

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 541.13;622

### К УСЛОВИЯМ СМЕНЫ ТИПА КРИВОЙ ЗАВИСИМОСТИ ВЕЛИЧИНЫ ЭФФЕКТА РЕБИНДЕРА ОТ ОБЪЕМНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ АДсорБАТА С ИЗОТЕРМОЙ S-ОБРАЗНОГО ВИДА

© 2019 г. Э. М. Подгаецкий\*

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт прикладной механики  
Российской академии наук, Россия 119991, Москва, Ленинский просп., 32а*

*\*e-mail: Podgaetsky@mail.ru*

Поступила в редакцию 23.08.2018 г.

После доработки 30.08.2018 г.

Принята к публикации 05.09.2018 г.

Исследуется аналитически величина термодинамической оценки эффекта Ребиндера как функция объемной концентрации адсорбата в жидком растворе омывающем твердую поверхность в случае, когда его изотерма на недеформированной поверхности имеет S-образную форму. В терминах построенной ранее теории равновесной адсорбции на твердой поверхности с учетом ее деформации и наличия на ней электрического заряда выводятся условия смены типа зависимости величины эффекта Ребиндера от объемной концентрации адсорбата – от куполообразной к монотонно возрастающей.

*Ключевые слова:* адсорбция, эффект Ребиндера, концентрационная зависимость

**DOI:** 10.1134/S0044185619020244

#### ВВЕДЕНИЕ

Открытие эффекта Ребиндера [1] – снижение, например, поверхностной твердости после адсорбции активного компонента на поверхности – и введение его в научный оборот в последующие десятилетия способствовали применению эффекта в различных видах производственной деятельности прежде всего в горном деле [2]. Широкое применение эффекта со временем столкнулось с трудностями управления в его использовании – адсорбционный эффект мог и снижать, а мог и повышать поверхностную твердость в зависимости от многих факторов – от рода поверхности, от адсорбата, его концентрации в растворе и даже от растворителя [3]. Эти трудности и отсутствие объясняющей теории приводили иногда даже к отрицанию практической пользы эффекта в горном деле [4].

Построенная в [5–8] термодинамическая теория равновесной адсорбции из жидкости на твердой поверхности с учетом электрического заряда на ней и ее деформации позволила вывести [9, 10] аналитически зависимость приращения  $\Delta\tilde{\sigma}$ , поверхностного натяжения  $\tilde{\sigma}$ , межфазного слоя вследствие адсорбции в функции объемной концентрации адсорбата  $\tilde{c}$  учетом электрического потенциала  $\tilde{\phi}$  твердой фазы и ее деформации. Полное выражение этого приращения в построенной теории [9, 10] содержит слагаемое – интегральный оператор, оказавшийся отрицательно опре-

деленной величиной. В [11] для случая, когда адсорбатом являлось ПАВ (поверхностно активное вещество) – ДТАБ (додецилтриметиламмония бромид), а адсорбентом кварц, гранит и микроклин, была использована аналитически простая аппроксимация исходной изотермы адсорбции из [12], имевшей выраженный S-образный вид ее формы. Выведенные благодаря этому аналитические выражения приращения  $\Delta\tilde{\sigma}$ , смогли описать наличие у него острого максимума на оси  $\tilde{c}$ , полученного экспериментально при бурении в граните и кварце – рис. 1.

При этом точка максимума на оси  $\tilde{c} - \tilde{c}_{\max}$  – в использованной теории оказалась весьма близкой к экспериментальным значениям точки максимума эффекта Ребиндера в эксперименте для гранита и кварца.

Наличие такого острого максимума, т.е. узость по оси  $\tilde{c}$  области действия эффекта Ребиндера ( $-\Delta\tilde{\sigma}, >0$ ), называемая часто “избирательностью” активного компонента, является типичным случаем для многих ПАВ [13]. Что и послужило автору [4] поводом заключить, что в реальных условиях бурения в горном деле эффект Ребиндера мало применим.

Таким образом возникает потребность анализа теории эффекта, чтобы избежать либо значительно уменьшить остроту такой избирательности.

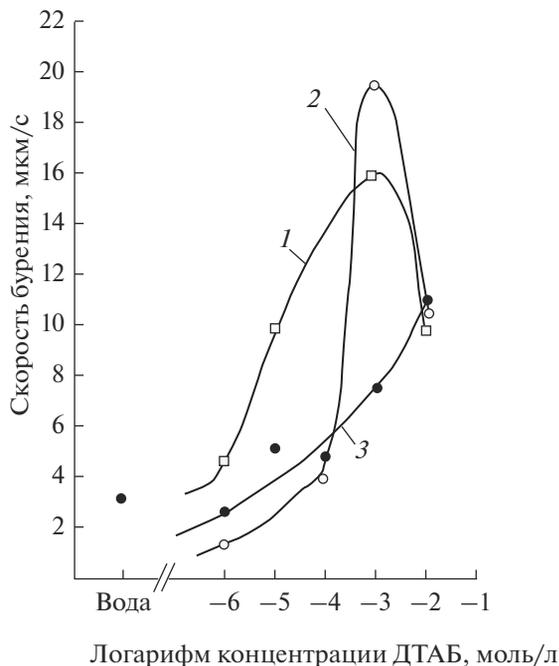


Рис. 1. Изменение скорости бурения в различных породах алмазной бурильной коронкой при использовании водных растворов ДТАБ: 1 – гранит уэстерли; 2 – кварц; 3 – микроклин [3].

ИСХОДНЫЕ УРАВНЕНИЯ

S-образная форма изотермы адсорбции поверхностно активного компонента в жидкости, омывающей твердую поверхность, например, ПАВ, делает зависимость величины эффекта Ребиндера от  $\tilde{c}$  обычно остро избирательной. С другой стороны она позволяет применить, как в [11], кусочно-линейную аппроксимацию графика изотермы и получить возможность сравнительного анализа простых выражений для  $\Delta\tilde{\sigma}_r$ . Для этого необходимо наличие двух таких однокомпонентных изотерм с одинаковым ПАВ и одинаковым адсорбентом, а их различие вызвано влиянием, например, неактивных добавок в жидком растворе. Такие две изотермы для ДТАБ в водном растворе на кремнеземе, взятые из [14] и аналогичные изотерме из [12] представлены на рис. 2 – кривые (1) и (2). Кривая (2) соответствует случаю, когда в раствор добавлен 0.1 М NaBr.

Воспользуемся теперь теорией [9, 10], построенной для однокомпонентной равновесной адсорбции из жидкого раствора на твердой поверхности при наличии на ней электрического заряда с поверхностной плотностью  $\tilde{q}$  и с учетом ее деформации, а исходной изотермой, т.е. на недеформированной и не заряженной поверхности, является изотерма S-образного вида, подобно изотермам на рис. 2. Для применения аналитики теории [9, 10] введем безразмерные переменные

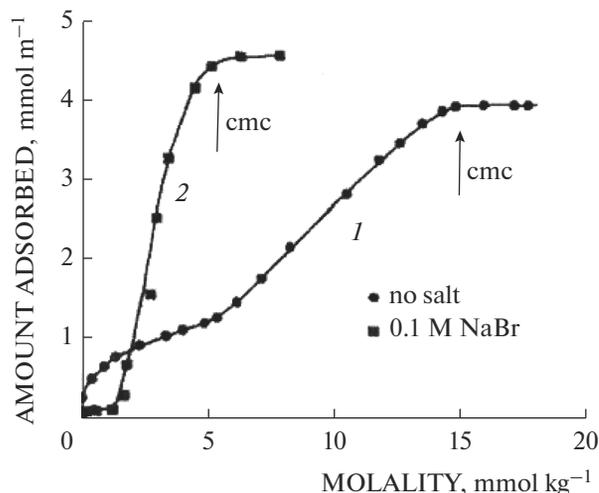


Рис. 2. Изотерма адсорбции додецилтриметиламмония бромида в водном растворе на кремнеземе в отсутствие – (1) и с добавкой 0.1 М NaBr – (2) [14].

$$\Gamma = \frac{\tilde{\Gamma}}{\Gamma_*}, \quad c = \frac{\tilde{c}}{c_*}, \quad \sigma_r = \frac{\tilde{\sigma}_r}{RT\Gamma_*}, \quad q = \frac{\tilde{q}\varphi_*}{RT\Gamma_*}, \quad (1)$$

$$\varphi = \frac{\tilde{\varphi}}{\varphi_*}, \quad \vartheta \equiv \frac{S - S_0}{S_0},$$

где  $\tilde{c}$ ,  $\tilde{\Gamma}$ ,  $\tilde{\sigma}_r$ ,  $\tilde{q}$ ,  $\tilde{\varphi}$  – размерные объемная концентрация адсорбата в жидкости, удельная поверхностная концентрация адсорбата, поверхностное натяжение тонкого межфазного слоя, удельная плотность поверхностного электрического заряда, электрический потенциал твердой фазы;  $S$  – площадь межфазной поверхности жидкость/твердая фаза,  $S_0 \equiv S|_{\vartheta=0}$ ,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура в слое.  $c_* > 0$ ,  $\Gamma_* > 0$ ,  $\varphi_*$  – масштабные параметры соответствующих переменных.

Выпишем из [9, 10] аналитические выражения термодинамической оценки величины эффекта Ребиндера  $\bar{\Delta}\sigma$

$$\bar{\Delta}\sigma \equiv \sigma_r(0, \varphi, \vartheta) - \sigma_r(\Gamma, \varphi, \vartheta) =$$

$$= \int_0^\Gamma \Gamma \frac{A'}{A} d\Gamma - z\Gamma \equiv I - z\Gamma, \quad (2)$$

$$z \equiv -(1 + \vartheta)(g + k_0),$$

$$I \equiv \int_0^\Gamma \Gamma \frac{A'}{A} d\Gamma, \quad (2a)$$

где  $k_0 \equiv \text{const}$ ,  $g(\varphi)$  – параметры теории [9, 10], а функция  $A(\Gamma) \equiv A$  определяется уравнением изотермы до деформации поверхности при фиксированном значении потенциала  $\varphi_0$

$$Bc \Big|_{\substack{\vartheta=0 \\ \varphi=\varphi_0}} = A(\Gamma), \quad (3)$$

$$B \equiv \text{const} \geq 0.$$

Будем полагать, что функция  $A(\Gamma)$  в (3) удовлетворяет обычным условиям

$$A' \equiv \frac{dA}{d\Gamma} > 0, \quad \Gamma > 0, \quad (3a)$$

$$A(0) = 0, \quad A'(0) = \text{const} > 0. \quad (3b)$$

Величина  $\bar{\Delta}\sigma$ , введенная в (2), облегчает использование терминов “положительный” ( $\bar{\Delta}\sigma > 0$ ) или “отрицательный” ( $\bar{\Delta}\sigma < 0$ ) эффект Ребиндера, впервые введенных в [8].

Выпишем также выведенное в [9, 10] уравнение адсорбции

$$Bc \exp \left\{ \int_{\varphi_0}^{\varphi} \varepsilon_1(\varphi) d\varphi - \frac{\vartheta z}{1 + \vartheta} \right\} = A(\Gamma), \quad (4)$$

в котором функция  $\varepsilon_1(\varphi)$  определяется плотностью электрического заряда  $q$  поверхности адсорбента в виде

$$q \equiv \frac{\tilde{q}\varphi_*}{RT\Gamma_*} = \varepsilon_0(\varphi, \vartheta) + \varepsilon_1(\varphi)\Gamma + \Gamma \frac{dg}{d\varphi} \vartheta. \quad (4a)$$

Реконструкцию функции  $A(\Gamma)$  по кривым (1), (2) рис. 2 будем строить, предполагая, что они измерялись на недеформированной поверхности, т.е. при  $\vartheta = 0$ , и считая  $\varepsilon_1 \equiv 0$ . Экспериментальные зависимости  $\tilde{\Gamma}$  от  $\tilde{c}$  на рис. 2, т.е. изотермы адсорбции (1), (2), фрагментарно близки к отрезкам прямых, кроме области малых значений  $\tilde{c}$ , в которой эти кривые имеют выраженный нелинейный вид. Граничное значение концентрации  $\tilde{c}$  в этой области для кривой (1) обозначим  $\tilde{c}_{11}^0$ , а для кривой (2) —  $\tilde{c}_{12}^0$ . Вне этих областей будем аппроксимировать зависимость  $\tilde{\Gamma}(\tilde{c})$  отрезками прямых аналогично способу, изложенному в [11]. Обозначим такую аппроксимацию для изотермы (1) —  $\tilde{\Gamma}_{(1)}$ , а для изотермы (2) —  $\tilde{\Gamma}_{(2)}$ .

Как видно из рис. 2 кривые (1) и (2) при больших значениях  $\tilde{c}$  можно аппроксимировать константами —  $\tilde{\Gamma}_{(1)} = \tilde{\Gamma}_{31} \equiv \text{const}$  для кривой (1) и  $\tilde{\Gamma}_{(2)} = \tilde{\Gamma}_{32} \equiv \text{const}$  для кривой (2). Теперь проведем вручную прямую с наклоном  $\tilde{\kappa}_{21}$ , приближенную по ее наклону и положению к центральному участку кривой (1) и аналогично с наклоном  $\tilde{\kappa}_{22}$  для кривой (2). Пересечение такой прямой с асимптотой  $\tilde{\Gamma}_{(1)} = \tilde{\Gamma}_{31} \equiv \text{const}$  для кривой (1) определяет точку  $\tilde{c}_{21}^0$ , а для кривой (2) — точку  $\tilde{c}_{22}^0$ . Далее проведем прямую линию, приближенную вручную по ее наклону  $\tilde{\kappa}_{11}$  и положению к кривой (1),

и аналогично по наклону  $\tilde{\kappa}_{12}$  и положению к кривой (2) в выпуклой части этих кривых, предшествующих точке изгиба. Пересечение этих наклонных прямых с наклонными прямыми с коэффициентами  $\tilde{\kappa}_{21}$ ,  $\tilde{\kappa}_{22}$ , построенными ранее, определяет точку  $(\tilde{c}_{21}^0, \tilde{\Gamma}_{21}^0)$ , соответствующую изотерме (1), и точку  $(\tilde{c}_{22}^0, \tilde{\Gamma}_{22}^0)$  — изотерме (2). Обе эти точки являются правыми концами отрезков прямой аппроксимации, соответственно, для кривой (1) и (2), в выпуклой области этих кривых. Крайние левые точки  $\tilde{c}_{11}^0$ ,  $\tilde{c}_{12}^0$  в дальнейшем выбираются на этих отрезках из условия наибольшего удлинения фрагментов  $(\tilde{c}_{11}^0, \tilde{c}_{21}^0)$  и  $(\tilde{c}_{12}^0, \tilde{c}_{22}^0)$ , но без скачка кривизны и используются для построения нелинейной аппроксимации функций  $\tilde{\Gamma}_{(1)}$  и  $\tilde{\Gamma}_{(2)}$  в области  $\tilde{c} < \tilde{c}_{11}^0$  и  $\tilde{c} < \tilde{c}_{12}^0$  соответственно.

Таким образом каждая из экспериментальных кривых (1), (2) из рис. 2 может быть аппроксимирована описанным образом ручной подгонки непрерывной кусочно-линейной функцией  $\tilde{\Gamma}_{(1)}$  при  $\tilde{c} > \tilde{c}_{11}^0$  для кривой (1) и функцией  $\tilde{\Gamma}_{(2)}$  при  $\tilde{c} > \tilde{c}_{12}^0$  для кривой (2). Как указывалось ранее при  $\tilde{c} > \tilde{c}_{31}^0$  для кривой (1) и при  $\tilde{c} > \tilde{c}_{32}^0$  для кривой (2) будем использовать, соответственно, аппроксимации  $\tilde{\Gamma}_{(1)} \equiv \tilde{\Gamma}_{31}$  и  $\tilde{\Gamma}_{(2)} \equiv \tilde{\Gamma}_{32}$ . Левые концы первых интервалов, т.е. точки  $\tilde{c}_{11}^0$  и  $\tilde{c}_{12}^0$ , определяются подгонкой по указанному выше критерию.

Аналитически построенные аппроксимации  $\tilde{\Gamma}_{(1)}$  в области  $\tilde{c} > \tilde{c}_{11}^0$  и  $\tilde{\Gamma}_{(2)}$  в области  $\tilde{c} > \tilde{c}_{12}^0$  имеют вид

$$\tilde{\Gamma}_{(1)} = \begin{cases} \tilde{\Gamma}_{11} + \tilde{\kappa}_{11}(\tilde{c} - \tilde{c}_{11}^0), & \tilde{c}_{11}^0 < \tilde{c} < \tilde{c}_{21}^0 \\ \tilde{\Gamma}_{21} + \tilde{\kappa}_{21}(\tilde{c} - \tilde{c}_{21}^0), & \tilde{c}_{21}^0 < \tilde{c} < \tilde{c}_{31}^0, \\ \tilde{\Gamma}_{31}, & \tilde{c} > \tilde{c}_{31}^0 \end{cases} \quad (5)$$

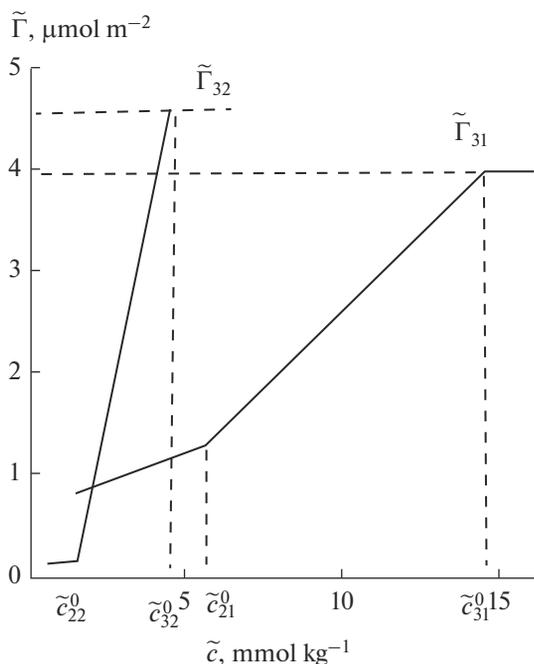
$$\tilde{\Gamma}_{(2)} = \begin{cases} \tilde{\Gamma}_{12} + \tilde{\kappa}_{12}(\tilde{c} - \tilde{c}_{12}^0), & \tilde{c}_{12}^0 < \tilde{c} < \tilde{c}_{22}^0 \\ \tilde{\Gamma}_{22} + \tilde{\kappa}_{22}(\tilde{c} - \tilde{c}_{22}^0), & \tilde{c}_{22}^0 < \tilde{c} < \tilde{c}_{32}^0. \\ \tilde{\Gamma}_{32}, & \tilde{c} > \tilde{c}_{32}^0 \end{cases} \quad (6)$$

Коэффициенты наклона прямых  $\tilde{\kappa}_{11}$ ,  $\tilde{\kappa}_{21}$ ,  $\tilde{\kappa}_{12}$ ,  $\tilde{\kappa}_{22}$  связаны с величинами  $\tilde{\Gamma}_{ij}$ ,  $\tilde{c}_{ij}$  ( $j = 1, 2$ ;  $i = 1, 2, 3$ ) условиями

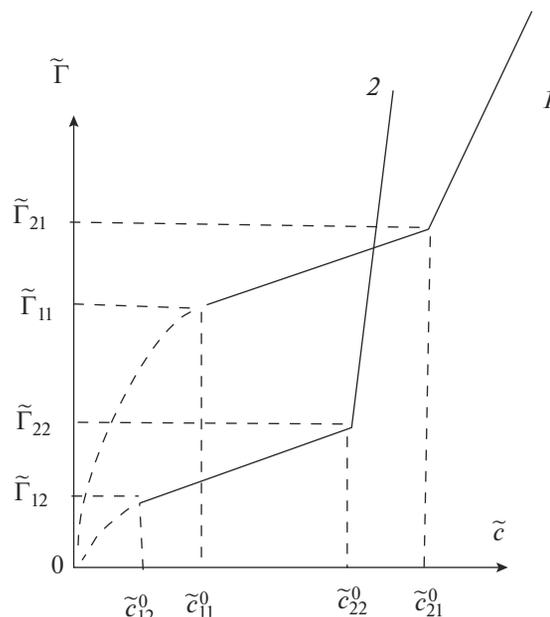
$$\tilde{\kappa}_{11} = \frac{\tilde{\Gamma}_{21} - \tilde{\Gamma}_{11}}{\tilde{c}_{21}^0 - \tilde{c}_{11}^0}, \quad \tilde{\kappa}_{21} = \frac{\tilde{\Gamma}_{31} - \tilde{\Gamma}_{21}}{\tilde{c}_{31}^0 - \tilde{c}_{21}^0}, \quad (7)$$

$$\tilde{\kappa}_{12} = \frac{\tilde{\Gamma}_{22} - \tilde{\Gamma}_{12}}{\tilde{c}_{22}^0 - \tilde{c}_{12}^0}, \quad \tilde{\kappa}_{22} = \frac{\tilde{\Gamma}_{32} - \tilde{\Gamma}_{22}}{\tilde{c}_{32}^0 - \tilde{c}_{22}^0}.$$

На рис. 3 представлены графики аппроксимаций  $\tilde{\Gamma}_{(1)}(\tilde{c})$  и  $\tilde{\Gamma}_{(2)}(\tilde{c})$ , построенные указанным ме-



**Рис. 3.** Графики функций  $\tilde{\Gamma}_{(1)}$  (5) и  $\tilde{\Gamma}_{(2)}$  (6) в области их кусочно-линейной зависимости — при  $\tilde{c} > \tilde{c}_{11}^0$  для  $\tilde{\Gamma}_{(1)}$  и при  $\tilde{c} > \tilde{c}_{12}^0$  для  $\tilde{\Gamma}_{(2)}$ .



**Рис. 4.** К иллюстрации положения точек  $\tilde{\Gamma}_{12}, \tilde{\Gamma}_{22}, \tilde{\Gamma}_{11}, \tilde{\Gamma}_{21}$  по оси  $\tilde{\Gamma}$  и точек  $\tilde{c}_{12}^0, \tilde{c}_{22}^0, \tilde{c}_{11}^0, \tilde{c}_{21}^0$  по оси  $\tilde{c}$  на графиках функций  $\tilde{\Gamma}_{(1)}, \tilde{\Gamma}_{(2)}$  в области значений  $\tilde{c} \leq \tilde{c}_{21}$  и  $\tilde{c} \leq \tilde{c}_{22}$  соответственно.

тодом ручной подгонки в области их кусочно-линейной зависимости. А на рис. 4 функции  $\tilde{\Gamma}_{(1)}$  и  $\tilde{\Gamma}_{(2)}$  изображены иллюстративно также и в области значений  $\tilde{c}$  ( $\tilde{c} \leq \tilde{c}_{11}^0$  для  $\tilde{\Gamma}_{(1)}$  и  $\tilde{c} \leq \tilde{c}_{12}^0$  для  $\tilde{\Gamma}_{(2)}$ ), где эти функции зависят от  $\tilde{c}$  нелинейно.

Чтобы провести оцифровку значений  $\tilde{c}_{ij}^0, \tilde{\Gamma}_{ij}$ , воспользуемся ортогональной сеткой, налагаемой на рис. 2 с построенными на нем аппроксимациями  $\tilde{\Gamma}_{(1)}, \tilde{\Gamma}_{(2)}$  в области  $\tilde{c} > \tilde{c}_{11}^0$  и  $\tilde{c} > \tilde{c}_{12}^0$  соответственно. Результаты такой оцифровки в миллиметрах по горизонтальной ( $\overrightarrow{\text{мм}}$ ) оси и в миллиметрах по вертикальной ( $\overrightarrow{\text{мм}}\uparrow$ ) оси даны в табл. 1, где приведены также избранные указанным ранее способом значения  $\tilde{c}_{11}^0, \tilde{c}_{12}^0$  и рассчитанные по формулам (7) значения  $\tilde{k}_{ij}$ .

**Таблица 1.** Значения  $\tilde{c}_{11}^0, \tilde{c}_{21}^0, \tilde{c}_{31}^0, \tilde{\Gamma}_{11}, \tilde{\Gamma}_{21}, \tilde{\Gamma}_{31}, \tilde{k}_{11}, \tilde{k}_{21}$

$\tilde{c}_{11}^0$ $\overrightarrow{\text{мм}}$	$\tilde{c}_{21}^0$ $\overrightarrow{\text{мм}}$	$\tilde{c}_{31}^0$ $\overrightarrow{\text{мм}}$	$\tilde{k}_{11}$ $\frac{\text{мм}\uparrow}{\overrightarrow{\text{мм}}}$	$\tilde{k}_{21}$ $\frac{\text{мм}\uparrow}{\overrightarrow{\text{мм}}}$	$\tilde{\Gamma}_{11}$ $\text{мм}\uparrow$	$\tilde{\Gamma}_{21}$ $\text{мм}\uparrow$	$\tilde{\Gamma}_{31}$ $\text{мм}\uparrow$
4.0	17.5	45.5	0.307	0.964	8.0	13.0	40.0

В табл. 2 приведены значения  $\tilde{c}_{12}^0, \tilde{c}_{22}^0, \tilde{c}_{32}^0, \tilde{\Gamma}_{12}, \tilde{\Gamma}_{22}, \tilde{\Gamma}_{32}, \tilde{k}_{12}, \tilde{k}_{22}$  для аппроксимации  $\tilde{\Gamma}_{(2)}$ , полученные аналогично.

Для перевода значений  $\tilde{c}, \tilde{\Gamma}, \tilde{k}$  в табл. 1, 2 в физические размерности  $\frac{\text{ммол}}{\text{кг}}, \frac{\mu\text{мол}}{\text{М}^2}, \frac{\text{кг}}{\text{М}^2}$  нужно воспользоваться удельными на 1 мм вертикальной и горизонтальной оси коэффициентами миллиметровой ортогональной сетки. Наложение указанной сетки на рис. 3 позволяет найти приближенные значения

$$1 \overrightarrow{\text{мм}} = 0.313 \frac{\text{ммол}}{\text{кг}}, \quad 1 \text{ мм}\uparrow = 0.1 \frac{\mu\text{мол}}{\text{М}^2}. \quad (8)$$

Результат пересчета значений  $\tilde{c}_{ij}^0, \tilde{\Gamma}_{ij}, \tilde{k}_{ij}$  на физические размерности с учетом коэффициентов (8) иллюстрирует табл. 3.

Чтобы выразить величины из табл. 3 в безразмерных переменных, выберем конкретные масштабные значения  $\Gamma_*$  и  $c_*$

$$\Gamma_* \equiv \tilde{\Gamma}_{31}, \quad c_* \equiv \tilde{c}_{31}^0 \quad (9)$$

и введем теперь безразмерные значения  $c_{ij}^0, \Gamma_{ij}, k_{ij}$  и функции  $\Gamma_{(1)}, \Gamma_{(2)}$

**Таблица 2.** Значения  $\tilde{c}_{12}^0, \tilde{c}_{22}^0, \tilde{c}_{32}^0, \tilde{\Gamma}_{12}, \tilde{\Gamma}_{22}, \tilde{\Gamma}_{32}, \tilde{\kappa}_{12}, \tilde{\kappa}_{22}$

$\tilde{c}_{12}^0,$ $\rightarrow$ мм	$\tilde{c}_{22}^0,$ $\rightarrow$ мм	$\tilde{c}_{32}^0,$ $\rightarrow$ мм	$\tilde{\kappa}_{12},$ $\rightarrow$ мм	$\tilde{\kappa}_{22},$ $\rightarrow$ мм	$\tilde{\Gamma}_{12},$ мм	$\tilde{\Gamma}_{22},$ мм	$\tilde{\Gamma}_{32},$ мм
2.0	5.0	15.0	0.166	4.4	1.5	2.0	46.0

$$c_{ij}^0 \equiv \frac{\tilde{c}_{ij}^0}{c_*}, \quad \Gamma_{ij} \equiv \frac{\tilde{\Gamma}_{ij}}{\Gamma_*} \quad (i = 1, 2, 3; j = 1, 2), \quad (10)$$

$$k_{ij} \equiv \frac{\tilde{\kappa}_{ij} c_*}{\Gamma_*}, \quad (i = 1, 2; j = 1, 2),$$

$$\Gamma_{(1)} = \frac{\tilde{\Gamma}_{(1)}}{\Gamma_*}, \quad \Gamma_{(2)} = \frac{\tilde{\Gamma}_{(2)}}{\Gamma_*}. \quad (11)$$

В табл. 4 приведены значения  $c_{ij}^0, \Gamma_{ij}, k_{ij}$ , рассчитанные из табл. 3 с учетом (10), (11) и (8).

Функции  $\Gamma_{(1)}, \Gamma_{(2)}$  с учетом (5), (6), (8), (10), (11) примут вид соответственно при  $c > c_{11}^0$  и  $c > c_{21}^0$

$$\Gamma_{(1)} = \begin{cases} \Gamma_{11} + k_{11}(c - c_{11}^0), & c_{11}^0 < c < c_{21}^0 \\ \Gamma_{21} + k_{21}(c - c_{21}^0), & c_{21}^0 < c < c_{31}^0 \\ \Gamma_{31}, & c > c_{31}^0 \end{cases} \quad (12)$$

$$\Gamma_{(2)} = \begin{cases} \Gamma_{12} + k_{12}(c - c_{12}^0), & c_{12}^0 < c < c_{22}^0 \\ \Gamma_{22} + k_{22}(c - c_{22}^0), & c_{22}^0 < c < c_{32}^0 \\ \Gamma_{32}, & c > c_{32}^0 \end{cases} \quad (13)$$

Экспериментальные точки (знаки квадратов и кружков) на кривых (1) и (2) рис. 2 в области малых значений  $\tilde{c}$ , т.е. при  $\tilde{c} \leq \tilde{c}_{11}^0$  для кривой (1) и  $\tilde{c} \leq \tilde{c}_{12}^0$  для кривой (2) сильно затрудняют построение графической аппроксимации  $\tilde{\Gamma}_{(1)}$  и  $\tilde{\Gamma}_{(2)}$  в этих областях  $\tilde{c}$ , особенно для  $\tilde{\Gamma}_{(2)}$  как это видно из рис. 2. Поэтому будем строить аппроксимации  $\tilde{\Gamma}_{(1)}$  и  $\tilde{\Gamma}_{(2)}$  в этих областях аналитически с использованием специального условия – существование при  $\tilde{c} \ll \tilde{c}_{11}^0$  и  $\tilde{c} \ll \tilde{c}_{12}^0$  участка Генри у графиков

изотерм на рис. 2 соответственно условию (3в). Тогда такие участки будут и у функций  $\Gamma_{(1)}, \Gamma_{(2)}$  в области малых  $c$ .

**ПОСТРОЕНИЕ НЕЛИНЕЙНОЙ АППРОКСИМАЦИИ ФУНКЦИЙ  $\Gamma_{(1)}, \Gamma_{(2)}$**

**В ОБЛАСТИ  $c \leq c_{11}^0$  И  $c \leq c_{12}^0$  СООТВЕТСТВЕННО**

Используя теперь безразмерные переменные  $\Gamma, c$ , рассмотрим функцию  $\Phi(c)$

$$\Phi(c) \equiv \Gamma_1 + \kappa(c - c_1) + \kappa_1(c - c_1)^2. \quad (14)$$

Полагая  $\Gamma_1 > 0, k > 0, c_1 > 0$  заданными величинами, найдем параметр  $k_1$  из условия

$$\Phi|_{c=0} = 0, \quad (15)$$

$$\Phi'|_{c=0} \equiv \frac{d\Phi}{dc}|_{c=0} > 0, \quad (16)$$

$$\Gamma_1 - \kappa c_1 > 0. \quad (17)$$

Подставляя  $\Phi(c)$  из (14) в (15), получим

$$\Gamma_1 - \kappa c_1 + \kappa_1 c_1^2 = 0. \quad (18)$$

Из (18) найдем  $\kappa$

$$\kappa_1 = -\frac{\Gamma_1 - \kappa c_1}{c_1^2}. \quad (19)$$

Когда функция  $\Phi(c) = \Gamma(c)$ , т.е. является изотермой адсорбции, то условия (15)–(17) как раз и служат математическим выражением наличия у изотермы  $\Gamma(c)$  участка Генри при малых  $c$ . С учетом (17) и (19) аппроксимация функции  $\Phi(c)$ , т.е.  $\Gamma_{(1)}$  и  $\Gamma_{(2)}$ , будет выпуклой кривой в соответствующей области  $c$ , т.к.

$$\Phi''(c) = 2\kappa_1 = -\frac{\Gamma_1 - \kappa c_1}{c_1^2} < 0. \quad (20)$$

Подставляя в (20)  $\Gamma_1 = \Gamma_{11}, \kappa = \kappa_{11}, c_1 = c_{11}^0$ , найдем выражение  $\Gamma_{(1)} = \Phi(c)$  при  $0 \leq c < c_{11}^0$

**Таблица 3.** Значения  $\tilde{c}_{ij}^0, \tilde{\Gamma}_{ij}, \tilde{\kappa}_{ij}$  в физических размерностях для аппроксимаций  $\tilde{\Gamma}_{(1)}, \tilde{\Gamma}_{(2)}$

$\tilde{c}_{11}^0, \frac{\text{mmol}}{\text{kg}}$	$\tilde{c}_{21}^0, \frac{\text{mmol}}{\text{kg}}$	$\tilde{c}_{31}^0, \frac{\text{mmol}}{\text{kg}}$	$\tilde{\kappa}_{11}, \frac{\text{kg}}{M^2}$	$\tilde{\kappa}_{21}, \frac{\text{kg}}{M^2}$	$\tilde{\Gamma}_{11}, \frac{\mu\text{mol}}{M^2}$	$\tilde{\Gamma}_{21}, \frac{\mu\text{mol}}{M^2}$	$\tilde{\Gamma}_{31}, \frac{\mu\text{mol}}{M^2}$
1.25	5.47	14.22	$0.118 \cdot 10^{-3}$	$0.308 \cdot 10^{-3}$	0.80	1.30	4.0
$\tilde{c}_{12}^0, \frac{\text{mmol}}{\text{kg}}$	$\tilde{c}_{22}^0, \frac{\text{mmol}}{\text{kg}}$	$\tilde{c}_{32}^0, \frac{\text{mmol}}{\text{kg}}$	$\tilde{\kappa}_{12}, \frac{\text{kg}}{M^2}$	$\tilde{\kappa}_{22}, \frac{\text{kg}}{M^2}$	$\tilde{\Gamma}_{12}, \frac{\mu\text{mol}}{M^2}$	$\tilde{\Gamma}_{22}, \frac{\mu\text{mol}}{M^2}$	$\tilde{\Gamma}_{32}, \frac{\mu\text{mol}}{M^2}$
0.625	1.56	4.69	$0.533 \cdot 10^{-4}$	$1.408 \cdot 10^{-3}$	0.15	0.20	4.60

**Таблица 4.** Безразмерные значения  $c_{ij}^0, \Gamma_{ij}, k_{ij}$

$c_{11}^0$	$c_{21}^0$	$c_{31}^0$	$k_{11}$	$k_{21}$	$\Gamma_{11}$	$\Gamma_{21}$	$\Gamma_{31}$
$8.79 \times 10^{-2}$	0.385	1.0	0.421	1.095	0.2	0.325	1.0
$c_{12}^0$	$c_{22}^0$	$c_{32}^0$	$k_{12}$	$k_{22}$	$\Gamma_{12}$	$\Gamma_{22}$	$\Gamma_{32}$
$4.39 \times 10^{-2}$	0.110	0.329	0.19	5.005	0.0375	0.05	1.15

$$\Gamma_{(1)} = \Gamma_{11} + \kappa_{11}(c - c_{11}^0) - \frac{\Gamma_{11} - \kappa_{11}c_{11}^0}{(c_{11}^0)^2}(c - c_{11}^0)^2, \quad 0 \leq c < c_{11}^0. \quad (21)$$

Аналогично, при  $\Phi(c) = \Gamma_{(2)}$  подставляя в (14)  $\Gamma_1 = \Gamma_{12}, \kappa = \kappa_{12}, c_1 = c_{12}^0$ , получим

$$\Gamma_{(2)} = \Gamma_{12} + \kappa_{12}(c - c_{12}^0) - \frac{\Gamma_{12} - \kappa_{12}c_{12}^0}{(c_{12}^0)^2}(c - c_{12}^0)^2, \quad 0 \leq c < c_{12}^0. \quad (22)$$

Чтобы упростить аналитику определения типа функции  $\bar{\Delta}\sigma(c)$ , т.е. знака ее производной, рассмотрим далее случай, когда  $\vartheta = 0, \epsilon_1 = 0$ . Это позволяет заменить функцию  $\Gamma(c)$  функцией  $\Gamma_{\vartheta=0, \epsilon_1=0}$ , а затем ее аппроксимацией  $\Gamma_{(1)}$  или  $\Gamma_{(2)}$ .

Перейдем в интегральном операторе  $I$  (2а) к переменной интегрирования  $c$

$$I \equiv \int_0^\Gamma \Gamma \frac{A'}{A} d\Gamma = \int_0^c \Gamma(c) \frac{dA}{d\Gamma} \frac{dc}{A[\Gamma(c)]} dc. \quad (23)$$

Согласно определению функции  $A$  в (3) при  $\vartheta = 0, \epsilon_1 = 0$

$$A \equiv Bc(\Gamma) \quad \frac{dA}{d\Gamma} = B \frac{dc}{d\Gamma}. \quad (24)$$

Подставляя (24) в (23), найдем

$$I = \int_0^c \Gamma(c) \frac{B \frac{dc}{d\Gamma}}{Bc \frac{dc}{d\Gamma}} = \int_0^c \frac{\Gamma(c) dc}{c}. \quad (25)$$

Используя равенство (25) в (2), получим представление производной  $\frac{\partial(\bar{\Delta}\sigma)}{\partial c}$

$$\frac{\partial(\bar{\Delta}\sigma)}{\partial c} = \frac{\Gamma(c)}{c} - z \frac{d\Gamma}{dc}. \quad (26)$$

Или с учетом (26)

$$c \frac{\partial(\bar{\Delta}\sigma)}{\partial c} = \Gamma(c) - zc \frac{d\Gamma}{dc} \equiv f(c). \quad (27)$$

Полагая  $\Gamma(c) \equiv \Phi(c)$ , из (27) и (14) имеем

$$f(c) = \Gamma_1 + \kappa(c - c_1) - \frac{(\Gamma_1 - \kappa c_1)}{c_1^2}(c - c_1)^2 - zc[\kappa - 2 \frac{\Gamma_1 - \kappa c_1}{c_1^2}(c - c_1)] = \Gamma_1 + \kappa[(1 - z)c - c_1] - \frac{\Gamma_1 - \kappa c_1}{c_1^2}[(c - c_1)^2 - 2zc(c - c_1)]. \quad (28)$$

Функция  $f(c)$  (28) с учетом (17) удовлетворяет условиям

$$f(c)|_{c=0} = \Gamma_1 - \kappa c_1 - (\Gamma_1 - \kappa c_1) = 0 \quad \frac{\partial f}{\partial c} = \kappa(1 - z) - \frac{\Gamma_1 - \kappa c_1}{c_1^2}[2(c - c_1) - 2z(c - c_1 + c)] = \kappa(1 - z) - 2 \frac{\Gamma_1 - \kappa c_1}{c_1^2}[(1 - z)(c - c_1) - zc] > 0, \quad 0 \leq c < c_1, \quad (29)$$

если

$$z \leq 1. \quad (29a)$$

Из (29) и (29а) следует, что

$$f(c) \equiv c \frac{\partial(\bar{\Delta}\sigma)}{\partial c} > 0, \quad 0 < c < c_1. \quad (30)$$

Из (30) тогда находим

$$\frac{\partial(\bar{\Delta}\sigma)}{\partial c} > 0, \quad 0 < c \leq c_1. \quad (31)$$

Неравенство (31) при  $\Gamma = \Gamma_{(1)}$ , когда  $c_1 = c_{11}^0$ , и при  $\Gamma = \Gamma_{(2)}$ , когда  $c_1 = c_{12}^0$ , приводит к

$$\frac{\partial(\bar{\Delta}\sigma)}{\partial c} \Big|_{\Gamma=\Gamma_{(1)}} > 0, \quad 0 < c < c_{11}^0, \quad (32)$$

$$\frac{\partial(\bar{\Delta}\sigma)}{\partial c} \Big|_{\Gamma=\Gamma_{(2)}} > 0, \quad 0 < c < c_{12}^0. \quad (33)$$

При этом неравенство (17), используемое для вывода (32) и (33), при подстановке в него значений  $c_1, \Gamma_1, \kappa$  из табл. 4, соответствующих функции  $\Gamma_{(1)}$  или  $\Gamma_{(2)}$ , выполняется

$$\Gamma_{11} - \kappa_{11}c_{11}^0 = 0.163 > 0, \quad \Gamma_{12} - \kappa_{12}c_{12}^0 = 0.0292 > 0. \quad (34)$$

Условие (29а), налагаемое и далее, является необходимым, как показано в [11], для адекватно-

го описания знака эффекта Ребиндера при малых концентрациях адсорбата.

Важно также отметить, что построенные в итоге аппроксимации  $\Gamma_{(1)}$  и  $\Gamma_{(2)}$  в (12), (13) и в (21), (22) по изотермам (1) и (2) физически также отвечают, как и сами изотермы, условиям, когда  $\vartheta = 0$ ,  $\varepsilon_1 = 0$ .

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗНАКА ПРОИЗВОДНОЙ  $\frac{\partial(\bar{\Delta}\sigma)}{\partial c}$  И ТОЧКИ МАКСИМУМА ВЕЛИЧИНЫ  $\bar{\Delta}\sigma$  ПО ОСИ  $c$  ДЛЯ АППРОКСИМАЦИЙ  $\Gamma_{(1)}$  И  $\Gamma_{(2)}$**

Вначале найдем условия, при которых производная  $\frac{\partial(\bar{\Delta}\sigma)}{\partial c}$  может изменить свой знак с положительного на отрицательный в некоторой точке на оси  $c$ , т.е. в этой точке реализуется куполообразная форма функции  $\bar{\Delta}\sigma(c)$ . Используя выражение величины  $\bar{\Delta}\sigma$  в (2), представим производную  $\frac{\partial(\bar{\Delta}\sigma)}{\partial c}$  в виде

$$\frac{\partial(\bar{\Delta}\sigma)}{\partial c} = \frac{\partial(\bar{\Delta}\sigma)}{\partial \Gamma} \frac{\partial \Gamma}{\partial c} = \left( \Gamma \frac{A'}{A} - z \right) \frac{\partial \Gamma}{\partial c}. \quad (35)$$

Из уравнения изотермы (4) найдем производную  $\frac{\partial \Gamma}{\partial c}$

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial c} = \frac{A'}{cA}. \quad (36)$$

Подставляя (36) в (35), получим

$$\frac{\partial(\bar{\Delta}\sigma)}{\partial c} = \left( \Gamma \frac{A'}{A} - z \right) \frac{A'}{cA}. \quad (37)$$

Из (37) и неравенства (3а) следует

$$\frac{\partial(\bar{\Delta}\sigma)}{\partial c} > 0, \quad z \leq 0, \quad c > 0. \quad (38)$$

Неравенство (38) означает, что куполообразная форма зависимости  $\bar{\Delta}\sigma(c)$  при  $z \leq 0$  невозможна, поэтому далее примем условие

$$z > 0, \quad (39)$$

а с учетом (29а) из (39) придем к ограничению для  $z$

$$0 < z < 1. \quad (39а)$$

Из (32) и (33) следует, что отрицательное значение производной  $\frac{\partial(\bar{\Delta}\sigma)}{\partial c}$  возможно только при  $c > c_{11}^0$  для  $\Gamma_{(1)}$  и при  $c > c_{12}^0$  для  $\Gamma_{(2)}$ . Для определения знака производной  $\frac{\partial(\bar{\Delta}\sigma)}{\partial c}$  в указанном диапазоне  $c$  воспользуемся знакоопределяющей

функцией  $f(c)$  (27), учитывая представление функций  $\Gamma_{(1)}$ ,  $\Gamma_{(2)}$  в (12) и (13)

$$f(c)|_{\Gamma=\Gamma_{(1)}} = \Gamma_{(1)} - zc \frac{\partial \Gamma_{(1)}}{\partial c} = \begin{cases} \Gamma_{11} + k_{11} [(1-z)c - c_{11}^0], & c_{11}^0 < c < c_{21}^0 \\ \Gamma_{21} + k_{21} [(1-z)c - c_{21}^0], & c_{21}^0 < c < c_{31}^0 \\ \Gamma_{31}, & c > c_{31}^0 \end{cases} \quad (40)$$

$$f(c)|_{\Gamma=\Gamma_{(2)}} = \Gamma_{(2)} - zc \frac{\partial \Gamma_{(2)}}{\partial c} = \begin{cases} \Gamma_{12} + k_{12} [(1-z)c - c_{12}^0], & c_{12}^0 < c < c_{22}^0 \\ \Gamma_{22} + k_{22} [(1-z)c - c_{22}^0], & c_{22}^0 < c < c_{32}^0 \\ \Gamma_{32}, & c > c_{32}^0 \end{cases} \quad (41)$$

Выпишем выражения функций  $f(c)|_{\Gamma=\Gamma_{(1)}}$  и  $f(c)|_{\Gamma=\Gamma_{(2)}}$  отдельно при  $c_{11}^0 < c < c_{21}^0$  и при  $c_{12}^0 < c < c_{22}^0$  из (40) и (41) в форме

$$f(c)|_{\Gamma=\Gamma_{(1)}} = \kappa_{11} c \left( 1 - z + \frac{\Gamma_{11} - \kappa_{11} c_{11}^0}{\kappa_{11} c} \right), \quad c_{11}^0 < c < c_{21}^0, \quad (42)$$

$$f(c)|_{\Gamma=\Gamma_{(2)}} = \kappa_{12} c \left( 1 - z + \frac{\Gamma_{12} - \kappa_{12} c_{12}^0}{\kappa_{12} c} \right), \quad c_{12}^0 < c < c_{22}^0, \quad (43)$$

полагая выполненными неравенства, эквивалентные (17)

$$\Gamma_{11} - \kappa_{11} c_{11}^0 > 0, \quad (42а)$$

$$\Gamma_{12} - \kappa_{12} c_{12}^0 > 0. \quad (43а)$$

Учитывая неравенства (34) и (39а), из (42), (43) и (27) получим

$$\frac{\partial(\bar{\Delta}\sigma)}{\partial c}|_{\Gamma=\Gamma_{(1)}} > 0, \quad 0 < c < c_{21}^0, \quad (44)$$

$$\frac{\partial(\bar{\Delta}\sigma)}{\partial c}|_{\Gamma=\Gamma_{(2)}} > 0, \quad 0 < c < c_{22}^0. \quad (45)$$

Неравенства (44), (45) означают, что с учетом (32) и (33) условие куполообразности, когда  $\frac{\partial(\bar{\Delta}\sigma)}{\partial c} < 0$ , для обеих аппроксимаций  $\Gamma_{(1)}$ ,  $\Gamma_{(2)}$  возможно лишь при  $c_{21}^0 < c < c_{31}^0$  и  $c_{22}^0 < c < c_{32}^0$ . Выпишем для этого соответствующие неравенства

$$\frac{\partial(\bar{\Delta}\sigma)}{\partial c}|_{\Gamma=\Gamma_{(1)}} = \kappa_{21} \left( 1 - z + \frac{\Gamma_{21} - \kappa_{21} c_{21}^0}{\kappa_{21} c} \right) < 0, \quad c_{21}^0 < c < c_{31}^0, \quad \Gamma_{21} - \kappa_{21} c_{21}^0 < 0, \quad (46)$$

$$\frac{\partial(\bar{\Delta}\sigma)}{\partial c}\Big|_{\Gamma=\Gamma_{(2)}} = \kappa_{22} \left( 1 - z + \frac{\Gamma_{22} - \kappa_{22}c_{22}^0}{\kappa_{22}c} \right) < 0, \quad (47)$$

$$c_{22}^0 < c < c_{32}^0, \quad \Gamma_{22} - \kappa_{22}c_{22}^0 < 0.$$

Так как  $\kappa_{21} > 0$  и, согласно (29а),  $z < 1$ , решением неравенства (46) относительно  $c$  является интервал

$$c_{21}^0 < c < \min(c_{31}^0, c_{M1}) \quad (48)$$

$$c_{M1} \equiv \frac{\kappa_{21}c_{21}^0 - \Gamma_{21}}{(1-z)\kappa_{21}} = \frac{1 - P_1}{1 - z} c_{21}^0,$$

$$P_1 \equiv \frac{\Gamma_{21}}{\kappa_{21}c_{21}^0}. \quad (49)$$

Из неравенства (48) с необходимостью следует условие

$$c_{M1} > c_{21}^0. \quad (50)$$

Подставляя в (50) выражение  $c_{M1}$  из (48), приходим к неравенству

$$z > P_1. \quad (51)$$

Используя значения  $\Gamma_{21}$ ,  $\kappa_{21}$ ,  $c_{21}^0$  из табл. 4, найдем соответствующее частное значение  $P_1$

$$P_1 \approx 0.77. \quad (52)$$

Таким образом с учетом (51) и (29а) условие куполообразной зависимости функции  $\bar{\Delta}\sigma(c)$  для аппроксимации  $\Gamma_{(1)}$  (12) примет вид

$$P_1 < z < 1 \quad (53)$$

$$c_{21}^0 < c < \min(c_{31}^0, c_{M1}).$$

При этом максимальное значение величины  $\bar{\Delta}\sigma$  по оси  $c$ , учитывая (44) и (46) будет в точке  $c_{\max}^0$

$$c_{\max|\Gamma=\Gamma_{(1)}}^0 = c_{21}^0. \quad (54)$$

Аналогичное условие куполообразной зависимости функции  $\bar{\Delta}\sigma(c)$  для аппроксимации  $\Gamma_{(2)}$  (13) примет вид

$$P_2 < z < 1 \quad (55)$$

$$c_{22}^0 < c < \min(c_{32}^0, c_{M2}),$$

$$c_{M2} \equiv \frac{1 - P_2}{1 - z} c_{22}^0 \quad (56)$$

$$P_2 \equiv \frac{\Gamma_{22}}{\kappa_{22}c_{22}^0} \approx 0.091.$$

Точка максимума  $c_{\max}^0$  величины  $\bar{\Delta}\sigma$  для аппроксимации  $\Gamma_{(2)}$  с учетом неравенств (45) и (47) будет равна

$$c_{\max|\Gamma=\Gamma_{(2)}}^0 = c_{22}^0. \quad (57)$$

УСЛОВИЯ СМЕНЫ ТИПА ЗАВИСИМОСТИ  $\bar{\Delta}\sigma(c)$  – ОТ КУПОЛООБРАЗНОЙ К МОНОТОННО ВОЗРАСТАЮЩЕЙ

Куполообразная форма зависимости эффекта Ребиндера от  $c$  при использовании ПАВ встречается часто в форме резкой избирательности по концентрации  $c$ , что является уязвимым местом в применении ПАВ в производственной деятельности [4]. Поэтому представляет интерес найти условия перехода к монотонно возрастающей зависимости по  $c$  термодинамической оценки эффекта, т.е.  $\bar{\Delta}\sigma$  от  $c$ . Будем полагать для аппроксимации  $\Gamma_{(2)}$  выполненным условие (55) – условие куполообразной формы функции  $\bar{\Delta}\sigma(c)|_{\Gamma=\Gamma_{(2)}}$ . Так как условие (53) приводит тоже к куполообразной форме функции  $\bar{\Delta}\sigma(c)|_{\Gamma=\Gamma_{(1)}}$ , примем альтернативное к (53) ограничение на величину  $z$ , чтобы исключить для аппроксимации  $\Gamma_{(1)}$  куполообразный тип функции  $\bar{\Delta}\sigma(c)$

$$z < P_1. \quad (58)$$

Рассмотрим в интервале  $c_{21}^0 < c < c_{31}^0$  с учетом (58) неравенство, вытекающее из условия монотонного роста функции  $\bar{\Delta}\sigma(c)|_{\Gamma=\Gamma_{(1)}}$

$$\frac{\partial(\bar{\Delta}\sigma)}{\partial c}\Big|_{\Gamma=\Gamma_{(1)}} = \kappa_{21} \left( 1 - z + \frac{\Gamma_{21} - \kappa_{21}c_{21}^0}{\kappa_{21}c} \right) > 0, \quad (59)$$

$$c_{21}^0 < c < c_{31}^0.$$

Запишем теперь (59) в виде

$$\frac{c}{c_{21}^0} > \frac{1 - P_1}{1 - z}, \quad c_{21}^0 < c < c_{31}^0. \quad (60)$$

Так как с учетом (58)

$$\frac{1 - P_1}{1 - z} < 1 \quad (61)$$

и в указанном интервале

$$\frac{c}{c_{21}^0} > 1, \quad (62)$$

то из (59) с учетом (61) и (62) следует

$$\frac{\partial(\bar{\Delta}\sigma)}{\partial c}\Big|_{\Gamma=\Gamma_{(1)}} = \kappa_{21}(1 - z) \left[ 1 - \frac{(1 - P_1)c_{21}^0}{1 - z} \frac{1}{c} \right] =$$

$$= \kappa_{21} \frac{(1 - z)c_{21}^0}{c} \left[ \frac{c}{c_{21}^0} - \frac{1 - P_1}{1 - z} \right] > \quad (63)$$

$$> \kappa_{21} \frac{(1 - z)c_{21}^0}{c} \left[ 1 - \frac{1 - P_1}{1 - z} \right] > 0, \quad c_{21}^0 < c < c_{31}^0.$$

Учитывая, что  $\kappa_{21} > 0$  из (63), (61) следует

$$\frac{\partial(\bar{\Delta}\sigma)}{\partial c}\Big|_{\Gamma=\Gamma_{(1)}} > 0, \quad c_{21}^0 < c < c_{31}^0. \quad (64)$$

Из представления функции  $f(c)|_{\Gamma=\Gamma_{(1)}}$  при  $c > c_{31}^0$  в (41) найдем из (27)

$$\frac{\partial(\bar{\Delta}\sigma)}{\partial c}\Big|_{\Gamma=\Gamma_{(1)}} = \frac{\Gamma_{31}}{c} > 0, \quad c > c_{31}^0. \quad (65)$$

Из (64), (65) и (44) в итоге получим

$$\frac{\partial(\bar{\Delta}\sigma)}{\partial c}\Big|_{\Gamma=\Gamma_{(1)}} > 0, \quad c > 0. \quad (66)$$

Так как  $\bar{\Delta}\sigma|_{c=0} = 0$  неравенство (66) означает, что

$$\bar{\Delta}\sigma > 0, \quad c > 0, \quad (66a)$$

т.е. эффект Ребиндера по аппроксимации  $\Gamma_{(1)}$  имеет положительный знак при  $c > 0$  и величина его термодинамической оценки  $\bar{\Delta}\sigma$  монотонно растет с концентрацией  $c$  при  $c > 0$ .

Неравенства (53) и (55) позволяют заключить, что при выполнении дополнительного условия

$$P_2 < z < P_1 < 1, \quad (67)$$

а также (42а) и (43а) при переходе от изотермы (2) к изотерме (1) рис. 2 происходит смена типа зависимости функции  $\bar{\Delta}\sigma(c)$  — от куполообразной к монотонно растущей с концентрацией  $c$ . Нумерация изотерм в таком переходе — от 2 к 1 — не имеет обязательного значения и может быть перенумерована.

При этом можно допустить, что физической причиной изменения формы изотермы адсорбата — от (1) к (2) на рис. 2 и наоборот может быть не только добавка в раствор простого электролита как в [14]. Важно, чтобы адсорбция оставалась однокомпонентной для возможности применения теории [9, 10] и для обеих изотерм сохранялась S-образная форма.

Если значения параметра  $z$  теории [9, 10], соответствующие изотерме (1) и (2)  $z_1 \neq z_2$  и удовлетворяют аналогичным (53) и (55) неравенствам

$$\begin{aligned} z_1 < P_1 < 1 \\ P_2 < z_2 < 1, \end{aligned} \quad (68)$$

то условием смены типа зависимости  $\bar{\Delta}\sigma(c)$  — от куполообразной к монотонно растущей в дополнение к (68) будет неравенство

$$P_2 < P_1. \quad (68a)$$

Критерием выбора, например, из двух ПАВ в обоих случаях, когда  $z_1 = z_2$  или  $z_1 \neq z_2$ , может служить увеличение параметра  $P_1$  или/и уменьшение параметра  $P_2$ , как это следует из (68а), (68), (67). Такой критерий выбора изотермы адсорбции достигается оптимизацией характеристик функций  $\Gamma_{(1)}$  и  $\Gamma_{(2)}$  с учетом определения параметров  $P_1$ ,  $P_2$  в (49) и (56).

Определение величины параметра  $z$ , который сильно облегчил бы проверку адекватности тео-

рии и ее использование, является новой, выходящей за рамки статьи, задачей. Ее решение требует разработки специальных методик в будущих исследованиях.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На основе построенной ранее теории однокомпонентной равновесной адсорбции из жидкости на твердой поверхности исследована аналитически термодинамическая оценка эффекта Ребиндера — приращение поверхностного натяжения межфазного слоя — в функции от объемной концентрации адсорбата в жидком растворе в случае исходной изотермы — на недеформированной поверхности — S-образного вида.

2. Показано, что функция этой зависимости может иметь и куполообразную форму и монотонно растущую с концентрацией адсорбата.

3. В терминах параметров теории выведены условия, при которых происходит переход от куполообразной формы к монотонно возрастающей.

4. Такой переход от одной изотермы к другой может помочь избежать резкую концентрационную избирательность действия эффекта Ребиндера при использовании ПАВ в разрушении твердых материалов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ребиндер П.А. // VI съезд русских физиков. М.: ОГИЗ, 1928. С. 29.
2. Ребиндер П.А., Шрейнер Л.А., Жигач К.Д. Понижение твердости в бурении. М., Л.: АН СССР, 1944. 199 с.
3. Грей Дж.Р., Дарли Г.С.Г. Состав и свойства буровых агентов. М.: Изд. "Недра", 1985. 509 с.
4. Евсеев В.Д. // Бурение и нефть. 2010. № 9. С. 16.
5. Подгаецкий Э.М. // Электрохимия. 1999. Т. 35. С. 528.
6. Подгаецкий Э.М. // Электрохимия. 2005. Т. 41. С. 20.
7. Подгаецкий Э.М. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2010. № 1. С. 97.
8. Подгаецкий Э.М. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2013. Т. 49. С. 155.
9. Подгаецкий Э.М. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2013. Т. 49. С. 239.
10. Подгаецкий Э.М. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т. 50. С. 339.
11. Подгаецкий Э.М. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. С. 572; 2017. Т. 53. С. 233; 2018. Т. 54. С. 435.
12. Bouzerda M. Ph.D. Thesis, CNRS Lab 330 Montpellier, 1991.
13. Латышев О.Г. Разрушение горных пород. М.: Теплотехник, 2007. 672 с.
14. Bouzerda M., Lindheimer M., Partyka S., Brun B. // Adsorption on New and Modified Inorganic Sorbents. 1996. V. 99. P. 611.