

**Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
"Чеченский государственный университет"**

ДАДАШЕВ Р.Х., ЭЛИМХАНОВ Д.З.

ТЕРМОДИНАМИКА ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Учебное пособие

Грозный – 2021

**Печатается по решению Ученого совета
ФГБОУ «Чеченский государственный университет»
протокол № 7 от 01.10. 2020 г.
и по решению УМС ФГБОУ «Чеченский государственный университет»
протокол заседания №1 от 18.09. 2020 г.**

УДК 532.04.541.1
ББК 22.37
Д 12

Рецензенты:

*Джамбулатов Р.С. – канд. физ.-мат. наук, заведующий
отделом физико-математических исследований
Комплексного научно-исследовательского института
им. Х.И. Ибрагимова РАН*

*Акаева М.М. – канд. тех. наук, и.о. зав. кафедрой
теоретической физики ФГБОУ ВО «Чеченский
государственный университет»*

Дадашев Р.Х., Элимханов Д.З. Термодинамика поверхностных явлений. Учебное пособие / Дадашев Р.Х., Элимханов Д.З. [Текст] – Грозный: издательство ФГБОУ ВО «Чеченский государственный университет». 2021. – 112 с.

В учебном пособии рассмотрены основные положения теории капиллярности Гиббса и другие важные вопросы термодинамики поверхностных явлений, которые разработаны в последние годы.

Учебное пособие рассчитано на широкий круг научных работников – физиков, химиков, инженеров и материаловедов. Она будет полезна специалистам и научным работникам в области физики и химии конденсированного состояния, студентам, аспирантам и инженерно-техническому персоналу, а также для преподавания специальных дисциплин в области физики и химии поверхности.

© Дадашев Р.Х., Элимханов Д.З., 2021 г.

© ФГБОУ ВО «Чеченский государственный университет», 2021 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	4
ГЛАВА I. ПЛОСКАЯ ПОВЕРХНОСТЬ РАЗДЕЛА ФАЗ	5
1.1. Физическая граница раздела фаз	5
1.2. Элементарная работа деформации, поверхностное натяжение плоского слоя	10
1.3. Метод Гиббса в термодинамике поверхностных явлений	14
1.4. Метод термодинамических потенциалов. Избыточные термодинамические потенциалы.....	21
1.5. Адсорбционное уравнение Гиббса.....	29
1.6. Зависимость избыточных термодинамических величин от положения разделяющей поверхности.....	32
1.7. Различные способы выбора разделяющей поверхности.....	35
ГЛАВА II. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ	42
2.1. Адсорбционное равновесие в двухфазной многокомпонентной системе.....	42
2.2. Вычисление адсорбции в двухкомпонентных системах.....	46
2.3. Адсорбция в двухфазных системах с малым содержанием компонентов в одной из фаз.....	50
2.4. Вычисление адсорбции на границе жидкость – вакуум по концентрационной зависимости поверхностного натяжения.....	57
2.5. Адсорбционные явления в многокомпонентных системах.....	65
2.6. Вычисление адсорбции при изменении состава по линии с постоянным содержанием одного из компонентов.....	70
2.7. Адсорбция при изменении состава по лучевым сечениям.....	72
2.8. Связь между величинами адсорбции относительно различных положений разделяющей поверхности.....	82
ГЛАВА III. ИСКРИВЛЕННАЯ ПОВЕРХНОСТЬ РАЗДЕЛА ФАЗ	86
3.1. Сферическая поверхность раздела фаз.....	86
3.2. Зависимость поверхностного натяжения искривленной поверхности от положения разделяющей поверхности. Поверхность натяжения.....	91
3.3. Фундаментальные термодинамические уравнения для сферической границы раздела фаз.....	97
3.4. Избыточные термодинамические величины сферической границы раздела фаз.....	98
3.5. Зависимость поверхностного натяжения от радиуса кривизны поверхности раздела	101
ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ	105
ЛИТЕРАТУРА	107

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы значительно возрос интерес к исследованиям процессов, происходящих на межфазной границе. Обусловлено это большой практической значимостью этих исследований. Из-за конспективности изложения, свойственной Гиббсу, многие положения теории капиллярности неправильно воспринимаются, что влечет за собой ошибки и недоразумения. Поэтому в учебном пособии подробно рассматриваются такие понятия, как избыточные термодинамические величины, адсорбция, зависимость этих величин от положения разделяющей поверхности, а также представления о разделяющей поверхности и термодинамической системе сравнения.

Основное внимание в пособии уделяется анализу адсорбционного уравнения Гиббса применительно к многокомпонентным растворам. Эти вопросы не нашли должного отражения в научной и методической литературе, что затрудняет изучение адсорбционных явлений.

Учебное пособие состоит из трех глав. В первой главе рассмотрены основные понятия и законы термодинамики плоской поверхности раздела фаз, получено основное уравнение термодинамики поверхностных явлений, описаны различные способы выбора разделяющей поверхности. Вторая глава посвящена анализу адсорбционного равновесия в двухфазных многокомпонентных системах. В последней главе рассмотрены основные термодинамические уравнения для искривленной поверхности раздела фаз. При изложении материала предполагалось, что читатель знаком с основными законами и понятиями термодинамики.

В конце пособия даются задания для самостоятельной работы. Эти задания служат для самоконтроля и часть из них может быть выдана преподавателем в качестве индивидуальных творческих заданий.

ГЛАВА I. ПЛОСКАЯ ПОВЕРХНОСТЬ РАЗДЕЛА ФАЗ

1.1. Физическая граница раздела фаз

Не секрет, что научные определения, в основном, отражают лишь некоторые характерные особенности предмета или явления, поэтому они ограничены и в какой-то мере условны. Несмотря на это, прежде чем приступить к серьезному изучению какой-либо науки, необходимо выучить «язык» этой науки, то есть разобраться в основных понятиях и определениях, с помощью которых излагается материал.

Непосредственным объектом изучения физики межфазных явлений является анизотропная и неоднородная в одном направлении зона непрерывного изменения локальных свойств, лежащая между сосуществующими фазами. Эту зону Гиббс назвал поверхностью разрыва. В дальнейшем, при рассмотрении этой зоны как отдельной фазы, имеющей определенную толщину, были введены термины поверхностный или межфазный слой. Иногда ее называют и переходным слоем.

Термин поверхностный слой следует считать удачным в случае, когда в двухфазной системе плотность одной фазы значительно меньше плотности второй. В этом случае четко выделяется граница раздела в виде поверхности. Примерами таких поверхностей могут быть границы раздела: жидкость – газ, твердое тело – газ и т.д. При рассмотрении границ раздела жидкость – жидкость, твердое тело – твердое тело предпочтительнее термин межфазный слой, хотя принципиальных различий между этими терминами нет.

В поверхностном слое, вследствие малости радиуса действия межмолекулярных сил, свойства могут изменяться существенно уже на межмолекулярных расстояниях, что приводит к большим градиентам свойств и дает основание говорить о скачке свойств (в физическом смысле) на границе раздела фаз. Поэтому представление о поверхности разрыва существенно

менялось по мере развития теории поверхностных явлений. Если, начиная с Пуассона¹, многие исследователи предполагали, что изменение свойств на границе жидкость – пар происходит не скачком, а на значительном расстоянии, то после работ Ленгмюра начинает доминировать представление о мономолекулярном слое, то есть считается, что существенные изменения свойств происходят только в одном слое молекул. Очевидно, что протяженность этой зоны должна зависеть прежде всего от природы граничащих фаз и границы раздела, от межмолекулярных сил и их радиуса действия, а также от температуры и давления [2–6].

Рассмотрим, как меняются свойства в поверхностном слое двухфазной системы жидкость – пар на примере локальной плотности. Об особенностях строения и свойств поверхностей твердых тел можно узнать в работах [7–8].

В однородных фазах α и β плотность неизменна. Следовательно, если пренебречь флуктуационными колебаниями, то изменение плотности с изменением координаты Z изобразится прямыми ρ^α и ρ^β (см. рис. 1). Ось Z направлена перпендикулярно к поверхности от фазы α к фазе β . Зависимость локального свойства от вертикальной координаты Z в межфазном слое называют профилем этого свойства. На рис. 1. изображен возможный профиль плотности в поверхностном слое. Очевидно, что аналогично можно изобразить профили других свойств (концентрации компонентов, энтропии, внутренней энергии, тангенциального составляющего давления и т.д.). В дальнейшем, по мере необходимости, мы будем обращаться к профилям различных свойств и к рис. 1.

Предметом особого внимания являются границы поверхностного слоя, а следовательно, толщина этого слоя. Границы поверхностного слоя должны выделить зону существенного изменения свойства. Отклонение свойства от его среднего значения в объеме становится несущественным, если оно порядка

¹ Более подробно об истории развития взглядов на природу жидких фаз и поверхностей раздела можно прочесть в монографии [6].

отклонения, обусловленного флуктуацией. Поэтому границы поверхностного слоя выбираются так, чтобы они включали область существенного изменения рассматриваемого свойства. Более подробно этот вопрос рассмотрен в работе А.И. Русанова [2], где отмечено, что, поскольку в общем случае действие одной фазы распространяется на всю вторую фазу, то следует говорить об эффективной толщине поверхностного слоя, за пределами которого отклонения локальных свойств от их объемных значений становятся несущественными.

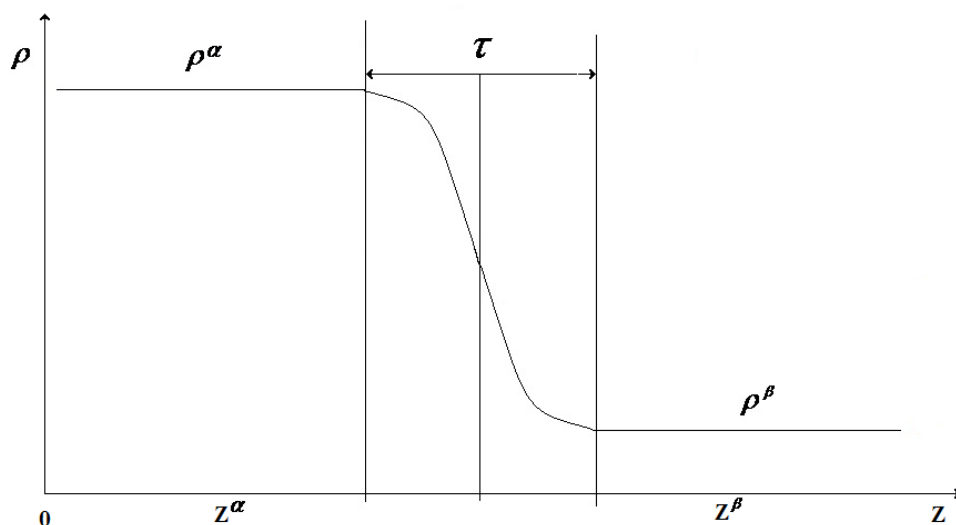


Рис. 1. Профиль локальной плотности на границе двух фаз

Однако вопрос об определении границ, а следовательно, и эффективной толщины поверхностного слоя остается дискуссионным, о чем свидетельствует полемическая статья [9].

Для жидкости с ван-дер-ваальсовским взаимодействием между молекулами в работе [10] методами статистической физики получена следующая асимптотическая формула, описывающая изменение плотности в поверхностном слое:

$$\rho = \rho_0 + \frac{\pi \rho_0^2 x_0 (B' p' - B \rho_0)}{6} \frac{1}{Z^3}$$

где ρ_0 и x_0 – соответственно плотность и изотермическая сжимаемость однородной жидкости; B и B' – постоянные ван-дер-ваальсовского

взаимодействия молекул жидкости друг с другом и с молекулами другой фазы соответственно; ρ_1 – плотность другой фазы; Z – расстояние от граничной поверхности.

Расчеты по этой формуле показали, что уже на расстояниях порядка нескольких межмолекулярных расстояний в жидкости разница плотности в поверхностном слое и объемной фазе становится незначительной. Аналогичные выражения получены для тангенциальной составляющей тензора давления и показано, что давление меняется медленнее, чем плотность. Отсюда вытекает, что эффективная толщина должна определяться по конкретному свойству и в общем она будет различной для различных свойств.

При рассмотрении границы раздела фаз мы отвлекаемся от динамического характера равновесия поверхностного слоя. Однако молекулы в поверхностном слое, в особенности, если одна из фаз флюидная (текучая), находятся в постоянном движении. Если фазы находятся в термодинамическом равновесии, то существует сбалансированный переход молекул из обеих фаз в поверхностный слой и обратно. Расчеты показывают [11], что при комнатной температуре каждый см^2 поверхности воды ежесекундно принимает и отдает в паровую фазу $1,2 \cdot 10^{22}$ молекул. Аналогично, вследствие теплового движения, происходит интенсивный обмен молекулами между поверхностным слоем и жидкой объемной фазой. Молекулы на твердой поверхности в этом смысле относительно неподвижны.

В многокомпонентной системе профили локальной концентрации разных компонентов могут существенно отличаться друг от друга. В качестве примера рассмотрим, как меняется локальная концентрация в трехкомпонентной двухфазной системе жидкость – пар. Локальная концентрация компонента в растворе – это среднее число молекул этого компонента в единице объема. Очевидно, что величина локальной концентрации будет зависеть от нормальной к поверхности координаты Z (рис. 2). Вид этой функции как отмечалось выше, неизвестен и экспериментально неопределим. Однако, несмотря на это, можно

указать ряд общих закономерностей изменения локальных свойств в поверхностном слое. Прежде всего в состоянии термодинамического равновесия в однородных фазах среднее число молекул любого сорта в единице объема остается постоянной. В поверхностном слое при переходе от одной фазы к другой любое свойство (в данном случае локальная концентрация) меняет свое значение от значения этого свойства в фазе α до значения в другой фазе. При этом возможные профили локальной концентрации можно условно разбить на три группы [12]:

1. Монотонная функция $n_1(z)$ без экстремума с одной точкой перегиба.

2. Функция $n_2(z)$ характеризуется максимумом и двумя точками перегиба. В этом случае содержание 2-го компонента в поверхностном слое больше, чем в объемных фазах (имеется в виду концентрация 2-го компонента, усредненная по всей толщине поверхностного слоя). Такой компонент принято называть поверхностно-активным.

3. Профиль локальной концентрации может характеризоваться минимумом ($n_3(z)$). В этом случае содержание компонента в поверхностном слое меньше, чем в объемных фазах, и такой компонент принято называть инактивным.

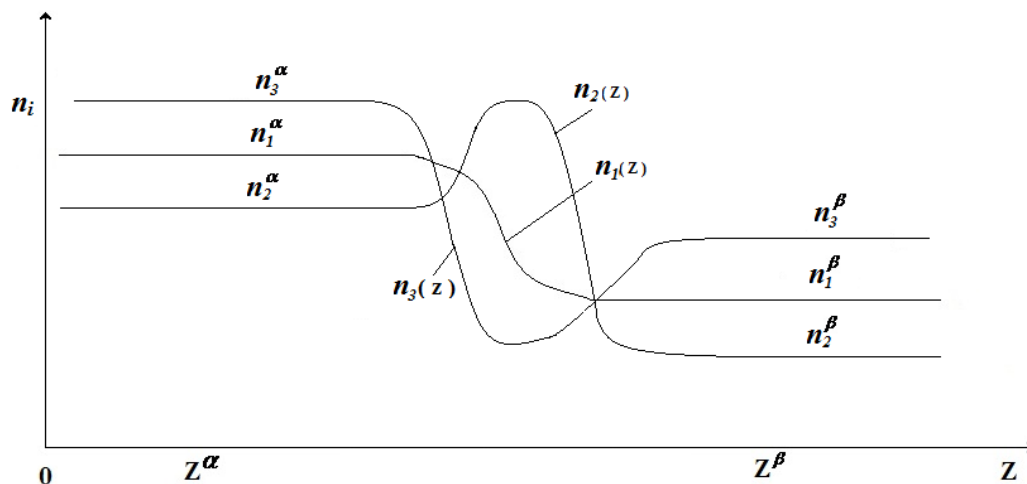


Рис. 2. Возможные профили локальной концентрации компонентов в тройной системе: $n_1(z)$ – монотонная функция, $n_2(z)$ – максимум, поверхностно-активный компонент, $n_3(z)$ – минимум, инактивный компонент

Выявление профилей локальных свойств – задача сложная и до настоящего времени нерешенная. Бурное развитие новых экспериментальных методов анализа поверхности, основанных на анализе энергетических спектров вторичных электронов (электронная и ионная ОЖЭ-спектроскопия) [8, 13], дает основание для оптимизма и, по-видимому, наука о поверхности находится на пороге серьезных открытий.

1.2. Элементарная работа деформации, поверхностное натяжение плоского слоя

Как уже отмечалось, выявление профилей локальных свойств в межфазном слое – задача сложная. Экспериментально легко определяются интегральные величины, характеризующие поверхность разрыва. Это такие свойства, как адсорбция и поверхностное натяжение. Рассмотрим подробнее эти понятия.

Для двухфазной многокомпонентной открытой системы, не подверженной влиянию внешних полей, основное уравнение термодинамики можно записать в следующем виде:

$$dU = TdS + \delta W + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i, \quad (1)$$

где U – внутренняя энергия системы; S – энтропия; T – температура; μ_i, N_i – химический потенциал и число частиц i -го компонента; δW – элементарная работа деформации, совершаемая внешними силами над системой.

Найдем выражение для работы деформации плоского поверхностного слоя толщиной τ и площадью A , находящегося в состоянии термодинамического равновесия с объемными фазами. Для этого введем прямоугольную систему координат с осью Z , направленной по нормали к плоской границе раздела фаз, и плоскостью xu , лежащей в поверхностном слое. В общем виде механическая работа деформации может быть представлена в виде:

$$\delta W = - \iiint_{(v)} dV \sum_{ik}^n P_{ik} \delta \ell_{ik} \quad (2)$$

где V – объем системы, P_{ik} и ℓ_{ik} – компоненты тензоров давления и деформации, соответственно.

Если внешнее поле отсутствует и протяженность поверхностного слоя в направлении x и y велика, то из условия симметрии имеем:

$$P_{xy} = P_{yx} = P_{xz} = P_{zx} = P_{yz} = P_{zy} = 0;$$

$$P_{xx} = P_{yy} = P_t(z); \quad (3)$$

$$P_{zz} = P_N,$$

где P_N – нормальное давление, величина которого в состоянии равновесия постоянна для всей рассматриваемой системы; P_t – тангенциальное составляющее давления, которое зависит от нормальной поверхности координаты Z .

Последние выражения следуют из следующих соображений.

Во всякой однородной среде давление изотропно, то есть сила, действующая на единичную площадку, нормальна к ней и одинакова при всех ориентациях площадки. Внутри переходного слоя сила, действующая по нормали к единичной площадке, не одна и та же во всех направлениях. Однако из условия симметрии легко видеть, что в случае плоского поверхностного слоя, P_{xy} , P_{yz} , P_{zx} должны исчезать, а P_{xx} и P_{yy} должны быть равными друг к другу и не зависеть от координат x и y . Поэтому удобнее ввести в рассмотрение тангенциальную $P_T(z)$ нормальную составляющие тензора давления в точке Z :

$$P = P_T(z)(\ell_x \ell_x + \ell_y \ell_y) + P_N(z) \ell_{zz},$$

$$P_N(z) = P \quad (3')$$

где ℓ_x , ℓ_y , ℓ_z – единичные векторы, направленные вдоль координатных осей. Тангенциальная составляющая P_T зависит сложным образом от координаты Z , а

P_N по условию гидростатического равновесия не зависит от Z и должно равняться давлению в двухфазной системе.

С учетом (3') выражение (2) можно переписать в следующем виде:

$$\begin{aligned} dw &= -\iiint_{\underline{v}} dV [P_T(z)(\delta l_{xx} + \delta l_{yy}) + P_N \delta l_{zz}] = \\ &= -\iiint_{\underline{v}} dV [P_N(\delta l_{zz} + \delta l_{xx} + \delta l_{yy}) - (P_N - P_t)(\delta l_{xx} + \delta l_{yy})] \end{aligned}$$

Можно показать, что $\delta l_{xx} + \delta l_{yy} + \delta l_{zz}$ – это относительное изменение объема, а $\delta l_{xx} + \delta l_{yy}$ – относительное изменение площади поверхности. Тогда, после несложных преобразований, из последнего выражения имеем:

$$\delta w = -P_N dV + \gamma dA \quad (4)$$

где введено обозначение

$$\gamma = \int_0^{\tau} (P_N - P_t(z)) dz, \quad (5)$$

где τ – толщина переходного слоя.

Так как в однородных фазах $P_N - P_t = 0$, то пределы интегрирования (6) можно изменить и для двухфазной системы записать:

$$\gamma = \int_{-\infty}^{+\infty} (P_N - P_t) dz \quad (6)$$

Величину γ применительно к поверхности разрыва называют поверхностным натяжением. Как видно из последнего выражения, поверхностное натяжение обусловлено невыполнением закона Паскаля внутри поверхности разрыва. Если бы внутри рассматриваемого неоднородного слоя выполнялся закон Паскаля $P_N = P_t$, то $\gamma = 0$.

Выражение (4) для работы деформации поверхностного слоя показывает, что эту работу всегда можно представить в виде суммы работы деформации однородного слоя с давлением P_N и объемом, равным объему поверхностного слоя, и работы одновременного сжатия (растяжения) пленки или мембраны с натяжением γ .

Можно показать, что поверхностное натяжение, определенное выражением (4), не может быть величиной отрицательной. Действительно, если бы величина поверхностного натяжения была бы отрицательной, то работа, совершаемая термодинамической системой при увеличении площади поверхности, оказалась бы согласно (4) положительной. Это означает, что площадь поверхности раздела стала бы возрастать самопроизвольно. Таким образом, плоская поверхность раздела термодинамически устойчива только при $\gamma > 0$.

С учетом (4) основное уравнение термодинамики для двухфазной открытой системы можно записать в следующем виде:

$$dU = TdS - P_N dV + \gamma dA + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i \quad (7)$$

Таким образом, поверхностное натяжение плоского поверхностного слоя определяется выражением (6), из которого видно, что эта величина интегральная. Для наглядности на рис. 3. приведена возможная зависимость тангенциального давления от нормальной координаты Z в поверхностном слое. Как видно из рисунка, поверхностное натяжение численно должно равняться площади заштрихованного участка. Так как в однородных фазах в состоянии равновесия давление одинаково $P_N^\alpha = P_N^\rho$, то положение разделяющей поверхности не влияет на величину поверхностного натяжения (что будет показано ниже).

Формулу (6) можно распространить и на тот случай, когда на систему действуют другие силы (магнитные, электрические и т.д.). Соответствующие добавки к тензору давления при этом дадут магнитное или электрическое поверхностное натяжение.

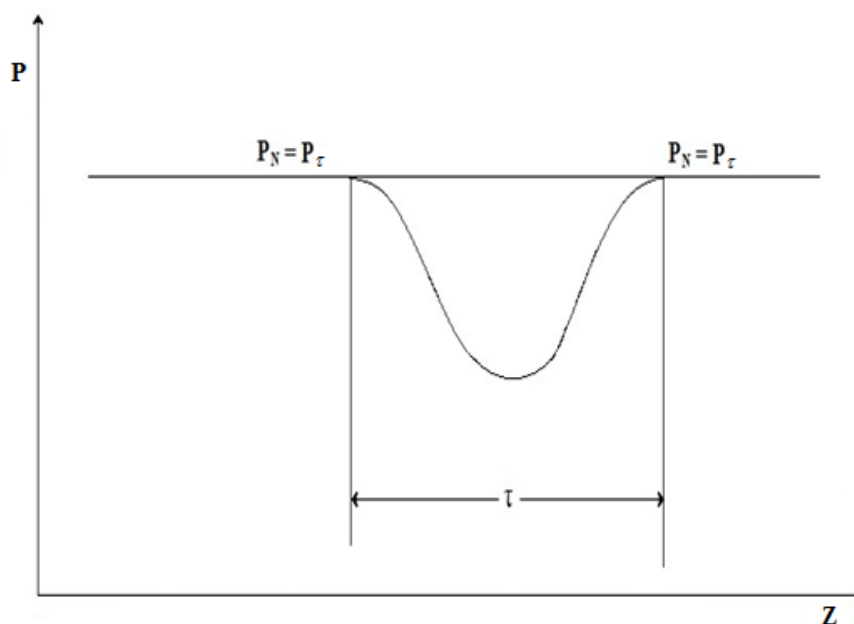


Рис. 3. Зависимость нормальной и тангенциальной составляющих давления от координаты Z , направленной нормально к границе раздела фаз. Интеграл

$$\gamma = \int_{-\infty}^{+\infty} (P_N - P_\tau) dz \text{ численно равен площади заштрихованной фигуры.}$$

1.3. Метод Гиббса в термодинамике поверхностных явлений

Термодинамическая теория поверхностных явлений, созданная Гиббсом более 100 лет назад, базируется на таких основных понятиях, как разделяющая поверхность, идеализированная система сравнения и избыточные экстенсивные величины.

Рассмотрим многофазную многокомпонентную систему с поверхностями разрыва, находящуюся в состоянии термодинамического равновесия. Рассмотрение ограничим плоскими поверхностями разрыва.

Поверхность разрыва характеризуется градиентом свойств вдоль нормали к ней и не может быть рассмотрена как автономная фаза, так как она не может существовать без сосуществующих фаз.

Строго говоря, полученное выражение элементарной работы в случае жидких фаз справедливо только при наличии гравитационного поля. В отсутствие силы тяжести величины V и A зависимые, так как жидкая фаза

должна принять форму шара. Действительно, $V = \frac{4}{3} \pi R^3$ - объем шара,

$$A = 4\pi R^2 - \text{площадь шара. Отсюда имеем: } V = \frac{\pi}{6} \left(\frac{A}{\pi} \right)^{3/2} \text{ и } dV = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{A}{\pi^3}} dA$$

Следовательно, в фундаментальное уравнение входит один член, соответствующий механической работе, и число независимых переменных уменьшается на единицу (вместо V и A , только A) [14]. Применение законов термодинамики к этой поверхности становится возможным, если ввести понятие разделяющей поверхности и идеализированной термодинамической системы сравнения.

В письме к Американской академии, написанном по поводу присуждения ему премии Румфорда; Гиббс писал: “Одной из основных задач теоретического исследования в любой области знаний является установление такой точки зрения, с которой объект исследования проявляется с наибольшей простотой” [1, с. 540]. Такая точка зрения в теории капиллярности Гиббса, как отметил А.И. Русанов [15], – это представление о разделяющей поверхности.

Разделяющая поверхность – это геометрическая поверхность, не имеющая толщины, мысленно проведенная между сосуществующими фазами параллельно поверхности разрыва таким образом, что она воспроизводит форму последней. Это понятие является одним из важных в теории капиллярности. С ней непосредственно связано понятие идеальной термодинамической системы сравнения.

Идеализированная термодинамическая система сравнения в теории капиллярности Гиббса представляет собой термодинамическую систему, объем и форма которой такие же как и реальной системы, однако свойства фаз (плотность, концентрация компонентов, энтропия и энергия в единице объема) постоянны вплоть до разделяющей поверхности.

Таким образом, в системе сравнения между фазами отсутствует неоднородная поверхность разрыва, и свойства при переходе от одной фазы к другой меняются скачком в математическом смысле. Для определенности

принимается, что объем системы сравнения остается равномерным объему реальной системы даже в случае деформации последней, то есть систему сравнения выбирают таким образом, что при любых изменениях в реальной системе было справедливо соотношение $V^\alpha + V^\beta = V$, где V^α и V^β – объемы фаз в системе сравнения, величины которых зависят от положения разделяющей поверхности, V – объем реальной двухфазной системы.

Таким образом, система сравнения в теории капиллярности Гиббса – это термодинамическая система, со свойствами которой сравниваются свойства реальной системы. Объем и форма системы сравнения такие же как и у реальной, однако плотности экстенсивных свойств (концентрация компонентов, энтропия, массовая плотность, энергия) в ней постоянны вплоть до выбранной разделяющей поверхности. Это своего рода соприкасающиеся объемные фазы, “лишенные” поверхности разрыва. Уместно заметить, что именно для таких воображаемых систем, то есть без учета вклада поверхностей разрыва, были первоначально получены Гиббсом условия фазового равновесия, а затем уже показана их справедливость и при учете вклада поверхностей. Отметим также, что условие равенства объемов реальной термодинамической системы и идеальной системы сравнения можно заменить, как это показано в серии работ. [14, 16–17] другими условиями, если это приводит к удобствам при решении поставленных задач.

Очевидно, что ни в одной реальной системе с поверхностью разрыва свойства фаз не могут оставаться постоянными вплоть до разделяющей поверхности, мысленно проведенной исследователем в области неоднородности. Поэтому значение экстенсивных свойств реальной системы всегда будут отличаться от свойств в системе сравнения. Количественно это отличие Гиббс характеризует избыточными величинами, которые представляют разности между соответствующими экстенсивными величинами в этих системах. Проведем эту разностную процедуру подробнее, ибо без ясного понимания

смысла избыточных величин невозможно понять, следовательно, и применять на практике термодинамическую теорию капиллярности Гиббса.

Для общности рассмотрим многофазную, многокомпонентную систему с r поверхностями разрыва между фазами. Каждая фаза характеризуется своим числом компонентов. Нас в дальнейшем будут интересовать фазы α и β и поверхность разрыва между ними. Для простоты примем, что фазы α и β однокомпонентные. Выводы полученные при этом, легко распространить на многокомпонентный случай. Предполагается также, что поверхность разрыва между рассматриваемыми фазами плоская, что справедливо в том случае, когда радиус кривизны поверхности разрыва значительно больше его толщины. Если учесть малость толщины поверхностного слоя (порядка межмолекулярных расстояний), то выражения, полученные для плоских поверхностей, будут справедливы для капель очень малых радиусов.

Для наглядности на рис. 4. показан возможный профиль концентрации между фазами α и β . Как будет видно из дальнейшего изложения, вид профиля свойства не влияет на конечные результаты, хотя из физического смысла плотности свойства ясно, что эта функция близка к непрерывной.

Запишем сначала фундаментальное уравнение термодинамики для многофазной системы в целом:

$$dU = TdS - PdV + \sum_{\gamma} \gamma^{\gamma} dA^{\gamma} + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i, \quad (8)$$

где γ^{γ} и A^{γ} , соответственно, поверхностное натяжение и площадь γ – той поверхности разрыва, r - общее число поверхностей разрыва. Величины без верхнего индекса относятся ко всей системе в целом.

Дифференциальное уравнение (8) обладает тем полезным свойством, что оно одинаково применимо как ко всей системе в целом, так и к любой ее части.

Очевидно, что при этом сумма $\sum_{\gamma} \gamma^{\gamma} dA^{\gamma}$ содержит величины, относящиеся

только к тем поверхностям, которые находятся внутри той части, для которой записывается это уравнение.

Если выделенная часть не содержит поверхностей разрыва, то уравнение (8) записывается в следующем виде:

$$dU^\gamma = TdS^\gamma - PdV^\gamma + \sum_i^n \mu_i dN_i^\gamma, \quad (9)$$

где индексом γ обозначены величины, относящиеся к γ – той фазе, находящейся в выделенной части.

Так же как и ранее выделим мысленно часть между фазами α и β в виде прямоугольного параллелепипеда (рис. 4), грани которого перпендикулярны к поверхности разрыва. Высота параллелепипеда такова, что она содержит поверхность разрыва и небольшие прослойки объемных фаз V^α и V^β . Такая процедура позволяет, не нарушая строгости изложения, установить границы для рассматриваемой части системы и отвлечься от вкладов, вносимых другими поверхностями разрыва. Для выбранной части, содержащей одну поверхность разрыва, запишем фундаментальное уравнение термодинамики:

$$dU = TdS - PdV + \gamma dA + \mu dN \quad (10)$$

В дальнейшем под двухфазной реальной системой мы будем подразумевать часть системы, которая заключена в выделенном параллелепипеде. Проведем внутри параллелепипеда разделяющую поверхность A .

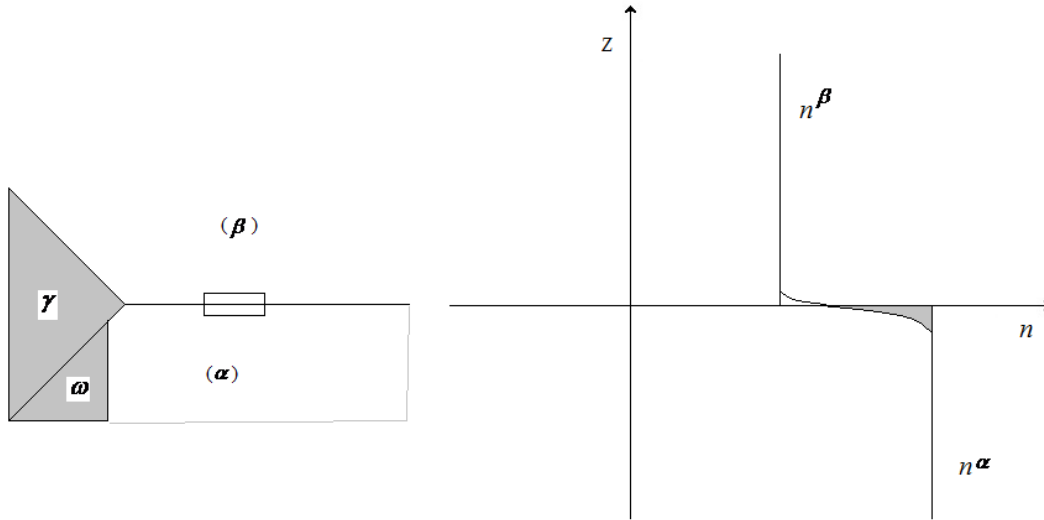


Рис. 4. Зависимость локальной концентрации от нормальной к поверхности между фазами α и β координаты Z (фазы α и β – однокомпонентные)

Выберем термодинамическую систему сравнения. По определению, данному выше, в системе сравнения свойства фаз α и β постоянны, вплоть до разделяющей поверхности A , и претерпевают там скачок. Для однородных фаз системы сравнения справедливо фундаментальное уравнение в виде (9). Запишем его для каждой фазы в отдельности:

$$dU^\alpha = TdS^\alpha - PdV^\alpha + \mu dN^\alpha \quad (11)$$

$$dU^\beta = TdS^\beta - PdV^\beta + \mu dN^\beta \quad (12)$$

Найдем количественное отличие реальной системы от воображаемой системы сравнения. Для этого вычтем из уравнения (10) выражения (11) и (12). С учетом условия $d(V - V^\alpha - V^\beta) = 0$, которое следует из равенства $V = V^\alpha + V^\beta$, имеем:

$$d(U - U^\alpha - U^\beta) = Td(S - S^\alpha - S^\beta) + \gamma dA + \mu d(N - N^\alpha - N^\beta) \quad (13)$$

или, вводя обозначения $U_\omega = U - U^\alpha - U^\beta$, $S_\omega = S - S^\alpha - S^\beta$ и $N_\omega = N - N^\alpha - N^\beta$, запишем:

$$dU_\omega = TdS_\omega + \gamma dA + \mu N_\omega, \quad (14)$$

где U_ω , S_ω , $N_{i\omega}$ – избыточные величины, характеризующие отличие реальной системы от системы сравнения. Их значения зависят от положения разделяющей поверхности. Очевидно, что в случае n – компонентных фаз полученное уравнение (14) запишется в виде

$$dU_\omega = TdS_\omega + \gamma dA + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_{i\omega} \quad (15)$$

Для любой однородной фазы можно также записать:

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i \quad (16)$$

Из полученных уравнений видно, что если U – характеристическая функция переменных S, V, N_i , то избыточная внутренняя энергия должна быть характеристической функцией независимых переменных $S_\omega, A, N_{i\omega}$. Следовательно, так же как и в случае объемных свойств, интенсивные свойства можно выразить через частные производные избыточных экстенсивных свойств, то есть справедливы соотношения Максвелла

$$T = \left(\frac{\partial U_\omega}{\partial S_\omega} \right)_{A, N_{i\omega}} ; \quad \gamma = \left(\frac{\partial U_\omega}{\partial A} \right)_{S_\omega, N_{i\omega}} ; \quad \mu_i = \left(\frac{\partial U_\omega}{\partial N_{i\omega}} \right)_{S_\omega, A, N_{j \neq i}} \quad (17)$$

Так как внутренняя энергия U и избыточная внутренняя энергия U_ω в выражениях (15) и (16) – однородные функции первой степени относительно независимых переменных S, V, N_i $S_\omega, A, N_{i\omega}$, то по теореме Эйлера имеем:

$$U^\alpha = T \cdot S^\alpha - P V^\alpha + \sum_{i=1}^n \mu_i N_i^\alpha ; \quad (18)$$

$$U^\beta = T \cdot S^\beta - P V^\beta + \sum_{i=1}^n \mu_i N_i^\beta ; \quad (18')$$

$$U_\omega = T \cdot S_\omega + \gamma A + \sum_{i=1}^n \mu_i N_{i\omega} ; \quad (19)$$

Очевидно, что для гетерогенной системы, содержащей r поверхностей раздела, справедливо

$$U = TS - PV + \sum_{\gamma}^r \gamma^{\gamma} A^{\gamma} + \sum_i^n \mu_i N_i \quad (19')$$

Так как интенсивные переменные характеризуют состояние системы, интегрирование при $T, P, \mu, \gamma = \text{const}$ имеет смысл увеличения массы, объема и площади разделяющей поверхности без изменения ее состояния.

Таким образом, полученные соотношения представляют собой выражения для внутренней энергии объемных фаз α и β (18), (18'), гетерогенной n -компонентной многофазной системы с r поверхностями разрыва (19') и избыточной внутренней энергии двухфазной системы с одной поверхностью разрыва. (19).

1.4. Метод термодинамических потенциалов.

Избыточные термодинамические потенциалы

В предыдущем параграфе были введены избыточные термодинамические величины и получено фундаментальное уравнение для избыточной внутренней энергии. Аналогично можно ввести другие избыточные величины и записать для них фундаментальное уравнение. Однако прежде чем получить эти выражения, остановимся на особенностях использования метода термодинамических потенциалов, который введен Гиббсом и широко используется для исследования различных процессов и явлений.

Для простой гомогенной системы с переменным числом частиц основное уравнение термодинамики можно записать следующим образом:

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i \quad (20)$$

Из этого выражения следует, что внутренняя энергия является термодинамическим потенциалом, или характеристической функцией независимых переменных S, V , и N_i . Действительно, если экспериментально

или методами статистической физики установлена функциональная зависимость внутренней энергии от указанных параметров, от остальных термодинамических параметров (T, P, μ_i) можно найти через частные производные от этой функции:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N_i}; \quad -P = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N_i}; \quad \mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S, V, N_{i \neq i}}$$

Заметим, что при отсутствии такой функциональной зависимости для определения трех переменных из пяти (температуры, давления и химических потенциалов) уравнение (20) необходимо дополнить еще двумя уравнениями (термическим и калорическим). Таким образом, метод термодинамических потенциалов позволяет сократить число уравнений и вместо двух уравнений достаточно знание одной функции.

Необходимо отметить, что нелюбая зависимость внутренней энергии может служить в качестве термодинамического потенциала. Чтобы выражение для внутренней энергии выступало в качестве характеристической функции, необходимо в качестве независимых переменных выбрать энтропию, объем и число частиц. Чтобы убедиться в этом рассмотрим пример. Пусть для какой-то термодинамической системы определена зависимость внутренней энергии от температуры, объема и чисел молей $U = U(T, V, Ni)$. В этом выражении в качестве одной из независимых переменных выступает температура, а не энтропия.

Следовательно, это выражение не может служить в качестве характеристической функции. В этом легко убедиться, если попытаться найти зависимость энтропии от переменных T, V, Ni , взятых в качестве независимых.

Так как $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, Ni}$, то $U = f \left[\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, Ni}, V, Ni \right]$

Решая полученное уравнение относительно $\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, Ni}$, находим [18]:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N_i} = y(U, V, N_i).$$

Следовательно:

$$S = \int \frac{\partial U}{y(U, V, N_i)} + \alpha(V, N_i)$$

где $\alpha(V, N_i)$ – неизвестная функция, появляющаяся в результате интегрирования. Значит, таким путем невозможно установить зависимость энтропии от независимых переменных. Наглядно сказанное можно продемонстрировать на примере внутренней энергии идеального газа.

Внутренняя энергия идеального газа дается выражением $U = c_v T + U_0$, в котором она – функция температуры. Температура определяется частным производным $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$.

Следовательно:

$$U = c_v \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V + U_0,$$

$$(dS)_V = \frac{c_v (dU)_V}{U - U_0} = \frac{(dU)_V}{\frac{U}{c_v} + U_0}.$$

Проинтегрировав последнее выражение, получим:

$$S = \int \frac{(dU)_V}{\frac{U}{c_v} + U_0} + \alpha(V) = c_v \ln\left(\frac{U}{c_v} + U_0\right) + \alpha(V),$$

где $\alpha(V)$ – неизвестная функция, которую можно дополнительно определить. Из курса термодинамики мы знаем, что $\alpha(V) = R \cdot \ln V$. Таким образом, внутренняя энергия является термодинамическим потенциалом, если она задана в виде функции независимых переменных S, V, N_i . Функциональное выражение внутренней энергии от других переменных, каким бы оно ни было, не является характеристической функцией.

Как отмечено выше, метод термодинамических потенциалов применим и в случае избыточных величин. Фундаментальное выражение для избыточной внутренней энергии мы получили выше.

Так же как и в случае объемных фаз, фундаментальное уравнение для избыточных величин можно преобразовать и ввести избыточные термодинамические потенциалы других переменных. В частности, подвергая преобразованию Лежандра первый член, имеем:

$$d(U - TS) = -SdT - PdV + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i = dF, \quad (20)$$

$$d(U_\omega - TS_\omega) = -S_\omega dT + \gamma dA + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_{i\omega} = dF_\omega \quad (22)$$

где

$$F = U - ST = -PV + \sum_{i=1}^n \mu_i N_i, \quad (23)$$

$$F_\omega = U_\omega - S_\omega T = \gamma A + \sum_{i=1}^n \mu_i N_{i\omega}, \quad (24)$$

F_ω – избыточная свободная энергия поверхности разрыва.

Как отмечено выше, избыточные величины ($F_\omega, U_\omega, S_\omega, N_{i\omega}$) зависят от свойств фаз α и β (P, T, μ) и от положения разделяющей поверхности. Поэтому, выбирая разделяющую поверхность так, чтобы выполнялось условие $\sum_{i=1}^n \mu_i N_{i\omega} = 0$ (возможность такого выбора разделяющей поверхности будет показана ниже), из (24) имеем:

$$F_\omega = \gamma A \quad \text{или} \quad G = \frac{F_\omega}{A} = \gamma,$$

где G - избыточная свободная энергия, отнесенная к единице площади, ее называют поверхностной плотностью свободной поверхностной энергии.

Из (24) видно, что поверхностное натяжение равно свободной поверхностной энергии единицы поверхности G только для определенного положения разделяющей поверхности. В случае однокомпонентной системы из

выражения $\mu N_\omega = 0$ имеем $N_\omega = 0$. Поверхность, удовлетворяющая условию $N_\omega = 0$, принято называть эквимолярной разделяющей поверхностью. Следовательно, поверхностное натяжение равно плотности свободной поверхностной энергии только в том случае, когда в качестве разделяющей поверхности выбрана разделяющая поверхность, удовлетворяющая условию $\sum_{i=1}^n \mu_i N_{i\omega} = 0$. В однокомпонентных системах эта поверхность совпадает с эквимолярной разделяющей поверхностью $N_{i\omega} = 0$.

Из вышеизложенного видно, что поверхностное натяжение не является ни внутренней и ни потенциальной энергией единицы площади поверхности разрыва.

Аналогично, записывая выражение для дифференциала энтальпии и термодинамического потенциала Гиббса для всей системы в целом и для воображаемых однородных фаз α и β системы сравнения и проводя разностную процедуру, имеем:

$$d(U + PV) = dH = TdS + VdP + \gamma dA + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i ;$$

$$dH^\alpha = TdS^\alpha + V^\alpha dP + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i^\alpha ;$$

$$dH^\beta = TdS^\beta + V^\beta dP + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i^\beta ;$$

$$dH_\omega = TdS_\omega + \gamma dA + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_{i\omega} ;$$

$$dG = d(U - TS + PV) = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i + \gamma dA$$

$$dG^\alpha = -S^\alpha dT + V^\alpha dP + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i^\alpha ;$$

$$dG^\beta = -S^\beta dT + V^\beta dP + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i^\beta ;$$

$$dG_{\omega} = -S_{\omega}dT + \gamma dA + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i ;$$

Интегрируя выражения для избыточной энтальпии термодинамического потенциала Гиббса при постоянстве температуры, поверхностного натяжения и химических потенциалов $(T, G, \mu_1 \dots \mu_n)$, получим:

$$H_{\omega} = TS_{\omega} + \gamma A + \sum_{i=1}^n \mu_i N_{i\omega} = U_{\omega} ;$$

$$G_{\omega} = \gamma A + \sum_{i=1}^n \mu_i N_{i\omega} = F_{\omega} .$$

Из последних выражений видно, что в случае избыточных величин избыточная энтальпия совпадает с избыточной внутренней энергией, а потенциал Гиббса – с избыточной свободной энергией. Полученный результат очевиден, так как потенциалы H, U , а также G, F , отличаются по определению на величину PV .

Для избыточных термодинамических потенциалов можно вывести уравнение, которое является аналогом уравнения Гиббса-Гельмгольца. Действительно, по определению:

$$F_{\omega} = U_{\omega} - TS_{\omega} = GA ,$$

отсюда

$$G = \frac{U_{\omega}}{A} - T \frac{S_{\omega}}{A} = U_{\omega} - TS_{\omega} ,$$

где U_{ω}, S_{ω} - удельные (отнесенные к единице поверхности) избыточная внутренняя энергия и энтропия. Как было показано выше:

$$S_{\omega} = - \left(\frac{dG}{dT} \right)_{A, N_{i\omega}} , \text{ следовательно: } U_{\omega} = G - T \left(\frac{dG}{dT} \right)_{A, N_{i\omega}}$$

Так как поверхностное натяжение равно удельной избыточной свободной энергии только для разделяющей поверхности, отвечающей условию

$\sum_{i=1}^n N_{i\omega} \mu_i = 0$ (в случае однокомпонентной системы эта поверхность совпадает

с эквимольной), то только для этой поверхности справедливо выражение

$$U_{\omega} = \gamma - T \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_{A, Ni\omega} .$$

Разделяющая поверхность, удовлетворяющая условию $\sum_{i=1}^n \mu_i N_{i\omega} = 0$,

имеет определенный физический смысл, поскольку она проведена так, чтобы равнялся нулю избыточный термодинамический потенциал Гиббса

$$G_{\omega} = \sum_{i=1}^n \mu_i N_{i\omega} .$$

Поэтому эту разделяющую поверхность можно было бы назвать эквиэнергетической разделяющей поверхностью.

Для описания открытых систем (способных обмениваться с окружающей средой веществом) удобно пользоваться большим или полным термодинамическим потенциалом. Для двухфазной системы можно записать:

$$\Omega = U - TS - \sum_{i=1}^n \mu_i N_i = \gamma A - PV ,$$

$$d\Omega = -SdT - PdV + \gamma dA - \sum_{i=1}^n N_i d\mu_i .$$

Откуда

$$S = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{V, A, \mu_i} ; \quad P = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial V} \right)_{V, T, A} ;$$

$$\gamma = \left(\frac{\partial \Omega}{\partial A} \right)_{T, \mu_i, V} ; \quad N_i = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu_i} \right)_{V, T, A} .$$

Используя полученные выражения, можно установить связь между избыточной свободной энергией и избыточным большим термодинамическим потенциалом.

Действительно:

$$\Omega_{\omega} = F_{\omega} - \sum_{i=1}^n \mu_i N_{i\omega} = U_{\omega} - TS_{\omega} - \sum_{i=1}^n \mu_i N_{i\omega} = \gamma A . \quad (25)$$

Полезно вспомнить, что для объемной фазы $\Omega = -PV$.

Из дифференциала большого термодинамического потенциала

$$d\Omega_\omega = -S_\omega dT - \gamma dA - \sum_{i=1}^n N_{i\omega} d\mu_i \quad (26)$$

имеем:

$$S_\omega = -\left(\frac{\partial\Omega_\omega}{\partial T}\right)_{A,\mu_i} ; \gamma = -\left(\frac{\partial\Omega_\omega}{\partial A}\right)_{T,\mu} ; N_{i\omega} = -\left(\frac{\partial\Omega_\omega}{\partial\mu_i}\right)_{T,A,\mu_{j\neq i}} . \quad (27)$$

Используя выражение (27), легко установить связь между F_ω и Ω_ω .

Так как

$$\Omega_\omega = F_\omega - \sum_{i=1}^n \mu_i N_{i\omega} ,$$

а

$$N_{i\omega} = -\left(\frac{\partial\Omega_\omega}{\partial\mu_i}\right)_{T,A,\mu_{j\neq i}} ,$$

то

$$F_\omega = \Omega_\omega - \sum_{i=1}^n \mu_i \left(\frac{\partial\Omega_\omega}{\partial\mu_i}\right)_{T,A,\mu_{j\neq i}} .$$

Таким образом, так же как и термодинамические потенциалы объемных фаз, избыточные термодинамические потенциалы связаны друг с другом фундаментальными уравнениями и, следовательно, их можно рассматривать так, как будто они определяют некоторую фазу.

В отличие от термодинамических потенциалов объемных фаз, избыточные термодинамические потенциалы зависят от положения разделяющей поверхности. Исключение составляет, как будет показано ниже, избыточный большой термодинамический потенциал, который инвариантен относительно мысленного перемещения разделяющей поверхности. Однако, несмотря на зависимость избыточных термодинамических потенциалов от положения

разделяющей поверхности, общая форма полученных выше термодинамических уравнений, за исключением специальных случаев, инвариантна относительно сдвига разделяющей поверхности.

1.5. Адсорбционное уравнение Гиббса

Интенсивные свойства объемных фаз связаны друг с другом известным уравнением Гиббса-Люгема

$$S^\alpha dT - V^\alpha dP + \sum_{i=1}^n N_i d\mu_i = 0 \quad (25)$$

Уравнение (25) легко получается, если продифференцировать выражение для внутренней энергии фазы $\alpha : U^\alpha = TS^\alpha - PV^\alpha + \sum_{i=1}^n N_i^\alpha \mu_i$, считая все величины переменными, и сравнить полученное соотношение с выражением для полного дифференциала внутренней энергии:

$$dU^\alpha = TdS^\alpha - PdV^\alpha + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i^\alpha \quad (26)$$

Аналогичное уравнение можно получить и для избыточных термодинамических параметров межфазного слоя. Действительно, для избыточного большого термодинамического потенциала получены выражения

$$\Omega_\omega = \gamma A, \quad (27)$$

$$d\Omega_\omega = -S_\omega dT + \gamma dA - \sum_{i=1}^n N_{i\omega} d\mu_i \quad (28)$$

Продифференцировав (27) и сравнив полученное выражение с (28), получим:

$$S_\omega dT + Ad\gamma + \sum_{i=1}^n N_{i\omega} d\mu_i = 0 \quad (29)$$

Учитывая, что величины $S_\omega, N_{i\omega}$ пропорциональны площади разделяющей поверхности A , разделим уравнение (29) на A :

$$d\gamma = -S_\omega dT - \sum_{i=1}^n \Gamma_i d\mu_i \quad (30)$$

Полученное выражение (30) является аналогом уравнения Гиббса-Люгема в случае избыточных термодинамических величин, и его называют адсорбционным уравнением Гиббса. Для удобства введены обозначения

$$\Gamma_i = \frac{N_{i\omega}}{A} = \frac{N_i - N_i^\alpha - N_i^\beta}{A}; \quad S_\omega = \frac{S_\omega}{A} = \frac{S - S^\alpha - S^\beta}{A},$$

$$U_\omega = \frac{U_\omega}{A} = \frac{U - U^\alpha - U^\beta}{A}; \quad F_\omega = \frac{F_\omega}{A} = \frac{F - F^\alpha - F^\beta}{A},$$

где $\Gamma_i, U_\omega, S_\omega, f_\omega$ - плотности избыточных величин: числа частиц i -го компонента, внутренней энергии, энтропии и свободной энергии относительно произвольно выбранной разделяющей поверхности. Величины S, U, F – энтропия, внутренняя энергия и свободная энергия реальной двухфазной системы, N_i – число частиц i -го компонента в двухфазной системе. Эти величины характеризуют двухфазную систему в целом и не зависят от положения разделяющей поверхности. Величины, обозначенные индексами α и β ($N_i^\alpha, N_i^\beta, S^\alpha, S^\beta, U^\alpha, U^\beta, F^\alpha, F^\beta$), относятся к воображаемым фазам α и β системы сравнения. То есть это значения свойств, которые были бы у фаз α и β , если бы плотности этих свойств оставались неизменными, вплоть до выбранной разделяющей поверхности. Очевидно, что значения этих величин будут зависеть от положения разделяющей поверхности.

Так как в системе сравнения плотности свойств воображаемых фаз (плотности внутренней энергии, энтропии, числа частиц) считаются постоянными, вплоть до разделяющей поверхности, то для любого экстенсивного свойства фаз системы сравнения, с учетом того, что разделяющая поверхность делит объем двухфазной системы на две части $V = V^\alpha + V^\beta$, имеем $X_{cp} = X^\alpha V^\alpha + X^\beta V^\beta$, где $X^\alpha = \frac{x^\alpha}{V^\alpha}$ – плотность свойства x в фазе α .

Чтобы найти отличие реальной системы от системы сравнения, необходимо найти разность значения свойства x в реальной системе и в системе сравнения

$$\bar{X} = X - X_{cp} = X - X^\alpha V^\alpha - X^\beta V^\beta$$

Учитывая, что $V = V^\alpha + V^\beta$, преобразуем последнее выражение:

$$\bar{X} = X - X^\beta V + = (X^\beta - X^\alpha) V^\alpha$$

Из всех величин, входящих в правую часть полученного выражения, только V^α зависит от положения разделяющей поверхности.

Таким образом, значения экстенсивных свойств, входящих в адсорбционное уравнение Гиббса, зависят от положения выбранной нами разделяющей поверхности. Поэтому точнее было бы называть их избыточными величинами относительно данной разделяющей поверхности. Однако для удобства эти величины Гиббс отнес к разделяющей поверхности и назвал, считая, что “это не послужит источником каких-либо недоразумений”, поверхностными свойствами. Так, U_ω , S_ω , и F_ω , называют поверхностной энергией, поверхностной энтропией, свободной поверхностной энергией, Γ_i называют адсорбцией i -го компонента на данной поверхности. Несмотря на предостережения Гиббса, иногда эта терминология приводит к ошибкам и недоразумениям. Применяя термин поверхностные свойства к этим величинам, нельзя упускать из виду их избыточный характер и их зависимость от положения разделяющей поверхности.

Все рассуждения, приведенные выше, относились к случаю, когда сосуществующие фазы флюидные, то есть текучие. В том случае, когда хотя бы одна из фаз твердая, уравнение Гиббса меняет свой вид. Так для плоской твердой поверхности в изотропном состоянии Эриксоном было получено

$$dG = -S_\omega dT + (\gamma - G) d \ln A - \sum_{i=1}^n \Gamma_i d\mu_i,$$

где γ – механический аналог поверхностного натяжения жидкости (истинное поверхностное натяжение жидкости); G – термодинамический аналог

поверхностного натяжения жидкости (условное поверхностное натяжение твердого тела).

Это уравнение принимает более сложный вид в случае анизотропной твердой поверхности /15/:

$$dG = -S_{\omega}dT + (\hat{\gamma} - r\hat{J})d\hat{e}^G - \sum_{i=1}^n \Gamma_i d\mu_i ,$$

где $\hat{\gamma}$ – тензор избыточных поверхностных натяжений; \hat{J} – единичный тензор; \hat{e}^r – тензор поверхностной деформации; символ $(:)$ означает скалярное произведение тензоров.

Как видно из вышеизложенного, избыточные термодинамические величины имеют ту особенность, что они зависят от положения мысленно выбранной нами разделяющей поверхности. Для лучшего усвоения теории Гиббса и для большей наглядности бесспорно необходимо выяснить, какова эта зависимость. В последних монографиях и в учебной литературе этот вопрос не нашел должного отражения, хотя глубокое понимание теории капиллярности Гиббса невозможно без четкого представления об избыточных свойствах и их зависимости от положения разделяющей поверхности.

1.6. Зависимость избыточных термодинамических величин от положения разделяющей поверхности

Заслугой Гиббса является то, что он впервые обратил внимание на важность, наряду с интенсивными, экстенсивных параметров при описании термодинамической системы. Как показано Гиббсом, если ввести для экстенсивных величин соответствующие плотности в фазах то они играют не меньшую роль, чем интенсивные. Наглядно это видно при рассмотрении зависимости избыточных термодинамических величин от положения разделяющей поверхности. Любая избыточная экстенсивная термодинамическая величина может быть представлена в виде

$$X_{\omega} = \frac{x - x^{\alpha} - x^{\beta}}{A}, \quad (31)$$

где x – значение свойства в реальной двухфазной системе; x^{α} и x^{β} – значения этого свойства, которые были бы в фазах α и β , если бы плотность этого свойства в фазе $x^{\alpha} = \frac{x^{\gamma}}{V^{\gamma}}$ оставалась бы неизменной вплоть до разделяющей поверхности.

Если ввести понятие локального свойства, то любое экстенсивное свойство двухфазной системы характеризуется своим профилем $x(z)$ при переходе через поверхность разрыва. Очевидно, что для любого экстенсивного свойства двухфазной системы справедливо выражение

$$x = A \int_{z^{\alpha}}^{z^{\beta}} x(z) dz, \quad (32)$$

где z^{α} и z^{β} – координаты границ фаз; x – значение свойства в двухфазной системе; $x(z)$ – функция, дающая зависимость локальной плотности от нормальной к поверхности координаты z . В частности, для общего числа частиц однокомпонентной двухфазной системы имеем:

$$N = A \int_{z^{\alpha}}^{z^{\beta}} n(z) dz \quad (33)$$

Аналогично можно представить значения свойства в идеализированной системе сравнения, то есть значения свойств, которые были бы в воображаемых однородных, вплоть до выбранной поверхности, фазах α и β :

$$x^{\alpha} = A \int_{z^{\alpha}}^{\circ} x^{\alpha} dz \quad (34); \quad x^{\beta} = A \int_{\circ}^{z^{\beta}} x^{\beta} dz \quad (35)$$

Тогда для избыточной термодинамической величины имеем:

$$x_{\omega}^{\circ} = \int_{z^{\alpha}}^{\circ} [x(z) - x^{\alpha}] dz + \int_{\circ}^{z^{\beta}} [x(z) - x^{\beta}] dz \quad (36)$$

Таким образом, любую избыточную экстенсивную величину можно представить в виде интеграла (36). В частности, для адсорбции i -го компонента из (36) получим:

$$\Gamma_i = \frac{N_{i\omega}}{A} = \int_{z^\alpha}^{\circ} [n_i(z) - n_i^\alpha] dz + \int_{\circ}^{z^\beta} [n_i(z) - n_i^\beta] dz \quad (37)$$

Выражение (37) позволяет установить зависимость избыточных поверхностных свойств от положения разделяющей поверхности. Положение разделяющей поверхности определяется нормальной координатой z . Выражение (36) записано для случая, когда разделяющая поверхность задана координатой $z = 0$. Переместим мысленно эту поверхность на расстояние Δz в сторону фазы β (ось z направлена от фазы α к фазе β). Тогда для избыточного свойства относительно нового положения разделяющей поверхности выражения (36) переписывается так:

$$x_\omega^A = \int_{z^\alpha}^{\Delta z} [x(z) - x^\alpha] dz + \int_{\Delta z}^{z^\beta} [x(z) - x^\beta] dz \quad (38)$$

Полученное выражение легко преобразовать:

$$x_\omega^A = \int_{z^\alpha}^{\circ} [x(z) - x^\alpha] dz + \int_{\circ}^{z^\beta} [x(z) - x^\beta] dz + \int_{\circ}^{\Delta z} [x(z) - x^\alpha - (x(z) - x^\beta)] dz ;$$

$$x_\omega^A = x_\omega^\circ - \int_{\circ}^{\Delta z} [x^\alpha - x^\beta] dz ;$$

$$x_\omega = x_\omega^\circ - (x^\alpha - x^\beta) \Delta z , \quad (39)$$

где x^α и x^β – плотность свойства в фазах α и β ; Δz – расстояние, на которое перемещена разделяющая поверхность.

Следовательно, для соответствующих избыточных свойств можно записать:

$$U_\omega = U_\omega^\circ - (U^\alpha - U^\beta) z ; \quad (40)$$

$$S_\omega = S_\omega^\circ - (S^\alpha - S^\beta) z ; \quad (41)$$

$$F_\omega = F_\omega^\circ - (f^\alpha - f^\beta) z ; \quad (42)$$

$$\Gamma_i = \Gamma_i^\circ - (n_i^\alpha - n_i^\beta)z; \quad (43)$$

$$g_\omega = g_\omega^\circ - (g_i^\alpha - g_i^\beta)z. \quad (44)$$

Таким образом, зависимость плотностей избыточных термодинамических свойств от нормальной координаты z , в случае плоской поверхности раздела, линейная. Это позволяет зафиксировать разделяющую поверхность, в зависимости от решаемой задачи, относительно любого избыточного свойства.

1.7. Различные способы выбора разделяющей поверхности

Практически ценным и наиболее важным результатом термодинамической теории Гиббса является полученное выше адсорбционное уравнение:

$$d\gamma = -S_\omega dT - \sum_{i=1}^n \Gamma_i d\mu_i \quad (45)$$

Как показано выше, S_ω и Γ_i являются линейными функциями нормальной координаты Z , характеризующей положение разделяющей поверхности между сосуществующими фазами. На рис. 5. приведены графики адсорбции компонентов в бинарной системе. Из этого рисунка видно, что величина адсорбции компонентов зависит от того, где мы расположим разделяющую поверхность. Следовательно, бессмысленно говорить о величине адсорбции, пока однозначно не определено положение разделяющей поверхности.

С математической точки зрения положение разделяющей поверхности может быть любым, то есть уравнение (45) справедливо при любом положении разделяющей поверхности. Однако, как отмечал сам Гиббс, с физической точки зрения удобнее расположить разделяющую поверхность в области неоднородности, то есть внутри поверхности разрыва, или не слишком удаленной от нее. На корректность такого выбора указывает и то что поверхностное натяжение приписывается этой разделяющей поверхности.

Гиббс предложил вычислять адсорбцию компонентов относительно разделяющей поверхности, проведенной так, чтобы адсорбция одного из компонентов равнялась нулю $\Gamma_\gamma = 0$. Адсорбция компонентов относительно этой поверхности называют относительной адсорбцией Гиббса и обозначают $\Gamma_{i(\gamma)}$. Индекс γ подчеркивает, что адсорбция γ -го компонента на этой поверхности равна нулю. В случае однокомпонентной системы эту поверхность называют эквимольарной.

Позднее, анализируя адсорбционные явления в жидких растворах, Гуттенгейм и Адам предложили другой способ выбора разделяющей поверхности. Как видно из рис. 5, вблизи поверхности разрыва, независимо от вида профиля плотности $n_i(z)$, найдется такое положение разделяющей

поверхности, что выполняется условие $\sum_{i=1}^n \Gamma_i = 0$. В литературе адсорбцию относительно этой поверхности называют N – вариантом адсорбции по Гуттенгейму и Адаму. Однако более удобно назвать эту поверхность, по аналогии с однокомпонентной системой, эквимольарной разделяющей поверхностью, а адсорбцию относительно этой поверхности – адсорбцией на эквимольарной разделяющей поверхности.

Гуттенгеймом и Адамом предложены и другие способы определения адсорбции, которые, как будет показано ниже, отличаются от рассмотренных только способом выбора разделяющей поверхности [19; 21]. В частности, предложено вычислять адсорбцию относительно разделяющих поверхностей,

отвечающих условиям $\sum_{i=1}^n \Gamma_i M_i = 0$ и $\sum_{i=1}^n \Gamma_i \bar{V}_i = 0$, где M_i – молярная масса

компонента, \bar{V}_i – парциально молярный объем i -го компонента в одной из фаз.

Рассмотрим подробнее эти положения разделяющей поверхности.

Так как зависимость адсорбции от координаты Z дается уравнением

$\Gamma_i = \Gamma_{i0} - (n_i^\alpha - n_i^\beta)z$, то умножив правую и левую части на молярную массу i

-го компонента, получим:

$$\Gamma_i M_i = \Gamma_{io} M_i - (n_i^\alpha - n_i^\beta) M_i z$$

Вводя обозначение $\Gamma_i M_i = \Gamma_{i(M)}$, имеем:

$$\Gamma_{i(M)} = \Gamma_{io(M)} - (\rho_i^\alpha - \rho_i^\beta) z$$

Как видно из последнего уравнения, $\Gamma_{i(M)}$ также линейно зависит от координаты Z . Очевидно, что при $\Gamma_i = 0$ и $\Gamma_{i(M)} = 0$. Рассмотрим физический смысл адсорбции на разделяющей поверхности, заданной условием $\sum_{i=1}^n \Gamma_i M_i = 0$. Произведение $\Gamma_i M_i = \Gamma_{i(M)}$ представляет собой также адсорбцию, только выражена она не в молях, а в граммах (килограммах) на единицу площади.

Действительно:

$$\Gamma_i M_i = \frac{N_i - N_i^\alpha - N_i^\beta}{A} M_i = \frac{m_i - m_i^\alpha - m_i^\beta}{A} \quad (46)$$

Таким образом, условие $\sum_{i=1}^n \Gamma_i M_i = 0$ выражает равенство нулю избыточной массы всех компонентов. Следовательно, эту поверхность можно назвать эквимассовой, а адсорбцию на этой поверхности – адсорбцией на эквимассовой разделяющей поверхности.

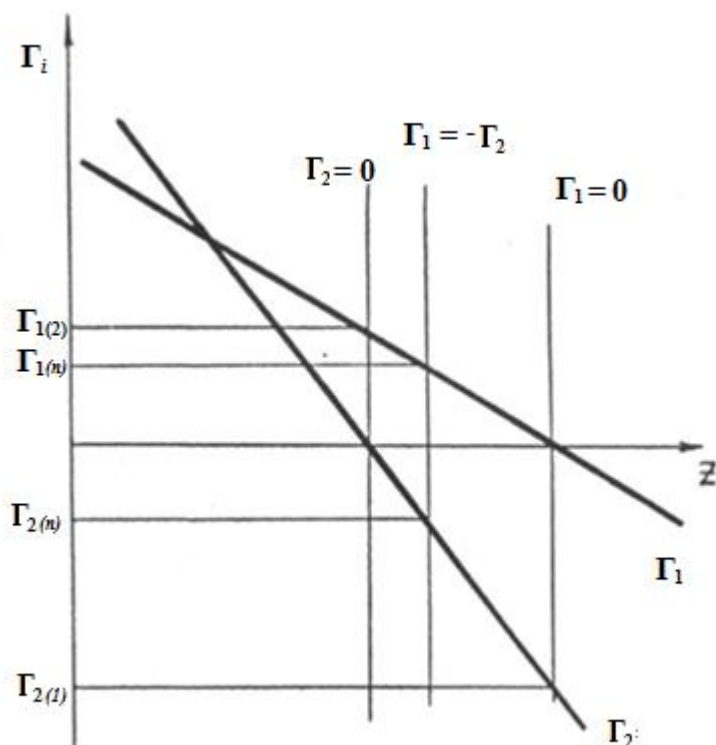


Рис. 5. Различные положения разделяющей поверхности, используемые при вычислении адсорбции

Таким образом, если адсорбцию компонента умножить на его молярную массу, мы получим величину адсорбции, выраженную не в молях, а в граммах (килограммах) на единицу площади. Полученное значение адсорбции характеризует избыточную массу компонента относительно выбранной разделяющей поверхности. Аналогичное выражение можно получить и в случае умножения адсорбции на парциально молярный объем одной из фаз. Действительно:

$$\Gamma_i \bar{v}_i^\alpha = \Gamma_i^\circ \bar{v}_i^\alpha - (n_i^\alpha \bar{v}_i^\alpha - n_i^\beta \bar{v}_i^\alpha) z$$

или

$$\Gamma_{i(v)} = \Gamma_{i(v)}^\circ - (v_i^\alpha - v_i^\beta) z .$$

Необходимо отметить отличие v_i^α от v_i^β . Если $v_i^\alpha = n_i \bar{v}_i^\alpha$ – это та доля объема, которая приходится на i -ый компонент в фазе α , то $v_i^\beta = n_i^\beta \bar{v}_i^\alpha$ – это та доля объема, которая приходилась бы на этот компонент, если бы парциально-

молярные объемы в фазе α и β были бы равны $\bar{v}_i^\alpha = \bar{v}_i^\beta$. Очевидно, что существуют такие положения разделяющей поверхности, при которых выполняются условия

$$\sum_{i=1}^n \Gamma_{i(M)} M_i = 0; \quad (48)$$

$$\sum_{i=1}^n \Gamma_{i(V)} \bar{V}_i^\alpha = 0. \quad (49)$$

Индексы M и V говорят о том, что эта адсорбция на разделяющих поверхностях, удовлетворяющих соответственно условиям (48) и (49). Адсорбцию на этих поверхностях называют соответственно M – или V – вариантом адсорбции по Гуггенгейму и Адаму. В конкретных случаях, в частности в системе жидкость-пар, V -вариант имеет особый смысл и его называют адсорбцией на физической разделяющей поверхности. Этот случай будет подробно рассмотрен ниже.

Нетрудно заметить, что по аналогии разделяющую поверхность можно было зафиксировать так, чтобы $\sum_{i=1}^n \Gamma_i \mu_i = 0$. Этот случай был рассмотрен выше, но для вычисления адсорбции такое положение не рассматривается, так как абсолютное значение

μ_i как правило, неизвестно, а экспериментально легко определяется изменение химического потенциала $d\mu_i$.

Таким образом, разделяющую поверхность, в зависимости от решаемой задачи, можно расположить так, чтобы выполнялось одно из условий:

$$U_\omega = 0; \quad (50)$$

$$S_\omega = 0; \quad (51)$$

$$g_\omega = 0 \quad \text{или} \quad \sum_{i=1}^n \Gamma_i \mu_i = 0; \quad (52)$$

$$\Gamma_\gamma = 0; \quad (53)$$

$$\sum_{i=1}^n \Gamma_{i(N)} = 0 \quad (54)$$

$$\sum_{i=1}^n \Gamma_i M_i = 0 \quad (55)$$

$$\sum_{i=1}^n \Gamma_{i(V)} V_i = 0 \quad (56)$$

В целях вычисления адсорбции обычно используются последние четыре условия. Для удобства условия (54) – (56) можно объединить выражением

$$\sum_{i=1}^n \Gamma_{i(P)} P_i = 0 \quad (57).$$

В зависимости от способа определения адсорбции параметр P_i принимает значения

$$\text{N-вариант:} \quad P_i = 1, \quad \sum_{i=1}^n \Gamma_i = 0;$$

$$\text{V-вариант:} \quad P_i = \bar{V}_i, \quad \sum_{i=1}^n \Gamma_i \bar{V}_i = 0;$$

$$\text{M-вариант:} \quad P_i = M_i, \quad \sum_{i=1}^n \Gamma_i M_i = 0;$$

Дополним адсорбционное уравнение Гиббса одним из условий, характеризующих точное положение разделяющей поверхности. Тогда для относительной адсорбции Гиббса $\Gamma_\gamma = 0$ имеем:

$$-d\gamma = -S_{\omega(\gamma)} dT - \sum_{i=1}^n \Gamma_{i(\gamma)} (1 - \delta_{i\gamma}) d\mu_i, \quad (58)$$

где $\delta_{i\gamma}$ - символ Кронекера, а нижний индекс γ указывает, что это значение избыточного свойства относительно разделяющей поверхности, отвечающей нулевому значению адсорбции γ -го компонента.

В уравнении (58) все избыточные величины отнесены к конкретной разделяющей поверхности, и это уравнение инвариантно относительно перемещения разделяющей поверхности. Это уравнение, как будет показано ниже, позволяет вычислить относительную адсорбцию компонентов $\Gamma_{i(\gamma)}$, если

известна концентрационная зависимость поверхностного натяжения и химических потенциалов.

Аналогично можно получить уравнение, позволяющее вычислить адсорбцию относительно других разделяющих поверхностей, положения которых задано общим выражением (57). Однако для этого удобнее преобразовать адсорбционное уравнение Гиббса с учетом условий фазового равновесия. Поэтому рассмотрим условия фазового равновесия.

ГЛАВА II. ПОВЕРХНОТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

2.1. Адсорбционное равновесие в двухфазной многокомпонентной системе

Если фазы α и β , разделенные плоской поверхностью разрыва, находятся в состоянии термодинамического равновесия, то выполняются, как показано Гиббсом, условия:

$$P^\alpha = P^\beta; \quad \mu_i^\alpha = \mu_i^\beta; \quad T^\alpha = T^\beta; \quad (59)$$

Очевидно, что для бесконечно малого равновесного изменения справедливы также соотношения:

$$\begin{aligned} dP^\alpha &= dP^\beta; \\ d\mu_i^\alpha &= d\mu_i^\beta; \\ dT^\alpha &= dT^\beta \end{aligned} \quad (60)$$

С другой стороны, для каждой из фаз можно записать:

$$\begin{aligned} dP^\alpha &= S^\alpha dT^\alpha + \sum_{i=1}^n n_i^\alpha d\mu_i^\alpha; \\ dP^\beta &= S^\beta dT^\beta + \sum_{i=1}^n n_i^\beta d\mu_i^\beta \end{aligned} \quad (61)$$

С учетом (60) из (61) имеем:

$$(S^\alpha - S^\beta)dT + \sum_{i=1}^n (n_i^\alpha - n_i^\beta)d\mu_i = 0 \quad (62)$$

Уравнение (62) – это уравнение Гиббса-Дюгема для равновесной двухфазной системы. Очевидно, что для изотермических процессов ($dT = 0$) это уравнение примет вид:

$$\sum_{i=1}^n (n_i^\alpha - n_i^\beta)d\mu_i = 0 \quad (63)$$

В литературе, как правило, вместо уравнения (63) используют уравнение Гиббса-Дюгема в виде:

$$\sum_{i=1}^n x_i^{\alpha} d\mu_i = 0 \quad (x_i \text{ -молярная доля}) \quad (64)$$

Рассмотрим, в каких случаях это оправдано. Сравнивая (63) и (64), можно заметить, что (63) переходит в (64) только в том случае, когда $\sum_{i=1}^n n_i^{\beta} \ll \sum_{i=1}^n n_i^{\alpha}$.

Тогда из (63) имеем:

$$\sum_{i=1}^n n_i^{\alpha} d\mu_i = \sum_{i=1}^n \frac{n_i^{\alpha}}{n^{\alpha}} d\mu_i = \sum_{i=1}^n x_i^{\alpha} d\mu_i = 0$$

Таким образом, использование уравнения (64) оправдано только в том случае, когда можно пренебречь содержанием компонентов в одной из фаз. Однако в случае, когда число компонентов в системе больше двух, у нее появляется дополнительная степень свободы и состав фазы α можно измерять по изотермо-изобарам, то есть так, чтобы оставались постоянными давление и температура двухфазной системы. Для этого частного случая изменения состава уравнение (64) получается непосредственно из (61). Ниже этот частный случай будет рассмотрен.

Таким образом, для равновесной двухфазной системы можно записать:

$$-d\gamma = S^{\omega} dT + \sum_{i=1}^n \Gamma_i d\mu_i ; \quad (65)$$

$$(S^{\alpha} - S^{\beta}) dT + \sum_{i=1}^n (n_i^{\alpha} - n_i^{\beta}) d\mu_i = 0 \quad (66)$$

Выразим из (66) $d\mu_{\gamma}$:

$$-d\mu_{\gamma} = \frac{S^{\alpha} - S^{\beta}}{n_{\gamma}^{\alpha} - n_{\gamma}^{\beta}} dT + \sum_{i=1}^n \left(\frac{n_i^{\alpha} - n_i^{\beta}}{n_{\gamma}^{\alpha} - n_{\gamma}^{\beta}} \right) d\mu_i \quad (67)$$

Представляя (67) в (65) имеем:

$$-d\gamma = \left(S^{\omega} - \Gamma_{\lambda} \frac{S^{\alpha} - S^{\beta}}{n_{\gamma}^{\alpha} - n_{\gamma}^{\beta}} \right) dT + \sum_{i=1, i \neq \gamma}^n \left[\Gamma_i - \Gamma_{\gamma} \frac{n_i^{\alpha} - n_i^{\beta}}{n_{\gamma}^{\alpha} - n_{\gamma}^{\beta}} \right] d\mu_i \quad (68)$$

В полученном выражении $d\gamma$ является полным дифференциалом. Следовательно, коэффициенты при dT и $d\mu_\gamma$ в этом уравнении являются частными производными поверхностного натяжения по температуре и химическим потенциалам:

$$S^\omega - \Gamma_\gamma \frac{S^\alpha - S^\beta}{n_\gamma^\alpha - n_\gamma^\beta} = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_{\mu_i \neq \gamma}; \quad (69)$$

$$\Gamma_i - \Gamma_\gamma \frac{n_i^\alpha - n_i^\beta}{n_\gamma^\alpha - n_\gamma^\beta} = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_i} \right)_{T, \mu_{k \neq \gamma} = i} \quad (70)$$

Как показано выше, поверхностное натяжение плоской поверхности разрыва не зависит от положения разделяющей поверхности, следовательно, не должны зависеть от положения разделяющей поверхности и производные (69) и (70). То есть уравнение (69) инвариантно относительно положения разделяющей поверхности.

Нетрудно показать, что численное значение коэффициентов при dT и $d\mu_\gamma$ в уравнении (69) совпадает со значениями соответствующих величин относительно разделяющей поверхности, удовлетворяющей условию $\Gamma_\gamma = 0$.

Действительно, $\frac{\Gamma_\gamma}{n_\gamma^\alpha - n_\gamma^\beta} = Z_{\gamma(o)}$ – расстояние от выбранной разделяющей поверхности до поверхности, заданной условием $\Gamma_\gamma = 0$. Тогда

$$\Gamma_i - \frac{\Gamma_\gamma}{n_\gamma^\alpha - n_\gamma^\beta} (n_i^\alpha - n_i^\beta) = \Gamma_i - Z_{\gamma(o)} (n_i^\alpha - n_i^\beta) = \Gamma_{i(\gamma)} \quad (71)$$

Аналогично:

$$S^\omega - \Gamma_\gamma \frac{S^\alpha - S^\beta}{n_\gamma^\alpha - n_\gamma^\beta} = S^\omega - Z_{\gamma(o)} (S^\alpha - S^\beta) = S_{\omega(\gamma)} \quad (72)$$

Следовательно, выбор эквимолекулярной поверхности относительно какого-то компонента ($\Gamma_\gamma = 0$) при описании адсорбционных процессов равносильно учету условий равновесия поверхности разрыва и сосуществующих фаз.

Таким образом, адсорбционное уравнение (68) справедливо для любого положения разделяющей поверхности. Хотя сами коэффициенты перед dT и $d\mu_\gamma$ не зависят от положения разделяющей поверхности, но значения Γ_i , S_ω , T входящих в выражения этих коэффициентов линейно зависят от положения разделяющей поверхности. Это дает нам возможность вычислять адсорбцию на разделяющих поверхностях заданными другими условиями.

Для этого необходимо дополнить уравнение (68) дополнительным соотношением, устанавливающим связь между величинами адсорбции.

Запишем ее в общем виде:

$$\sum_{K=1}^n P_K \Gamma_{K(P)} = 0 \quad (73)$$

Отсюда

$$\Gamma_\gamma = - \sum_{K \neq \gamma}^n \frac{P_K}{P_\gamma} \Gamma_{K(P)} \quad (73a)$$

С учетом (71) и (73) выражение (70) переписывается:

$$\Gamma_{i(P)} + \sum_{K=1}^n \frac{P_K \Gamma_{K(P)}}{P_\gamma} \frac{n_i^\alpha - n_i^\beta}{n_\gamma^\alpha - n_\gamma^\beta} = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_i} \right)_{T, \mu_{K \neq \gamma}} = \Gamma_{i(\gamma)} \quad (74)$$

Индекс (P) указывает, что эта адсорбция на разделяющей поверхности, заданной условием (73).

Если система n -компонентная, то i в (74) принимает $n-1$ значений $1, 2, \gamma-1, \gamma+1, n$ и выражение (74) представляет собой систему линейных уравнений.

Решая полученную систему относительно $\Gamma_{i(P)}$, можно выразить эти значения через $\Gamma_{i(\gamma)}$, то есть, зная величины относительной адсорбции компонентов, можно определить адсорбцию на других разделяющих поверхностях. Так как этот вопрос имеет не только теоретическое, но и практическое значение, рассмотрим его отдельно для двухкомпонентных систем, а затем обобщим на случай n -компонентной системы.

2.2. Вычисление адсорбции в двухкомпонентных системах

Простейшим объектом для применения адсорбционного уравнения Гиббса является двухфазная двухкомпонентная система, для которой имеем:

$$-d\gamma = \left(S_{\omega} - \Gamma_2 \frac{S^{\alpha} - S^{\beta}}{n_2^{\alpha} - n_2^{\beta}} \right) dT + \left(\Gamma_1 - \Gamma_2 \frac{n_1^{\alpha} - n_1^{\beta}}{n_2^{\alpha} - n_2^{\beta}} \right) d\mu_1 \quad (75)$$

или

$$-d\gamma = S_{\omega(2)} dT + \Gamma_{1(2)} d\mu_1 \quad (76)$$

Из уравнения (76) имеем:

$$S_{\omega(2)} = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_{\mu_1} ; \quad (77)$$

$$\Gamma_{1(2)} = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_1} \right)_T \quad (78)$$

Если экспериментально или теоретически определена зависимость поверхностного натяжения от химического потенциала и температуры, то (77) и (78) позволяют определить плотность избыточной энтропии и числа частиц или, согласно введенной терминологии, поверхностную энтропию и относительную адсорбцию Гиббса.

Как отмечалось выше, адсорбцию можно определить относительно других положений разделяющей поверхности. Действительно, если положение разделяющей поверхности удовлетворяет условию

$$\Gamma_1 P_1 + \Gamma_2 P_2 = 0,$$

имеем:

$$-d\gamma = \left(S_{\omega(P)} + \Gamma_{1(P)} \frac{P_1}{P_2} \frac{S^{\alpha} - S^{\beta}}{n_2^{\alpha} - n_2^{\beta}} \right) dT + \left(\Gamma_{1(P)} + \Gamma_{1(P)} \frac{P_1}{P_2} \frac{n_1^{\alpha} - n_1^{\beta}}{n_2^{\alpha} - n_2^{\beta}} \right) d\mu_1, \quad (79)$$

Отсюда

$$\Gamma_{1(P)} = - \frac{1}{\left(1 + \frac{P_1}{P_2} \frac{n_1^{\alpha} - n_1^{\beta}}{n_2^{\alpha} - n_2^{\beta}} \right)} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_1} \right)_T ;$$

$$\Gamma_{1(P)} = \frac{-P_2(n_2^\alpha - n_2^\beta)}{P^\alpha - P^\beta} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_1} \right)_T ; \quad (80)$$

$$S_{\omega(P)} = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_{\mu_1} - \Gamma_{1(P)} \frac{P_1(S^\alpha - S^\beta)}{P_2(n_2^\alpha - n_2^\beta)} = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_{\mu_1} + \\ + \frac{P_1(S^\alpha - S^\beta)}{P^\alpha - P^\beta} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_1} \right)_T = S_{\omega(2)} - \frac{P_1(S^\alpha - S^\beta)}{P^\alpha - P^\beta} \Gamma_{1(2)} ,$$

где $P^2 = P_2 n_2^\alpha + P_1 n_1^\alpha ; \quad P^\beta = P_2 n_2^\beta + P_1 n_1^\beta .$

В полученных выражениях в качестве независимой переменной использован химический потенциал, что не совсем удобно, в связи с тем, что химический потенциал непосредственно из экспериментов не определяется. Поэтому перейдем от химических потенциалов к молярным долям и коэффициентам термодинамической активности. Для этого воспользуемся известным выражением для химического потенциала:

$$\mu_i = \mu_{i0} + RT \ln a_i = \mu_{i0} + RT \ln f_i x_i , \quad (81)$$

где $a_i = f_i x_i$ - термодинамическая активность, f_i - коэффициент термодинамической активности. Очевидно, что при $T = const$,

$$d\mu_i = RT d \ln a_i = RT \frac{da_i}{a_i} \quad (82)$$

С учетом (82) полученные выражения переписутся так:

$$\Gamma_{1(2)} = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_1} \right)_T = - \frac{a_1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial a_1} \right) = - \frac{f_1 x_1}{RT} \frac{\partial \gamma}{\partial (f_1 x_1)} ;$$

$$da_1 = \partial(f_1, x_1) = x_1 \frac{\partial f_1}{\partial x_1} dx_1 + f_1 dx_1 = \left(x_1 \frac{\partial f_1}{\partial x_1} + f_1 \right) dx_1 ;$$

$$\Gamma_{1(2)} = - \frac{f_1 x_1}{RT \left(x_1 \frac{\partial f_1}{\partial x_1} + f_1 \right)} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial x_1} \right)_T ; \quad (83)$$

$$S_{\omega(2)} = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_{a_1} ; \quad (84)$$

$$\Gamma_{1(P)} = - \frac{P_2(n_2^\alpha - n_2^\beta) a_1}{(P^\alpha - P^\beta) RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial a_1} \right)_T ; \quad (85)$$

$$S_{\omega(P)} = -\left(\frac{\partial\gamma}{\partial T}\right)_{\mu_1} + \frac{P_1 a_1 (S^\alpha - S^\beta)}{RT(P^\alpha - P^\beta)} \left(\frac{\partial\gamma}{\partial a_1}\right)_T; \quad (86)$$

$$S_{\omega(P)} = S_{\omega(2)} - \frac{P_1}{P^\alpha - P^\beta} \Gamma_{1(2)} (S^\alpha - S^\beta). \quad (87)$$

Выражения (85) – (87) можно записать для конкретных положений разделяющей поверхности, которые определяются значением параметра P_i . Для эквимольарной разделяющей поверхности $P_i=1$ и из (85) - (87) имеем:

$$P^\alpha = P_2 n_2^\alpha + P_1 n_1^\alpha = n_2^\alpha + n_1^\alpha = n^\alpha;$$

$$P^\beta = P_2 \cdot n_2^\beta + P_1 n_1^\beta = n_2^\beta + n_1^\beta = n^\beta. \quad (88)$$

$$\Gamma_{1(n)} = -\frac{(n_2^\alpha - n_2^\beta) a_1}{(n^\alpha - n^\beta) RT} \left(\frac{\partial\gamma}{\partial a_1}\right) \quad (89)$$

$$S_{\omega(n)} = -\left(\frac{\partial\gamma}{\partial T}\right)_{\mu_1} + \frac{a_1 (S^\alpha - S^\beta)}{RT(n^\alpha - n^\beta)} \left(\frac{\partial\gamma}{\partial a_1}\right)_T \quad (90)$$

$$S_{\omega(n)} = S_{\omega(2)} - \frac{S^\alpha - S^\beta}{n^\alpha - n^\beta} \Gamma_{1(2)}. \quad (91)$$

Аналогично для эквимассовой разделяющей поверхности $P_i = M_i$.

$$P^\alpha = M_2 n_2^\alpha + M_1 n_1^\alpha = \rho_2^\alpha + \rho_1^\alpha = \rho^\alpha; \quad (92)$$

$$P^\beta = M_2 n_2^\beta + M_1 n_1^\beta = \rho_2^\beta + \rho_1^\beta = \rho^\beta \quad (93)$$

$$\Gamma_{1(M)} = -\frac{(\rho_2^\alpha - \rho_2^\beta) a_1}{(\rho^\alpha - \rho^\beta) RT} \left(\frac{\partial\gamma}{\partial a_1}\right)_T, \quad (94)$$

где ρ^α и ρ^β – плотность фаз α и β , ρ_2^α и ρ_2^β – масса второго компонента в единице объема фаз α и β .

Для поверхностной энтропии:

$$S_{\omega(M)} = -\left(\frac{\partial\gamma}{\partial T}\right)_{\mu_1} + \frac{M_1 a_1 (S^\alpha - S^\beta)}{RT(\rho^\alpha - \rho^\beta)} \left(\frac{\partial\gamma}{\partial a_1}\right)_T; \quad (95)$$

$$S_{\omega(M)} = S_{\omega(2)} - \frac{M_1 (S^\alpha - S^\beta)}{\rho^\alpha - \rho^\beta} \Gamma_{1(2)}. \quad (96)$$

Для физической разделяющей поверхности $P_i = \bar{V}_i^\alpha$:

$$P^\alpha = \bar{V}_2^\alpha n_2^\alpha + \bar{V}_1^\alpha n_1^\alpha = V^\alpha; \quad V^\alpha - \text{молярный объем фазы } \alpha \quad (97)$$

$$P^\beta = \bar{V}_2^\alpha n_2^\beta + \bar{V}_1^\alpha n_1^\beta = V^{\beta\alpha}; \quad V^{\beta\alpha} - \text{гипотетический молярный объем, (98)}$$

то есть объем, который был бы в фазе β , если бы парциально-молярные объемы в фазах α и β были бы одинаковыми и равными \bar{V}_i^α :

$$\text{или } \Gamma_{1(v)} = \frac{-\bar{V}_2(n_1^\alpha - n_2^\beta)a_1}{(V^\alpha - V^{\alpha\beta})RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial a_1} \right)_T \quad (99)$$

$$\Gamma_{1(v)} = -\frac{(v_2^\alpha - v_2^\beta)a_1}{(\bar{V}^\alpha - \bar{V}^{\beta\alpha})RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial a_1} \right)_T; \quad (100)$$

$$S_{\omega(v)} = -\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_{\mu_1} + \frac{\bar{V}_1^\alpha a_1 (S^\alpha - S^\beta)}{RT(V^\alpha - V^{\beta\alpha})} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial a_1} \right)_T; \quad (101)$$

$$S_{\omega(v)} = S_{\omega(2)} - \frac{\bar{V}_1^\alpha (S^\alpha - S^\beta)}{V^\alpha - V^{\beta\alpha}} \Gamma_{1(2)}. \quad (102)$$

Рассмотрим необычный случай, когда $Pi = \mu i$:

$$P^\alpha = \mu_2 n_2^\alpha + \mu_1 n_1^\alpha = g_v^\alpha;$$

$$P^\beta = \mu_2 n_2^\beta + \mu_1 n_1^\beta = g_v^\beta,$$

где g_v^α и g_v^β – плотности термодинамического потенциала Гиббса в фазах α и β .

$$\Gamma_{1(\mu)} = -\frac{\mu_2(n_2^\alpha - n_1^\alpha)a_1}{(g_v^\alpha - g_v^\beta)} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_2} \right); \quad (103)$$

$$S_{\omega(\mu)} = -\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_{\mu_1} + \frac{\mu_2 a_1 (S^\alpha - S^\beta)}{(g_v^\alpha - g_v^\beta)} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_1} \right)_T; \quad (104)$$

$$S_{\omega(\mu)} = S_{\omega(2)} - \frac{\mu_1}{g_v^\alpha - g_v^\beta} (S^\beta - S^\alpha) \Gamma_{1(2)} \quad (105)$$

Для проведения расчетов по последним соотношениям необходимы данные об абсолютном значении химических потенциалов компонентов, а из эксперимента легко определяется только изменение химического потенциала

$$\mu i = \mu_{i0} + RT \ln a_i; \quad d\mu_i = RT \frac{da_i}{a_i}.$$

Величина μ_{io} характеризует химический потенциал компонента в стандартном состоянии. Определение абсолютного значения этой величины затруднено.

Таким образом, нами получены строгие термодинамические соотношения, позволяющие вычислять интегральные избыточные величины поверхности разрыва, если экспериментально или теоретически определены зависимости поверхностного натяжения и химических потенциалов от температуры и концентрации. Очень важно оговорить, для каких термодинамических систем справедливы полученные соотношения. При выводе этих соотношений не делались какие либо приближения или допущения относительно структуры и строения фаз. Поэтому эти выражения имеют такую же общность, как и само адсорбционное уравнение Гиббса. Однако нельзя упускать из виду, что адсорбционное уравнение выведено Гиббсом для флюидных фаз. Поэтому и полученные соотношения можно применять для таких границ как жидкость – газ, жидкость – жидкость, жидкость – плазма, аморфное тело – газ.

Наиболее простой вид принимают полученные соотношения в том случае, когда можно пренебречь содержанием компонентов в одной из фаз. Это допущение достаточно строго выполняется для большого класса практически важных двухфазных систем. Поэтому выделим этот случай отдельным параграфом.

2.3. Адсорбция в двухфазных системах с малым содержанием компонентов в одной из фаз

Как видно из вышеизложенного, адсорбция в теории капиллярности Гиббса – это “избыточная” величина, характеризующая отклонение реальной двухфазной системы от системы сравнения, в которой свойства фаз остаются постоянными вплоть до разделяющей поверхности. Величина адсорбции зависит от того, где мысленно проведена разделяющая поверхность, и в этом смысле

адсорбция – величина не физическая. Возникает естественный вопрос, есть ли смысл вычислять адсорбцию, если это величина не физическая? Ответ на этот вопрос положительный, так как результаты таких вычислений дают объективную информацию о распределении компонентов между сосуществующими фазами и поверхностью разрыва. С другой стороны, в том случае, когда можно пренебречь содержанием компонентов в одной из сосуществующих фаз, величину адсорбции можно непосредственно связать с реальными физическими величинами, характеризующими усредненный по всей области неоднородности состав поверхности разрыва, и величина адсорбции на различных разделяющих поверхностях приобретает определенный физический смысл.

Рассмотрим этот вопрос подробнее.

Пусть плотность числа частиц в фазе β значительно меньше, чем в фазе α , то есть $n^\alpha \ll n^\beta$. Следовательно,

$$\sum_{i=1}^n N_i^\beta \ll \sum_{i=1}^n N_i^\alpha, \quad (106)$$

и выражение для адсорбции упростится:

$$\Gamma_i = \frac{N_i - N_i^\alpha - N_i^\beta}{A} = \frac{N_i - N_i^\alpha}{A}. \quad (107)$$

Полученное выражение, как показано ниже, позволяет дать физическую интерпретацию величине адсорбции на различных разделяющих поверхностях.

I. Относительная адсорбция Гиббса относительно γ -го компонента ($\Gamma_\gamma = 0$)

$$\Gamma_\gamma = \frac{N_\gamma - N_\gamma^\alpha}{A} = 0 \quad (108)$$

Отсюда имеем:

$$N_\gamma = N_\gamma^\alpha \quad (109)$$

Из последнего условия видно, что величину $\Gamma_{i(\gamma)}$ можно представить как разность числа молей i -го компонента в поверхности разрыва единичной

площади и в некотором объеме фазы α , содержащем такое же число молей γ -го компонента, что и рассматриваемая часть поверхности разрыва.

2. Адсорбция на эквимольной разделяющей поверхности (N – вариант адсорбции по Гуттенгейму и Адаму).

Положение эквимольной разделяющей поверхности определяется условием:

$$\sum_{i=1}^n \Gamma_{i(n)} = 0 \quad (110)$$

Подставляя (107) в (110), получим:

$$\sum_{i=1}^n \Gamma_{i(n)} = \sum_{i=1}^n \frac{N_i - N_i^\alpha}{A} = \frac{\sum_{i=1}^n N_i - \sum_{i=1}^n N_i^\alpha}{A} = 0; \quad (111)$$

$$\sum_{i=1}^n N_i = \sum_{i=1}^n N_i^\alpha = N \quad (112)$$

С учетом (112)

$$\Gamma_{i(n)} = \frac{N_i - N_i^\alpha}{A} = \frac{\frac{N_i}{N} - \frac{N_i^\alpha}{N}}{A/N} = \frac{x_i^\omega - x_i^\alpha}{\omega}, \quad (113)$$

где x_i^ω – усредненная по всей толщине поверхности разрыва молярная доля i -го компонента; x_i^α - молярная доля i -го компонента в фазе α ; $\omega = \frac{A}{N}$ - площадь поверхности разрыва, приходящаяся на один моль вещества.

Рассмотрим, как оценивается площадь, приходящаяся на один моль вещества в межфазном слое, которую называют молярной площадью. Пусть толщина межфазного слоя равна толщине монослоя частиц (атомов или молекул). Тогда среднее расстояние между частицами равно

$$\ell = (\nu^\omega)^{\frac{1}{3}},$$

где $v^\omega = \frac{M}{\rho^\omega N_A}$ – объем, приходящийся на одну частицу в межфазном слое, M – масса одного моля вещества, ρ^ω – средняя плотность межфазного слоя, N_A – число Авогадро.

Отсюда в межфазном слое одна частица расположится в среднем на площади

$$\ell^2 = \left[\frac{M}{N_A \rho^\omega} \right]^{2/3} \quad (114)$$

а моль вещества займет площадь

$$\omega = N_A \ell^2 = N_A \left(\frac{M}{N_A \rho^\omega} \right)^{2/3} = N_A^{1/3} \left(\frac{M}{\rho^\omega} \right)^{2/3}, \quad (115)$$

В случае, когда толщина межфазного слоя больше толщины монослоя и составляет n – монослоев, последнее выражение необходимо поделить на число монослоев

$$\omega \frac{1}{n} = N_A^{1/3} \left(\frac{M}{\rho^\omega} \right)^{2/3}. \quad (116)$$

Средняя плотность поверхностного слоя ρ^ω – величина неопределенная, поэтому вводится так называемый коэффициент упаковки $f = \left(\frac{\rho}{\rho^\omega} \right)^{2/3}$, где ρ – плотность одной из фаз.

С учетом введенного обозначения преобразуем выражение для молярной площади:

$$f^3 = \left(\frac{\rho}{\rho^\omega} \right)^2; \quad f^{3/2} = \frac{\rho}{\rho^\omega}; \quad \rho^\omega = \frac{f^{3/2}}{\rho};$$

$$\omega = \frac{f}{n} N_A^{1/3} \left(\frac{M}{\rho} \right)^{2/3} \quad (117)$$

В полученном выражении ρ – плотность одной из объемных фаз, что облегчает вычисления. Значения параметров f и n обычно оцениваются исходя из природы сосуществующих фаз. В частности, для границы раздела жидкость –

пар вдали от критической температуры значения f и n близки к единице. Для примера отметим, что в случае когда $\rho^{\omega} = 0,95\rho_{\omega}$, $f \approx 1.03$

Выражение (113) показывает, что адсорбция на эквимольной разделяющей поверхности непосредственно связана с разностью молярных долей компонента в поверхности разрыва и в фазе α . Однако для вычисления усредненной молярной доли компонента в поверхности разрыва нужно знать толщину поверхности или число монослоев, которое включает поверхность разрыва.

Условие (112) свидетельствует о том, что сравниваются объемы с одинаковым общим числом молей всех компонентов. Следовательно, адсорбция i -го компонента относительно эквимольной разделяющей поверхности численно равна разности числа молей i -го компонента в объеме жидкости, прилегающей к единице поверхности, и в объеме в глубине раствора, содержащем такое же общее число молей компонентов.

3. Адсорбция на физической разделяющей поверхности. По определению, положение физической разделяющей поверхности фиксируется условием

$$\sum_{i=1}^n \Gamma_{i(v)} \bar{V}_i^{\alpha} = 0.$$

Подставляя (107), имеем:

$$\sum_{i=1}^n \frac{N_i - N_i^{\alpha}}{A} V_i^{\alpha} = \sum_{i=1}^n \frac{N_i \bar{V}_i^{\alpha} - N_i^{\alpha} \bar{V}_i^{\alpha}}{A} = 0;$$

$$\sum_{i=1}^n N_i \bar{V}_i^{\alpha} = \sum_{i=1}^n N_i^{\alpha} \bar{V}_i^{\alpha};$$

$$V = V^{\alpha}. \quad (118)$$

Как видно из (118), адсорбция на физической разделяющей поверхности – это разность числа молей i -го компонента в объеме, прилегающем к единице поверхности, и числа его молей в таком же объеме в глубине раствора.

Представляется интересным остановиться на термине “физическая разделяющая поверхность”. Этот термин отражает действительность в двухфазной системе жидкость – пар, находящейся вдали от критической

температуры. В этом случае можно предположить, что имеются два участка изменения локальных свойств. В одном – это изменение определяется замещением молекул одного сорта другим при сохранении объема, приходящегося на одну молекулу в растворе, то есть без изменения межмолекулярных расстояний до расстояний, характерных в паровой фазе. Если такое предположение близко к действительности, то пренебрегая массой паровой части поверхности разрыва, имеем разделяющую поверхность, положение которой почти совпадает с физической границей раздела фаз, то есть эта поверхность будет расположена на участке резкого изменения локальной концентрации. Поэтому адсорбцию на разделяющей поверхности, заданной условием (118), называют адсорбцией на физической разделяющей поверхности.

Запишем выражение для адсорбции на физической границе раздела фаз:

$$\Gamma_{i(V)} V_i^\alpha = \frac{N_i \bar{V}_i^\alpha - N_i V_i^\alpha}{A} = \frac{\nu_i - \nu_i^\alpha}{A}. \quad (119)$$

Учитывая (115), разделим числитель и знаменатель на V^α , то есть объем сравниваемой части поверхности разрыва:

$$\Gamma_{i(V)} \bar{V}_i^\alpha = \frac{y_i^\omega - y_i^\alpha}{A/V^\alpha} = \tau(y_i^\omega - y_i^\alpha); \quad (120)$$

$$\Gamma_{i(V)} = \tau(y_i^\omega - y_i^\alpha); \quad \frac{A}{V^\alpha} = \frac{1}{\tau}, \quad (121)$$

где y_i^ω – усредненная объемная доля i -го компонента в поверхности разрыва, y_i^α – объемная доля этого компонента в фазе α .

Таким образом, адсорбция на физической разделяющей поверхности непосредственно связана с разностью объемных долей компонента в поверхности разрыва и в фазе α .

4. Адсорбция на эквимассовой поверхности (М – вариант по Гуттенгейму и Адаму).

Положение эквимассовой разделяющей поверхности определяется условием $\sum_{i=1}^n \Gamma_{i(M)} M_i = 0$. Подставляя вместо адсорбции его значение (107),

после несложных преобразований имеем:

$$\sum_{i=1}^n \frac{N_i - N_i^\alpha}{A} M_i = 0, \quad (122)$$

$$m^\sigma = m^\alpha, \quad (123)$$

тогда

$$\Gamma_{i(M)} M_i = \frac{N_i M_i - N_i^\alpha M_i}{A} = \frac{m_i^\sigma - m_i^\alpha}{A} = \frac{c_i^\tau - c_i^\alpha}{A/m^\sigma}. \quad (124)$$

$$\text{Так как } \frac{A}{m^\tau} = \frac{A}{MV} = \frac{\omega}{M} \quad (125)$$

(M – молярная масса),

$$\Gamma_{i(M)} = M \frac{c_i^\tau - c_i^\alpha}{\omega}, \quad (126)$$

где ω – площадь, приходящаяся на один моль вещества в поверхности разрыва; c^τ – усредненная массовая доля i -го компонента в поверхности разрыва; c_i^α – массовая доля i -го компонента в фазе α . Таким образом, адсорбция на эквимассовой разделяющей поверхности – это разность числа молей i -го компонента в массе поверхности разрыва единичной площади и в такой же массе в глубине раствора. С другой стороны, выражение (126) связывает адсорбцию на эквимассовой поверхности с разностью массовых долей компонента в поверхности разрыва и в фазе ($c_i^\tau - c_i^\alpha$).

2.4. Вычисление адсорбции на границе жидкость – вакуум по концентрационной зависимости поверхностного натяжения

Реальные двухкомпонентные системы

В предыдущем параграфе получены формулы для вычисления адсорбции на различных разделяющих поверхностях любых двухкомпонентных двухфазных систем. Эти формулы значительно упрощаются в рассматриваемом случае, когда выполняется условие $\rho^\beta \ll \rho^\alpha$. Действительно, в этом случае имеем $n_i^\beta \ll n_i^\alpha$ и

$$\Gamma_{1(2)} = -\frac{a_1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial a_1} \right)_T; \quad S_{\omega(1)} = -\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_{\mu_1}; \quad (127)$$

$$\Gamma_{1(N)} = -\frac{(n_2^\alpha - n_2^\beta) a_1}{(n^\alpha - n^\beta) RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial a_1} \right) = -\frac{n_2^\alpha a_1}{n^\alpha RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial a_1} \right)_T. \quad (128)$$

С учетом того, что $\frac{n_2^\alpha}{n^\alpha} = x_2^\alpha = (1 - x_1^\alpha)$,

$$\Gamma_{1(N)} = -\frac{(1 - x_1) a_1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial a_1} \right); \quad (129)$$

$$S_{\omega(n)} = -\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_{\mu_2} + \frac{a_1 (S^\alpha - S^\beta)}{RT n^\alpha} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial a_1} \right); \quad (130)$$

или

$$S_{\omega(n)} = -S_{\omega(2)} - (S^\alpha - S^\beta) \frac{\Gamma_{1(2)}}{n^\alpha}. \quad (131)$$

Аналогично для других способов определения адсорбции

$$\Gamma_{1(M)} = -\frac{M_2 (n_2^\alpha - n_2^\beta) a_1}{(\rho^\alpha - \rho^\beta) RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial a_1} \right) = -\frac{M_2 n_2^\alpha a_1}{\rho^\alpha RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial a_1} \right). \quad (132)$$

Так как

$$\rho^2 = M_2 n_2^\alpha + M_1 n_1^\alpha, \text{ то}$$

$$\Gamma_{1(M)} = -\frac{a_1}{\left(1 + \frac{M_1 \cdot n_1^\alpha}{M_2 \cdot n_2^\alpha}\right) RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial a_1} \right)_T; \quad (133)$$

$$\Gamma_{1(M)} = -\frac{a_1}{\left(1 + \frac{M_1 \cdot x_1^\alpha}{M_2 \cdot x_2^\alpha}\right)RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial a_1} \right)_T; \quad (134)$$

$$S_{\omega(M)} = S_{\omega(2)} - (S^\alpha - S^\beta) \frac{M_1 \cdot \Gamma_{1(2)}}{\rho^\alpha}; \quad (135)$$

$$\Gamma_{1(V)} = -\frac{\bar{V}_2^\alpha (n_2^\alpha - n_2^\beta) a_1}{(\bar{V}^\alpha - \bar{V}^\beta)RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial a_1} \right) = \frac{-a_1}{\left(1 - \bar{V}_1^\alpha n_1^\alpha / \bar{V}_2^\alpha n_1^\alpha\right)RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial a_1} \right)_T; \quad (136)$$

$$S_{\omega(V)} = S_{\omega(2)} - (S^\alpha - S^\beta) \frac{\Gamma_{1(2)}}{1 + \frac{\bar{V}_1^\alpha n_1^\alpha}{\bar{V}_2^\alpha n_2^\alpha}}; \quad (137)$$

$$S_{\omega(\mu)} = S_{\omega(2)} + \frac{\mu_2}{g_v^\alpha - g_v^\beta} (S^\beta - S^\alpha) \Gamma_{1(2)}; \quad (138)$$

$$\Gamma_{1(M)} = -\frac{\mu_2 (n_2^\alpha - n_1^\beta)}{g_v^\alpha - g_v^\beta} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_2} \right)_T. \quad (139)$$

Таким образом, если экспериментально определена концентрационная и температурная зависимости поверхностного натяжения и термодинамических активностей двухкомпонентных систем, то полученные выше формулы позволяют вычислить адсорбцию и поверхностную энтропию на различных разделяющих поверхностях. По этим данным можно также определить расстояние между различными разделяющими поверхностями, а также проследить за его зависимостью от температуры и состава.

Идеальные растворы

Пусть имеется двухфазная двухкомпонентная система идеальный раствор – собственный пар. Химический потенциал компонентов в этой системе определяется выражением $\mu_i = \mu_{i(o)} + RT \ln x_i$.

Следовательно, при $T = const$, $d\mu_i = RT d \ln x_i$ выражения для адсорбции можно переписать в следующем виде:

$$\Gamma_{1(2)} = -\frac{x_1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial x_1} \right)_T; \quad (140)$$

$$\Gamma_{1(n)} = -\frac{x_1(1-x_1)}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial x_1} \right)_T ; \quad (141)$$

$$\Gamma_{1(v)} = -\frac{x_1}{1 + \frac{V_1^\alpha n_1^\alpha}{V_2^\alpha \cdot n_2^\alpha}} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial x_1} \right)_T ; \quad (142)$$

$$\Gamma_{1(\mu)} = -\frac{\mu_2(n_2^\alpha - n_1^\beta)}{g_v^\alpha - g_v^\beta} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial x_1} \right)_T . \quad (143)$$

Идеальными здесь и в дальнейшем называются совершенные растворы, в которых коэффициент активности компонентов $f_i = 1$ во всем интервале составов. Подробно об этом приближении можно узнать в книгах [21, 29].

Аналогично упростятся выражения для энтропии поверхности:

$$S_{\omega(2)} = -\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_{x_1} ; \quad (144)$$

$$S_{\omega(n)} = -\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_x + \frac{x_1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial x_1} \right)_T \frac{S^\alpha - S^\beta}{n^\alpha} ; \quad (145)$$

$$S_{\omega(M)} = -\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_{x_1} + \frac{x_1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial x_1} \right)_T \frac{M_1(S^\alpha - S^\beta)}{M_1 n_1^\alpha + M_2 n_2^\alpha} ; \quad (146)$$

$$S_{\omega(v)} = -\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_{x_1} + \frac{x_1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial x_1} \right)_T \frac{\bar{V}_1^\alpha (S^\alpha - S^\beta)}{n_1^\alpha \bar{V}_1^\alpha + n_2^\alpha \bar{V}_2^\alpha} . \quad (147)$$

Как видно из выражений (139) – (143), знак адсорбции на любой разделяющей поверхности реальной двухкомпонентной системы определяется

частной производной $\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_i} \right)_T$, а в случае идеальных систем – производной

$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial x_1} \right)_T$, которая характеризует зависимость поверхностного натяжения от

концентрации. П.А. Ребиндер, учитывая важность оценки знака адсорбции,

назвал производную $\left(\frac{\partial \gamma}{\partial x_1} \right)_T$ поверхностной активностью компонента в

растворе. Предельной поверхностной активностью называют предел

$$G_{oi} = \lim_{x_i \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial x_i} \right)_T \quad (148)$$

который характеризует влияние малых добавок i -го компонента (примесь) на поверхностное натяжение основного компонента (растворитель).

Необходимо отметить, что даже в реальных растворах, разбавленных по i -му компоненту, выражение (148) остается в силе, так как в разбавленных растворах выполняется условие $\gamma_i = 1$ и

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial a_i} \right)_T = \lim_{x_i \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial x_i} \right)_T.$$

Таким образом, частная производная $\left(\frac{\partial \gamma}{\partial x_i} \right)_T$ при малых x_i определяет знак адсорбции, то есть позволяет судить об избытке данного компонента в поверхности разрыва по сравнению с его содержанием в растворе или его недостатке. Если $\left(\frac{\partial \gamma}{\partial x_i} \right)_T < 0$, то независимо от способа определения $\Gamma_i > 0$ (избыток вещества в поверхности разрыва), и такой компонент называют поверхностно-активным. Если $\left(\frac{\partial \gamma}{\partial x_i} \right)_T > 0$, то $\Gamma_i < 0$ – недостаток компонента в поверхности разрыва, и этот компонент получил название инактивный.

Поверхностно-активные вещества (сокращенно ПАВ) нашли широкое применение при решении многих технических задач [23], и поэтому неудивительно, что изучению их свойств уделяется столь большое внимание.

Для решения ряда практических задач необходима хотя бы качественная оценка поверхностной (иногда ее называют и капиллярной) активности компонента в растворе. Поэтому предложены различные критерии, оценки поверхностной активности элементов по другим физико-химическим свойствам. Не останавливаясь подробно на этих критериях, отметим, что ни один из них не предсказывает знак производной для всех двойных систем. [27].

Таким образом, в бинарных системах, независимо от способа определения, знак адсорбции определяется одной частной производной, которая характеризует поверхностную активность компонента.

В научной литературе часто поднимается вопрос о преимуществах того или иного способа определения адсорбции. В некоторых работах можно встретить утверждение о некорректности вычисления относительной адсорбции Гиббса во всем интервале составов вроде бы из-за того, что условие $\Gamma_\gamma = 0$ выполняется только в разбавленных растворах.

Удобной считается некоторыми авторами разделяющая поверхность, положение которой не изменяется с изменением состава. В системе жидкость – пар физическая разделяющая поверхность, заданная условием $\sum_{i=1}^n \Gamma_{i(v)} \bar{V}_i^\alpha = 0$, расположена близко к физической границе, а следовательно, и ее положение неизменно при изменении объема газа.

с другой стороны, для определения среднего состава поверхности разрыва, выраженного в молярных долях, удобнее рассматривать адсорбцию на эквимольной поверхности $\sum_{i=1}^n \Gamma_{i(n)} = 0$.

Из вышеизложенного видно, что термодинамическом отношении все способы определения адсорбции равнозначны и отличаются друг от друга только способом фиксации разделяющей поверхности. Поэтому выбор положения разделяющей поверхности должен определяться удобством решения поставленной задачи. Как отмечалось выше, при решении некоторых теоретических задач разделяющую поверхность выбирают и относительно других избыточных величин, в частности $U_\omega = 0$; $S_\omega = 0$ [15]. Представляется

интересным и рассмотренная выше эквиэнергетическая поверхность $\sum_{i=1}^n \Gamma_i \mu_i = 0$, так как только относительно этой поверхности выполняется условие $f_\omega = \gamma = G$, то есть удельная свободная поверхностная энергия равна поверхностному натяжению.

Для наглядности рассмотрим закономерности изменения поверхностных свойств в двойных металлических системах на примере расплавов таллий – висмут [34].

На рис. 6 показана зависимость поверхностного натяжения и молярных объемов от состава расплава.

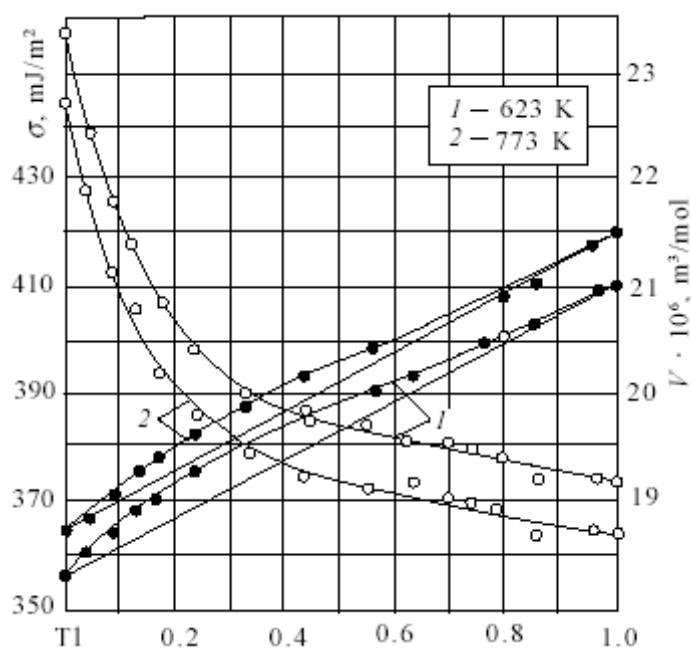


Рис. 6. Изотермы поверхностного натяжения и молярных объемов системы таллий – висмут: 1 – 623 К, 2 – 773 К.

По экспериментальным данным о концентрационной зависимости поверхностного натяжения в системе таллий – висмут была вычислена адсорбция висмута на эквимольной разделяющей поверхности (N-вариант по Гуггенгейму и Адаму). Значения термодинамической активности висмута брались из литературы, а частная производная $\left(\frac{\partial \gamma}{\partial x_{\text{Bi}}}\right)_T$ определялась графическим дифференцированием.

Концентрационная зависимость адсорбции висмута приведена на рис. 7. Как видно из рисунка, во всем концентрационном интервале адсорбция висмута положительна. Небольшие добавки висмута приводят к резкому увеличению его адсорбции, которая достигает максимального значения при 0,15 ат. долей висмута. Дальнейшее увеличение содержания висмута приводит к монотонному уменьшению адсорбции висмута до нулевого значения.

Для сравнения на рис. 7 приведены изотермы адсорбции относительно различных положений разделяющей поверхности.

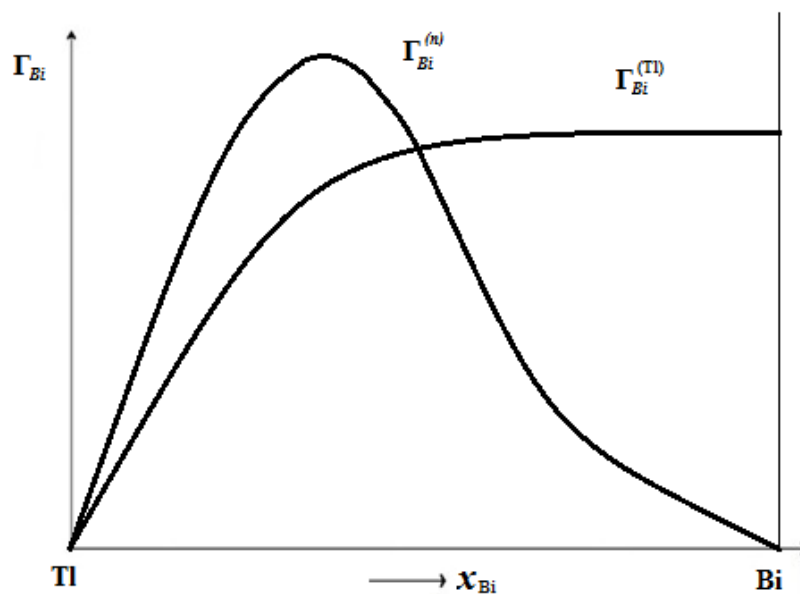


Рис. 7. Изотермы адсорбции висмута относительно различных положений разделяющей поверхности: $\Gamma_{Bi(n)}$ - N-вариант; $\Gamma_{Bi(Г1)}$ -гиббсовская разделяющая поверхность $\Gamma_{Г1} = 0$.

Из этого рисунка видно, что при малых содержаниях висмута величины адсорбции на различных разделяющих поверхностях совпадают.

Как отмечалось выше, в системах жидкость – пар адсорбция тесно связана с усредненным по всей толщине составом поверхностного слоя, и знание величины адсорбции позволяет определить атомные доли компонента в поверхностном слое. Однако для проведения таких расчетов надо принять какую-то модель поверхностного слоя, то есть надо задать его толщину.

На рис. 8 приводятся данные по содержанию висмута в поверхностном слое расплавов таллий – висмут. Расчеты проведены для различных моделей поверхностного слоя.

Как видно и рисунка, изменение толщины поверхностного слоя к качественным изменениям картины поведения состава поверхностного слоя не приводит. Состав поверхностного слоя изменяется симбатно с составом расплава. Поверхностный слой во всем интервале составов обогащен атомами висмута. Наибольшие отличия состава поверхностного слоя от состава расплава наблюдаются в области малого содержания висмута. Это обусловлено высокой поверхностной активностью висмута на таллий.

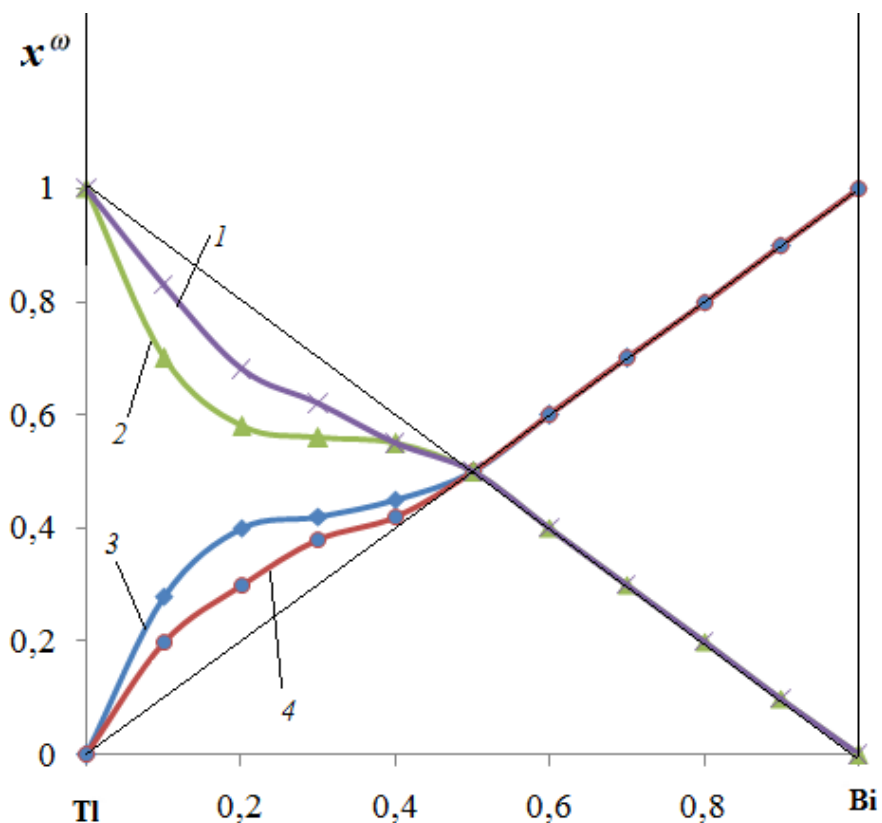


Рис. 8. Состав поверхностного слоя в системе таллий – висмут:
2-3 - для мономолекулярного поверхностного слоя;
1-4 - для $n=2$

2.5. Адсорбционные явления в многокомпонентных системах

На практике в большинстве случаев имеют дело с многокомпонентными материалами. При решении многих технологических задач приходится решать вопросы, связанные с влиянием примесей на свойства материалов. Примеси поверхностно-активных веществ даже в небольших количествах могут существенно изменить весь ход адсорбционных явлений в двойных системах. Поэтому весьма важно изучить вопрос об одновременном влиянии нескольких примесей на поверхностное натяжение и адсорбцию двойных растворов, то есть исследовать поверхностные свойства многокомпонентных систем.

Многие явления и процессы, в частности связанные с влиянием примесей на физико-химические свойства межфазного слоя, могут стать понятными, а следовательно, и управляемыми, если будут выявлены закономерности адсорбционных явлений в многокомпонентных системах. В связи с этим исследованию поверхностного натяжения и адсорбции в многокомпонентных системах в последние годы уделяется все большее внимание.

В флюидных системах наиболее надежно измеряемым на опыте свойством поверхности разрыва является поверхностное натяжение. Как было показано ранее, изучение температурной и концентрационной зависимости поверхностного натяжения позволяет вычислить ряд избыточных термодинамических свойств поверхности разрыва двойных систем.

Вычисление избыточных величин в двойных системах не вызывает затруднений, так как эти величины относительно любой разделяющей поверхности можно найти из адсорбционного уравнения Гиббса, дополнив его условием фиксации положения разделяющей поверхности.

С увеличением числа компонентов растет и число неизвестных в уравнении Гиббса, что значительно осложняет вопрос о вычислении адсорбции по концентрационной зависимости поверхностного натяжения и химических потенциалов. Этим можно объяснить тот факт, что в научной литературе долгое

время существовало мнение о сложности, а порой и о невозможности вычисления адсорбции в многокомпонентных системах из адсорбционного уравнения Гиббса. Предлагались различные модельные уравнения для приближенных вычислений адсорбции. В качестве исторической справки отметим, что сам Гиббс в своей работе указал на возможность вычисления относительной адсорбции в многокомпонентных системах. В дальнейшем при изложении теории Гиббса авторы ограничивались применением адсорбционного уравнения Гиббса для бинарного раствора. Случай трехкомпонентных систем рассмотрен в работах [2–3].

В работе [35] получена система линейных уравнений, позволяющая вычислить относительную адсорбцию Гиббса в многокомпонентных систем. Сравнительно недавно в работах [22, 32–33] этот вопрос был рассмотрен подробно и получены формулы для вычисления адсорбции на любой разделяющей поверхности многокомпонентной системы раствор – пар вдали от критической температуры.

Рассмотрим этот вопрос в общем виде, не делая какие-либо предположения относительно плотностей соприкасающихся фаз.

Как отмечалось выше, на возможность вычисления относительной адсорбции в многокомпонентных системах было указано еще Гиббсом. Действительно, из адсорбционного уравнения Гиббса

$$-d\gamma = \left(S^\omega - \Gamma_\gamma \frac{S^\alpha - S^\beta}{n_\gamma^\alpha - n_\gamma^\beta} \right) d\Gamma + \sum_{i=1}^n \left[\Gamma_i - \Gamma_\gamma \frac{n_i^\alpha - n_i^\beta}{n_\gamma^\alpha - n_\gamma^\beta} \right] d\mu_i, \quad (149)$$

для разделяющей поверхности $\Gamma_\gamma = 0$ имеем:

$$-d\gamma = S_{\omega(\gamma)} d\Gamma + \sum_{i=1}^n \Gamma_{i(\gamma)} (1 - \delta_{i\gamma}) d\mu_i; \quad (1 \leq \gamma \leq n), \quad (150)$$

где $\delta_{i\gamma}$ – символ Кронекера, $\Gamma_{i(\gamma)}$ - адсорбция i -го компонента на разделяющей поверхности, отвечающей нулевому значению адсорбции γ -го компонента. Как отмечал Гиббс, в уравнении (149) все дифференциалы независимые, и если

известна функциональная зависимость γ от $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_{\gamma-1}, \mu_{\gamma+1}, \dots, \mu_n, T$, то для адсорбции можно записать:

$$\Gamma_{i(\gamma)} = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_i} \right)_{T, \mu_{k \neq i \neq \gamma}} \quad (151)$$

В выражении (150) могут изменяться химические потенциалы i -го и γ -го компонентов, что дает возможность использовать его для практических расчетов. Это наглядно видно при рассмотрении идеальных растворов $\mu_i = \mu_{i0} + RT \ln x_i$. Тогда (151) с учетом того, что $d\mu = RT \frac{\partial x_i}{x_i}$, преобразуется следующим образом:

$$\Gamma_{i(\gamma)} = - \frac{x_i}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial x_i} \right)_{x_{k \neq i \neq \gamma}} \quad (152)$$

Аналогичное выражение можно записать и для избыточной энтропии $S_{\omega(\gamma)}$.

В случае идеальных растворов имеем:

$$S_{\omega(\gamma)} = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_{x_i}.$$

Заметим, что в последних выражениях рассматривается зависимость поверхностного натяжения раствора от температуры при постоянстве химических потенциалов (или атомных долей) всех компонентов. Аналогично можно получить выражение для избыточной энтропии и адсорбции относительно других разделяющих поверхностей. Действительно, учитывая, что

$\Gamma_\gamma = - \sum_{i \neq \gamma}^n \frac{P_K}{P_\gamma} \Gamma_{K(P)}$, из (149) имеем:

$$-d\gamma = \left(S_{\omega(P)} + \sum_{K \neq \gamma}^m \frac{P_K}{P_\gamma} \Gamma_{K(P)} \frac{S^\alpha - S^\beta}{n_\gamma^\alpha - n_\gamma^\beta} \right) dT + \sum_{i=1}^n \left[\Gamma_{i(P)} + \sum_{K \neq \gamma}^n \frac{P_K}{P_\gamma} \Gamma_{K(P)} \frac{n_i^\alpha - n_i^\beta}{n_\gamma^\alpha - n_\gamma^\beta} \right] d\mu_i, \quad (153)$$

Отсюда

$$S_{\omega(P)} = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_{\mu_i \neq \gamma} - \sum_{K \neq \gamma}^n \frac{P_K \Gamma_{K(P)}}{P_\gamma} \frac{S^\alpha - S^\beta}{n_\gamma^\alpha - n_\gamma^\beta};$$

$$\Gamma_{i(P)} + \sum_{K \neq \gamma}^n \frac{P_K \Gamma_{K(P)}}{P_\gamma} \frac{n_i^\alpha - n_i^\beta}{n_\gamma^\alpha - n_\gamma^\beta} = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_i} \right)_{T, \mu_{K \neq \gamma \neq i}}, \quad (154)$$

где $i = 1, 2, \dots, \gamma - 1, \gamma + 1, \dots, n$.

В последнем выражении индекс i пробегает $n - 1$ значений и мы имеем систему $n - 1$ линейных уравнений. Запишем эту систему:

$$\left\{ \begin{array}{l} \Gamma_{1(P)} + \sum_{K \neq \gamma}^n \frac{P_K \Gamma_{K(P)}}{P_\gamma} \frac{n_1^\alpha - n_1^\beta}{n_\gamma^\alpha - n_\gamma^\beta} = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_1} \right)_{T, \mu_{K \neq \gamma \neq 1}} \\ \Gamma_{2(P)} + \sum_{K \neq \gamma}^n \frac{P_K \Gamma_{K(P)}}{P_\gamma} \frac{n_2^\alpha - n_2^\beta}{n_\gamma^\alpha - n_\gamma^\beta} = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_2} \right)_{T, \mu_{K \neq \gamma \neq 2}} \\ \dots \\ \Gamma_{n(P)} + \sum_{K \neq \gamma}^n \frac{P_K \Gamma_{K(P)}}{P_\gamma} \frac{n_n^\alpha - n_n^\beta}{n_\gamma^\alpha - n_\gamma^\beta} = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_n} \right)_{T, \mu_{K \neq \gamma \neq n}} \end{array} \right. \quad (155)$$

Если экспериментально или теоретически определить производные $\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_i} \right)_{T, \mu_{K \neq \gamma \neq i}}$, то из системы уравнений (155) можно определить адсорбцию всех

компонентов $\Gamma_{i(P)}$. В случае идеальных растворов выражение (155) переписется:

$$\left\{ \begin{array}{l} \Gamma_{1(P)} + \sum_{K \neq \gamma}^n \frac{P_K \Gamma_{K(P)}}{P_\gamma} \frac{n_1^\alpha - n_1^\beta}{n_\gamma^\alpha - n_\gamma^\beta} = - \frac{x_1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial x_1} \right)_{T, x_{K \neq \gamma \neq 1}}; \\ \Gamma_{2(P)} + \sum_{K \neq \gamma}^n \frac{P_K \Gamma_{K(P)}}{P_\gamma} \frac{n_2^\alpha - n_2^\beta}{n_\gamma^\alpha - n_\gamma^\beta} = - \frac{x_2}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial x_2} \right)_{T, x_{K \neq \gamma \neq 2}}; \\ \dots \\ \Gamma_{n(P)} + \sum_{K \neq \gamma}^n \frac{P_K \Gamma_{K(P)}}{P_\gamma} \frac{n_n^\alpha - n_n^\beta}{n_\gamma^\alpha - n_\gamma^\beta} = - \frac{x_n}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial x_n} \right)_{T, x_{K \neq \gamma \neq n}}; \end{array} \right. \quad (156)$$

Выражение (151), (155) позволяют в принципе проводить вычисления адсорбции в реальных многокомпонентных системах, но имеют один общий недостаток. В качестве независимых переменных в них выступают химические потенциалы. На практике трудно осуществить изменение состава по линиям с $\mu_{K \neq i \neq \gamma} = const$. Поэтому, так же как и в случае двойных систем, перейдем от химически потенциалов к молярным долям. Однако, в отличие от двойных систем, состав p -компонентной системы характеризует $p-1$ переменных (молярных долей), которые можно изменять независимо друг от друга. В принципе состав многокомпонентного раствора можно изменить по любому направлению. Поэтому задавая способ изменения состава многокомпонентного раствора в виде функции $F_K = const$ и тем самым накладывая дополнительные условия на дифференциальные выражения (150) и (153), при $T = const$ получим системы линейных уравнений, в которых в качестве независимых переменных выступают молярные доли:

$$-\left(\frac{\partial \gamma}{\partial x_m}\right)_{F_m} = \sum_{i=1}^n \Gamma_{i(\gamma)} (1 - \delta_{i\gamma}) \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_m}\right)_{F_m}; \quad (157)$$

$m = 1, 2, \dots, \gamma - 1, \gamma + 1, \dots, n$ (всего $p-1$ значений);

$$-\left(\frac{\partial \gamma}{\partial x_m}\right)_{F_m} = \sum_{i=1}^n \left[\Gamma_{i(p)} + \sum_{K \neq \gamma} \frac{P_K}{P_\gamma} \Gamma_{K(p)} \frac{n_i^\alpha - n_i^\beta}{n_\gamma^\alpha - n_\gamma^\beta} \right] \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_m}\right)_{F_m}; \quad (158)$$

$m = 1, 2, \dots, \gamma - 1, \gamma + 1, \dots, n$,

где $F_K = const$ характеризует направление, вдоль которого изменяется состав раствора.

Системы линейных уравнений (157) и (158) содержит $p-1$ неизвестных значений адсорбций, которые можно определить по правилу Крамера:

$$\Gamma_{m(\gamma)} = \frac{\Delta m}{\Delta}; \quad (159)$$

$$\Gamma_{m(p)} = \frac{\Delta m}{\Delta}, \quad (160)$$

где Δ и Δm - главные и вспомогательные определители систем линейных уравнений (157) и (158) соответственно. Для вычисления адсорбции по выражениям (159) и (160) нужно выбрать определенный способ изменения состава и иметь данные о зависимости поверхностного натяжения и химического потенциала от состава одной из фаз. Полученные выражения носят общий характер и справедливы для любого способа изменения состава многокомпонентного раствора. Однако удобными для практических расчетов являются два способа изменения состава многокомпонентной системы:

I. Состав многокомпонентного раствора можно изменить так, чтобы молярные доли всех компонентов, кроме двух, оставались неизменными, то есть в растворе атомы одного компонента заменяются атомами другого:

$$F_K = x_K = const, \quad K \neq \gamma \neq m.$$

2. При изменении состава неизменным можно оставить соотношение молярных долей всех компонентов, кроме одного:

$$F_K = \frac{x_i}{x_r} = const, \quad r, i \neq m.$$

Такой способ изменения состава соответствует добавлению или убыли компонента, обозначенного индексом m .

Ниже каждый из этих способов изменения состава рассмотрен отдельно.

2.6. Вычисление адсорбции при изменении состава по линии с постоянным содержанием одного из компонентов

Пусть состав раствора изменяется так, что $F_K = x_{K \neq i \neq \gamma} = const$. В случае тройной системы это изменение состава по линии, параллельной стороне концентрационного треугольника Гиббса. Тогда выражения (157) и (158) переписутся следующим образом:

$$-\left(\frac{\partial \gamma}{\partial x_m}\right)_{x_{K \neq m \neq \gamma}} = \sum_{i=1}^n \Gamma_{i(\gamma)} (1 - \delta_{i\gamma}) \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_m}\right)_{x_{K \neq m \neq \gamma}}; \quad (161)$$

$$-\left(\frac{\partial \gamma}{\partial x_m}\right)_{x_{K \neq m \neq \gamma}} = \sum_{i=1}^n \left[\Gamma_{i(P)} + \sum_{K=\gamma}^n \frac{P_K}{P_\gamma} \Gamma_{K(P)} \frac{n_i^\alpha - n_i^\beta}{n_\gamma^\alpha - n_\gamma^\beta} \right] \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_m}\right)_{x_{K \neq m \neq \gamma}} ;$$

$$m = 1, 2, \dots, \gamma - 1, \gamma + 1, \dots, n \quad (162)$$

Позволяя проводить расчеты адсорбции на любой разделяющей поверхности реальной двухфазной системы, полученные системы уравнений (161) и (162) при отсутствии данных о функциональной зависимости химических потенциалов от состава непригодны для теоретического анализа адсорбционных явлений в реальных в многокомпонентных системах. Поэтому рассмотрим случай идеальных растворов, для которых из (161) и (162) имеем:

$$-\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial x_m}\right)_{x_{K \neq m \neq \gamma}} = \sum_{i=1}^n \Gamma_{i(\gamma)} (1 - \delta_{i\gamma}) \left(\frac{\partial \ln x_i}{\partial x_m}\right)_{x_{K \neq m \neq \gamma}} ; \quad (163)$$

$$m = 1, 2, \dots, \gamma - 1, \gamma + 1, \dots, n$$

$$-\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial x_m}\right)_{x_{K \neq m \neq \gamma}} = \sum_{i=1}^n \left[\Gamma_{i(P)} + \sum_{K \neq \gamma}^n \frac{P_K}{P_\gamma} \Gamma_{K(P)} \frac{n_i^\alpha - n_i^\beta}{n_\gamma^\alpha - n_\gamma^\beta} \right] \left(\frac{\partial \ln x_i}{\partial x_m}\right)_{x_{K \neq m \neq \gamma}} \quad (164)$$

$$m = 1, 2, \dots, \gamma - 1, \gamma + 1, \dots, n$$

Очевидно, что

$$\left(\frac{\partial \ln x_i}{\partial x_m}\right)_{x_{K \neq m \neq \gamma}} = \begin{cases} 0, & \text{при } i \neq m \neq \gamma; \\ \frac{1}{x_m}, & \text{при } i = m. \end{cases} \quad (165)$$

Подставляя (165) в (162) и (164) и решая систему линейных уравнений, получим:

$$\Gamma_{m(\gamma)} = -\frac{x_m}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial x_m}\right)_{x_{K \neq m \neq \gamma}} ; \quad (166)$$

$$\Gamma_{m(P)} = \frac{y_i}{RT \sum_{i=1}^n P_K y_K} \sum_{i \neq \gamma}^n P_i x_i \left(\frac{\partial \gamma}{\partial x_i}\right)_{x_{K \neq m \neq \gamma}} (1 - \delta_{i\gamma}) - \frac{x_m}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial x_m}\right)_{x_{m \neq i \neq \gamma}} \quad (167)$$

$$y_i = n_i^\alpha - n_i^\beta .$$

Выражение (167) значительно упростится, если пренебречь содержанием компонентов в одной из объемных фаз:

$$\Gamma_{m(P)} = \frac{x_m}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial x_m} \right)_{x_{K \neq m \neq \gamma}} + \frac{x_m}{P} \sum_{\substack{K=1 \\ K \neq \gamma}}^n P_K \frac{x_K}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial x_K} \right)_{x_{i \neq m \neq \gamma}}, \quad (168)$$

где $P = \sum_{K=1}^n P_K x_K$.

Как видно из выражений (166) и (167), в идеальных растворах адсорбция связана простым выражением с производными $\left(\frac{\partial \gamma}{\partial x_m} \right)_{x_{K \neq m \neq \gamma}}$. Однако наиболее проста в этом отношении формула (166), которая свидетельствует о том, что величина и знак относительной адсорбции $\Gamma_{m(\gamma)}$ полностью определяются одной частной производной.

2.7. Адсорбция при изменении состава по лучевым сечениям

Рассмотрим второй способ изменения состава. Пусть состав раствора изменяется так, чтобы $K_{\gamma r} = \frac{x_\gamma}{x_r} = const$, $\gamma, r \neq m$.

Тогда

$$-\left(\frac{\partial \gamma}{\partial x_m} \right)_{Ki,r} = \sum_{i=1}^n \Gamma_{i(\gamma)} (1 - \delta_{i\gamma}) \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_m} \right)_{Ki,r}; \quad (169)$$

$$m = 1, 2, \dots, \gamma - 1, \gamma + 1, \dots, n$$

$$-\left(\frac{\partial \gamma}{\partial x_m} \right)_{Ki,r} = \sum_{i \neq 1}^n \left[\Gamma_{i(P)} + \sum_{i \neq \gamma} \frac{P_K}{P_\gamma} \Gamma_{K(P)} \frac{n_i^\alpha - n_i^\beta}{n_\gamma^\alpha - n_\gamma^\beta} \right] \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_m} \right)_{Ki,r} \quad (170)$$

$$m = 1, 2, \dots, \gamma - 1, \gamma + 1, \dots, n$$

Переходя к идеальным растворам, имеем:

$$-\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial x_m} \right)_{Ki,r} = \sum_{i=1}^n \Gamma_{i(\gamma)} (1 - \delta_{i\gamma}) \left(\frac{\partial \ln x_i}{\partial x_m} \right)_{Ki,r}; \quad (171)$$

$$-\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial x_m} \right)_{Ki,r} = \sum_{i \neq 1}^n \left[\Gamma_{i(P)} + \sum_{K \neq \gamma} \frac{P_K}{P_\gamma} \Gamma_{K(P)} \frac{n_i^\beta - n_i^\alpha}{n_\gamma^\alpha - n_\gamma^\beta} \right] \left(\frac{\partial \ln x_i}{\partial x_m} \right)_{Ki,r}; \quad (172)$$

Частные производные $\left(\frac{\partial \ln x_i}{\partial x_m}\right)_{K_{i,r}}$ можно легко определить. Действительно, с учетом того, что состав изменяется при постоянстве $K_{i,r}$, получим:

$$K_{ir} = \frac{x_i}{x_r}; \quad x_r = \frac{x_i}{K_{ir}}. \quad (173)$$

Из условия:

$$\sum_{r=1}^n x_r = 1, \quad \sum_{\substack{r=1 \\ r \neq m}}^n x_r = 1 - x_m. \quad (174)$$

Подставляя (173) в (174), имеем:

$$\sum_{\substack{r=1 \\ r \neq m}}^n \frac{x_i}{K_{ir}} = 1 - x_m. \quad (175)$$

Так как суммирование ведется по r , то x_i можно вынести из под знака суммы:

$$x_i = \frac{1 - x_m}{\sum_{\substack{r=1 \\ r \neq m}}^n 1/K_{ir}}. \quad (176)$$

Логарифмируя выражение (176) и беря производную, получим:

$$\left(\frac{\partial \ln x_i}{\partial x_m}\right)_{K_{ir}} = \left(\frac{\partial (\ln(1 - x_m))}{\partial x_m}\right)_{K_{ir}} - \left(\frac{\partial \ln \sum_{r=1, r \neq m}^n \frac{1}{K_{ir}}}{\partial x_m}\right)_{K_{ir}}; \quad (177)$$

$$\left(\frac{\partial \ln x_i}{\partial x_m}\right)_{K_{ir}} = \frac{-1}{1 - x_m} = \frac{1}{x_m - 1}.$$

Очевидно, что при $i = m$:

$$\left(\frac{\partial \ln x_m}{\partial x_m}\right)_{K_{ir}} = \frac{1}{x_m}. \quad (178)$$

Таким образом, частные производные в выражениях (171) и (172) определяются выражениями:

$$\left(\frac{\partial \ln x_i}{\partial x_m}\right)_{K_{ir}} = \begin{cases} \frac{1}{x_m - 1} & \text{при } i \neq m; \\ \frac{1}{x_m} & \text{при } i = m. \end{cases} \quad (179)$$

Подставляя (179) в (171) и (172) и решая полученные системы линейных уравнений относительно адсорбции компонентов, можно получить следующие выражения для адсорбций компонентов на различных разделяющих поверхностях идеального многокомпонентного раствора:

$$\Gamma_{m(\gamma)} = \frac{x_m}{x_\gamma} \sum_{K=1}^n \frac{x_K(1-x_K)}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial x_K}\right)_{K_{ir}} - \frac{x_m(1-x_m)}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial x_m}\right)_{K_{ir}}; \quad (180)$$

$$\Gamma_{m(P)} = \frac{-x_m(1-x_m)}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial x_m}\right)_{K_{ry}} - \sum_{i=1}^n \frac{x_i(1-x_i)}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial x_i}\right)_{K_{ry}} \times$$

$$\times \frac{x_m \sum_{\gamma=1}^n P_\gamma y_\gamma - P_i x_n y_m - y_m \sum_{\gamma=1}^{n-1} P_\gamma x_\gamma}{x_n \sum_{\gamma=1}^n P_\gamma y_\gamma}. \quad (181)$$

Из последнего выражения получим следующие выражения для различных способов определения адсорбции. Так, для эквимольной разделяющей поверхности

$$\Gamma_{m(N)} = -\frac{x_m(1-x_m)}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial x_m}\right)_{K_{ry}} - \frac{yx_m - y_m}{yx_n} \sum_{i=1}^{n-1} \frac{x_i(1-x_i)}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial x_i}\right)_{K_{ry}} \quad (182)$$

Для МиV – вариантов имеем, соответственно:

$$\Gamma_{m(V)} = -\frac{x_m(1-x_m)}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial x_m}\right)_{K_{ry}} - \sum_{i=1}^{n-1} \frac{x_i(1-x_i)}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial x_i}\right)_{K_{ry}} \times$$

$$\times \frac{x_m \sum_{\gamma=1}^n V_\gamma y_\gamma - V_i x_n y_m - y_m \sum_{\gamma=1}^{n-1} V_\gamma x_\gamma}{x_n \sum_{\gamma=1}^n V_\gamma y_\gamma}; \quad (183)$$

$$\Gamma_{m(m)} = -\frac{x_m(1-x_m)}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial x_m} \right)_{K_{ry}} - \sum_{i=1}^{n-1} \frac{x_i(1-x_i)}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial x_i} \right)_{K_{ry}} \times$$

$$\times \frac{x_m \sum_{\gamma=1}^n M_{\gamma} y_{\gamma} - M_i x_n y_m - y_m \sum_{\gamma=1}^n M_{\gamma} x_{\gamma}}{x_n \sum_{\gamma=1}^n M_{\gamma} y_{\gamma}}. \quad (184)$$

Выражения (181) – (184) позволяют вычислить адсорбцию относительно различных положений разделяющей поверхности в двухфазных многокомпонентных системах. При выводе этих формул не делались какие-либо предположения относительно плотностей сосуществующих фаз. В этом общность полученных выражений. Если растворы не идеальные, то адсорбцию можно вычислить по системам линейных уравнений (169) и (170) по данным о концентрационной зависимости межфазного натяжения γ и химических потенциалов μ_i . Полученные выражения можно использовать для вычисления адсорбции на границе двух несмешивающихся растворов или на границе жидкость – пар при температурах, близких к критической.

В случае, когда можно пренебречь содержанием компонентов в одной из фаз, полученные формулы значительно упрощаются. Действительно, при $n_i^{\alpha} \gg n_i^{\beta}$, $y = n_i^{\alpha}$ и из (181) имеем:

$$\Gamma_{m(P)} = -\frac{x_m(1-x_m)}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial x_m} \right)_{K_{ry}} + \frac{x_m}{P} \sum_{K=1}^n P_K \frac{x_K(1-x_K)}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial x_K} \right)_{K_{ry}}, \quad (185)$$

где $P = \sum_{K=1}^n P_K x_K$.

Для эквимольной разделяющей поверхности $P_i = 1$; $P = \sum_{K=1}^n P_K x_K = \sum_{K=1}^n x_K = 1$

выражение (182) принимает простой вид:

$$\Gamma_{m(n)} = -\frac{x_m(1-x_m)}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial x_m} \right)_{K_{ir}} + x_m \sum_{i=1}^n \frac{x_K(1-x_K)}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial x_K} \right)_{K_{ir}}. \quad (186)$$

Несложно показать, что

$$\sum_{k=1}^n \frac{x_k(1-x_k)}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial x_k} \right)_{Kir} = 0 \quad (187)$$

Для этого достаточно получить выражение, $\left(\frac{\partial \gamma}{\partial x_k} \right)_{Kir}$, рассматривая поверхностное натяжение γ как функция $\gamma = \gamma(x_1, x_2, \dots, x_{n-1})$, и просуммировать по всем компонентам с учетом очевидных тождеств:

$$\sum_{i=1}^n x_k = 1 \quad \text{и} \quad \sum_{i=1}^n dx_k = 0.$$

Выражение (186) с учетом (187) переписывается:

$$\Gamma_{m(n)} = - \frac{x_m(1-x_m)}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial x_m} \right)_{Kir}. \quad (188)$$

Выражение для адсорбции на эквимольной разделяющей поверхности (188) легко получается непосредственно из системы линейных уравнений (162), если учесть, что $P_i = 1$; $P = 1$. Действительно, в этом случае (164) переписывается следующим образом:

$$- \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial x_m} \right)_{Kir} = \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq \gamma}}^n \left[\Gamma_{i(n)} + \sum_{K \neq \gamma} \Gamma_{K(P)} \frac{n_i^\alpha - n_i^\beta}{n_\gamma^\alpha - n_\gamma^\beta} \right] \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_m} \right)_{Kir}. \quad (189)$$

Если содержание компонентов в паровой фазе значительно меньше, чем в растворе $n_i^\beta \ll n_i^\alpha$, то выражение (189) можно переписать следующим образом:

$$- \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial x_m} \right)_{Kir} = \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq \gamma}}^n \Gamma_{i(n)} \left[\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_m} \right)_{Kir} + \sum_{\substack{K=1 \\ K \neq \gamma}}^n \frac{x_K}{x_\gamma} \left(\frac{\partial \mu_K}{\partial x_m} \right)_{K\gamma} \right]. \quad (190)$$

Тождественность (189) и (190) становится очевидной, если учесть, что индексы i, K бегают одни и те же значения:

$$i, K = 1, 2, \dots, \gamma - 1, \gamma + 1, \dots, n$$

Введем обозначения:

$$b_m = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial x_m} \right)_{K\gamma r}; \quad a_{mi} = \left[\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_m} \right)_{Kir} + \sum_{\substack{K=1 \\ K \neq \gamma}}^n \frac{x_K}{x_\gamma} \left(\frac{\partial \mu_K}{\partial x_m} \right)_{K\gamma} \right].$$

Тогда (190) переписывается в виде системы линейных уравнений:

$$\sum_{i=1}^n a_{mi} \Gamma_{i(n)} = b_m ,$$

где $m = 1, 2, \dots, \gamma - 1, \gamma + 1, \dots, n$.

Из (186) для адсорбции m -го компонента получим:

$$\Gamma_{m(n)} = \frac{\Delta_m}{\Delta} , \quad (191)$$

где Δ - основной определитель системы уравнений (186), а

Δ_m - определитель при неизвестном $\Gamma_{m(n)}$.

Таким образом, если известна зависимость поверхностного натяжения и химических потенциалов от состава сплава, уравнение (191) позволяет вычислить адсорбцию по Гуггенгейму и Адаму (N – вариант) в системах с любым числом компонентов. Для теоретического анализа рассмотрим случай идеальных растворов. Тогда учитывая, что $d\mu_i = RT d \ln x_i$, получим:

$$a_{mi} = RT \left[\left(\frac{\partial \ln x_i}{\partial x_m} \right)_{K_{i\gamma}} + \sum_{\gamma=1}^{n-1} \frac{x_\gamma}{x_n} \left(\frac{\partial \ln x_i}{\partial x_m} \right)_{K_{i\gamma}} \right] . \quad (192)$$

Частные производные, входящие в последнее выражение, определены выше и равны:

$$\left(\frac{\partial \ln x_i}{\partial x_m} \right)_{K_{i\gamma}} = \begin{cases} \frac{1}{x_m} & \text{при } i = m; \\ \frac{1}{1 - x_m} & \text{при } i \neq m. \end{cases} \quad (193)$$

Подставляя выражение (193) в (192), имеем:

$$a_{mm} = RT \left[\frac{1}{x_m} + \frac{x_m}{x_n} \frac{1}{x_m} + \frac{1}{x_n (1 - x_m)} \sum_{\substack{\gamma=1 \\ \gamma \neq m}}^{n-1} x_\gamma \right] = \frac{RT}{x_m (1 - x_m)} \quad (194)$$

при $i = m$.

Если $i \neq m$, то

$$a_{mi} = RT \left[\frac{1}{x_m - 1} + \frac{x_m}{x_n} + \sum_{\substack{\gamma=1 \\ \gamma \neq m}}^n \frac{x_\gamma}{x_n (1 - x_m)} \right] = 0$$

Таким образом, все члены определителей Δ и Δ_m , кроме диагональных, равны нулю, и легко показать, что

$$\Gamma_{m(n)} = \frac{b_m}{a_{mm}},$$

и с учетом (194) и (195)

$$\Gamma_{m(n)} = -\frac{x_m(1-x_m)}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial x_m} \right)_{K_{iy}}.$$

Как видно из последнего выражения, величина и знак N –варианта адсорбции по Гуттенгейму и Адаму в идеальных многокомпонентных системах так же, как и в бинарных, определяются единственной производной $\left(\frac{\partial \gamma}{\partial x_m} \right)_{K_{iy}}$, которая характеризует влияние добавок m -го компонента на поверхностное натяжение многокомпонентного расплава. Если бы аналогично обстояло дело и с относительной адсорбцией Гиббса, то мы могли бы сказать, что эта производная характеризует поверхностную активность компонента в многокомпонентном растворе. Однако эта производная не связана так однозначно с относительной адсорбцией, поэтому вопрос о том, какая производная характеризует поверхностную активность, остается открытым.

Вопрос этот имеет важное значение в связи с тем, что в литературе сложилось мнение о сложном характере адсорбционных процессов даже в идеальных тройных системах. К такому выводу можно прийти при некорректном определении понятия поверхностной активности компонента в многокомпонентной системе. Поэтому этот вопрос обсуждается подробнее.

Как было показано выше, в двойных системах понятие поверхностная активность было введено для характеристики распределения компонента между поверхностным слоем и объемными фазами.

В состоянии равновесия поверхностная энергия термодинамической системы должна быть минимальной. Это возможно вследствие уменьшения как площади поверхности, так и поверхностного натяжения. Поэтому при

добавлении в раствор данного компонента происходит перераспределение компонентов между фазами и поверхностным слоем. Атомы компонента со слабыми силовыми полями вытесняются преимущественно в поверхностный слой, вследствие чего составы поверхностного слоя и объема могут различаться весьма сильно и поверхностное натяжение уменьшается. Такое вещество называется поверхностно-активным.

В многокомпонентной системе добавлению какого-либо компонента к раствору соответствует случай изменения состава по лучевым сечениям, то есть когда остаются постоянными отношения атомных долей всех компонентов, кроме добавляемого. С другой стороны, существует однозначная связь между частной производной $\left(\frac{\partial \gamma}{\partial x_m}\right)_{K_{iy}}$ и N – вариантом адсорбции по Гуггенгейму и Адаму. Исходя из этого, поверхностной активностью компонента в многокомпонентной системе следует считать частную производную $\left(\frac{\partial \gamma}{\partial x_m}\right)_{K_{iy}}$.

В подтверждение сказанного следует добавить, что в системах жидкость – пар вдали от критической температуры величина N – варианта адсорбции компонента непосредственно связана с атомными долями этого компонента в поверхностном слое:

$$\Gamma_{i(n)} = \frac{x_i^\omega - x_i}{\omega},$$

где x_i^ω – усредненное по всей толщине поверхностного слоя содержание (в молярных долях) i -го компонента; x_i – молярные доли этого компонента в растворе, ω – площадь, занимаемая одним молекул вещества в поверхностном слое.

Вторую частную производную $\left(\frac{\partial \gamma}{\partial x_m}\right)_{x_i \neq z \neq m}$ удачно определил С.И. Попель, который называет ее поверхностной активностью m -го компонента на r – том в присутствии других компонентов. При этом подразумевается, что молярные

доли всех остальных компонентов неизменны. В такой трактовке эта производная имеет определенный смысл – она позволяет проследить, как влияет присутствие третьего компонента или нескольких компонентов на капиллярную активность одного компонента на другом. Однако эту величину нельзя путать с истинной поверхностной активностью компонента не на каком-нибудь компоненте, а в многокомпонентном растворе.

Ниже для наглядности рассмотрены адсорбционные явления в тройных системах индий – олово – свинец и таллий – свинец – висмут.

С целью решения вопроса о влиянии не идеальности на адсорбционные явления в работе [22] вычислена адсорбция в тройных системах индий – олово – свинец и таллий – свинец – висмут по формулам (191) и (192) для реальных и идеальных систем, соответственно.

Результаты вычисления показали, что данные, полученные этим формулам, практически совпадают. Отмечается, что в обеих системах изотермы поверхностного натяжения боковых двойных систем индий – олово и таллий – свинец характеризуются пологим минимумом в области средних составов, а добавляемые компоненты свинец и висмут – поверхностно активные. Этим обусловлен, по мнению авторов, одинаковый характер изотермических поверхностей поверхностного натяжения и, следовательно, адсорбционных явлений в этих системах.

Как видно из рис. 9 и 10, свинец в расплавах индий – олово – свинец и висмут в системе таллий – свинец – висмут адсорбируются положительно во всей области составов.

Более сложный характер имеет концентрационная зависимость адсорбции олова и таллия. В большей части концентрационного треугольника адсорбция олова отрицательна, и только в небольшой области, прилегающей к вершине индия, энергетически выгодным оказалось положительная адсорбция олова (рис. 9). Наиболее интересны изотермы адсорбции по секущим концентрационного треугольника $x_{Jn} : x_{Sn} = 3 : 1$ и $9 : 1$. Эти изотермы свидетельствуют о подавлении

адсорбции олова адсорбцией более поверхностно-активного свинца. Как видно из рис. 10, аналогично меняется и адсорбция таллия в системе таллий – свинец – висмут.

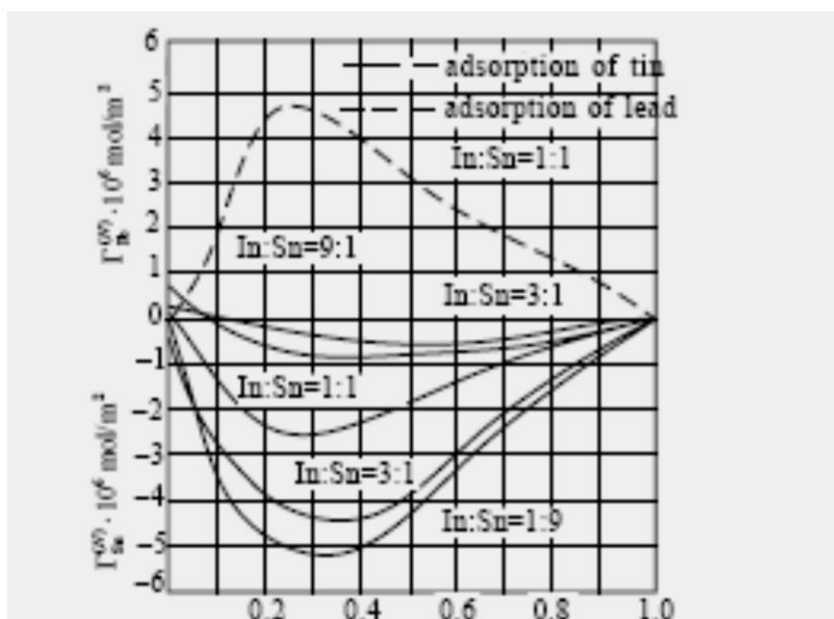


Рис. 9. Изотермы адсорбции свинца и олова (N -вариант) в системе индий – олово – свинец [22].

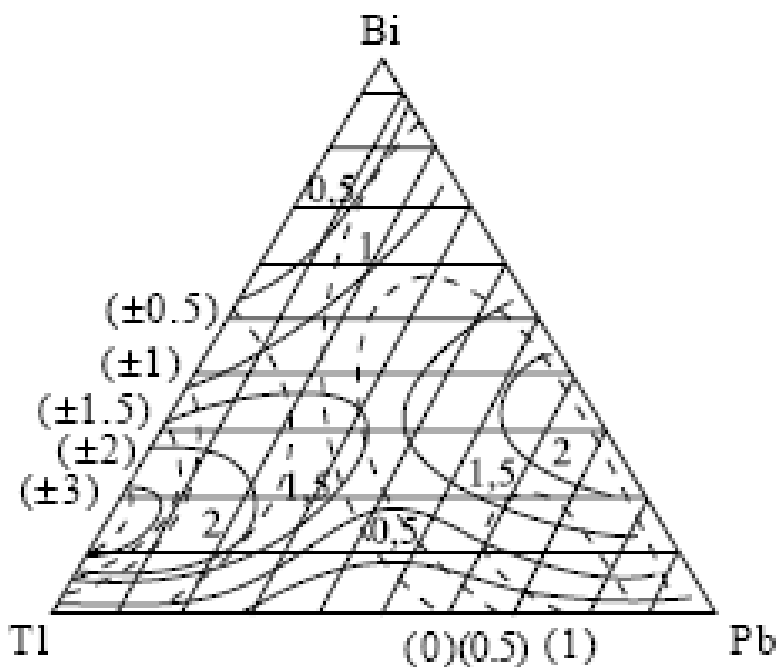


Рис 10. Изолинии адсорбции (N -вариант) висмута (сплошная линия) и таллия (штрихованная линия) в системе Tl – Pb – Bi при 500°С.

Таким образом, наиболее точным и простым методом изучения адсорбционных явлений в флюидных системах является измерение температурной и концентрационной зависимости поверхностного натяжения. В связи с этим возрастает роль теории поверхностного натяжения растворов. К сожалению, до сих пор отсутствует строгая теория поверхностного натяжения растворов, позволяющая определить зависимость поверхностного натяжения от состава раствора. Обзор имеющихся теоретических уравнений дается в работе [27], и в данном пособии эти вопросы не рассматриваются.

2.8. Связь между величинами адсорбции относительно различных положений разделяющей поверхности

Как показано выше, в зависимости от решаемой задачи, адсорбцию вычисляют относительно различных положений разделяющей поверхности. При этом в случае многокомпонентных систем для каждого из способов вычисления адсорбции существует наиболее удобный способ изменения состава. Так, если относительная адсорбция Гиббса $\Gamma_{m(\gamma)}$ непосредственно связана с производной $\left(\frac{\partial\gamma}{\partial x_m}\right)_{x_i \neq m \neq \gamma}$, то адсорбция на эквимольной разделяющей поверхности определяется одной производной $\left(\frac{\partial\gamma}{\partial x_m}\right)_{K_{i\gamma}}$. В связи с этим представляет интерес рассмотреть связь между величинами адсорбции относительно различных положений разделяющей поверхности. На наличие такой связи указывает то, что адсорбция линейно зависит от положения разделяющей поверхности.

В двойных системах эта связь устанавливается легко исходя из формул для вычисления адсорбции, полученных выше.

$$\Gamma_{1(2)} = \left(1 + \frac{P_1(n_1^\alpha - n_1^\beta)}{P_2(n_2^\alpha - n_2^\beta)}\right) \Gamma_{1(P)} = -\left(\frac{\partial\gamma}{\partial\mu_1}\right)_T \quad (197)$$

Для систем жидкость – пар, пренебрегая плотностью паровой фазы, получим более простое выражение:

$$\Gamma_{1(2)} = \left(1 + \frac{P_1 x_1}{P_2 x_2} \right) \Gamma_{1(P)} \quad (198)$$

В случае разбавленных бинарных растворов $n_1^\alpha \rightarrow 0$, а из (197) и (198) следует:

$$\Gamma_{1(2)} = \Gamma_{1(P)}$$

то есть в разбавленных растворах величина адсорбции на различных разделяющих поверхностях одинакова.

Рассмотрим этот вопрос для общего случая многокомпонентной двухфазной системы с плоской поверхностью раздела. Полученные нами формулы для вычисления адсорбции в идеальных многокомпонентных системах позволяют установить связь между величинами адсорбции относительно различных положений разделяющей поверхности. Однако для общности установим эту связь из общего термодинамического уравнения адсорбции Гиббса. Запишем систему уравнения:

$$\left\{ \begin{array}{l} -d\gamma = \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq \gamma}}^n \Gamma_{1(\gamma)} d\mu_i; \end{array} \right. \quad (200)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} -d\gamma = \sum_{i=1}^n \Gamma_i d\mu_i; \end{array} \right. \quad (201)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_{i=1}^n P_K \Gamma_{K(P)} = 0; \end{array} \right. \quad (202)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_{i=1}^n (n_i^\alpha - n_i^\beta) d\mu_i = 0. \end{array} \right. \quad (203)$$

Из (201) – (203) легко получить

$$-d\gamma = \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq \gamma}}^n \left[\Gamma_{i(P)} + \frac{n_i^\alpha - n_i^\beta}{n_\gamma^\alpha - n_\gamma^\beta} \sum_{\substack{K=1 \\ K \neq \gamma}}^n \frac{P_K \Gamma_{K(P)}}{P_\gamma} \right] d\mu_i \quad (204)$$

Приравнивая правые части выражения (200) и (204), имеем:

$$\sum_{\substack{i=1 \\ i \neq 1}}^n \Gamma_{i(\gamma)} d\mu_i = \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq \gamma}}^n \left[\Gamma_{i(P)} + \frac{n_i^\alpha - n_i^\beta}{n_\gamma^\alpha - n_\gamma^\beta} \sum_{\substack{K=1 \\ K \neq \gamma}}^n \frac{P_K}{P_\gamma} \Gamma_{K(P)} \right] d\mu_i \quad (205)$$

Отсюда

$$\Gamma_{i(\gamma)} = \Gamma_{i(P)} + \frac{n_i^\alpha - n_i^\beta}{n_\gamma^\alpha - n_\gamma^\beta} \sum_{K=1}^n \frac{P_K}{P_\gamma} \Gamma_{K(P)} \quad (206)$$

С учетом очевидного равенства $\Gamma_{\gamma(P)} = - \sum_{K=1}^n \frac{P_K}{P_\gamma} \Gamma_{K(P)}$ выражение (206) примет

более простой вид:

$$\Gamma_{i(\gamma)} = \Gamma_{i(P)} - \frac{n_i^\alpha - n_i^\beta}{n_\gamma^\alpha - n_\gamma^\beta} \Gamma_{\gamma(P)}. \quad (207)$$

Таким образом, относительная адсорбция простым выражением связана с адсорбцией на любой разделяющей поверхности, положение которой задано условием $\sum_{i=1}^n P_i \Gamma_i = 0$.

Аналогично можно установить связь между адсорбциями на других разделяющих поверхностях с относительной адсорбцией Гиббса $\Gamma_{i(\gamma)}$:

$$\Gamma_{i(P)} = \Gamma_{i(\gamma)} - \frac{n_i^\alpha - n_i^\beta}{\sum_{K=1}^n P_K (n_K^\alpha - n_K^\beta)} \sum_{K=1}^n P_K \Gamma_{K(\gamma)} (1 - \delta_{\gamma K}) \quad (208)$$

В случае, когда можно пренебречь содержанием компонентов в одной из фаз, справедливы следующие соотношения:

$$\Gamma_{m(P)} = \Gamma_{m(n)} - \frac{x_m}{P} \sum_{K=1}^n P_K \Gamma_{K(n)}; \quad (209)$$

$$\Gamma_{m(P)} = \Gamma_{m(r)} - \frac{x_m}{P} \sum_{K=1}^n P_K \Gamma_{K(r)} (1 - \delta_{Kr}); \quad (210)$$

$$\Gamma_{m(r)} = P_{m(n)} - \frac{x_m}{x_r} \Gamma_{r(n)}; \quad (211)$$

$$\Gamma_{m(n)} = \Gamma_{m(r)} - x_m \sum_{i=1}^n \Gamma_{i(r)}. \quad (212)$$

Справедливость соотношений (209)-(212) предлагаем доказать самостоятельно.

Полученные соотношения позволяют легко рассчитать величины адсорбции компонентов на любой разделяющей поверхности, если известны значения состава расплава, молярных объемов и молярных масс компонентов, а также их адсорбций на одной из разделяющих поверхностей. Однако в отличие от двойных систем, в которых адсорбция компонента на определенной разделяющей поверхности связана только с адсорбцией того же компонента на другой разделяющей поверхности, в многокомпонентных системах эта связь носит более сложный характер. Из выражений (209)-(212) видно, что адсорбция компонента на определенной разделяющей поверхности многокомпонентного раствора связана с величинами адсорбции всех компонентов на другой разделяющей поверхности. Наиболее простым соотношением связаны величины относительной адсорбции Гиббса $\Gamma_{m(r)}$ и адсорбции на эквимолярной разделяющей поверхности $\Gamma_{m(N)}$. Из выражения (211) видно, что величина адсорбции m -го компонента на разделяющей поверхности, отвечающей нулевому значению адсорбции r -го компонента $\Gamma_{m(r)}$, полностью определяется значениями молярных долей и адсорбций этих компонентов на эквимолярной разделяющей поверхности. В случае разбавленных растворов $x_m \rightarrow 0$ из выражений (13) - (16) получим $\Gamma_{m(p)} = \Gamma_{m(r)}$. Следовательно, в разбавленных многокомпонентных растворах величина адсорбции растворенного вещества на различных разделяющих поверхностях одинаково.

ГЛАВА III. ИСКРИВЛЕННАЯ ПОВЕРХНОСТЬ РАЗДЕЛА ФАЗ

В I и II главах были рассмотрены плоские границы раздела фаз. При переходе к искривленным поверхностям проявляется ряд особенностей, обусловленных разницей в давлениях сосуществующих фаз.

В состоянии термодинамического равновесия фаз с искривленной поверхностью раздела давления в фазах неодинаковые. Поэтому выводы, основанные на равенстве давления в сосуществующих фазах, теряют свою строгость.

Возникает вопрос, при каких радиусах кривизны заметно влияние кривизны поверхности на термодинамические свойства. Из опыта известно, что это влияние заметно лишь при малых радиусах кривизны $R=10^{-7}$ м. Поэтому Гуттенгейм полагал что формулы, полученные для плоской поверхности, остаются вполне строгими до тех пор, пока радиус кривизны по абсолютной величине значительно больше толщины поверхностного слоя.

Однако на практике часто приходится иметь дело с системами, к которым нельзя применять выражения для плоской поверхности. Это, в частности, высокодисперсные системы, исследования свойств которых необходимы как для практик, так и для дальнейшего развития теории поверхностных явлений.

В связи с этим в этой главе рассматриваются основные положения термодинамики искривленных поверхностей раздела, разработанные Гиббсом, а также развитые позднее и другими исследователями [2, 5].

3.1. Сферическая поверхность раздела фаз

Для получения термодинамических соотношений для случая искривленной поверхности раздела фаз предварительно необходимо найти выражение для элементарной работы деформации искривленной поверхности и однозначно определить поверхностное натяжение в этом случае.

Рассмотрим замкнутую двухфазную систему, разделенную сферической поверхностью раздела. Для наглядности можно представить маленькую каплю жидкости в равновесии с собственным паром. Излагаемый метод предполагает, что в центре капли свойства фазы однородны, то есть радиус капли должен быть больше двойной толщины поверхности раздела. Иначе произойдет перекрытие поверхностей раздела, что непременно привело бы к появлению новых эффектов.

Для удобства рассмотрения выделим часть системы, заключенную в конический сосуд, изображенный на рис. II. Центр капли должен совпадать с вершиной конуса. Если подойти к рассмотрению поверхности раздела с микроскопической точки зрения, то это область с определенной толщиной, свойства которой отличаются от свойств сосуществующих фаз, обозначенных через α и β .

Нами рассматривается часть двухфазной системы, заключенной между поверхностями с радиусами R^α и R^β . Для общности системы пусть будет многокомпонентной. Предполагается, что центр кривизны поверхностного слоя лежит в точке 0, а внешние поля отсутствуют.

Так же как и в случае плоской поверхности раздела, следуя Гиббсу, необходимо выбрать разделяющую поверхность, до которой свойства фаз в системе сравнения будут считаться неизменными. Выберем разделяющую поверхность на расстоянии a от центра, то есть $r = a$.

Тогда

$$V^\alpha = \frac{1}{3} \omega [a^3 - (R^\alpha)^3]; \quad (213)$$

$$V^\beta = \frac{1}{3} \omega [(R^\alpha)^3 - a^3]; \quad (214)$$

$$A = \omega \cdot a^2. \quad (215)$$

Очевидно, что в отличие от плоской границы раздела в состоянии механического равновесия давления в фазах не равны друг другу $P^\alpha \neq P^\beta$.

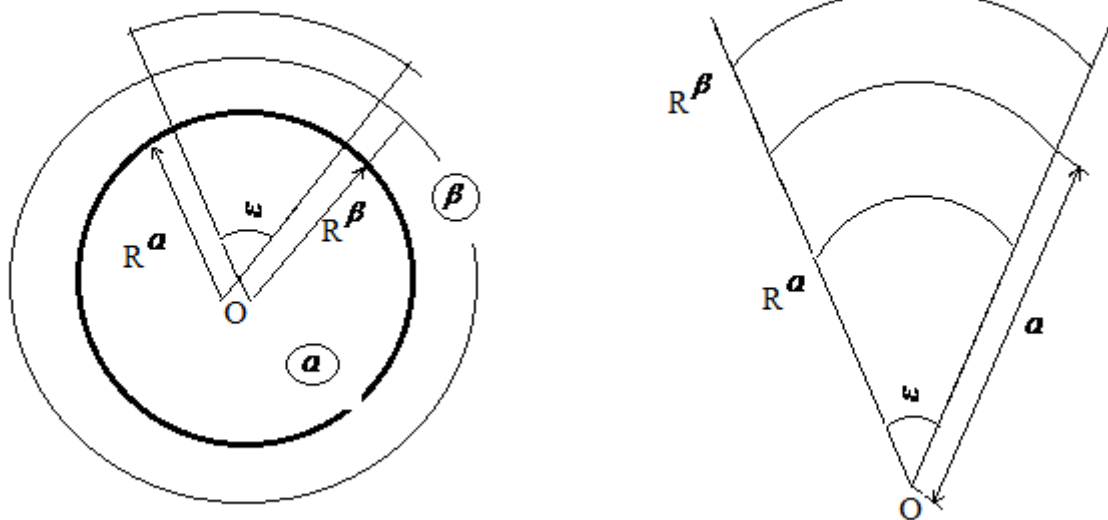


Рис. 11. Выбор разделяющей поверхности в случае искривленной границы раздела фаз.

Пусть телесный угол увеличивается, что возможно путем изотермического смещения боковой поверхности (стенки). Все переменные при этом неизменны. Очевидно, что работа, совершаемая системой в этом процессе, пропорциональна $d\omega$ и может быть представлена в виде произведения $\eta d\omega$. Эту работу, по аналогии с плоской поверхностью раздела, можно представить в виде суммы работ, связанных с изменением объемов двух сосуществующих фаз, и избыточной работы, которую можно обозначить $(-\gamma dA)$. Таким образом,

$$dW = -\eta d\omega = P^\alpha dV^\alpha + P^\beta dV^\beta - \gamma dA. \quad (216)$$

С математической точки зрения $(-\gamma dA)$ - поправочный член, введенный для того, чтобы сумма давала полную работу dW , хотя с точки зрения физики этот член учитывает сложные эффекты, связанные с наличием поверхностного слоя.

Коэффициент γ можно рассматривать как работу, совершаемую над системой при единичном увеличении площади разделяющей поверхности с сохранением данной кривизны.

Таким образом, реальную систему можно рассматривать как систему, состоящую из двух однородных фаз α и β , разделенных сферической пленкой нулевой толщины, с радиусом a и однородным по всем направлениям. Следовательно, γ можно принять за поверхностное натяжение сферической границы:

$$dW = -\eta d\omega = P^\alpha dV^\alpha + P^\beta dV^\beta - \gamma dA \quad (217)$$

Последнее выражение можно записать и в интегральной форме:

$$\eta\omega = -P^\alpha V^\alpha - P^\beta V^\beta + \gamma A \quad (217)$$

Из (213)-(215) имеем: $dV^\beta = \frac{1}{3}[(R^\beta)^3 - a^3]d\omega$;

$$dV^\alpha = \frac{1}{3}[a^3 - (R^\alpha)^3]d\omega;$$

$$dA = a^2 d\omega;$$

$$-\eta d\omega = P^\alpha \frac{1}{3}[a^3 - (R^\alpha)^3]d\omega + P^\beta \frac{1}{3}[-a^3 + (R^\beta)^3]d\omega - \gamma a^2 d\omega;$$

$$-\eta = \frac{P^\alpha}{3} a^3 - \frac{P^\beta}{3} a^3 - \gamma a^2 - \frac{1}{3}(R^\alpha)^3 P^\alpha + \frac{1}{3} P^\beta (R^\beta)^3.$$

$$\gamma = \frac{1}{3} a(P^\alpha - P^\beta) + \frac{K}{a^2}, \quad (218)$$

где

$$K = \eta + \frac{1}{3}(R^\beta)^3 P^\beta - \frac{1}{3}(R^\alpha)^3 P^\alpha. \quad (219)$$

Значение K не зависит a , то есть от положения разделяющей поверхности, а поверхностное натяжение γ , в отличие от плоской поверхности, зависит от выбора положения разделяющей поверхности. Эту зависимость можно найти.

Для этого продифференцируем (218) по a , то есть найдем производную $\left[\frac{d\gamma}{da}\right]$,

которая характеризует изменение величины поверхностного натяжения γ при мысленном перемещении разделяющей поверхности на расстояние da (все термодинамические параметры при этом постоянны).

$$\left[\frac{d\gamma}{da} \right] = \frac{1}{3} (P^\alpha - P^\beta) - 2 \frac{K}{a^3}; \quad (220)$$

В выражение (220) входит неизвестная величина K . Чтобы избавиться от этой неопределенности, выразим из (220) $\frac{K}{a^2}$ и подставим в (218):

$$\frac{K}{a^2} = \frac{a}{6} (P^\alpha - P^\beta) - \frac{a}{2} \left[\frac{d\gamma}{da} \right]; \quad (221)$$

$$\gamma = \frac{1}{3} a (P^\alpha - P^\beta) + \frac{a}{6} (P^\alpha - P^\beta) - \frac{a}{2} \left[\frac{d\gamma}{da} \right]. \quad (222)$$

Отсюда $\left[\frac{d\gamma}{da} \right] = (P^\alpha - P^\beta) - \frac{2\gamma}{a}$ или

$$\gamma + \frac{a}{2} \left[\frac{d\gamma}{da} \right] = \frac{a}{2} (P^\alpha - P^\beta) \quad (223)$$

Необходимо помнить, что производная $\left[\frac{d\gamma}{da} \right]$ характеризует изменение поверхностного натяжения в результате мысленного перемещения разделяющей поверхности, и ее нельзя путать с производной, характеризующей зависимость поверхностного натяжения от радиуса капли.

Мы рассмотрели изменение телесного угла, но работа совершается и при изменении радиусов dR^α и dR^β . Численно эта работа равна:

$$P^\alpha dV^\alpha + P^\beta dV^\beta = -P^\alpha \omega(R^\alpha)^2 dR^\alpha + P^\beta \omega(R^\beta)^2 dR^\beta. \quad (224)$$

Следовательно, общее выражение для элементарной работы запишется следующим образом:

$$dW = -\eta d\omega + P^\beta \omega(R^\beta)^2 dR^\beta - P^\alpha \omega(R^\alpha)^2 dR^\alpha \quad (225)$$

Очевидно, что dW не зависит от выбора разделяющей поверхности, ибо это физическая работа образования поверхности. Продифференцируем выражения (213-215):

$$dV^\alpha = \frac{d\omega}{3} \{a^3 - (R^\alpha)^3\} + \omega a^2 da - \omega (R^\alpha)^2 dR^\alpha; \quad (226)$$

$$dV^\beta = \frac{d\omega}{3} \{(R^\beta)^3 - a^3\} + \omega (R^\beta)^2 dR^\beta - \omega a^2 da; \quad (227)$$

$$dA = a^2 d\omega + 2 \omega a da \quad (228)$$

Выразим из (226-228) dR^α , dR^β и $d\omega$, подставив полученные выражения в (225), с учетом (213 - 215) и (217) получим:

$$dW = P^\alpha dV^\alpha + P^\beta dV^\beta - \gamma dA - \left\{ (P^\alpha - P^\beta) - \frac{2\gamma}{a} \right\} A da. \quad (229)$$

С учетом (223)

$$dW = P^\alpha dV^\alpha + P^\beta dV^\beta - \gamma dA - \left[\frac{\partial \gamma}{\partial a} \right] A. da. \quad (230)$$

Несложно показать, что последнее выражение не зависит от положения разделяющей поверхности. Действительно, при малом перемещении разделяющей поверхности в сторону фазы β :

$$dV^\alpha = -dV^\beta = A da, \quad dA = 2A \frac{da}{a}. \quad (231)$$

Докажи это утверждение самостоятельно.

Имея выражение для элементарной работы, можно воспользоваться уравнением первого начала термодинамики и записать

$$dU = dQ - P^\alpha dV^\alpha - P^\beta dV^\beta + \gamma dA + \left\{ (P^\alpha - P^\beta) - \frac{2\gamma}{a} \right\} A da. \quad (232)$$

Последнее уравнение справедливо и для систем, не находящихся в состоянии термодинамического равновесия, если значения P^α и P^β для них полностью определены.

3.2. Зависимость поверхностного натяжения искривленной поверхности от положения разделяющей поверхности. Поверхность натяжения

Выше было получено выражение (223), дающее зависимость поверхностного натяжения от положения разделяющей поверхности. Однако более наглядный и физически понятный вывод этой зависимости дал Кондо. Повторим эти рассуждения.

Для выбранной нами конической части двухфазной системы можно записать следующее выражение внутренней энергии.

$$U = TS - P^\alpha V^\alpha - P^\beta V^\beta + \gamma A + \sum_{i=1}^n \mu_i N_i \quad (233)$$

Выражение (233) является выражением для внутренней энергии двухфазной системы в целом и поэтому не зависит от того, где мы мысленно проведем разделяющую поверхность. Пусть разделяющая поверхность находится между сосуществующими фазами и ее положение определяется радиусом α . Переместим мысленно разделяющую поверхность на расстояние $d\alpha$ в сторону фазы β . При этом неизменными останутся температура T , давление в фазах P^α и P^β , химические потенциалы компонентов μ_i , число молей компонентов в двухфазной системе μ_i , внутренняя энергия U , энтропия S и общий объем двухфазной системы в целом $V = V^\alpha + V^\beta$.

Как было показано выше, поверхностное натяжение зависит от положения разделяющей поверхности. Соответствующие приращения получают при этом объемы фаз V^α и V^β , а также площадь разделяющей поверхности:

$$\begin{aligned} V^\alpha &= \frac{4}{3} \pi \left[(a^\alpha)^3 - (R^\alpha)^3 \right], & V^\beta &= \frac{4}{3} \pi \left[(R^\beta)^3 - a^3 \right], & A &= 4\pi a^2; \\ dV^\alpha &= 4\pi a^2 da; & dV^\beta &= -4\pi a^2 da; & dA &= 8\pi a da. \end{aligned} \quad (234)$$

Следовательно, при новом положении разделяющей поверхности выражение для внутренней энергии примет вид

$$U = TS - P^\alpha [V^\alpha + dV^\alpha] - P^\beta [V^\beta - dV^\beta] + (\gamma + d\gamma)(A + dA) + \sum_{i=1}^n \mu_i N_i; \quad (235)$$

Вычитая из выражения (234) выражение (233), получим:

$$-P^\alpha dV^\alpha + P^\beta dV^\beta + \gamma dA + A d\gamma = 0 \quad (236)$$

С учетом (234) последнее выражение переписется так:

$$P^\alpha - P^\beta = \frac{2\gamma}{a} + \left[\frac{\partial \gamma}{\partial a} \right]. \quad (237)$$

Полученное выражение полностью совпадает с выражением (223), которое было получено выше, и оно дает зависимость поверхностного натяжения от положения разделяющей поверхности. Однако вывод формулы (237) понятен и более отражает физическую сторону вопроса.

Так как поверхностное натяжение искривленного поверхностного слоя зависит от положения разделяющей поверхности, то естественно предположить, что имеется такое положение разделяющей поверхности, при котором выполняется

$$\text{условие } \left[\frac{\partial \gamma}{\partial a} \right]_{a=a_s} = 0.$$

Тогда выражение (237) переписывается в следующем виде:

$$P^\alpha - P^\beta = \frac{2\gamma}{a_s}. \quad (238)$$

Полученное выражение (238) совпадает с соотношением Кельвина, которое получается из условия механического равновесия двухфазной системы, разделенной сферической мембраной радиуса α и имеющей однородное натяжение γ . Таким образом, выбранная разделяющая поверхность оказывается важной, ибо только для этой поверхности из выражения (237), которое справедливо для любой системы со сферической границей раздела, можно получить простое соотношение Кельвина (Томсона). Следуя Гиббсу, эту поверхность называют поверхностью натяжения.

Удачную аналогию для поверхности натяжения предложили авторы работы [25]. Если рассмотреть слой, подвергаемый деформации изгиба, то найдется линия, которая не подвергается растяжению или сжатию (рис. 13). Подобно этому в сферической межфазной границе найдется некоторое положение геометрической поверхности, при малом перемещении которой поверхностное натяжение не изменяется.

Согласие полученного выражения с выражением Кельвина означает, что действие реальной сферической границы, имеющей сложную структуру, можно заменить действием простой пленки, расположение которой совпадает с

положением поверхности натяжения, имеющей нулевую толщину и натяжение γ , одинаковое по всем направлениям.

Рассмотрим подробнее, как зависит поверхностное натяжение от положения разделяющей поверхности. Так как, согласно выражению (220),

$$\left[\frac{\partial \gamma}{\partial a} \right] = \frac{1}{3} (P^\alpha - P^\beta) - 2 \frac{K}{a^3}, \quad (239)$$

то для поверхности натяжения имеем $\left[\frac{\partial \gamma}{\partial a} \right]_{a=a_s} = 0$.

$$\frac{1}{3} (P^\alpha - P^\beta) - 2 \frac{K}{a_s^3} = 0; \quad P^\alpha - P^\beta = \frac{2}{3} \cdot \frac{K}{a_s^3}.$$

С учетом выражения (238) последнее равенство переписывается следующим образом:

$$\frac{1}{3} \frac{2\gamma_s}{a_s} - \frac{2K}{a_s^3} = 0; \quad \text{или} \quad K = \frac{1}{3} \gamma_s a_s^2.$$

Подставим полученное значение для параметра K в выражение (218) для поверхностного натяжения:

$$\begin{aligned} \gamma &= \frac{1}{3} a (P^\alpha - P^\beta) + \frac{K}{a^2} = \frac{a}{3} \frac{2\gamma_s}{a_s} + \frac{1}{3} \frac{1}{a^2} \gamma_s a_s^2; \\ \gamma &= \frac{2}{3} \frac{\gamma_s}{a_s} a + \frac{1}{3} \frac{\gamma_s a_s^2}{a^2}. \end{aligned} \quad (241)$$

Уравнение (241) дает зависимость поверхностного натяжения от положения разделяющей поверхности. Эту зависимость можно изобразить графически. Действительно, рассматривая предельное значение выражения (241), имеем:

$$a \rightarrow \infty, \quad \lim_{a \rightarrow \infty} \gamma = \lim_{a \rightarrow \infty} \frac{2}{3} \frac{\gamma_s}{a_s} a + 0 = \infty,$$

$$a \rightarrow 0, \quad \lim_{a \rightarrow 0} \gamma = 0 + \lim_{a \rightarrow 0} \frac{1}{3} \frac{\gamma_s a_s^2}{a^2} = \infty.$$

График этой функции изображен на рис. 12. откуда видно, что поверхности натяжения соответствует минимум функции. Следовательно, если в качестве

разделяющей поверхности взять поверхность натяжения, то для поверхностного натяжения имеем совершенно определенное значение $\gamma = \gamma_s$.

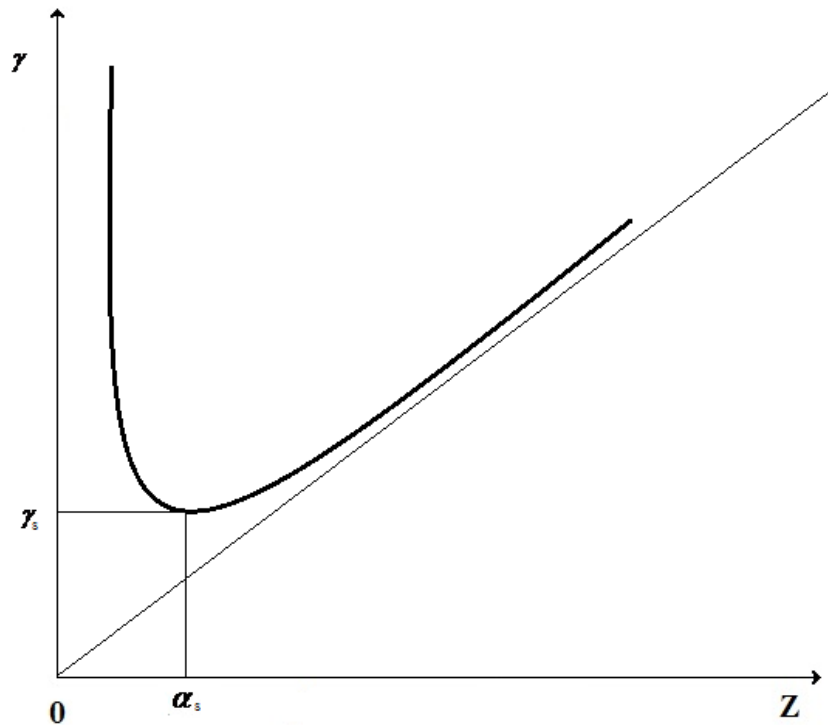


Рис. 12. Зависимость поверхностного натяжения от положения разделяющей поверхности

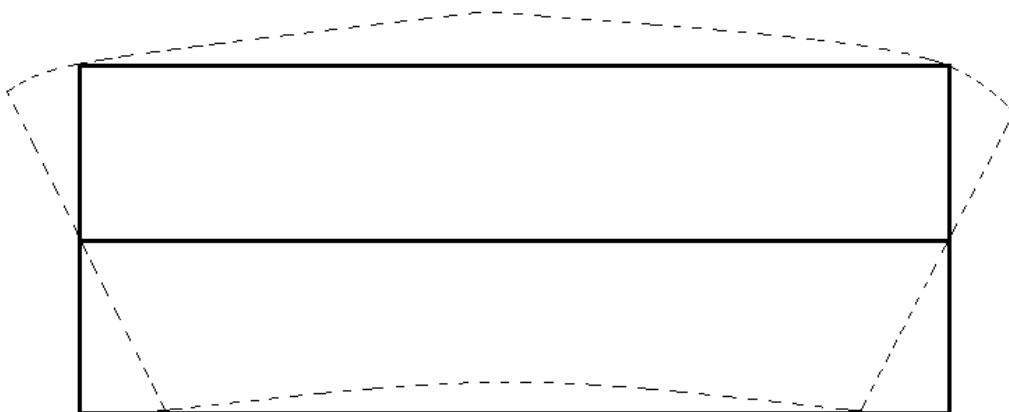


Рис. 13. К определению поверхности натяжения

До тех пор, пока радиус поверхности натяжения a_s больше толщины поверхностного слоя, все значения поверхностного натяжения относятся к

разделяющим поверхностям, которые находятся вблизи или внутри поверхностного слоя, почти равны минимальному значению поверхностного натяжения γ_s . Это означает, что с макроскопической точки зрения поверхность натяжения можно рассматривать как практически не зависящую от положения разделяющей поверхности до тех пор, пока последняя лежит внутри поверхностного слоя (кроме случая капель столь малых радиусов, что они сравнимы с толщиной поверхностного слоя). Таким образом, физическое поверхностное натяжение в случае сферической границы можно полностью определить посредством такого γ .

На первый взгляд, кажется странным, что поверхностное натяжение сферической поверхности зависит от того, где мы разместим мысленно геометрическую поверхность, разделяющую фазы. Однако все становится на свои места, если учесть, что произведение $(-\gamma dA)$ - это поправочный член, учитывающий сложное строение поверхности разрыва реальной системы, по сравнению с системой сравнения, в которой свойства фаз считаются постоянными вплоть до этой поверхности. В случае плоской поверхности раздела давления в фазах равны, и поэтому при мысленном перемещении разделяющей поверхности поправочный член не изменяется. В случае искривленной поверхности, если бы не менялся поправочный член, то мы пришли бы к ошибочному выводу о том, что работа образования реальной искривленной поверхности зависит от положения разделяющей поверхности. Очевидно, что это абсурд, а следовательно, для каждого положения разделяющей поверхности приходится брать свое значение поверхностного натяжения.

3.3. Фундаментальные термодинамические уравнения для сферической границы раздела фаз

Зная выражение для элементарной работы в случае искривленной поверхности, можно записать выражение для фундаментального уравнения сферической поверхности:

$$dU = TdS - P^\alpha dV^\alpha - P^\beta dV^\beta + \gamma dA + \left\{ (P^\alpha - P^\beta) - \frac{2\gamma}{a} \right\} Ada \quad (242)$$

Последнее выражение справедливо только в случае равновесия. Если система открытая, то в выражении (242) появляется дополнительный член:

$$dU = TdS - P^\alpha dV^\alpha - P^\beta dV^\beta + \gamma dA + \left\{ (P^\alpha - P^\beta) - \frac{2\gamma}{a} \right\} Ada + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i. \quad (243)$$

Из выражения (242) и (243) можно получить выражения для остальных термодинамических потенциалов. В частности, для свободной энергии имеем:

$$dF = SdT - P^\alpha dV^\alpha - P^\beta dV^\beta + \gamma dA + \left\{ (P^\alpha - P^\beta) - \frac{2\gamma}{a} \right\} Ada. \quad (244)$$

Для открытой системы:

$$dF = SdT - P^\alpha dV^\alpha - P^\beta dV^\beta + \gamma dA + \left\{ (P^\alpha - P^\beta) - \frac{2\gamma}{a} \right\} Ada + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i. \quad (245)$$

Полученные выражения упрощаются, если учесть полученное выше выражение:

$$(P^\alpha - P^\beta) - \frac{2\gamma}{a} = \left[\frac{\partial \gamma}{\partial a} \right].$$

Представляя (246) в выражения (243) и (245), имеем:

$$dU = TdS - P^\alpha dV^\alpha - P^\beta dV^\beta + \gamma dA + \left[\frac{\partial \gamma}{\partial a} \right] Ada + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i; \quad (247)$$

$$dF = -P^\alpha dV^\alpha - P^\beta dV^\beta - SdT + \gamma dA + \left[\frac{\partial \gamma}{\partial a} \right] Ada + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i. \quad (248)$$

Если воспользоваться выражениями, полученными выше, то несложно преобразовать последнее выражение и привести его к виду.

$$dF = \eta d\omega + P^\alpha \omega (R^\alpha)^2 dR^\alpha - P^\beta \omega (R^\beta)^2 dR^\beta - SdT + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i. \quad (249)$$

Последнее выражение является выражением для полного дифференциала свободной энергии. Следовательно

$$\eta = \left(\frac{\partial F}{\partial \omega} \right)_{R^\alpha, R^\beta, T, N_i}, \quad (250)$$

Выражение (250) представляет собой определение неизвестной величины η из второго начала термодинамики.

Так как свободная энергия F является однородной функцией первого порядка относительно числа молей (количества вещества), следовательно, по теореме Эйлера имеем:

$$F = \sum_{i=1}^n \mu_i N_i + \eta \omega \quad (251)$$

или с учетом выражения для $\eta \omega$:

$$F = \sum_{i=1}^n \mu_i N_i - P^\alpha V^\alpha - P^\beta V^\beta + \gamma A. \quad (252)$$

Последнее выражение можно рассматривать как уравнение, определяющее поверхностное натяжение γ для систем, находящихся в состоянии термодинамического равновесия. Очевидно, что аналогичное выражение можно записать и для внутренней энергии:

$$U = \sum_{i=1}^n \mu_i N_i + TS - P^\alpha V^\alpha - P^\beta V^\beta + \gamma A. \quad (253)$$

Мы ограничились рассмотрением двух термодинамических потенциалов внутренней и свободной энергии. Очевидно, что аналогичные выражения, так же как и в случае плоской поверхности, можно записать для всех известных термодинамических потенциалов.

3.4. Избыточные термодинамические величины сферической границы раздела фаз

Так же как и в случае плоских поверхностей, перейдем к рассмотрению избыточных величин для сферической поверхности раздела фаз. Очевидно, что

для свободной энергии объемных фаз, разделенных математической поверхностью, можно записать:

$$F^\alpha = -P^\alpha V^\alpha + \sum_{i=1}^n \mu_i N_i^\alpha \quad (254)$$

$$F^\beta = -P^\beta V^\beta + \sum_{i=1}^n \mu_i N_i^\beta \quad (255)$$

где F^α, F^β - свободная энергия фаз; α и β - системы сравнения; N_i^α, N_i^β - число частиц i -го компонента, которое было бы в фазах α и β , если бы свойства фаз оставались неизменными вплоть до выбранной разделяющей поверхности, то есть эти величины характеризуют фазы α и β системы сравнения.

Чтобы найти отличие реальной системы от системы сравнения, вычтем выражения (254) и (255) из выражения для свободной энергии реальной двухфазной системы:

$$F = \sum_{i=1}^n \mu_i N_i - P^\alpha V^\alpha - P^\beta V^\beta + \gamma A \quad (256)$$

При этом, вводя обозначения $N_{i\omega} = N_i - N_i^\alpha - N_i^\beta$ и $F^\omega = F - F^\alpha - F^\beta$,

получим уравнение:

$$F^\omega = \sum_{i=1}^n \mu_i N_{i\omega} + \gamma A \quad (257)$$

Так же как и в случае плоской поверхности, избыточные величины зависят от положения разделяющей поверхности и эта зависимость линейная. Ранее нами рассматривались различные способы фиксации разделяющей поверхности. В частности, анализировать такое положение разделяющей поверхности, при котором выполняется условие $\sum_{i=1}^n \mu_i N_{i\omega} = 0$. Это положение разделяющей поверхности мы назвали эквиэнергетической разделяющей поверхностью. Как видно из выражения (257), относительно этой разделяющей поверхности справедливо равенство

$$F^\omega = \gamma A \quad (258)$$

Отсюда следует, что поверхностное натяжение на сферической границе равно избыточной свободной энергии, приходящейся на единицу площади разделяющей поверхности (следуя нашей терминологии, это свободная энергия единицы площади разделяющей поверхности), если последняя выбрана таким образом, чтобы обращалась в нуль сумма $\sum_{i=1}^n \mu_i N_{i\omega}$. Необходимо отметить, что относительно любого другого положения разделяющей поверхности поверхностное натяжение не равно избыточной свободной энергии.

Для бесконечно малых изменений свободных энергий фаз имеем:

$$dF^\alpha = -P^\alpha dV^\alpha - S^\alpha dT + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i^\alpha ; \quad (259)$$

$$dF^\beta = -P^\beta dV^\beta - S^\beta dT + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i^\beta . \quad (260)$$

Вычитая эти выражения из выражения для дифференциала свободной энергии двухфазной системы (260), получаем:

$$dF_\omega = -S_\omega dT + \gamma dA + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_{i\omega} + \left[\frac{\partial \gamma}{\partial a} \right] A da \quad (261)$$

Продифференцируем выражение для свободной энергии двухфазной системы (257), и сравним полученный результат с выражением (261). При этом, так же как и в случае плоской поверхности раздела, приходим к адсорбционному уравнению Гиббса для сферической границы раздела фаз (аналог уравнения Гиббса-Дюгема):

$$A d\gamma + S_\omega dT + \sum_{i=1}^n N_{i\omega} d\mu_i = \left[\frac{\partial \gamma}{\partial a} \right] A da \quad (262)$$

Переходя к удельным поверхностным величинам, то есть разделив (262) на площадь разделяющей поверхности, имеем:

$$d\gamma + S_\omega dT + \sum_{i=1}^n \Gamma_i d\mu_i = \left[\frac{\partial \gamma}{\partial a} \right] da \quad (263)$$

Уравнение (263) является обобщённым уравнением Гиббса для сферической разделяющей поверхности. Оно отличается от адсорбционного уравнения Гиббса для плоской поверхности наличием дополнительного члена

$\left[\frac{\partial \gamma}{\partial a} \right] da$, который характеризует зависимость поверхностного натяжения от положения разделяющей поверхности.

Для поверхности натяжения выполняется условие $\left[\frac{\partial \gamma}{\partial a} \right] = 0$, и уравнения (263) можно переписать в следующем виде:

$$d\gamma_s + S_\omega^s dT + \sum_{i=1}^n \Gamma_i^s d\mu_i = 0 \quad (264)$$

или для изотермического процесса:

$$d\gamma_s = - \sum_{i=1}^n \Gamma_i^s d\mu_i \quad (265)$$

На первый взгляд кажется, что уравнения (264) и (265) совпадают с аналогичными уравнениями для плоской поверхности раздела. Однако при этом необходимо помнить, что в выражениях (264) и (265) положение разделяющей поверхности уже зафиксировано, в то время как в аналогичных формулах для плоской поверхности раздела можно было на эти уравнения наложить дополнительное условие, связанное с фиксацией положения разделяющей поверхности.

3.5. Зависимость поверхностного натяжения от радиуса кривизны поверхности раздела

Запишем адсорбционное уравнение Гиббса для сферической поверхности раздела. Для упрощения задачи рассмотрим однокомпонентную двухфазную систему, тогда

$$d\gamma + S_\omega dT + \Gamma d\mu = \left[\frac{\partial \gamma}{\partial a} \right] da \quad (266)$$

В качестве разделяющей поверхности выберем эквимолярную разделяющую поверхность, положение которой задано условием $\sum_{i=1}^n \Gamma_i = 0$, а в нашем случае имеем $\Gamma = 0$.

Для такого положения разделяющей поверхности при $T = const$ уравнение (266) примет вид

$$\frac{d\gamma}{da_0} = \left[\frac{\partial \gamma}{\partial a} \right]_{a=a_0}. \quad (267)$$

Индекс (0) означает, что эти величины относятся к эквимолярной разделяющей поверхности.

Отметим, что производная $\frac{d\gamma}{da_0}$ характеризует изменение поверхностного натяжения при реальном изменении радиуса кривизны капли или пузырька, а величина $\left[\frac{\partial \gamma}{\partial a} \right]_{a=a_0}$ характеризует зависимость поверхностного натяжения от положения разделяющей поверхности.

Таким образом, из выражения (267) следует, что только для эквимолярной разделяющей поверхности скорость изменения поверхностного натяжения, при изменении радиуса капли или пузырька (связанному с некоторым изменением давлений в фазах P^α и P^β), оказывается совпадающей со скоростью изменения, обусловленного мысленным смещением разделяющей поверхности, которое не приводит к каким-либо изменениям физического состояния системы.

С другой стороны, выше получено следующее выражение для поверхностного натяжения искривленной поверхности:

$$\gamma = \frac{a_s^2 \gamma_s}{3a^2} + \frac{2\gamma_s a}{3a_s}$$

Продифференцируем это выражение:

$$d\gamma = \frac{1}{3} \left(\frac{a_s^2}{a^2} + \frac{2a}{a_s} \right) d\gamma_s + \frac{2}{3} \gamma_s \left(\frac{a_s}{a^2} - \frac{a}{a_s^2} \right) da_s + \frac{2}{3} \gamma_s \left(\frac{1}{a_s} - \frac{a_s^2}{a^3} \right) da \quad (268)$$

Из полученного выражения непосредственно вытекает, что

$$\left[\frac{\partial \gamma}{\partial a} \right]_{a=a_0} = \frac{2}{3} \frac{\gamma_s (a_0^3 - a_s^3)}{a_0^3 a_s}, \quad (269)$$

а также

$$\frac{\partial \gamma}{\partial a_o} = \frac{1}{3} \frac{a_s^3 - 2a_o^3}{a_o^2 a_s} \frac{\partial \gamma_s}{\partial a_o} + \frac{2}{3} \gamma_s \frac{a_s^3 - a_o^3}{a_o^2 a_s^2} \frac{\partial a_s}{\partial a_o} + \frac{2}{3} \gamma_s \frac{a_o^3 - a_s^3}{a_o^s a_s} . \quad (270)$$

Согласно (267) выражения (269) и (270) равны. Составляя уравнение, получаем:

$$\frac{a_s}{\gamma_s} \cdot \frac{\partial \gamma_s}{\partial a_s} = \frac{2(a_o^3 - a_s^3)}{a_s^3 + 2a_o^3} \quad (271)$$

Подставляя (269) в (266) и учитывая (241), можно легко получить равенство

$$a_o \frac{\partial \gamma}{\partial a_o} = \frac{2}{3} \frac{\gamma_s (a_o^3 - a_s^3)}{a_o^2 a_s^3} = \frac{2\gamma_o (a_o^3 - a_s^3)}{a_s^3 + 2a_o^3} . \quad (272)$$

Из выражений (269), (271) и (272) можно получить уравнение Гиббса-Толмена-Кенига-Баффа

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln a} \right]_{a=a} &= \frac{\partial \ln \gamma_o}{\partial \ln a_o} = \frac{\partial \ln \gamma_s}{\partial \ln a_s} = \\ &= \frac{2 \left(\frac{\delta}{a_s} \right) \left[1 + \frac{\delta}{a_s} + \frac{1}{3} \left(\frac{\delta}{a_s} \right)^2 \right]}{1 + 2 \frac{\delta}{a_s} \left[1 + \frac{\delta}{a_s} + \frac{1}{3} \left(\frac{\delta}{a_s} \right)^2 \right]} \end{aligned} \quad (273)$$

где $\delta = a_o + a_s$.

Если положение разделяющей поверхности фиксировано, то радиус разделяющей поверхности можно выбрать в качестве независимой переменной состояния. Таким образом, a_o или a_s в полученных выражениях можно рассматривать как переменные состояния. В тех случаях, когда a_s служит мерой действительного радиуса капли или пузырька, мы вместо a_s будем использовать обычное обозначение R . Тогда интегрирование последнего выражения приводит к выражению для зависимости поверхностного натяжения от радиуса кривизны:

$$\ln \frac{\gamma_s(R)}{\gamma_\infty} = \int_{\infty}^R \frac{\frac{2\delta}{R^2} \left\{ 1 + \frac{\delta}{R} + \frac{1}{3} \left(\frac{\delta}{R} \right)^2 \right\}}{1 + \frac{2\delta}{R} \left\{ 1 + \frac{\delta}{R} + \frac{1}{3} \left(\frac{\delta}{R} \right)^2 \right\}} dR \quad (274)$$

где γ_∞ - поверхностное натяжение для плоской поверхности.

Естественно предположить, что и поверхность натяжения и эквимолярная разделяющая поверхность лежат внутри или очень близко к межфазному слою. Следовательно, δ составляет величину порядка толщины поверхностного слоя. Если ограничиться рассмотрением капель или пузырьков, радиус которых R велик по сравнению с толщиной поверхностного слоя, то δ можно приближенно считать постоянной и равной значению δ на плоской границе. Тогда интегрирование (274) облегчается и мы имеем:

$$\gamma_s(R) = \gamma^\infty \left(1 - \frac{2\delta^\infty}{R} + \dots \right),$$

а из выражения (273) аналогичным образом получим

$$\gamma_o(R_o) = \gamma^\infty \left(1 - \frac{2\delta^\infty}{R} + \dots \right),$$

где R_o - использовано вместо a_o .

Аналогичные выкладки можно проводить и в случае многокомпонентной системы. Однако в этом случае требует специального рассмотрения вопрос о выборе положения разделяющей поверхности. Эквимолярная разделяющая поверхность не позволяет проводить подобный анализ в многокомпонентных системах. Не останавливаясь подробно на этом вопросе, отметим, что подробно этот вопрос рассмотрен в книге [5].

Из полученных выражений видно, что поверхностное натяжение уменьшается или возрастает с уменьшением радиуса капли в зависимости от знака $\delta = a_o - a_s$. Относительно знака этой величины никаких экспериментальных данных нет. Однако для жидкого аргона были проведены приближенные оценки методами статистической механики. Эти вычисления показали, что δ должно быть порядка 3 \AA , причем в случае жидкой капли эта величина положительная, следовательно, поверхностное натяжение уменьшается с уменьшением радиуса.

ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

Глава I

1. Вычислить разность между средним значением тангенциального давления в поверхностном слое и нормальным давлением для двухфазной системы (конкретную систему определяет преподаватель).

2. Найти концентрационную зависимость расстояния между различными разделяющими поверхностями в системе (конкретные положения разделяющей поверхности и систему определяет преподаватель).

3. Провести анализ зависимости избыточных термодинамических свойств от положения разделяющей поверхности применительно к границам зерен.

4. Доказать инвариантность (независимость от положения разделяющей поверхности) термодинамических выражений, определенных преподавателем.

5. Используя выражения (43) и (44), доказать, что избыточный термодинамический потенциал Гиббса и адсорбция связаны соотношением

$$g_{\omega} = g_{\omega}^{\circ} + \sum_{i=1}^n (\Gamma_i - \Gamma_i^{\circ}) \mu_i.$$

6. Доказать, что в случае плоской поверхности раздела фаз избыточный большой термодинамический потенциал Гиббса не зависит от положения разделяющей поверхности.

Глава II

1. По концентрационной зависимости поверхностного натяжения вычислить адсорбцию относительно различных положений разделяющей поверхности и состав поверхностного слоя расплавов (конкретную систему определяет преподаватель).

2. Вывести самостоятельно формулы (208) – (212).

3. Провести анализ влияния не идеальности растворов на адсорбционные явления в двухкомпонентной системе (конкретную систему определяет преподаватель).

4. Доказать, что в разбавленных растворах величина адсорбции растворенного вещества на различных разделяющих поверхностях одинакова.

Глава III

1. Используя уравнение (243), получить выражения для термодинамических потенциалов двухфазной системы с искривленной поверхностью раздела фаз.

2. Найти адсорбцию на искривленной поверхности из выражения (265).

3. Доказать, что выражение (230) не зависит от положения разделяющей поверхности.

Литература

1. Гиббс Дж. В. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982.
2. Русанов А.И. Лекции по термодинамике поверхностей Санкт Петербург Издательство «Лань», 2013., 236 с.
3. Семенченко В.К. Поверхностные явления в металлах и сплавах. М.: Гостехиздат, 1957.
4. Адамсон А. Физическая химия поверхностей М.: Мир, 1979.
5. Оно С., Кондо С. Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях. М.: Иностр. Литература, 1963.
6. Роулинсон Дж., Уидом Б. Молекулярная теория капиллярности. М.: Мир, 1986.
7. Трепнел Б. Хемосорбция. М.: Иностр. литература, 1958.
8. Робертс М., Макки Ч. Химия поверхности раздела металл – газ. М.: Мир, 1981.
9. Вейцман Э.В. Некоторые вопросы химической механики межфазовой области раздела // ЖФХ. Т. 50. 1981. № 3.
10. Куни Ф.М., Русанов А.И. ДАН СССР. Т. 174. 1967. № 2. С. 406–409.
11. Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М.: Изд-во МГУ, 1982.
12. Русанов А.И., Левичев С.А., Жаров В.Т. Поверхностное разделение веществ. Л.: Химия, 1981.
13. Методы анализа поверхности / Под.ред. А. Зандерны. М.: Мир, 1979.
14. Лопаткин А.А. Теоретические основы физической адсорбции. М.: Изд-во МГУ, 1983.
15. Русанов А.И. 100 лет теории капиллярности Гиббса // Современная теория капиллярности. Л.: Химия, 1980.

16. Гуд Р.Дж., Бафф Ф.П. Избыточная поверхностная энтропия и энергия в бинарных системах жидкость – жидкость // Современная теория капиллярности Л.: Химия, 1980.
17. Русанов А.И. О связи между теплотой испарения и поверхностной энергией // ДАН СССР. Т. 261. 1981. № 3.
18. Сторонкин А.В. Термодинамика гетерогенных систем Ч. 1, 2. Л.: Изд-во ЛГУ, 1967.
19. Щербаков Л.М. Физика поверхностей: Учебн. пособие. Калинин: Изд-во КГУ, 1977.
20. Левичев С.А., Литвинов В.Ф., Русанов А.И. Термодинамические характеристики состава поверхности многокомпонентного расплава // Физическая химия границ раздела контактирующих фаз. Киев: Наукова думка, 1976.
21. Гуггенгейм Е.А. Современная термодинамика, изложенная по методу Гиббса. Л.: Гос. науч.-техн. Изд-во химич. Литературы, 1941.
22. Дадашев Р.Х., Ибрагимов Х.И., Гойтемиров Р.У. Адсорбционные процессы на границе расплав – вакуум в многокомпонентных системах // ЖФХ. Т. 56. 1982. № 10.
23. Русанов А.И., Кочурова Н.Н., Хабаров В.Н. Исследование зависимости поверхностного натяжения жидкостей от давления // ДАН СССР. Т. 202. 1972. № 2.
24. Еременко В.Н., Василиу М.И. Классификация жидких металлических систем по типам изотерм поверхностного натяжения // УХЖ. Т. 38. 1972. № 2.
25. Задумкин С.Н. Хоконов Х.Б. Физика межфазных явлений. Нальчик: КБГУ, 1977.
26. Зимон А.Д. Адгезия жидкости и смачивание. М.: Химия, 1974.
27. Попель С.И. Теория металлургических процессов. М.: ВИНТИ, 1971.
28. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984.

29. Кириллин В.А., Шейндлин А.Е., Шпильрайн Э.Э. Термодинамика растворов. М.: Энергия, 1980.
30. Дадашев Р.Х. Адсорбционные явления в многокомпонентных системах: Метод.разработка. Грозный: ЧИГУ, 1982.
31. Сейдж Б.Х. Термодинамика многокомпонентных систем. М.: Недра, 1969.
32. Дадашев Р.Х. Адсорбционные явления в двухфазных многокомпонентных системах // Адгезия расплавов и пайка материалов. Вып. 19. Киев: Наукова думка, 1987.
33. Дадашев Р.Х., Юшаев С.-Э.С.-М. Адсорбция в двухфазных многокомпонентных системах // ЖФХ. Т. 59. 1985. № 6.
34. Ниженко В.И., Флока Л.И. Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов: Справочник. М.: Metallurgy, 1981.
35. Попель С.И. Свободная поверхностная энергия растворов и адсорбция компонентов на границе с газом // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах: Сб. Кишинев: Штнинца, 1974.
36. Бокштейн Б.С., Копецкий Н.В., Швиндлерман П.С. Термодинамика и кинетика границ зерен в металлах. М.: Metallurgy, 1986.

Подписано в печать 01.07.2020 г. Формат 60x90/16
Бумага писчая. Печать-ризография.
Усл.п.л. 2,9. Тираж 100 экз.

Издательство Чеченского государственного университета
Адрес: 364037 Чеченская Республика, г. Грозный, ул. Киевская, 33

