

УДК 544.723:532.612

## К РАСЧЕТУ АДсорбЦИИ КОМПОНЕНТОВ БИНАРНЫХ СИСТЕМ, В КОТОРЫХ ОБРАЗУЮТСЯ УСТОЙЧИВЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ТИПА $A_M B_N$

Шериева Э.Х., Реуцкая Н.С., Калажиков З.Х., Калажиков Х.Х.

ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»,  
Нальчик, e-mail: teuva.ella@mail.ru

Для расчета адсорбции компонентов бинарного расплава использована методика, предложенная авторами на основе определения N-варианта адсорбции по Гуггенгейму – Адаму. В качестве примера применения новой методики рассмотрены металлические системы Al-La и Al-Nd, в которых образуются устойчивые химические соединения  $Al_2La$  и  $Al_2Nd$ . При расчете адсорбции компонентов системы были разбиты на составляющие вторичные  $Al-Al_2La$ ,  $Al_2La-La$  и  $Al-Al_2Nd$ ,  $Al_2Nd-Nd$  и к каждой вторичной системе применяется предложенная методика. Все расчеты проводятся в приведенной системе концентраций, а затем полученные данные переводятся в обычную систему. В работе показана существенная разница полученных результатов по новой и по традиционной методике. Показано, что результаты, полученные по новой методике, ближе к действительным. Новая методика впервые позволила выяснить роль образующихся в системах молекул  $Al_2La$  и  $Al_2Nd$  в формировании поверхностных свойств расплавов бинарных систем Al-La и Al-Nd. Показано, что в областях составов  $0 < x < 0,33$  молекулы  $Al_2La$  и  $Al_2Nd$  проявляют поверхностную активность по отношению к алюминию. А в областях  $0,33 < x < 1$  металлы La и Nd поверхностноактивны по отношению к расплавленному химическим соединениям  $Al_2La$  и  $Al_2Nd$ .

**Ключевые слова:** адсорбция, химическое соединение, компоненты, изотерма, поверхностное натяжение

## CALCULATION OF ADSORPTION COMPONENT OF BINARY SYSTEM IN WHICH FORM STABLE CHEMICAL COMPOUNDS TYPE $A_M B_N$

Sherieva E.Kh., Reutskaya N.S., Kalazhikov Z.Kh., Kalazhikov Kh.Kh.

Kabardino-Balkarian State University name after Kh.M. Berbekov, Nalchik, e-mail: teuva.ella@mail.ru

To calculate the adsorption of binary melt components used the method proposed by the authors on the basis of the definition of N-version adsorption Guggenheim – Adam. As an example of a new technique discussed metallic Al-La system and Al-Nd, which form stable chemical compounds  $Al_2La$  and  $Al_2Nd$ . When calculating the adsorption of components of the system were divided into components of secondary  $Al-Al_2La$ ,  $Al_2La-La$  and  $Al-Al_2Nd$ ,  $Al_2Nd-Nd$ , and to each of the secondary system, the proposed technique is applied. All calculations are made in the above system, the concentration, and then the data are transferred in a conventional system. The paper shows a significant difference of the results for the new and the traditional method. It is shown that the results obtained using the new method is closer to reality. A new technique for the first time made it possible to clarify the role of the molecules formed in the system  $Al_2La$  and  $Al_2Nd$  in the formation of the surface properties of melts of binary systems Al-La and the Al-Nd. It is shown that in the region  $0 < x < 0,33$   $Al_2La$  and  $Al_2Nd$  molecules exhibit surface activity with respect to aluminum. In areas of  $0,33 < x < 1$  La and Nd metals in relation to the surface-melted and chemical compounds  $Al_2La$  and  $Al_2Nd$ .

**Keywords:** adsorption, chemical compound, components, isotherm, surface tension

Для расчетов адсорбции компонентов бинарных систем  $A-B$ , где  $A$  и  $B$  – компоненты системы, используют уравнение Гиббса [1]:

$$\Gamma_B^{(N)}(x) = -\frac{(1-x)a(x)}{RT} \left( \frac{\partial \sigma(x)}{\partial x} \right)_{P,T,\mu_A}, \quad (1)$$

где  $x$  – термодинамическая концентрация;  $a(x)$  – термодинамическая активность компонента  $B$ ;  $\sigma(x)$  – функция изотермы поверхностного натяжения (ПН).

Часто функции  $a(x)$  и  $\sigma(x)$  оказываются неизвестными. Изотерму  $\sigma(x)$  можно построить экспериментально, измерив ПН около полутора десятка приготовленных расплавов системы  $A-B$ , равномерно распределенных по составу в области  $0 \leq x \leq 1$ . Установить функциональную зависимость

термодинамической активности второго компонента  $B$  от состава расплава  $a(x)$  сложнее. Поэтому от выражения (1), при условии  $a(x) = \gamma_i x$ ,  $\gamma_i = 1$  (приближение идеальных расплавов), переходят к

$$\Gamma_B^{(N)}(x) = -\frac{(1-x)x}{RT} \left( \frac{\partial \sigma(x)}{\partial x} \right). \quad (2)$$

Для вычисления величины  $(\partial \sigma(x) / \partial x)_{P,T,\mu_A}$  можно использовать уравнение изотермы ПН, предложенное в [2]:

$$\sigma(x) = \beta \frac{(F-1)(1-x)x}{1+(F-1)x} + \sigma_A(1-x) + \sigma_B x, \quad (3)$$

где  $\beta$  и  $F$  – параметры уравнения (3) и постоянные для рассматриваемой системы;  $\sigma_A$  и  $\sigma_B$  – ПН чистых компонентов  $A$  и  $B$  системы  $A-B$ .

В [3] показано, что уравнение (3) описывает экспериментальные изотермы ПН с высокой точностью и может быть использовано для расчета величины  $(\partial\sigma/\partial x)_{P,T,\mu_A}$ , которая необходима для расчета адсорбции по (2).

**Оценка величины адсорбции компонентов в приближении идеальных растворов**

Продифференцировав (3) по  $x$  и подставляя полученное выражение в (2), было получено [2]

$$\Gamma_B^{(N)}(x) = -\frac{(x-1)x}{RT} \times \left( \beta(F-1) \frac{1-2x-(F-1)x^2}{[1+(F-1)x]^2} - (\sigma_A - \sigma_B) \right) \quad (4)$$

Формула (4) значительно уменьшает ошибки, допускаемые при графическом дифференцировании экспериментальной кривой, однако она позволяет вычислить адсорбцию в приближении идеального раствора ( $\gamma_i = 1$ ).

**Расчет адсорбции компонентов в приближении реальных растворов**

Чтобы приблизиться к данным для реальных растворов, в [4] было предложено вычислить адсорбцию второго компонента бинарной системы  $A-B$  с использованием определения адсорбции в  $N$  – варианте Гуггенгейма-Адама [1]:

$$\Gamma_B^{(N)}(x) = -\frac{x^\omega - x}{\omega_m(x)}, \quad (5)$$

где [5]

$$x^\omega - x = \frac{(F-1)(1-x)x}{1+(F-1)x}; \quad (6)$$

$$\omega_m = \frac{k}{n} N_A^{1/3} (V_m)^{2/3}. \quad (7)$$

В (7)  $V_m(x)$  – молярный объем раствора состава  $x$ , который определим как

$$V_m(x) = V_A(1-x) + V_B(x), \quad (8)$$

где  $V_A$  и  $V_B$  – молярные объемы компонентов  $A$  и  $B$ . Результаты расчетов будут точнее, если использовать экспериментальные  $V_m(x)$ . В наших расчетах принято  $k$  и  $n = 1$ .

Для определения параметров  $\beta$  и  $F$  уравнения (3) перепишем в виде [3]

$$y(x) = \frac{(1-x)x}{\Delta\sigma(x)} = \frac{1}{\beta(F-1)} + \frac{1}{\beta}x; \quad (9)$$

$$\Delta\sigma(x) = \sigma_3(x) - \sigma_A(1-x) - \sigma_Bx, \quad (10)$$

где  $\sigma_3(x)$  – ПН расплава состава  $x$ , определенное в эксперименте. Очевидно, что можем вычислить величину  $y(x) = (1-x)x/\Delta\sigma(x)$  из данных эксперимента. Тогда, построив график функции  $y(x)$ , будем иметь прямую (9), наклоненную к оси  $x$  под углом  $\alpha$ . Продолжив прямую до пересечения с осью  $OY$ , определим отрезок, равный

$$y_0 = \frac{1}{\beta(F-1)}. \quad (11)$$

Угол наклона прямой (9) к оси  $OX$  определяет величину  $\beta$ :

$$\text{tg}\alpha = \frac{1}{\beta}. \quad (12)$$

Решив совместно (11) и (12), найдем значения  $\beta$  и  $F$  для данной системы.

Очевидно, что если эксперимент по изучению изотермы ПН дает прямую линию (см. (9)), то уравнение (3) для данной системы справедливо и может быть использовано для расчетов адсорбции компонентов по (4) – в приближении идеальных растворов и по (5)–(8) – для расчетов адсорбции компонентов в приближении реальных растворов. Действительно, расчет адсорбции висмута в хорошо изученной системе  $Pb-Bi$  по формулам (1), (4) и (5)–(8) [6] показал хорошее совпадение данных, полученных по (1) и (5)–(8) (рис. 1).

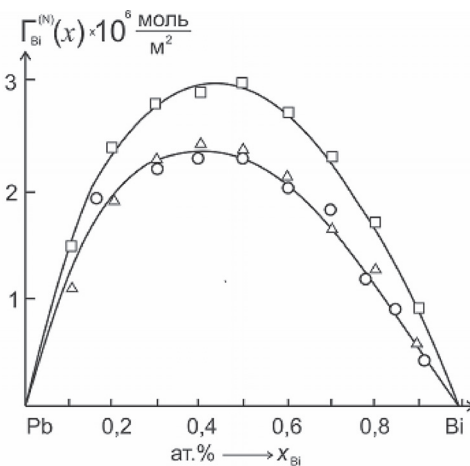


Рис. 1. Результаты расчетов адсорбции висмута в расплавах системы  $Pb-Bi$  по [6]: □ – в приближении идеального раствора по (2); ○ – с учетом термодинамической активности по (1); Δ – по формуле (4)

Как видно из сравнения результатов (рис. 1), второй способ расчета адсорбции (4) дает данные, более близкие к реальным.

Итак, второй способ может быть использован для расчетов адсорбции компонентов расплавов бинарных систем в случае монотонного изменения ПН в зависимости от состава. Представляет определенный интерес применить этот метод к системам, в которых компоненты образуют устойчивые химические соединения типа  $A_m B_n$ .

При вычислениях изотерм адсорбции  $\Gamma_i^{(N)}(x)$  ( $i = A$  и  $B$ ) компонентов  $A$  и  $B$  уравнения (2) и (3) применяют ко всей области определения расплавов бинарных систем  $A-B$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), что справедливо, когда компоненты системы не склонны образовывать устойчивые химические соединения типа  $A_m B_n$ . В противном случае, то есть, при образовании компонентами устойчивых химических соединений  $A_m B_n$ , систему разбивают на вторичные  $A-A_m B_n$  и  $A_m B_n-B$  [7] и к каждой вторичной системе применяют уравнения (2) и (3). Такая методика расчета адсорбции компонентов системы  $A-B$  позволяет нам выяснить роль устойчивых молекул  $A_m B_n$  в формировании свойств поверхностей расплавов системы  $A-B$ . Однако при этом вычисления адсорбции компонентов проводят в приближении идеальных растворов. Для приближения результатов расчетов к реальным значениям в [7] разработана методика, позволяющая получить более достоверные данные. Здесь показано, что при вычислениях адсорбции компонентов системы  $A-B$ , в которых компоненты образуют химические соединения  $A_m B_n$ , необходимо переходить к приведенным концентрациям:

для  $A-A_m B_n$

$$x' = \frac{x}{x_c}; \quad (13)$$

и для  $A_m B_n-B$

$$x' = \frac{x - x_c}{1 - x_c}, \quad (14)$$

где  $x_c$  – концентрация, определяющая состав химического соединения  $A_m B_n$ .

После расчетов адсорбции компонентов в системе  $x'$  результаты следует обратно перевести в систему нормальных концентраций  $x$  второго компонента  $B$  по формулам (13) и (14).

Ниже, в качестве примера рассмотрим расчет адсорбции компонентов бинарных систем  $Al-La$  и  $Al-Nd$ , в которых образуются устойчивые при температурах измерения ПН химические соединения  $Al_2La$  и  $Al_2Nd$ .

### Изотермы ПН бинарных систем $Al-La$ и $Al-Nd$

На рис. 1 и 2 представлены изотермы ПН бинарных систем  $Al-La$  и  $Al-Nd$ , построенные в [8] при температурах 1773 К. Эти изотермы отличаются от рассмотренных в [3] тем, что первые части их (до химических соединений) находятся выше аддитивной прямой, тогда как остальные части изотерм ПН, как и в [3], находятся ниже аддитивной прямой (рис. 2 и 3).

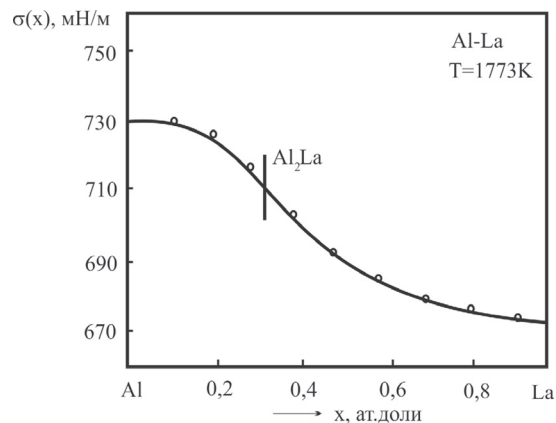


Рис. 2. Изотермы ПН бинарных систем  $Al-La$ : о – эксперимент [8]; – – расчет по (3)

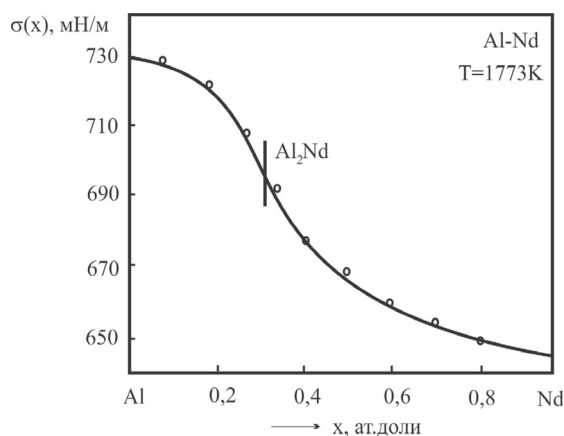


Рис. 3. Изотерма ПН бинарных систем  $Al-Nd$ : о – эксперимент [8]; – – расчет по (3).

Результаты экспериментов [8] нами обработаны по методике [3], построены теоретические изотермы по (3) (см. сплошные линии на рис. 2 и 3), и найдены параметры  $\beta$  и  $F$  уравнения (3) для каждой вторичной системы  $Al-Al_2La$  и  $Al_2La-La$ ;  $Al-Al_2Nd$  и  $Al_2Nd-Nd$  (табл. 1).

### Результаты расчетов адсорбции компонентов систем $Al-La$ и $Al-Nd$

Результаты наших расчетов адсорбции молекул  $Al_2La$ ,  $Al_2Nd$  и металлов  $La$  и  $Nd$  в расплавах бинарных систем  $Al-La$  и  $Al-Nd$  представлены на рис. 4 и 5.

**Таблица 1**

Входные данные для расчетов  $\beta_i$  и  $F_i$  и их значения

№ п/п	Система	Вторичная система	$\sigma_A$ , мН/м	$\sigma_B$ , мН/м	$\beta_r$ , мН/м	$F_i$
1.	Al-La	$Al-Al_2La$	731	710	91	1,24
		$Al_2La-La$	710	670,5	-55,5	2,63
2.	Al-Nd	$Al-Al_2Nd$	731	690	100	1,63
		$Al_2Nd-Nd$	690	645	-41,6	3,82

**Таблица 2**

Входные данные для расчетов  $\omega_m$  для систем Al-La и Al-Nd

Система	$M_A \cdot 10^3$ , кг/моль	$M_B \cdot 10^3$ , кг/моль	$\rho_A$ , кг/м <sup>3</sup>	$\rho_B$ , кг/м <sup>3</sup>	$\omega_A \cdot 10^{-4}$ , м <sup>2</sup> /моль	$\omega_B \cdot 10^{-4}$ , м <sup>2</sup> /моль
Al-La	26,98	138,91	2700	6162	3,9	6,7
Al-Nd	26,98	144,24	2700	7007	3,9	6,3

Здесь следует иметь в виду, что адсорбция растворителя равна адсорбции добавляемого в раствор компонента, взятой с противоположным знаком.

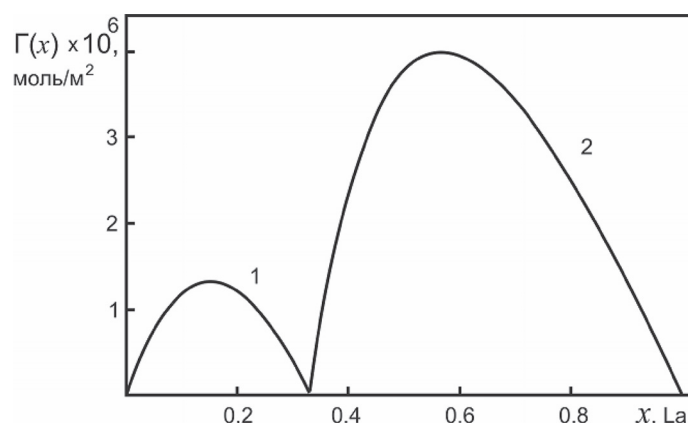


Рис. 4. Адсорбция компонентов бинарной системы Al-La:  
1 – адсорбция молекул  $Al_2La$ ;  
2 – адсорбция атомов La на поверхности жидкого химсоединения  $Al_2La$

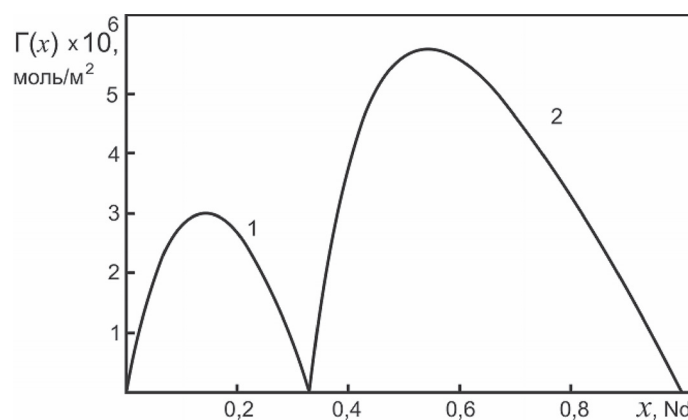


Рис. 5. Адсорбция компонентов бинарной системы Al-Nd:  
1 – адсорбция молекул  $Al_2Nd$ ;  
2 – адсорбция атомов Nd на поверхности жидкого химсоединения  $Al_2Nd$

Как видно из рис. 4 и 5, молекулы химсоединений  $Al_2La$  и  $Al_2Nd$  проявляют поверхностную активность в области  $0 < x < 0,33$ . При этом молекулы  $Al_2Nd$  являются более поверхностно активными, чем  $Al_2La$  по отношению к алюминию. В области  $0,33 < x < 1$  на поверхности расплавленных химсоединений  $Al_2La$  и  $Al_2Nd$  выходят атомы чистых металлов  $La$  и  $Nd$ , а молекулы  $Al_2La$  и  $Al_2Nd$  проявляют поверхностную инактивность по отношению к  $La$  и  $Nd$ .

### Выводы

1. Предложена методика расчета адсорбции компонентов бинарных расплавов системы  $A-B$ , компоненты которых образуют устойчивые при температурах измерения поверхностного натяжения химические соединения типа  $A_mB_n$ .

2. На примерах бинарных систем  $Al-La$  и  $Al-Nd$  показано, что молекулы  $Al_2La$  и  $Al_2Nd$  могут значительно повлиять на ход изотерм адсорбции  $La$  и  $Nd$ .

3. Оказалось, что молекулы  $Al_2La$  и  $Al_2Nd$  ведут себя как поверхностно активные по отношению к алюминию в области  $0 < x < 0,33$  и поверхностно-инактивные по отношению к  $La$  и  $Nd$  при  $x > 0,33$ .

### Список литературы

1. Семенченко В.К. Поверхностные явления в металлах и сплавах. – М.: Гостехтеориздат, 1957. – 492 с.
2. Kalazhokov Z.Kh., Zikhova K.V., Kalazhokov Z.Kh., Kalazhokov Kh.Kh., Taova T.M. Calculation of Surface Tension Isotherms of Multicomponent Metal Systems in the Molten State High Temperature. – 2012. – Vol. 50, № 3. – P. 440–443.
3. Калажоков З.Х., Калажоков З.Х., Калажоков Х.Х., Карамурзов Б.С., Хоконов Х.Б. Уравнение изотермы поверхностных натяжений бинарных сплавов металлических систем // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 7, Т. 21. – С. 104–107.
4. Калажоков З.Х., Калажоков Заур Х., Шериева Э.Х., Барагунова З.В., Калажоков Х.Х. Об одном способе расчета адсорбций компонентов бинарных металлических систем // Труды международного междисциплинарного симпозиума. Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы. – (пос. Южный, 16–21 сентября 2016 г.). – Т. 1, № 6. – С. 69–71.
5. Семенченко В.К. Избранные главы теоретической физики. – М.: Просвещение, 1966. – 560 с.
6. Покровский Н.Л., Пугачевич П.П., Голубев Н.А. Исследование поверхностного натяжения растворов системы свинец-висмут // ЖФХ. – 1969. – Т. 43, № 8. – С. 2158–2159.
7. Шериева Э.Х., Калажоков З.Х., Калажоков З.Х., Калажоков Х.Х., Хоконов Х.Б. Расчет адсорбции компонентов металлических систем при образовании компонентами систем устойчивого химсоединения  $A_mB_n$  // Труды международного междисциплинарного симпозиума. Физика поверхностных явлений и фазовых переходов. – (п. Южный 16–21 сентября 2016 г.). – Т. 1, № 6. – С. 72–76.
8. Кононенко В.И., Сухман А.Л., Торокин В.В., Шевченко В.Г., Семенов Е.В. Поверхностное натяжение и молярные объемы расплавов алюминия с легкими редкоземельными металлами // Поверхностные свойства расплавов: сб. научных трудов / под ред. Ю.В. Найдич. – Киев: Наукдумка, 1982. – С. 117–122.