

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ**

УДК 541.13 УДК 622

**ПОСТРОЕНИЕ ФУНКЦИИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ОЦЕНКИ
ЭФФЕКТА РЕБИНДЕРА ПРИ АДСОРБЦИИ СУЛЬФОНОЛА
НА ИЗВЕСТНЯКЕ**

© 2020 г. Э. М. Подгаецкий*

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

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

Поступила в редакцию 15.12.2019 г.

После доработки 15.04.2020 г.

Принята к публикации 22.04.2020 г.

Строится аналитически термодинамическая оценка эффекта Ребиндера, при адсорбции сульфонола из водного раствора на плоской поверхности известняка. Для построенной функции оценки эффекта (приращения поверхностного натяжения) получены условия ее куполообразной формы в зависимости от объемной концентрации сульфонола. Сравнение экспериментальной кривой поверхностной твердости известняка с функцией термодинамической оценки эффекта Ребиндера показывает их симбатность во всей области значений объемной концентрации вплоть до сегмента концентраций с плотным адсорбционным слоем ПАВ. Для последующей области концентраций предлагается механизм, объясняющий возникающее различие теории и эксперимента.

DOI: 10.31857/S004418562005023X

ВВЕДЕНИЕ

Построенная ранее [1–3] термодинамическая теория адсорбции на поверхности твердого тела с учетом ее деформации ϑ и электрического заряда на ней позволила вывести затем [4, 5] аналитически термодинамическую оценку эффекта Ребиндера, то есть приращения поверхностного натяжения $\tilde{\sigma}_r$ межфазного слоя – $\Delta\tilde{\sigma}_r$, после адсорбции активного компонента раствора на плоской твердой поверхности.

Формула для $\Delta\tilde{\sigma}_r$, впервые полученная в [5], не использует ограничение малых ϑ и может служить индикатором управления в задаче оптимизации по параметрам теории либо в целях реконструкции неизвестного параметра теории.

К числу исходных данных, необходимых для расчета функции $\Delta\tilde{\sigma}_r$, относится в первую очередь функция изотермы равновесной адсорбции в отсутствие деформации, т.е. зависимость поверхностной концентрации $\tilde{\Gamma}$ активного компонента раствора от объемной его концентрации \tilde{c} при $\vartheta = 0$. Которая входит в формулу $\Delta\tilde{\sigma}_r$ в выражение подинтегрального оператора \tilde{I} .

$$\tilde{I} = \int_0^{\tilde{\Gamma}} \tilde{\Gamma}' \frac{d\tilde{c}}{\tilde{c}(\tilde{\Gamma}')} d\tilde{\Gamma}'.$$

Что означает зависимость величины $\Delta\tilde{\sigma}_r$, не только от актуального, в данной точке равновесного состояния, значения поверхностной концентрации $\tilde{\Gamma}$ активного компонента, но и от предшествующих ее значений $\tilde{\Gamma}' < \tilde{\Gamma}$. Совместное наличие изотермы адсорбции ДТАБ (бромид додецилтриметиламмония) на кремнеземе в литературе [6] и экспериментов по бурению в кварце, граните и микроклине [7] позволило рассчитать функцию $\Delta\tilde{\sigma}_r(\tilde{c})$ [8]. Аналитический вид функции $\Delta\tilde{\sigma}_r(\tilde{c})$ был получен благодаря S-образной форме изотермы ДТАБ, что позволяет использовать кусочно-линейную аппроксимацию изотермы ДТАБ и найти выражение оператора \tilde{I} в элементарных функциях.

Выведенная таким способом зависимость $\Delta\tilde{\sigma}_r, \tilde{c}$ в [8] оказалась симбатной к экспериментальной зависимости величины эффекта V, \tilde{c} (V – скорость бурения в горной породе) на кварце и граните по знаку производных обеих кривых и имела куполообразную форму как и зависимость V, \tilde{c} . При этом значение \tilde{c}_{\max} (точка вершины купола на оси \tilde{c}) в теории совпадает по построению с экспериментальным значением $\tilde{c}_{\max}^{(ex)}$. Большое число ПАВ, созданных в промышленности, редко сопровождаются экспериментальными изотермами соответствующих ПАВ на твердой поверх-

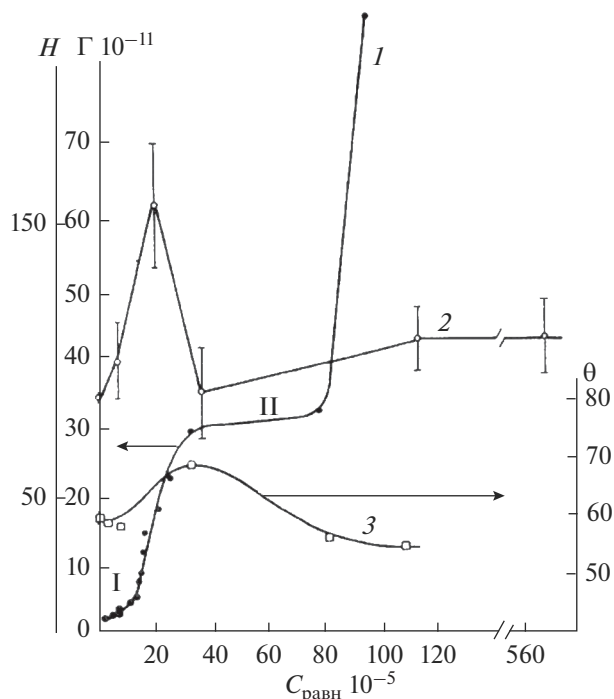


Рис. 1. Зависимость адсорбции Γ (моль/см²) (1), микротвердости H (кг/мм²) (2) и краевого угла смачивания θ (град) (3) от концентрации сульфанола в воде $C_{\text{равн}}$ (моль/л) [10].

ности [9]. Что сильно затрудняет их целевое расчетное применение.

Имеющийся в [10] комплект измерений изотермы адсорбции супронола из водного раствора на известняке и его поверхностной твердости H (рис. 1) дает редкую возможность проверить предлагаемую теорию эффекта Ребиндера на едином объекте. В том числе получить условия куполообразности кривой $\Delta\tilde{\sigma}_r, \tilde{c}$ в терминах параметров теории, так как в эксперименте [10] такая куполообразность имеет резкую форму.

ИСХОДНЫЕ УРАВНЕНИЯ

Рассмотрим равновесную однокомпонентную адсорбцию из жидкого раствора на твердой плоской поверхности с учетом ее конечной деформации и наличия на ней электрического заряда [5]. Введем размерные величины для термодинамического описания межфазного слоя жидкость/твердая фаза: $\tilde{c}, \tilde{\Gamma}, \tilde{\phi}, \tilde{\sigma}_r, \tilde{q}$ — соответственно объемная, поверхностная концентрации адсорбата, электрический потенциал твердой фазы, поверхностное натяжение межфазного слоя и удельная плотность электрического поверхностного заряда.

Далее перейдем к безразмерным величинам

$$c = \frac{\tilde{c}}{c_*}, \quad \Gamma = \frac{\tilde{\Gamma}}{\Gamma_*}, \quad \phi = \frac{\tilde{\phi}}{\phi_*}, \quad (1)$$

$$\sigma_r = \frac{\tilde{\sigma}_r}{RT\Gamma_*}, \quad q = \frac{\tilde{q}\phi_*}{RT\Gamma_*},$$

где R — универсальная газовая постоянная, $T \equiv \text{const}$ — абсолютная температура в системе, c_*, ϕ_*, Γ_* — масштабные параметры соответствующих физических переменных, выбираемые произвольно; неизменным также полагается и давление в системе [1–5].

Деформация твердой поверхности ϑ определяется выражением

$$\vartheta \equiv \frac{S - S_0}{S_0},$$

где S_0 и S — площадь межфазной поверхности жидкость/твердая фаза до и после деформации.

В [4, 5] для модели двух параллельных конденсаторов поверхностного слоя [11], обобщенной и для учета деформации поверхности, были выведены уравнение поверхности слоя

$$q \equiv \frac{\tilde{q}\phi_*}{RT\Gamma_*} = \varepsilon_0(\phi, \vartheta) + \varepsilon_1(\phi)\Gamma + \Gamma \frac{dg}{d\phi} \vartheta, \quad (2)$$

где $\varepsilon_0, \varepsilon_1, g$ — непрерывно дифференцируемые функции своих аргументов; и уравнение изотермы адсорбции, которое удобно записать в виде

$$Bc \exp \left\{ \int_{\phi_0}^{\phi} \varepsilon_1(\phi) d\phi - \frac{\vartheta}{1 + \vartheta} z \right\} = A(\Gamma), \quad (3)$$

где ϕ_0 — произвольное фиксированное значение ϕ , а параметр z

$$z \equiv -(1 + \vartheta)(g + k_0), \quad k_0 \equiv -g(\phi_0). \quad (4)$$

Функция $A(\Gamma)$ в (3) определяется уравнением изотермы адсорбции на недеформированной поверхности при $\phi = \phi_0$ или $\varepsilon_1 = 0$

$$Bc|_{\phi=\phi_0}^{\vartheta=0} = A(\Gamma), \quad B \equiv \text{const} \geq 0 \quad (5)$$

и удовлетворяет обычным ограничениям [1–5]

$$A(0) = 0, \quad A'(0) = \frac{dA}{d\Gamma}|_{\Gamma=0} > 0, \quad (5a)$$

$$A'(\Gamma) > 0, \quad \Gamma > 0.$$

Выпишем также выражение величины $\bar{\Delta}\sigma$, введенной в [5] и с учетом обозначения (4)

$$\bar{\Delta}\sigma \equiv -\Delta\sigma_r \equiv \sigma_r|_{\Gamma=0} - \sigma_r = I - z\Gamma,$$

$$I \equiv \int_0^{\Gamma} \Gamma \frac{A'}{A} d\Gamma. \quad (6)$$

В [5] впервые введены также термины “положительного” эффекта Ребиндера, когда $\bar{\Delta}\sigma > 0$, и “отрицательного” эффекта Ребиндера, когда $\bar{\Delta}\sigma < 0$.

Чтобы величина $\bar{\Delta}\sigma$ при малых c , например, как в эксперименте рис. 1, была положительной (“положительный” эффект), необходимо, как показано в [5], принять ограничение

$$z < 1 \tag{6a}$$

которое далее везде принимается.

ПОСТРОЕНИЕ ФУНКЦИИ-КАРКАС $\tilde{\Gamma}_{ks}$ ПО ИЗОТЕРМЕ 1 НА РИС. 1

Воспользуемся фрагментарной близостью графика изотермы адсорбции сульфанола на известняке (1, рис. 1) к линейной зависимости $\tilde{\Gamma}$ от \tilde{c} . Проведем на таких трех участках $\tilde{c}_1^0 < \tilde{c} < \tilde{c}_2^0$, $\tilde{c}_2^0 < \tilde{c} < \tilde{c}_3^0$, $\tilde{c}_3^0 < \tilde{c} < \tilde{c}_4^0$ три прямых отрезка способом ручной подгонки, как в [8], т.е. подбирая наклоны $\tilde{\kappa}_1, \tilde{\kappa}_2, \tilde{\kappa}_3$ на этих участках и дистанцию каждого отрезка к кривой графика изотермы на соответствующем интервале концентраций \tilde{c} . Точка \tilde{c}_1^0 избиралась максимально возможно удлиняющей отрезок $\tilde{c}_1^0 < \tilde{c} < \tilde{c}_2^0$ после выбора наклона $\tilde{\kappa}_1$. Точка \tilde{c}_2^0 находилась пересечением прямой с наклоном $\tilde{\kappa}_1$ и прямой с наклоном $\tilde{\kappa}_2$. Также и точка \tilde{c}_3^0 определялась пересечением прямых с наклоном $\tilde{\kappa}_3$ и $\tilde{\kappa}_2$. А точка \tilde{c}_4^0 определялась также пересечением прямых с наклоном $\tilde{\kappa}_3$ и $\tilde{\kappa}_4$. При этом численное значение $\tilde{\kappa}_4$ далее не используется.

Значения $\tilde{\Gamma}_1, \tilde{\Gamma}_2, \tilde{\Gamma}_3, \tilde{\Gamma}_4$ находятся уже по графику построенной функции-каркас $\tilde{\Gamma}_{ks}$, представленной на рис. 2.

В итоге кусочно-линейная функция-каркас $\tilde{\Gamma}_{ks}$ определяется следующим образом

$$\tilde{\Gamma}_{ks} = \begin{cases} \tilde{\Gamma}_1 + \tilde{\kappa}_1(\tilde{c} - \tilde{c}_1^0), & \tilde{c}_1^0 \leq \tilde{c} \leq \tilde{c}_2^0 \\ \tilde{\Gamma}_2 + \tilde{\kappa}_2(\tilde{c} - \tilde{c}_2^0), & \tilde{c}_2^0 \leq \tilde{c} \leq \tilde{c}_3^0, \\ \tilde{\Gamma}_3 + \tilde{\kappa}_3(\tilde{c} - \tilde{c}_3^0), & \tilde{c}_3^0 \leq \tilde{c} \leq \tilde{c}_4^0 \end{cases} \tag{7}$$

а коэффициенты $\tilde{\kappa}_1, \tilde{\kappa}_2, \tilde{\kappa}_3$ и концентрации $\tilde{c}_i^0, \tilde{\Gamma}_i (i = 1, 2, 3, 4)$ положительны и связаны условием

$$\begin{aligned} \tilde{\kappa}_i &> 0 \quad (i = 1, 2, 3), \\ \tilde{c}_4^0 &> \tilde{c}_3^0 > \tilde{c}_2^0 > \tilde{c}_1^0 > 0, \\ \tilde{\Gamma}_4 &> \tilde{\Gamma}_3 > \tilde{\Gamma}_2 > \tilde{\Gamma}_1 > 0. \end{aligned} \tag{7a}$$

Отрезок с угловым коэффициентом $\tilde{\kappa}_4$ строился также подгонкой вручную только для расчета \tilde{c}_4^0 и его численное значение не указывается. При этом значение концентраций $\tilde{c}_i^0, \tilde{\Gamma}_i$ определяются по миллиметровой (прозрачной) сетке, наложен-

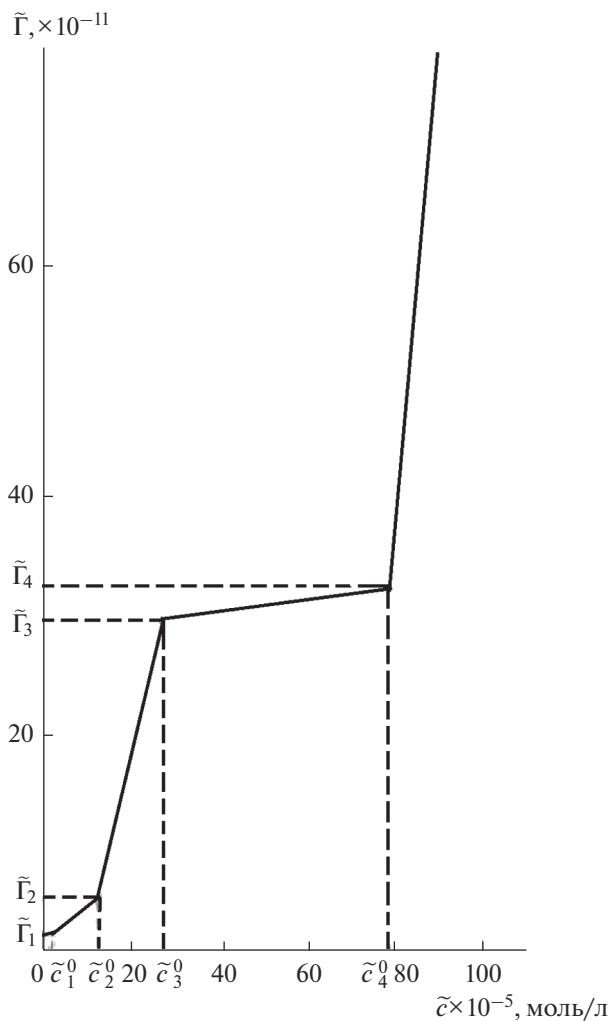


Рис. 2. График функции-каркас $\tilde{\Gamma}_{ks}$ (7).

ной на рис. 1, т.е. оцифрованы как и в [8] в единицах 1 мм по оси \tilde{c} и в единицах 1 мм↑ по оси $\tilde{\Gamma}$. Значения коэффициентов $\tilde{\kappa}_1, \tilde{\kappa}_2, \tilde{\kappa}_3$ рассчитываются по формуле тангенса угла наклона соответствующего линейного отрезка

$$\tilde{\kappa}_1 = \frac{\tilde{\Gamma}_2 - \tilde{\Gamma}_1}{\tilde{c}_2^0 - \tilde{c}_1^0}, \quad \tilde{\kappa}_2 = \frac{\tilde{\Gamma}_3 - \tilde{\Gamma}_2}{\tilde{c}_3^0 - \tilde{c}_2^0}, \quad \tilde{\kappa}_3 = \frac{\tilde{\Gamma}_4 - \tilde{\Gamma}_3}{\tilde{c}_4^0 - \tilde{c}_3^0}, \tag{8}$$

а их размерность выражается символически дробью $\frac{\text{мм}\uparrow}{\text{мм}}$.

В табл. 1 приведены полученные значения $\tilde{c}_i^0, \tilde{\Gamma}_i, \tilde{\kappa}_i$ и $\tilde{c}_{\max}^{(ex)}, \tilde{c}_{\min}^{(ex)}$, где $\tilde{c}_{\max}^{(ex)}$ является точкой максимальной величины эффекта Ребиндера, а $\tilde{c}_{\min}^{(ex)}$ — точкой минимальной величины эффекта на участке его убыли в эксперименте (рис. 1).

Переход к безразмерным $\tilde{c}_i^0, \tilde{\Gamma}_i$ осуществляется по формулам (1), а к безразмерным k_i по формулам

Таблица 1. Значения $\tilde{c}_1^0, \tilde{c}_2^0, \tilde{c}_3^0, \tilde{c}_4^0, \tilde{\Gamma}_1, \tilde{\Gamma}_2, \tilde{\Gamma}_3, \tilde{\Gamma}_4, \tilde{\kappa}_1, \tilde{\kappa}_2, \tilde{\kappa}_3, \tilde{c}_{\max}^{(ex)}, \tilde{c}_{\min}^{(ex)}$

$\tilde{c}_1^0, \text{ММ}$	$\tilde{c}_2^0, \text{ММ}$	$\tilde{c}_3^0, \text{ММ}$	$\tilde{c}_4^0, \text{ММ}$	$\tilde{\Gamma}_1, \text{ММ}\uparrow$	$\tilde{\Gamma}_2, \text{ММ}\uparrow$	$\tilde{\Gamma}_3, \text{ММ}\uparrow$	$\tilde{\Gamma}_4, \text{ММ}\uparrow$	$\tilde{\kappa}_1, \frac{\text{ММ}\uparrow}{\text{ММ}}$	$\tilde{\kappa}_2, \frac{\text{ММ}\uparrow}{\text{ММ}}$	$\tilde{\kappa}_3, \frac{\text{ММ}\uparrow}{\text{ММ}}$	$\tilde{c}_{\max}^{(ex)}, \text{ММ}$	$\tilde{c}_{\min}^{(ex)}, \text{ММ}$
2	8	17	49	2	7	43.5	46.5	0.833	4.05	0.0937	12	22

Таблица 2. Безразмерные значения величин из табл. 1

c_1^0	c_2^0	c_3^0	c_4^0	Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4	κ_1	κ_2	κ_3	$c_{\max}^{(ex)}$	$c_{\min}^{(ex)}$
0.041	0.163	0.347	1	0.043	0.150	0.935	1	0.878	4.27	0.0987	0.245	0.449

$$\tilde{\kappa}_i = \frac{\tilde{\kappa}_i c_*}{\Gamma_*}. \quad (8a)$$

В которых везде в качестве c_* и Γ_* приняты

$$c_* = \tilde{c}_4^0, \quad \Gamma_* = \tilde{\Gamma}_4, \quad (8b)$$

а безразмерные значения $c_{\max}^{(ex)}, c_{\min}^{(ex)}$ вычисляются по общей формуле (1)

$$c_{\max}^{(ex)} = \frac{\tilde{c}_{\max}^{(ex)}}{c_*}, \quad c_{\min}^{(ex)} = \frac{\tilde{c}_{\min}^{(ex)}}{c_*}. \quad (8c)$$

В табл. 2 приведены все безразмерные величины, соответствующие размерным из табл. 1 с учетом их связей (8a), (8b), (8c).

Функция $\tilde{\Gamma}_{ks}$ (7) в безразмерных переменных c , Γ с учетом (8), (8a), (8b), (8c) примет вид

$$\Gamma_{ks} \equiv \frac{\tilde{\Gamma}_{ks}}{\Gamma_*} = \begin{cases} \Gamma_1 + k_1(c - c_1^0), & c_1^0 \leq c \leq c_2^0 \\ \Gamma_2 + k_2(c - c_2^0), & c_2^0 \leq c \leq c_3^0 \\ \Gamma_3 + k_3(c - c_3^0), & c_3^0 \leq c \leq c_4^0 \end{cases}. \quad (9)$$

Введем теперь аппроксимацию $\Phi_1(c)$ для изотермы $\Gamma(c)$ в области $0 < c < c_1^0$, где функция $\Gamma(c)$ имеет заметную нелинейность, и будем использовать в качестве $\Phi_1(c)$ параболическую по разности концентраций $(c - c_1^0)$ функцию, сопряженную по наклону в точке $c = c_1^0$ с функцией Γ_{ks} , и условие Генри при $c \ll 1$

$$\Phi_1 \equiv \Gamma_1 + \kappa_1(c - c_1^0) + \eta(c - c_1^0)^2, \quad (10)$$

$$\eta = -\frac{\Gamma_1 - \kappa_1 c_1^0}{(c_1^0)^2} < 0. \quad (11)$$

Условие существования участка Генри у функции (10) при $c \ll 1$, т.е. $\left. \frac{d\Phi_1}{dc} \right|_{c=0} > 0$, выполняется с учетом (11)

$$\left. \frac{d\Phi_1}{dc} \right|_{c=0} = \kappa_1 - 2\eta c_1^0 = \kappa_1 + 2\frac{\Gamma_1 - \kappa_1 c_1^0}{c_1^0} > 0.$$

Знак второй производной $\frac{d^2\Phi_1}{dc^2}$ при $0 < c < c_1^0$ с учетом (11) является отрицательным

$$\frac{d^2\Phi_1}{dc^2} = 2\eta < 0, \quad 0 < c < c_1^0. \quad (12)$$

Неравенство (12) означает, что в области $0 < c < c_1^0$ функция Φ_1 с учетом (11) является выпуклой. При этом для производной $\frac{d\Phi_1}{dc}$ с учетом (11) найдем

$$\frac{d\Phi_1}{dc} = \kappa_1 + 2\eta(c - c_1^0) > 0, \quad 0 < c < c_1^0. \quad (12a)$$

Единую в области $0 < c < c_4^0$ аппроксимацию Γ_A изотермы $\Gamma(c)$ можно представить в виде

$$\Gamma_A = \begin{cases} \Phi_1(c), & 0 < c < c_1^0 \\ \Gamma_{ks}(c), & c_1^0 < c < c_4^0 \end{cases}. \quad (13)$$

ПОСТРОЕНИЕ АППРОКСИМАЦИИ ФУНКЦИИ $A(\Gamma)$ ПО ФУНКЦИИ Γ_A

Так как по определению функции $A(\Gamma)$ (5)

$$A(\Gamma) = Bc(\Gamma)|_{\varepsilon_1=0}^{\varepsilon_1=0}, \quad (14)$$

то для построения ее аппроксимации $A_L(\Gamma)$ по $\Gamma_A(c)$ необходимо найти обратную к $\Gamma_A(c)$ функцию $c = \hat{\Gamma}_A(\Gamma)$. Используя зависимость $\Gamma_A(c)$ (13), из (14) найдем

$$A_L(\Gamma) = Bc|_{c=\hat{\Gamma}_A} = B\hat{\Gamma}_A(\Gamma) = \begin{cases} B\hat{\Phi}_1(\Gamma), & 0 < \Gamma < \Gamma_1 \\ B\left(c_1 + \frac{\Gamma - \Gamma_1}{\kappa_1}\right), & \Gamma_1 < \Gamma < \Gamma_2 \\ B\left(c_2 + \frac{\Gamma - \Gamma_2}{\kappa_2}\right), & \Gamma_2 < \Gamma < \Gamma_3 \\ B\left(c_3 + \frac{\Gamma - \Gamma_3}{\kappa_3}\right), & \Gamma_3 < \Gamma < \Gamma_4 \end{cases}, \quad (15)$$

где $\hat{\Phi}_1(\Gamma)$ – обратная к $\Phi_1(c)$ функция.

**ВЫВОД ФУНКЦИИ $\bar{\Delta}\sigma$
И ЕЕ ПРОИЗВОДНОЙ $\frac{\partial(\bar{\Delta}\sigma)}{\partial c}$**

Рассмотрим интервал $0 < \Gamma < \Gamma_1$ ($0 < c < c_1^0$) и выразим интеграл I в (6) через переменную c

$$I \equiv \int_0^\Gamma \Gamma \frac{A'}{A} d\Gamma = \int_0^c \Gamma(c) \frac{B \frac{dc}{dc} d\Gamma}{Bc} = \int_0^c \frac{\Gamma(c)}{c} dc. \quad (16)$$

Для интервала $0 < c < c_1^0$ согласно (13) функция $\Gamma(c) = \Gamma_A(c) = \Phi_1(c)$, а интеграл I в (16) и функция $\bar{\Delta}\sigma$ примут вид

$$I = \int_0^c \frac{\Phi_1(c)}{c} dc, \quad (17)$$

$$\bar{\Delta}\sigma = \int_0^c \frac{\Phi_1(c)}{c} dc - z\Phi_1(c). \quad (18)$$

Продифференцируем равенство (18) по c

$$\frac{\partial(\bar{\Delta}\sigma)}{\partial c} = \frac{\Phi_1}{c} - z\Phi_1'. \quad (19)$$

Введем теперь функцию f с учетом (19)

$$f \equiv c \frac{\partial(\bar{\Delta}\sigma)}{\partial c} = \Phi_1 - zc\Phi_1'. \quad (20)$$

Дифференцируя (20) по c , имеем

$$\frac{df}{dc} = \Phi_1'(1-z) - zc\Phi_1''. \quad (21)$$

Из (21) с учетом (6а), (12а) и (12) найдем

$$\frac{df}{dc} > 0, \quad 0 < c < c_1^0. \quad (22)$$

Так как $f|_{c=0} = 0$ и $c > 0$, из (20) и (22) в итоге следует

$$\frac{\partial(\bar{\Delta}\sigma)}{\partial c} > 0, \quad 0 < c < c_1^0. \quad (23)$$

Пусть теперь $c_1^0 < c < c_2^0$ ($\Gamma_1 < \Gamma < \Gamma_2$). Используя выражение функции A_L из (15) при $\Gamma_1 < \Gamma < \Gamma_2$, для интеграла I в (6) найдем представление

$$I = \int_0^\Gamma \Gamma \frac{A'_L}{A_L} d\Gamma = \int_0^{\Gamma_1} \Gamma \frac{A'_L}{A_L} d\Gamma + \int_{\Gamma_1}^\Gamma \Gamma \frac{A'_L}{A_L} d\Gamma = I_1 + \int_{\Gamma_1}^\Gamma \frac{\Gamma d\Gamma}{\Gamma - \Gamma_1 + \kappa_1 c_1^0} d\Gamma = I_1 + \Gamma - \Gamma_1 + (\Gamma_1 - \kappa_1 c_1^0) \times \int_{\Gamma_1}^\Gamma \frac{d\Gamma}{\Gamma - \Gamma_1 + \kappa_1 c_1^0} = I_1 - \Gamma_1 + \Gamma + (\Gamma_1 - \kappa_1 c_1^0) \ln \left(1 + \frac{\Gamma - \Gamma_1}{\kappa_1 c_1^0} \right), \quad (24)$$

где

$$I_1 \equiv \int_0^{\Gamma_1} \Gamma \frac{A'_L}{A_L} d\Gamma = \int_0^{\Gamma_1} \Gamma \frac{[\hat{\Phi}_1(\Gamma)]'}{\hat{\Phi}_1(\Gamma)} d\Gamma. \quad (24a)$$

Подставляя I из (24) в (6), получим

$$\bar{\Delta}\sigma = I_1 - \Gamma_1 + \Gamma(1-z) + (\Gamma_1 - \kappa_1 c_1^0) \ln \left(1 + \frac{\Gamma - \Gamma_1}{\kappa_1 c_1^0} \right), \quad \Gamma_1 < \Gamma < \Gamma_2. \quad (25)$$

Дифференцируя равенство (25) по Γ , имеем

$$\frac{\partial(\bar{\Delta}\sigma)}{\partial \Gamma} = 1 - z + \frac{\Gamma_1 - \kappa_1 c_1^0}{\Gamma - \Gamma_1 + \kappa_1 c_1^0}, \quad \Gamma_1 < \Gamma < \Gamma_2. \quad (26)$$

С учетом условий (11), (6а), из (26) следует

$$\frac{\partial(\bar{\Delta}\sigma)}{\partial \Gamma} > 0, \quad \Gamma_1 < \Gamma < \Gamma_2 \quad (c_1^0 < c < c_2^0). \quad (27)$$

Чтобы найти знак производной $\frac{\partial(\bar{\Delta}\sigma)}{\partial c}$

$$\frac{\partial(\bar{\Delta}\sigma)}{\partial c} = \frac{\partial(\bar{\Delta}\sigma)}{\partial \Gamma} \frac{\partial \Gamma}{\partial c}, \quad (28)$$

выразим производную $\frac{\partial \Gamma}{\partial c}$, дифференцируя по c уравнение изотермы (3)

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial c} = \frac{A'}{cA}. \quad (29)$$

С учетом общего условия (5а) из (29) найдем

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial c} > 0, \quad c > 0. \quad (30)$$

Из (28) и (30) следует

$$\frac{\partial(\bar{\Delta}\sigma)}{\partial c} > 0, \quad c_1^0 < c < c_2^0. \quad (31)$$

Неравенства (23), (31) можно выразить одним неравенством на всей области $0 < c < c_2^0$

$$\frac{\partial(\bar{\Delta}\sigma)}{\partial c} > 0, \quad 0 < c < c_2^0. \quad (32)$$

Пусть $c_2^0 < c < c_3^0$ ($\Gamma_2 < \Gamma < \Gamma_3$). Из (6) при использовании аппроксимации A_L (15) в интервале $\Gamma_2 < \Gamma < \Gamma_3$ найдем

$$\begin{aligned} I &= \int_0^\Gamma \Gamma \frac{A'_L}{A_L} d\Gamma = \int_0^{\Gamma_1} \Gamma \frac{A'_L}{A_L} d\Gamma + \int_{\Gamma_1}^{\Gamma_2} \Gamma \frac{A'_L}{A_L} d\Gamma + \\ &+ \int_{\Gamma_2}^\Gamma \Gamma \frac{A'_L}{A_L} d\Gamma = I_1 + I_2 + \int_{\Gamma_2}^\Gamma \frac{\Gamma d\Gamma}{\Gamma - \Gamma_2 + \kappa_2 c_2^0} = \\ &= I_1 + \Gamma_2 - \Gamma_1 + (\Gamma_1 - \kappa_1 c_1^0) \int_{\Gamma_1}^{\Gamma_2} \frac{d\Gamma}{\Gamma - \Gamma_1 + \kappa_1 c_1^0} + \\ &+ \Gamma - \Gamma_2 + (\Gamma_2 - \kappa_2 c_2^0) \int_{\Gamma_2}^\Gamma \frac{d\Gamma}{\Gamma - \Gamma_2 + \kappa_2 c_2^0} = \\ &= I_1 - \Gamma_1 + \Gamma + (\Gamma_1 - \kappa_1 c_1^0) \ln \left(1 + \frac{\Gamma_2 - \Gamma_1}{\kappa_1 c_1^0} \right) + \\ &+ (\Gamma_2 - \kappa_2 c_2^0) \ln \left(1 + \frac{\Gamma - \Gamma_2}{\kappa_2 c_2^0} \right), \end{aligned} \quad (33)$$

где

$$\begin{aligned} I_2 &\equiv \int_{\Gamma_1}^{\Gamma_2} \Gamma \frac{A'_L}{A_L} d\Gamma = \int_{\Gamma_1}^{\Gamma_2} \frac{\Gamma d\Gamma}{\Gamma - \Gamma_1 + \kappa_1 c_1^0} = \\ &= \Gamma_2 - \Gamma_1 + (\Gamma_1 - \kappa_1 c_1^0) \int_{\Gamma_1}^{\Gamma_2} \frac{d\Gamma}{\Gamma - \Gamma_1 + \kappa_1 c_1^0}, \\ &\int_{\Gamma_2}^\Gamma \frac{\Gamma d\Gamma}{\Gamma - \Gamma_2 + \kappa_2 c_2^0} = \\ &= \Gamma - \Gamma_2 + (\Gamma_2 - \kappa_2 c_2^0) \ln \left(1 + \frac{\Gamma - \Gamma_2}{\kappa_2 c_2^0} \right). \end{aligned} \quad (34)$$

Подставляя (33) с учетом (34) в (6), получим выражение $\bar{\Delta}\sigma$ при $\Gamma_2 < \Gamma < \Gamma_3$

$$\begin{aligned} \bar{\Delta}\sigma &= I_1 - \Gamma_1 + \Gamma(1 - z) + (\Gamma_1 - \kappa_1 c_1^0) \times \\ &\times \ln \left(1 + \frac{\Gamma_2 - \Gamma_1}{\kappa_1 c_1^0} \right) + (\Gamma_2 - \kappa_2 c_2^0) \ln \left(1 + \frac{\Gamma - \Gamma_2}{\kappa_2 c_2^0} \right). \end{aligned} \quad (35)$$

Дифференцируя (35) по Γ , придем к равенству

$$\frac{\partial(\bar{\Delta}\sigma)}{\partial\Gamma} = 1 - z + \frac{\Gamma_2 - \kappa_2 c_2^0}{\Gamma - \Gamma_2 + \kappa_2 c_2^0}, \quad \Gamma_2 < \Gamma < \Gamma_3. \quad (36)$$

УСЛОВИЯ КУПОЛООБРАЗНОЙ ФОРМЫ ЗАВИСИМОСТИ $\bar{\Delta}\sigma, c$ В ИНТЕРВАЛЕ $0 < c < c_3^0$

Так как $\frac{\partial(\bar{\Delta}\sigma)}{\partial c} > 0$ при $0 < c < c_2^0$ (32), то условием куполообразности кривой $\bar{\Delta}\sigma, c$ в интервале $0 < c < c_3^0$ или кривой $\bar{\Delta}\sigma, \Gamma$ в интервале $0 < \Gamma < \Gamma_3$

является неравенство $\frac{\partial(\bar{\Delta}\sigma)}{\partial c} < 0$ в части интервала $\Gamma_2 < \Gamma < \Gamma_3$. С учетом (36) это условие примет вид

$$\frac{\partial(\bar{\Delta}\sigma)}{\partial\Gamma} = 1 - z - \frac{\kappa_2 c_2^0 - \Gamma_2}{\Gamma - \Gamma_2 + \kappa_2 c_2^0} < 0, \quad \Gamma_2 < \Gamma < \Gamma_M, \quad (37)$$

где Γ_M — точка в интервале $\Gamma_2 < \Gamma < \Gamma_3$ при условии $\frac{\partial(\bar{\Delta}\sigma)}{\partial\Gamma} \Big|_{\Gamma=\Gamma_M} = 0$. Из (6а) и (37) сразу следует первое необходимое условие для неравенства (37)

$$\omega_2 \equiv \frac{\Gamma_2}{\kappa_2 c_2^0} < 1. \quad (38)$$

Чтобы найти второе необходимое условие для неравенства (37), продифференцируем производную $\frac{\partial(\bar{\Delta}\sigma)}{\partial\Gamma}$ в (37) по Γ

$$\frac{\partial^2(\bar{\Delta}\sigma)}{\partial\Gamma^2} = \frac{\kappa_2 c_2^0 (1 - \omega_2)}{(\Gamma - \Gamma_2 + \kappa_2 c_2^0)^2} > 0, \quad \Gamma > \Gamma_2. \quad (39)$$

Из (37) с учетом (38) и (39) получим второе необходимое условие

$$\frac{\partial(\bar{\Delta}\sigma)}{\partial\Gamma} \Big|_{\Gamma=\Gamma_2} = \omega_2 - z < 0$$

или

$$z > \omega_2. \quad (40)$$

Найдем теперь, учитывая монотонность, согласно (39), функции $\frac{\partial(\bar{\Delta}\sigma)}{\partial\Gamma}$, единственную точку Γ_M , где

$$\frac{\partial(\bar{\Delta}\sigma)}{\partial\Gamma} \Big|_{\Gamma=\Gamma_M} = 0. \quad (41)$$

Подставляя в (41) выражение $\frac{\partial(\bar{\Delta}\sigma)}{\partial\Gamma}$ из (37), получим

$$\Gamma_M = \frac{z \kappa_2 c_2^0 (1 - \omega_2)}{1 - z}. \quad (42)$$

Тривиально проверяется, что Γ_M (42) с учетом (40) удовлетворяет условию

$$\Gamma_M > \Gamma_2. \quad (42a)$$

Чтобы выполнить условие $\Gamma_M < \Gamma_3$, из (42) придем к неравенству

$$z < \frac{\Gamma_3}{\Gamma_3 + \kappa_2 c_2^0 (1 - \omega_2)} \equiv G_0. \quad (43)$$

Из (40) и (43) вытекает условие

$$G_0 > \omega_2. \quad (44)$$

В Приложении неравенство (44) доказывается с учетом (38).

При выполнении условий (40), (43) точка Γ_M делит отрезок $\Gamma_2 < \Gamma < \Gamma_3$ на два, где

$$\frac{\partial(\bar{\Delta}\sigma)}{\partial\Gamma} < 0, \quad \Gamma_2 < \Gamma < \Gamma_M < \Gamma_3$$

$$(c_2^0 < c < c_M < c_3^0), \quad (45)$$

$$\frac{\partial(\bar{\Delta}\sigma)}{\partial\Gamma} > 0, \quad \Gamma_M < \Gamma < \Gamma_3 \quad (c_M < c < c_3^0),$$

если $\omega_2 < z < G_0$, (45a)

и

$$\frac{\partial(\bar{\Delta}\sigma)}{\partial\Gamma} < 0, \quad \Gamma_2 < \Gamma < \Gamma_3 \quad (c_2^0 < c < c_3^0), \quad (46)$$

если $\omega_2 < G_0 < z < 1$. (46a)

Точка c_M по определению соответствует точке Γ_M и попадает в интервал $c_2^0 < c_M < c_3^0$ при условии (45a) и определяется по графику изотермы (9). При этом значение ω_2 , отвечающее рис. 2, т.е. из табл. 2, удовлетворяет условию (38)

$$\omega_2 \equiv \frac{\Gamma_2}{\kappa_2 c_2^0} \cong 0.216.$$

ПРЕДСТАВЛЕНИЕ ФУНКЦИЙ

$$\bar{\Delta}\sigma \text{ и } \frac{\partial(\bar{\Delta}\sigma)}{\partial c} \text{ при } c_3^0 < c < c_4^0$$

При выводе зависимости функции $\bar{\Delta}\sigma$ от Γ или c по общей формуле (6) при $c_3^0 < c < c_4^0$ воспользуемся в интеграле I при интегрировании от c_3^0 до c линейными аппроксимациями функций $\Gamma(c)$ и $A(\Gamma)$ согласно формулам (13) и (15), т.е. функция-ми Γ_A и A_L в интервалах $c_3^0 < c < c_4^0$ и $\Gamma_3 < \Gamma < \Gamma_4$ соответственно

$$\Gamma = \Gamma_A = \Gamma_3 + \kappa_3(c - c_3^0), \quad c_3^0 < c < c_4^0, \quad (47)$$

$$A = A_L(\Gamma) = B[\kappa_3^{-1}(\Gamma - \Gamma_3) + c_3^0], \quad \Gamma_3 < \Gamma < \Gamma_4. \quad (48)$$

Выразим вначале интеграл I при $c_3^0 < c < c_4^0$

$$I = \int_0^c \frac{\Gamma(c)dc}{c} = \int_0^{c_3^0} \frac{\Gamma_A(c)dc}{c} + \int_{c_3^0}^c \frac{\Gamma_A(c)dc}{c}. \quad (49)$$

Подставляя (47) во второй интеграл в (49) получим затем из (6) с учетом (49) функцию $\bar{\Delta}\sigma(c)$

$$\begin{aligned} \bar{\Delta}\sigma = I - z\Gamma_A &= \int_0^{c_3^0} \frac{\Gamma_A(c)dc}{c} + \int_{c_3^0}^c \frac{\Gamma_3 + \kappa_3(c - c_3^0)}{c} dc - \\ &- z[\Gamma_3 + \kappa_3(c - c_3^0)] = \\ &= \int_0^{c_3^0} \frac{\Gamma_A(c)dc}{c} + (\Gamma_3 - \kappa_3 c_3^0) \ln \frac{c}{c_3^0} + \\ &+ \kappa_3(1 - z)(c - c_3^0) - z\Gamma_3 = \int_0^{c_3^0} \frac{\Gamma_A(c)dc}{c} + \\ &+ \kappa_3 c_3^0 (\omega_3 - 1) \ln \frac{c}{c_3^0} + \kappa_3(1 - z)(c - c_3^0) - z\Gamma_3, \end{aligned} \quad (50)$$

где

$$\omega_3 = \frac{\Gamma_3}{\kappa_3 c_3^0}. \quad (50a)$$

Дифференцируя равенство (50) по c , получим

$$\frac{\partial(\bar{\Delta}\sigma)}{\partial c} = \frac{\kappa_3 c_3^0 (\omega_3 - 1)}{c} + \kappa_3(1 - z). \quad (51)$$

Из (51) следует, что

$$\frac{\partial(\bar{\Delta}\sigma)}{\partial c} > 0, \quad c_3^0 < c < c_4^0, \quad (52)$$

если

$$\omega_3 > 1. \quad (53)$$

Условие (53) для параметра ω_3 в соответствие с его определением (50a) выполняется для изотерм адсорбции, имеющих маленькое значение коэффициента k_3 , как, например, в табл. 2

$$\omega_3 = \frac{\Gamma_3}{\kappa_3 c_3^0} \cong 27.3 > 1.$$

Сравнение функций $\bar{\Delta}\sigma(c)$ и $H(c)$ (H – поверхностная твердость известняка, рис. 1) в широком диапазоне концентраций $0 < c < c_4^0$ иллюстрирует возможность описания предлагаемой теорией куполообразной (32), (45), (46) формы зависимости $\bar{\Delta}\sigma(c)$ – условия (38), (53), (40). При этом зависимость функции $\bar{\Delta}\sigma(c)$ симбатна с функцией $H(c)$ в этом диапазоне c кроме узкой области вблизи точки $c_{\min}^{(ex)}$, которой соответствует в теории точка $c = c_M$. Различие их значений по табл. 2 – $c_M \cong c_3^0 = 0.347$, $c_{\min}^{(ex)} = 0.449$ – не велико и может быть вызвано неточностью значений $c_{\min}^{(ex)}$, построенных на рис. 1 всего по 3 точкам. И при большем числе точек вблизи $c_{\min}^{(ex)}$ эти значения могли бы измениться и уменьшить их различие от теоретических. Кроме того, это различие может быть уменьшено учетом электрического заряда по-

верхности известняка по уравнению изотермы (3) при наличии данных о его величине.

При $c > c_4^0$ в эксперименте на изотерме, согласно рис. 1, происходит трехкратное увеличение адсорбции $\tilde{\Gamma}$ и увеличение на два порядка коэффициента $\tilde{\kappa}_4$. Однако экспериментальных точек на оси c от c_4^0 до $c = 1.73$ только одна $c \cong 1.39$. Это оставляет возможность, при наличии вблизи $c = c_4^0$, $c > c_4^0$ дополнительных измерений, области на графике $H(c)$, где $\frac{\partial H}{\partial c} < 0$. В рамках линейной аппроксимации функции $\Gamma(c)$ в области $c > c_4^0$ аналогично (47) придем к выражению производной $\frac{\partial(\bar{\Delta}\sigma)}{\partial c}$, также аналогичному (51)

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\bar{\Delta}\sigma)}{\partial c} &= \frac{\kappa_4 c_4^0 (\omega_4 - 1)}{c} + \kappa_4 (1 - z) = \\ &= \kappa_4 (1 - z) \left[c - \frac{1 - \omega_4}{1 - z} c_4^0 \right], \quad c > c_4^0, \end{aligned} \quad (54)$$

где

$$\omega_4 \equiv \frac{\Gamma_4}{\kappa_4 c_4^0}.$$

Так как $\omega_4 \ll 1$ вследствие больших значений $\kappa_4 \sim 10^2 \kappa_3$, то при $\omega_4 < z < 1$ выполняются неравенства

$$\begin{aligned} c_{04} &\equiv \frac{1 - \omega_4}{1 - z} c_4^0 > c_4^0, \\ \frac{\partial(\bar{\Delta}\sigma)}{\partial c} &< 0, \quad c_4^0 < c < c_{04}, \quad \omega_4 < z < 1. \end{aligned} \quad (55)$$

И знак производной $\frac{\partial(\bar{\Delta}\sigma)}{\partial c}$ с учетом (55) будет совпадающим со знаком $\frac{\partial H}{\partial c}$ в рассматриваемом случае вблизи точки $c = c_4^0$, $c > c_4^0$.

Если же дополнительные точки измерения твердости известняка H вблизи точки c_4^0 , $c > c_4^0$ не изменят знак производной $\frac{\partial H}{\partial c}$ в этой области, т.е. останется положительным, то это приведет к противоречию теории с экспериментом. Объяснение этому в таком случае физически можно связать с блокировкой контакта молекул адсорбата или комплекса ПАВ с еще не адсорбированной частью поверхности твердого тела. Например, при образовании при $c > c_4^0$ второго адсорбционного слоя ПАВ, отдаленного от твердой фазы и действие которого на поверхностный слой твердой фазы становится малым, не влияющим на акту-

альные (например, на поверхностную твердость) механические свойства. В согласии с таким объяснением является вывод в [12] об образовании уже к области плато ($\tilde{c}_3^0 < \tilde{c} < \tilde{c}_4^0$) плотно упакованного адсорбционного слоя молекул ПАВ и степенью заполнения ими поверхности, близкой к 100%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На основе построенной ранее термодинамической теории эффекта Ребиндера выведена аналитическая оценка величины эффекта по экспериментальному графическому уравнению изотермы адсорбции из водного раствора супронола на известняке.

2. Выведены условия куполообразной формы кривой зависимости оценки величины эффекта от объемной концентрации ПАВ (супронола), соответствующие эксперименту по поверхностной твердости известняка и адсорбции ПАВ на его поверхности

3. Сравнение полученной оценки эффекта Ребиндера с экспериментальной кривой зависимости твердости известняка от объемной концентрации супронола в водном растворе показало их близость (симбатность) в широком интервале значений концентрации ПАВ, не выходящих дальше плато на изотерме адсорбции.

4. Предлагается объяснение отсутствия в эксперименте эффекта Ребиндера обоих знаков далее области плато на изотерме адсорбции, вследствие образования плотного адсорбционного слоя, что может вести к потере контакта и воздействия молекул вторичной адсорбции ПАВ с чистой поверхностью известняка.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Рассмотрим функцию F

$$F = \frac{\Gamma}{\Gamma + \kappa_2 c_2^0 (1 - \omega_2)}. \quad (56)$$

Из определения функции F в (56) и ω_2 в (38) с учетом неравенства в (38) следует

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial \Gamma} &= \frac{\partial}{\partial \Gamma} \left[1 - \frac{\kappa_2 c_2^0 (1 - \omega_2)}{\Gamma + \kappa_2 c_2^0 (1 - \omega_2)} \right] = \\ &= \kappa_2 c_2^0 (1 - \omega_2) \frac{1}{[\Gamma + \kappa_2 c_2^0 (1 - \omega_2)]^2} > 0. \end{aligned} \quad (57)$$

Неравенство (57) означает монотонный рост функции $F(\Gamma)$, что ведет к неравенству

$$F(\Gamma_3) > F(\Gamma_2), \quad \Gamma_2 < \Gamma_3. \quad (58)$$

Из (58) и определения ω_2 в (38) найдем

$$F(\Gamma_3) = \frac{\Gamma_3}{\Gamma_3 + \kappa_2 c_2^0 (1 - \omega_2)} > \frac{\Gamma_2}{\Gamma_2 + \kappa_2 c_2^0 (1 - \omega_2)} = \\ = \frac{\omega_2}{\omega_2 + 1 - \omega_2} = \omega_2. \quad (59)$$

Учитывая определение G_0 в (43) имеем

$$F(\Gamma_3) = G_0. \quad (60)$$

Из (59) и (60) получим неравенство (44).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Подгаецкий Э.М. // Электрохимия. 1999. Т. 35. С. 528.
2. Подгаецкий Э.М. // Электрохимия. 2005. Т. 41. С. 20.
3. Подгаецкий Э.М. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2010. Т. 46. № 4. С. 332–334. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2010. № 7. С. 97.
4. Подгаецкий Э.М. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2013. Т. 49. № 3. С. 239.
5. Подгаецкий Э.М. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т. 50. № 4. С. 339.
6. Bouzerda M. Ph.D. Thesis, CNRS Lab 330 Montpellier, 1991.
7. Грей Дж.Р., Дарли Г.С.Г. Состав и свойства буровых агентов. М.: Изд. “Недра”, 1985. 199 с.
8. Подгаецкий Э.М. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 6. С. 572, 2018. Т. 54. № 5. С. 435, 2019. Т. 55. № 2. С. 144.
9. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества. Свойства и применение. Л.: Химия, 1981. 304 с
10. Иванова Н.И., Волчкова И.Л., Курбацкий В.А., Гавриленко Н.М., Шукин Е.Д. // Журнал прикладной химии. 1990. Т. 63. С. 1478.
11. Фрумкин А.Н. // Тр. хим. Ин.-та им. Л.Я. Карпова. 1925. Вып. 4. С. 56, Z. Phys. 1926. V. 35. P. 792.
12. Иванова Н.И., Волчкова И.Л., Шукин Е.Д. // Журн. физической химии. 1990. Т. 64. С. 524.