоконов Х.Б. Плотность и поверхностные свойства жидких щелочных и легкоплавких металлов и сплавов. Нальчик: КБГУ, 2011. 214 с.
2. Попель С.И. Поверхностные явления в расплавах. М.: Металлургия, 1994. 432 с.
3. Калажиков З.Х., Зихова К.В., Калажиков Заур Х., Калажиков Х.Х., Таова Т.М. Расчет поверхностного натяжения расплавов многокомпонентных металлических систем // ТВТ. 2012. Т. 50. № 3. С. 469.
4. Калажиков З.Х., Зихова К.В., Калажиков Заур Х., Калажиков Х.Х., Хоконов Х.Б. Расчет поверхностного натяжения и адсорбции компонентов сплавов бинарных систем p -металлов // ТВТ. 2012. Т. 50. № 6. С. 781.
5. Калажиков З.Х., Калажиков Заур Х., Калажиков Х.Х., Карамурзов Б.С., Хоконов Х.Б. Уравнение изотермы поверхностного натяжения бинарных сплавов металлических систем // Вестн. Казанск. технол. ун-та. 2014. Т. 17. № 21. С. 104.
6. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия, 1988. 464 с.
7. Семенченко И.К. Избранные главы теоретической физики. М.: Просвещение, 1966. 396 с.
8. Задумкин С.Н., Хоконов Х.Б. Физика межфазных явлений. Адсорбция. Нальчик: КБГУ, 1982. 46 с.
9. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 388 с.