ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ, 2021, том 57, № 6, с. 574–580

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 541.13622

К УСЛОВИЯМ РАССЛОЕНИЯ ДВУХКОМПОНЕНТНОГО АДСОРБЦИОННОГО СЛОЯ ПРИ АДСОРБЦИИ ПО ИЗОТЕРМЕ ФРУМКИНА–ДАМАСКИНА

© 2021 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 03.03.2021 г.
После доработки 12.07.2021 г.
Принята к публикации 13.07.2021 г.

Исследуется система двух уравнений совместной адсорбции из жидкого раствора по изотерме Фрумкина–Дамаскина. Выводятся аналитически условия единственности решения этих уравнений относительно поверхностных концентраций адсорбатов в терминах трехпараметрического описания изотермы при заданных значениях их объемных концентраций. Неединственность решений традиционно трактуется как возможность расслоения адсорбционного слоя. На частных примерах приведены результаты численных расчетов неединственности этих решений, возникающей при нарушении условий единственности.

Ключевые слова: совместная адсорбция, изотерма Фрумкина–Дамаскина, условия расслоения

DOI: 10.31857/S0044185621060188

ВВЕДЕНИЕ

В [1] рассматривался равновесный двухкомпонентный адсорбционный слой – частиц “a” с поверхностной концентрацией $\tilde{\Gamma}_1$ и частиц “b” с поверхностной концентрацией $\tilde{\Gamma}_2$, образованный из жидкого раствора таких же частиц “a” и “b” на электронейтральной поверхности твердого тела, но с учетом ее деформации ϑ. Выведенные в [1] уравнения изотерм совместной адсорбции базируются на уравнениях совместной адсорбции на твердой недеформированной поверхности

$$B_1 c_1\big|_{\vartheta=0} = A_1(\Gamma_1, \Gamma_2), \tag{1}$$

$$B_2 c_2\big|_{\vartheta=0} = A_2(\Gamma_1, \Gamma_2), \tag{2}$$

где B_1, B_2 – безразмерные константы, Γ_1, Γ_2 – безразмерные значения $\tilde{\Gamma}_1$, $\tilde{\Gamma}_2$ частиц “a” и “b”, адсорбируемых единичной площадью твердой поверхности

$$\Gamma_1 = \frac{\tilde{\Gamma}_1}{\Gamma_*}, \quad \Gamma_2 = \frac{\tilde{\Gamma}_2}{\Gamma_*}, \tag{3}$$

а $\Gamma_* = \Gamma_\infty$ – максимальное суммарное значение $\tilde{\Gamma}_1$ и $\tilde{\Gamma}_2$, адсорбируемое единичной площадью твердой поверхности, c_1, c_2 – соответствующие безразмерные объемные концентрации.

Система уравнений (1), (2) неизбежно с определенного этапа ведет к поиску условий, при которых обеспечивается единственность значений Γ_1, Γ_2 при заданных c_1, c_2, т.е. решений уравнений (1), (2) относительно Γ_1, Γ_2. Такое условие при однокомпонентной адсорбции по изотерме, например Фрумкина, [2]

$$B_1 c_{1\big|\substack{\vartheta=0\\ \Gamma_2=0}}} = \frac{\Gamma_1 \exp(-2a_1\Gamma_1)}{1-\Gamma_1} = A_F(\Gamma_1), \tag{4}$$

где a_1 – аттракционная постоянная Фрумкина; имеет простой вид

$$a_1 < 2.$$

Значения $a_1 > 2$ традиционно трактуются как возможность образования при определенных значениях объемной концентрации c_1 двух поверхностных фаз [3] по аналогии с уравнением Ван-дер-Ваальса. Двухфазность в адсорбционном слое также может быть вызвана физико-химически одинаковыми молекулами “a” и “b”, но с разной ориентацией к твердой поверхности при их адсорбции [4]. В этом случае описание такой ситуации математически не отличается от общей постановки в системе (1), (2).

ИСХОДНЫЕ УРАВНЕНИЯ

В [5, 6] исследование уравнений (1), (2) проводилось в частном случае совместной адсорбции — по изотерме Фрумкина–Дамаскина [7]

$$A_1 = \frac{\Gamma_1 \exp(-2a_1\Gamma_1 - 2a_3\Gamma_2)}{1 - \Gamma_1 - \Gamma_2}, \tag{5}$$

$$A_2 = \frac{\Gamma_2 \exp(-2a_2\Gamma_2 - 2a_3\Gamma_1)}{1 - \Gamma_1 - \Gamma_2}, \tag{6}$$

в области Δ значений переменных Γ_1, Γ_2

$$\begin{gathered} \Delta: 0 < \Gamma_1 + \Gamma_2 < 1, \\ 0 < \Gamma_1,\ 0 < \Gamma_2, \end{gathered} \tag{7}$$

используя сформулированный в [5] общий критерий единственности решения системы (5), (6) относительно Γ_1, Γ_2

$$J\left(\frac{A_1, A_2}{\Gamma_1, \Gamma_2}\right) \neq 0, \quad (\Gamma_1, \Gamma_2) \in \Delta, \tag{8}$$

где J — якобиан преобразований $A_1(\Gamma_1, \Gamma_2)$, $A_2(\Gamma_1, \Gamma_2)$

$$J \equiv \frac{\partial A_1}{\partial \Gamma_1}\frac{\partial A_2}{\partial \Gamma_2} - \frac{\partial A_1}{\partial \Gamma_2}\frac{\partial A_2}{\partial \Gamma_1}, \tag{9}$$

но в частном случае значений a_1, a_2, a_3, когда $a_1 = a_2$.

В последующем анализе это ограничение не обязательно и будут выводиться достаточные условия по параметрам a_1, a_2, a_3, при которых условие (8) выполняется.

Подставляя функции A_1, A_2 — (5),(6) — в левую часть (8), получим выражение функции $J\,(\Gamma_1, \Gamma_2)$

$$J = \frac{e^g J_0}{(1 - \Gamma)^4}, \tag{10}$$

где

$$\begin{gathered} J_0 \equiv [\Gamma_1 + (1 - 2a_1\Gamma_1)(1 - \Gamma)] \times \\ \times [\Gamma_2 + (1 - 2a_2\Gamma_2)(1 - \Gamma)] - \Gamma_1\Gamma_2[1 - 2a_3(1 - \Gamma)]^2, \\ g \equiv -2a_1\Gamma_1 - 2a_2\Gamma_2 - 2a_3\Gamma_2 - 2a_3\Gamma_1, \\ \Gamma \equiv \Gamma_1 + \Gamma_2. \end{gathered} \tag{11}$$

Знакоопределяющий множитель J_0 в (11) можно представить в виде

$$\begin{gathered} J_0 = \Gamma_1\Gamma_2 + \Gamma_1(1 - 2a_2\Gamma_2)(1 - \Gamma) + \\ + \Gamma_2(1 - 2a_1\Gamma_1)(1 - \Gamma) + (1 - \Gamma)^2(1 - 2a_1\Gamma_1) \times \\ \times (1 - 2a_2\Gamma_2) - \Gamma_1\Gamma_2 + 4a_3\Gamma_1\Gamma_2(1 - \Gamma) - \\ - 4\Gamma_1\Gamma_2 a_3^2(1 - \Gamma)^2 = (1 - \Gamma)[\Gamma_1(1 - 2a_2\Gamma_2) + \\ + \Gamma_2(1 - 2a_1\Gamma_1) + (1 - \Gamma)(1 - 2a_1\Gamma_1)(1 - 2a_2\Gamma_2) + \\ + 4a_3\Gamma_1\Gamma_2 - 4a_3^2\Gamma_1\Gamma_2(1 - \Gamma)] \equiv (1 - \Gamma)J_s, \end{gathered} \tag{12}$$

где

$$\begin{gathered} J_s \equiv G_0 + G_1, \\ G_0 \equiv \Gamma_1(1 - 2a_2\Gamma_2) + \Gamma_2(1 - 2a_1\Gamma_1) + \\ + (1 - \Gamma)(1 - 2a_1\Gamma_1)(1 - 2a_2\Gamma_2) = \\ = 2a_2(1 - 2a_1\Gamma_1)\Gamma_2^2 - 2a_2\Gamma_2 \times \\ \times [1 - 2a_1\Gamma_1(1 - \Gamma_1)] + 1 - 2a_1\Gamma_1(1 - \Gamma_1), \\ G_1 \equiv 4a_3\Gamma_1\Gamma_2[1 - a_3(1 - \Gamma)]. \end{gathered} \tag{12a}$$

Якобиан (9) с учетом представлений (10)–(12), (12a) примет вид

$$J = \frac{e^g J_0}{(1 - \Gamma)^4} = \frac{e^g J_s}{(1 - \Gamma)^3}. \tag{13}$$

Знакоопределяющим множителем для якобиана J в области Δ согласно равенства (13) является функция J_s, а условие (8) можно заменить неравенством

$$J_s > 0, \quad (\Gamma_1, \Gamma_2) \in \Delta \tag{14}$$

вследствие равенства

$$J\big|_{\Gamma_1 = \Gamma_2 = 0} = J_s\big|_{\Gamma_1 = \Gamma_2 = 0} = 1 > 0. \tag{14a}$$

Найдем вначале условия при которых $J_s > 0$ на всей границе области Δ.

Пусть $\Gamma_2 = 0$. Тогда границей Δ является отрезок $0 < \Gamma_1 < 1$, а необходимым условием для неравенства (14) на этом отрезке является

$$\begin{gathered} J_s\big|_{\Gamma_2 = 0} = \Gamma_1 + (1 - \Gamma_1)(1 - 2a_1\Gamma_1) = \\ = 1 - 2a_1\Gamma_1 + 2a_1\Gamma_1^2 \equiv f_1 > 0, \\ 0 < \Gamma_1 < 1. \end{gathered} \tag{15}$$

Решением неравенства (15) будет (Приложение 1)

$$a_1 < 2. \tag{16}$$

Полагая теперь $\Gamma_1 = 0$, придем к условию

$$\begin{gathered} J_s\big|_{\Gamma_1 = 0} = \Gamma_2 + (1 - \Gamma_2)(1 - 2a_2\Gamma_2) = \\ = 1 - 2a_2\Gamma_2 + 2a_2\Gamma_2^2 > 0, \quad 0 < \Gamma_2 < 1. \end{gathered} \tag{17}$$

Аналогично неравенству (15) найдем решение неравенства (17)

$$a_2 < 2. \tag{18}$$

Пусть теперь $\Gamma \equiv \Gamma_1 + \Gamma_2 = 1$. Тогда, полагая $\Gamma_2 = 1 - \Gamma_1$ из (14) и (12a), придем к необходимому условию

$$\begin{gathered} J_s\big|_{\Gamma = 1} = 1 - 2(a_1 + a_2)\Gamma_1(1 - \Gamma_1) + 4a_3\Gamma_1(1 - \Gamma_1) = \\ = 2(a_1 + a_2 - 2a_3)\Gamma_1^2 - 2(a_1 + a_2 - 2a_3)\Gamma_1 + 1 > 0, \\ 0 < \Gamma_1 < 1 - \Gamma_2. \end{gathered} \tag{19}$$

Из (19) получим решение этого неравенства относительно величины $(a_1 + a_2 - 2a_3)$, аналогичное решениям неравенств (15) и (17)

$$a_1 + a_2 - 2a_3 < 2. \tag{20}$$

Неравенство (20), как и (16), (18), являются необходимыми для выполнения условия (14). Поэтому нарушение любого из них ведет к неединственности решений уравнений (1), (2), но не при любых значений c_1, c_2.

Выразим теперь производную функции J_s по a_2 с учетом равенств (12) и (12a)

$$\frac{\partial J_s}{\partial a_2} = \frac{\partial (G_0 + G_1)}{\partial a_2} = \frac{\partial G_0}{\partial a_2} =$$
$$= -2\Gamma_1\Gamma_2 - 2\Gamma_2(1-\Gamma)(1-2a_1\Gamma_1) = \quad (21)$$
$$= -2\Gamma_2[\Gamma_1 + (1-\Gamma)(1-2a_1\Gamma_1)] = -2\Gamma_2 \times$$
$$\times [1 - \Gamma_2 - 2a_1\Gamma_1(1-\Gamma_2) + 2a_1\Gamma_1^2] = -2\Gamma_2 F_1(\Gamma_1),$$

$$F_1 \equiv 2a_1\Gamma_1^2 - v_1\Gamma_1 + 1 - \Gamma_2, \quad v_1 \equiv 2a_1(1-\Gamma_2). \quad (21a)$$

Аналогично найдем с учетом (12), (12a) производную функции J_s по a_1

$$\frac{\partial J_s}{\partial a_1} = \frac{\partial (G_0 + G_1)}{\partial a_1} = \frac{\partial G_0}{\partial a_1} =$$
$$= -2\Gamma_1[1 - \Gamma_1 - 2a_2\Gamma_2(1-\Gamma_1) + 2a_2\Gamma_2^2] = \quad (22)$$
$$= -2\Gamma_1 F_2(\Gamma_2),$$

$$F_2 \equiv 2a_2\Gamma_2^2 - v_2\Gamma_2 + 1 - \Gamma_1, \quad v_2 \equiv 2a_2(1-\Gamma_1). \quad (22a)$$

В Приложении 2 показано, что при условиях (16), (18) выполняются неравенства

$$\begin{aligned} &F_1(\Gamma_1) > 0, \quad 0 < \Gamma_1 < 1 - \Gamma_2, \\ &F_2(\Gamma_2) > 0, \quad 0 < \Gamma_2 < 1 - \Gamma_1. \end{aligned} \quad (23)$$

Из (23) с учетом (21), (22) вытекают условия монотонной зависимости функции J_s по параметрам a_1 и a_2

$$\frac{\partial J_s}{\partial a_1} < 0, \quad (23a)$$

$$\frac{\partial J_s}{\partial a_2} < 0. \quad (23b)$$

В Приложении 3 выведены с учетом (16), (18), (23a), (23b) условия (24)–(27)

$$a_1 < 1 + a_3, \quad (24)$$

$$a_2 < 1 + a_3, \quad (25)$$

$$a_1 + a_3 < 4, \quad (26)$$

$$a_2 + a_3 < 4, \quad (27)$$

при которых выполняется неравенство (14),

При этом можно отметить, что условие (20), необходимое для выполнения неравенства (14) следует из (24) и (25). Действительно, складывая левые части этих неравенств и соответственно их правые части, получим неравенство (20).

Из (14), (13) получим в итоге

$$J > 0, \quad (\Gamma_1, \Gamma_2) \in \Delta. \quad (28)$$

То есть выполняется условие единственности (8) решения уравнений (5), (6) относительно Γ_1, Γ_2, реализуемое при выполнении неравенств (16), (18), (24)–(27).

Неединственность решений уравнений (1), (2) возникает при нарушении условия (8), т.е. условия (28), но, как отмечено в [6], не при любых значениях $c_1 > 0$, $c_2 > 0$, а в определенных их областях.

ПРИМЕРЫ ЧИСЛЕННОГО РЕШЕНИЯ УРАВНЕНИЙ (5), (6)

Рассмотрим частный случай уравнений (5), (6)

$$a_1 = a_2 = 0, \quad (29)$$

$$\beta_1 = \frac{\Gamma_1 \exp(-2a_3\Gamma_2)}{1 - \Gamma_1 - \Gamma_2}, \quad (30)$$

$$\beta_2 = \frac{\Gamma_2 \exp(-2a_3\Gamma_1)}{1 - \Gamma_1 - \Gamma_2}, \quad (31)$$

$$\beta_1 \equiv B_1 c_1, \quad \beta_2 \equiv B_2 c_2. \quad (31a)$$

Исследования системы уравнений (5), (6) при $a_3 \neq 0$ выпали из поля зрения работ [7, 8], поэтому рассматриваемый теперь случай (29), но при $a_3 \neq 0$, представляет интерес. Разделив уравнение (30) на уравнение (31), получим уравнение

$$\frac{\Gamma_1}{\Gamma_2}\exp(2a_3\Gamma_1 - 2a_3\Gamma_2) = \beta_{12}, \quad (32)$$

$$\beta_{12} \equiv \frac{\beta_1}{\beta_2}. \quad (32a)$$

Используя условие (29), найдем решение уравнения (31) относительно Γ_2

$$\Gamma_2 = \frac{\beta_2(1-\Gamma_1)}{\beta_2 + \exp(-2a_3\Gamma_1)} \equiv f_2(\Gamma_1). \quad (33)$$

Заменяя уравнение (31) его решением (33) относительно Γ_2, получим два уравнения

$$\beta_1 = \frac{\Gamma_1 \exp(-2a_3 f_2)}{1 - \Gamma_1 - f_2}, \quad (34)$$

$$\frac{\Gamma_1}{f_2}\exp(2a_3\Gamma_1 - 2a_3 f_2) = \beta_{12}, \quad (35)$$

и каждое из них может служить для определения Γ_1. Логарифмируя левую и правую части (35), придем к уравнению

$$-a_3 = \frac{\ln(\beta_{12} y)}{2\Gamma_1(y-1)}, \quad (36)$$

где

$$y \equiv \frac{f_2}{\Gamma_1}. \quad (36a)$$

Заменяя уравнение (35) уравнением (36), получим в итоге вместо (34), (35) два уравнения

$$1 = \frac{\Gamma_1 \exp(-2a_3 f_2)}{(1-\Gamma_1 - f_2)\beta_1} = \frac{\exp(-2a_3 f_2)}{d} \equiv \Phi_0(\Gamma_1), \quad (37)$$

$$-a_3 = \frac{\ln(\beta_{12} y)}{2\Gamma_1(y-1)} \equiv \Phi_3(\Gamma_1), \quad (38)$$

где

$$d \equiv \frac{\beta_1(1-\Gamma_1 - f_2)}{\Gamma_1}. \quad (38а)$$

Каждое из уравнений (37), (38) с учетом определения y в (36а), d в (38а) и f_2 в (33) является уравнением относительно единственного неизвестного Γ_1 при заданных всех других параметрах, входящих в эти уравнения. Значения Γ_2 в качестве решения системы (5), (6) и соответствующие найденному Γ_1 следует определять по выражению функции f_2 (33).

Далее ограничимся отрицательными значениями a_3

$$a_3 < 0. \quad (39)$$

В случае (39) для функции $f_2(\Gamma_1)$ получим условие ее монотонного убывания по переменной Γ_1

$$\frac{\partial f_2}{\partial \Gamma_1} = \beta_2 \frac{2a_3(1-\Gamma_1)e^{-2a_3\Gamma_1} - (\beta_2 + e^{-2a_3\Gamma_1})}{(\beta_2 + e^{-2a_3\Gamma_1})^2} < 0, \quad (40)$$

так как $\beta_2 > 0$, $0 \le \Gamma < 1$.

Из (40) следует также монотонная зависимость функции $y(\Gamma_1)$

$$\frac{\partial y}{\partial \Gamma_1} = \frac{\partial}{\partial \Gamma_1}\left(\frac{f_2}{\Gamma_1}\right) = \frac{\dfrac{\partial f_2}{\partial \Gamma_1}\Gamma_1 - f_2}{\Gamma_1^2} < 0, \quad 0 < \Gamma_1 < 1. \quad (41)$$

Введем теперь точку Γ_z в интервале $0 < \Gamma_z < 1$ из условия

$$y\big|_{\Gamma_1 = \Gamma_z} = 1. \quad (42)$$

Подставляя в (42) выражение y из (36а) с учетом (33), получим трансцендентное уравнение для определения Γ_z

$$\beta_2 = \frac{\Gamma_z e^{-2a_3\Gamma_z}}{1-2\Gamma_z}, \quad 0 < \Gamma_z < 0.5. \quad (43)$$

Функция $y(\Gamma_1)$ с учетом (35) и (42) удовлетворяет краевым условиям

$$y\big|_{\Gamma_1=0} = +\infty, \quad y\big|_{\Gamma_1=\Gamma_z} = 1. \quad (44)$$

Полагая вначале $\beta_1 \ne \beta_2$, будем считать $\beta_1 > \beta_2$, т.е.

$$\beta_{12} > 1. \quad (45)$$

Из (41) и (42) находим

$$y > 1, \quad 0 < \Gamma_1 < \Gamma_z. \quad (46)$$

Из (45) и (46) следует

$$\Phi_3(\Gamma_1) > 0, \quad 0 < \Gamma_1 < \Gamma_z. \quad (47)$$

При этом из (44) получим асимптотику функции $\Phi_3(\Gamma_1)$ на концах интервала $0 < \Gamma_1 < \Gamma_z$

$$\Phi_3\big|_{\Gamma_1=+0} = +\infty, \quad \Phi_3\big|_{\Gamma_1=\Gamma_z-0} = +\infty. \quad (48)$$

Вид зависимости функции $\Phi_3(\Gamma_1)$ в соседнем интервале $\Gamma_z < \Gamma_1 < 1$ определяется неравенством (Приложение 4)

$$\frac{\partial \Phi_3}{\partial \Gamma_1} > 0, \quad \Gamma_z < \Gamma_1 < 1. \quad (49)$$

Введем также единственную с учетом (49) точку Γ_0 в интервале $\Gamma_z < \Gamma_0 < 1$, где

$$\Phi_3\big|_{\Gamma_1=\Gamma_0} = \left[\frac{\ln(\beta_{12}y)}{2\Gamma_1(y-1)}\right]_{\Gamma_1=\Gamma_0} = 0, \quad \beta_{12}y\big|_{\Gamma_1=\Gamma_0} = 1. \quad (50)$$

Используя определение y в (36а) и выражение функции f_2 (33), из (50) найдем трансцендентное уравнение для определения Γ_0

$$\beta_1 = \frac{\Gamma_0(\beta_2 + e^{-2a_3\Gamma_0})}{1-\Gamma_0}. \quad (51)$$

Из (41), (42) и (45) придем к неравенствам

$$\beta_{12}y > 1, \quad \Gamma_z < \Gamma_1 < \Gamma_0, \quad y\big|_{\Gamma_1=\Gamma_0} = \frac{1}{\beta_{12}} < 1. \quad (52)$$

Условия (52) и (41) с учетом определения функции Φ_3 в (36) приводят к неравенству

$$\Phi_3(\Gamma_1) < 0, \quad 0 < \Gamma_z < \Gamma_1 < \Gamma_0. \quad (53)$$

Асимптотика функции $\Phi_3(\Gamma_1)$ при $\Gamma_1 \to 1$ вытекает с учетом (33) из равенства

$$y\big|_{\Gamma_1=1} = 0,$$

то есть

$$\Phi_3\big|_{\Gamma_1=1} = +\infty. \quad (54)$$

Поэтому область значений Γ_1, где возможно наличие корней уравнения (38) при $a_3 < 0$, с учетом (47) и (53) сужается к двум интервалам

$$0 < \Gamma_1 < \Gamma_z, \quad \Gamma_0 < \Gamma_1 < 1. \quad (54а)$$

При этом вследствие монотонного роста функции $\Phi_3(\Gamma_1)$ в области (49) корень уравнения (38) в интервале $\Gamma_0 < \Gamma_1 < 1$ является единственным.

Таким образом уравнение (38) при условии (45) и с учетом асимптотик функции $\Phi_3(\Gamma_1)$ (48) может иметь в области $0 < \Gamma_1 < \Gamma_z$ неединственное решение, а в области $\Gamma_0 < \Gamma_1 < 1$ единственное.

Пусть теперь

$$\beta_{12} = 1. \quad (55)$$

В случае (55) точки Γ_z и Γ_0 согласно их определению в (43) и в (51) совпадают. При этом сингулярность функции $\Phi_3(\Gamma_1)$ в этой точке исчезает

$$\lim_{\Gamma_1\to\Gamma_z}\Phi_3(\Gamma_1) = \lim_{\Gamma_1\to\Gamma_z}\frac{1}{2\Gamma_1}\lim_{y\to 1}\frac{\ln y}{y-1} = \\ = \frac{1}{2\Gamma_z}\lim_{y\to 1}\frac{y^{-1}}{1} = \frac{1}{2\Gamma_z} > 0. \quad (56)$$

Равенство $\Gamma_0 = \Gamma_z$ и условие (56) означают, что область $\Gamma_z < \Gamma_1 < \Gamma_0$, где $\Phi_3(\Gamma_1) < 0$, исчезает, т.е. при условии (55)

$$\Phi_3(\Gamma_1) > 0, \quad 0 < \Gamma_1 < 1. \quad (57)$$

При этом функция $\Phi_3(\Gamma_1)$ на концах интервала $0 < \Gamma_1 < 1$ с учетом ее определения (38) имеет асимптотики

$$\Phi_3\big|_{\Gamma_1=0+0} = +\infty, \quad \Phi_3\big|_{\Gamma_1=1-0} = +\infty. \quad (58)$$

Возможное отсутствие решений уравнения (38), например, при $-a_3 < 1$ ($a_3 < 0$), будет означать лишь, что решение системы (30), (31) следует искать среди корней уравнения (37), т.к. краевые значения функции $\Phi_0(\Gamma_1)$ в интервале $0 < \Gamma_1 < 1$

$$\Phi_0\big|_{\Gamma_1=0} = 0, \quad \Phi_0\big|_{\Gamma_1=1-0} = +\infty \quad (59)$$

обеспечивают существование корня в этом интервале.

Учитывая краевые значения (58) функции Φ_3, парное (неединственное) решение уравнения (38) находится при заданном значении $a_3 < 0$ (как пересечение графика функции $\Phi_3(\Gamma_1)$ с горизонтальной прямой $-a_3$) в интервале $0 < \Gamma_1 < \Gamma_z$, если $\beta_{12} > 1$. График этой функции легко рассчитывается. Если же $\beta_{12} = 1$, то решение системы (30), (31) следует искать среди корней обоих уравнений (38) и (37) в зависимости от величины ($-a_3$), т.е. от критерия единственности в данных условиях (24).

В табл. 1–5 приведены рассчитанные указанным способом значения Γ_1 и Γ_2 и соответствующие значения функций Φ_3 и Φ_0 при фиксированных β_1, β_2, a_3, и значения Γ_z и Γ_0, рассчитанные из уравнений (43) и (51), когда $\Gamma_z \neq \Gamma_0$.

Полученные численно результаты полностью соответствуют условиям единственности (16), (18), (24)–(27) ($-a_3 < 1$ при условии (29)) в табл. 1, 2 и демонстрируют возможность неединственности (при $-a_3 > 1$), но при определенных значениях β_1, β_2 – табл. 3–5.

В случае однокомпонентной адсорбции по изотерме Фрумкина (4) при $a_1 > 2$ (притяжение между молекулами адсорбата) как известно, образуется S-образность ее формы. При $a_1 < 0$ (отталкивание между молекулами) S-образность исчезает. Для двухкомпонентной изотермы (5), (6) Фрумкина–Дамаскина полученные результаты уже в частном случае (29) (табл. 4, 5) демонстрируют обратный случаю однокомпонентной адсорбции эффект – неединственность решения системы (30), (31) при $a_3 < 0$ (отталкивание между молекулами “a” и “b”) с ростом величины ($-a_3$).

Таблица 1. $a_3 = -0.9$, $\beta_1 = 4$, $\beta_2 = 2$

Γ_1	Γ_2	Φ_3	Φ_0	Γ_z	Γ_0
0.665	0.12617	0.8991	0.9991	0.3418	0.478

Таблица 2. $a_3 = -0.9$, $\beta_1 = 4$, $\beta_2 = 4$

Γ_1	Γ_2	Φ_0
0.398	0.398	0.9998

Таблица 3. $a_3 = -1.5$, $\beta_1 = 4$, $\beta_2 = 2$

Γ_1	Γ_2	Φ_3	Φ_0	Γ_z	Γ_0
0.741	0.0461	1.499	0.9992	0.3071	0.364

Таблица 4. $a_3 = -1.5$, $\beta_1 = \beta_2 = 4$

Γ_1	Γ_2	Φ_3	Φ_0
0.1622	0.5956	1.5006	0.9994
0.596	0.1619	1.5009	1.0007

Таблица 5. $a_3 = -3$, $\beta_1 = 4$, $\beta_2 = 2$, $\Gamma_z = 0.2419$, $\Gamma_0 = 0.316$

Γ_1	Γ_2	Φ_3	Φ_0
0.0946	0.481	3.0008	0.9993
0.054	0.559	2.9989	1.0001
0.794	0.00345	3.0003	1.0005

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Исследовалась система нелинейных уравнений двухкомпонентной адсорбции в задаче об условиях расслоения в таком адсорбционном слое при адсорбции по изотерме Фрумкина–Дамаскина.

2. Выведены аналитически условия единственности решения нелинейных уравнений двухкомпонентной адсорбции относительно поверхностных концентраций каждого компонента при заданных их объемных концентрациях в случае трехпараметрического описания совместной адсорбции по изотерме Фрумкина–Дамаскина.

3. На частном примере параметров двухкомпонентной адсорбции по изотерме Фрумкина–Дамаскина показано, что большое значение параметра взаимодействия между молекулами разных адсорбатов (но при отталкивании – отрицателное) приводит к неединственности решения нелинейных уравнений совместной адсорбции, в отличие от случая однокомпонентной адсорбции при отрицательных значениях аттракционного параметра Фрумкина.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Знак параболической функции f_1 (15) при $0 < \Gamma_1 < 1$

$$f_1 \equiv 1 - 2a_1\Gamma_1 + 2a_1\Gamma_1^2$$

определяется ее корнями $\Gamma_1^{(1)}$, $\Gamma_1^{(2)}$

$$\Gamma_1^{(1,2)} = \frac{1}{2}\left[1 \mp \sqrt{1 - \frac{2}{a_1}}\right]. \quad (60)$$

Если $a_1 < 0$, то $\Gamma_1^{(1)} < 0$ и $\Gamma_1^{(2)} = \frac{1}{2}\left[1 + \sqrt{1 - \frac{2}{a_1}}\right] > 1$ и

$$f_1 > 0, \quad 0 < \Gamma_1 < 1. \quad (61)$$

Если $0 < a_1 < 2$, то оба корня (60) мнимые и

$$f_1 > 0, \quad -\infty < \Gamma_1 < +\infty. \quad (62)$$

Если же $a_1 > 2$, то $0 < \Gamma_1^{(1)} < 0.5 < \Gamma_1^{(2)} < 1$ и

$$f_1 \begin{cases} > 0, & 0 < \Gamma_1 < \Gamma_1^{(1)} \\ < 0, & \Gamma_1^{(1)} < \Gamma_1 < \Gamma_1^{(2)} < 1 \end{cases}. \quad (63)$$

Из (61)–(63) следует, что условию (15) неравенства (63) не удовлетворяют. Значит решением неравенства (15) является

$$a_1 < 2.$$

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Найдем знак параболической функции $F_1(\Gamma_1)$ (21а) в случае

$$a_1 > 0 \quad (64)$$

и при условии (15).

С учетом определения v_1 в (21а) и ограничения (16) из (64) найдем

$$0 < v_1 < 4. \quad (65)$$

Из условия (65) следует, что дискриминант d_1

$$d_1 \equiv v_1^2 - 4v_1 < 0.$$

То есть функция $F_1(\Gamma_1)$ при всех Γ_1 корней не имеет и

$$F_1(\Gamma_1) > 0, \quad -\infty < \Gamma_1 < +\infty, \quad 0 < \Gamma_2 < 1. \quad (66)$$

Если $v_1 = 0$ ($a_1 = 0$), то неравенство (66) также выполняется при всех Γ_1 и $0 \le \Gamma_2 < 1$. Пусть теперь

$$a_1 < 0. \quad (67)$$

Тогда единственным положительным корнем параболы $F_1(\Gamma_1)$ является $\Gamma_1 = \Gamma_{a_1}$, где

$$\Gamma_{a_1} \equiv \frac{1 - \Gamma_2}{2}\left[1 + \sqrt{1 - \frac{4}{v_1}}\right] > 1 - \Gamma_2, \quad F_1\Big|_{\Gamma_1 = \Gamma_{a_1}} = 0 \quad (68)$$

и выполняется неравенство

$$F_1(\Gamma_1) > 0, \quad 0 < \Gamma_1 < \Gamma_{a_1}, \quad 0 < \Gamma_2 < 1. \quad (69)$$

Так как согласно (68) $\Gamma_{a_1} > 1 - \Gamma_2$ из (69) и (66) следует, что при $a_1 > 0$ или $a_1 < 0$

$$F_1(\Gamma_1) > 0, \quad 0 < \Gamma_1 < 1 - \Gamma_2, \quad 0 < \Gamma_2 < 1. \quad (70)$$

Для функции $F_2(\Gamma_2)$ неравенство

$$F_2(\Gamma_2) > 0, \quad 0 < \Gamma_2 < 1 - \Gamma_1, \quad 0 < \mathit{\Gamma}_1 < 1 \quad (71)$$

выводится при условии (18) совершенно аналогично выводу (70).

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Пусть параметры a_1, a_2, a_3 удовлетворяют условиям

$$a_1 < 1 + a_3, \quad (72)$$

$$a_2 < 1 + a_3, \quad (73)$$

$$a_1 + a_3 < 4, \quad (74)$$

$$a_2 + a_3 < 4. \quad (75)$$

Введем величину a_m из условия

$$a_1 < a_m < \min(1 + a_3, 4 - a_3), \quad (76)$$

$$a_2 < a_m < \min(1 + a_3, 4 - a_3). \quad (77)$$

Чтобы неравенства (76), (77) были возможны, необходимо и достаточно выполнить условия

$$a_1 < \min(1 + a_3, 4 - a_3), \quad (78)$$

$$a_2 < \min(1 + a_3, 4 - a_3). \quad (79)$$

Каждое неравенство (78), (79) выполняется как следствие соответствующего неравенства в (72), (73).

Так как

$$\min(1 + a_3, 4 - a_3) \le 1 + a_3, \quad (80)$$

то из каждого неравенства (76), (77) с учетом (80) получим одинаковое следствие

$$a_m < 1 + a_3$$

или

$$a_m - a_3 < 1. \quad (81)$$

Так как

$$\min(1 + a_3, 4 - a_3) \le 4 - a_3, \quad (82)$$

то из каждого неравенства (76), (77) с учетом (82) получим тоже одинаковое следствие

$$a_m < 4 - a_3$$

Или

$$a_m + a_3 < 4. \quad (83)$$

Таким образом a_m при заданных a_1, a_2, a_3 с условиями (72)–(75) существует и удовлетворяет неравенствам

$$\max(a_1, a_2) < a_m < \min(1 + a_3, 4 - a_3). \quad (84)$$

При этом правый конец диапазона a_m в (84) может превышать 2 (например, при $a_3 = 1.5$). Поэтому, при условиях (72)–(75) можно принять ограничение для a_m

$$a_m < 2. \quad (85)$$

Из которого с учетом (76), (77) следует с необходимостью

$$a_1 < a_m < 2, \quad a_2 < a_m < 2, \quad (86)$$

а из (86) придем к необходимым для неравенства (14) ограничениям (16), (18).

Теперь, согласно полученному в [6] результату функция J_s удовлетворяет при условии (85), (81), (83) неравенству

$$J_s\big|_{\substack{a_1 = a_m \\ a_2 = a_m}} > 0. \quad (87)$$

С учетом полученных в (23a) и (23b) условий монотонного убывания функции J_s по параметрам a_1, a_2 и неравенств (86) выполняется неравенство (14)

$$J_s > J_s\big|_{\substack{a_1 = a_m \\ a_2 = a_m}} > 0.$$

ПРИЛОЖЕНИЕ 4

Представим функцию Φ_3 (38) в виде

$$\Phi_3 \equiv \frac{\ln(\beta_{12} y)}{2\Gamma_1 (y - 1)} = \frac{\ln(\beta_{12} y)}{2[f_2(\Gamma_1) - \Gamma_1]} \equiv \frac{U}{2V}, \quad (88)$$

где

$$U \equiv \ln(\beta_{12} y), \quad V \equiv f_2 - \Gamma_1. \quad (88a)$$

Дифференцируя равенство (88) по Γ_1 имеем

$$\frac{d\Phi_3}{d\Gamma_1} = \frac{\frac{dU}{d\Gamma_1} V - U \frac{dV}{d\Gamma_1}}{2(V)^2}. \quad (89)$$

С учетом определения функций U, V в (88a) для их производных найдем

$$\frac{dV}{d\Gamma_1} = \frac{df_2}{d\Gamma_1} - 1, \quad (90)$$

$$\frac{dU}{d\Gamma_1} = \frac{\partial U}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial \Gamma_1} = y^{-1} \frac{\partial y}{\partial \Gamma_1}. \quad (91)$$

Учитывая неравенство (40) для производной $\frac{df_2}{d\Gamma_1}$ из (90) имеем

$$\frac{dV}{d\Gamma_1} < 0, \quad 0 < \Gamma_1 < 1. \quad (92)$$

Подставляя в (91) представление y из (36a) с учетом (40) получим

$$\frac{dU}{d\Gamma_1} = \frac{1}{y\Gamma_1^2} \left[\frac{df_2}{d\Gamma_1} \Gamma_1 - f_2 \right] < 0, \quad 0 < \Gamma_1 < 1. \quad (93)$$

Так как в области $\Gamma_z < \Gamma_1 < 1$

$$y < 1, \quad V < 0, \quad \Gamma_z < \Gamma_1 < 1, \quad (94)$$

то из (89) с учетом (92)–(94) приходим к неравенству (49)

$$\frac{d\Phi_3}{d\Gamma_1} > 0, \quad \Gamma_z < \Gamma_1 < 1.$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Подгаецкий Э.М.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т. 48. № 4. С. 155.
2. *Фрумкин А.Н.* // Тр. хим. ин-та им. Л.Я. Карпова. 1925. № 4. С. 56.
3. *Оуара К., Лифшиц В.Г., Саранин А.А. и др.* // Введение в физику поверхности. М.: Наука, 2006. 490 с.
4. *Дамаскин Б.Б.* // Электрохимия. 1977. Т. 12. № 6. С. 816.
5. *Подгаецкий Э.М.* // Электрохимия. 1974. Т. 10. № 4. С. 666.
6. *Подгаецкий Э.М.* // Электрохимия. 1975. Т. 11. № 11. С. 1759.
7. *Дамаскин Б.Б.* // Электрохимия. 1969. Т. 5. № 2. С. 346.
8. *Харкац Ю.И.* // Электрохимия. 1980. Т. 16. № 12. С. 1820.