

УДК 544.723:532.612

АДСОРБЦИЯ КОМПОНЕНТОВ РАСПЛАВОВ БИНАРНЫХ СИСТЕМ AG-TE И SB-SE

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

В работе приводится краткий обзор методов расчета адсорбций компонентов бинарных растворов, указаны их достоинства и недостатки. Предложена методика расчета адсорбции, которая основана на определении N – варианта адсорбции по Гуттенгейму – Адаму и использовании параметра обмена частицами поверхностного слоя расплава с его объемом. Показано, что новая методика дает результаты близкие реальным растворам. Методика применена для вычисления адсорбций компонентов бинарных систем Ag-Te и Sb-Se, которые образуют устойчивые химические соединения Ag_2Te и Sb_2Se_3 . Показано, что при расчетах адсорбций системы Ag-Te и Sb-Se необходимо разделить на составляющие вторичные Ag- Ag_2Te , Ag_2Te -Te и Sb-Sb $_2Se_3$, Sb $_2Se_3$ -Se. Все расчеты проводятся в системе приведенных концентраций x' , затем результаты расчетов обратно пересчитывают в систему нормальных концентраций x . Расчеты показывают, что молекулы химических соединений Ag_2Te и Sb_2Se_3 проявляют поверхностную активность по отношению к серебру в областях $0 < x < 0,33$ и $0 < x < 0,6$. При этом Te более активен, чем Se. В остальных областях на поверхности расплавленных химических соединений Ag_2Te и Sb_2Se_3 выходят – атомы Te и Sb.

Ключевые слова: раствор, адсорбция, изотерма, химическое соединение, поверхностное натяжение, металлы

ADSORPTION OF COMPONENTS OF BINARY MELTS SYSTEMS AG-TE AND SB-SE

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

The paper provides a brief overview of the methods of calculation of adsorption of the components of binary solutions and discusses their advantages and disadvantages. The methods of calculating the adsorption, which is based on the definition of an N – variant adsorption on Guggenheim – Adam and use the exchange particles of the surface layer of the melt and its volume. It is shown that the new method gives results close to reality. The method was applied to calculate the adsorption of the components of the binary system adsorption Ag-Te, Sb-Se, which form stable chemical compounds Ag_2Te and Sb_2Se_3 . It is shown that the calculations of the system Ag-Te and Sb-Se must be divided into components of the secondary Ag- Ag_2Te , Ag_2Te -Te and Sb-Sb $_2Se_3$, Sb $_2Se_3$ -Se. All calculations are carried out in the system of performed concentrations, then the calculation results are converted back to the normal concentrations x . Calculations show that the molecules of chemical compounds Ag_2Te and Sb_2Se_3 show surface activity in relation to silver in the regions $0 < x < 0,33$ and $0 < x < 0,6$. While Te is more active than Se. In other areas on the surface of molten chemical compounds Ag_2Te and Sb_2Se_3 go – Te and Se atoms.

Keywords: solution, adsorption, isotherm, chemical bonding, surface tension, metals

Для расчета адсорбции второго компонента бинарной системы $A-B$, где A и B компоненты системы следует использовать выражение [6]

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

где $a(x)$ – термодинамическая активность второго компонента системы $A-B$, $\sigma(a)$ – функция изотермы поверхностного натяжения (ПН), x – термодинамическая концентрация второго компонента. Однако из-за сложности аналитического определения функций $a(x)$, при условии $a_i(x_i) = \gamma_i x_i$, где $i = A$ и B , γ_i – коэффициент активности от (1), переходят к выражению

$$\Gamma_B^{(N)}(x) = -\frac{(1-x)x}{RT} \left(\frac{\partial \sigma(x)}{\partial x} \right)_{P, T, \mu} \quad (2)$$

В (2) изотерму ПН или $\sigma(x)$ – определяют в эксперименте, а величину $(\partial \sigma / \partial x)_{P, T, \mu}$ находят способом графического дифференцирования экспериментальной кривой $\sigma(x)$, что допускает ошибки до 13 и более процентов [1].

Для уменьшения ошибок в расчетах в [7] было предложено уравнение изотермы ПН

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

Здесь β и F – параметры, независимые от состава раствора, σ_A и σ_B – ПН чистых компонентов системы $A-B$.

В [2] показано, что (3) описывает эксперимент с высокой точностью и предложена методика определения β и F из данных эксперимента по изучению изотерм ПН (см. ниже). В [7] было показано, как использовать (3) при вычислении $(\partial \sigma / \partial x)_{P, T, \mu}$ для расчета адсорбции компонентов раствора.

Оценка величины адсорбции компонентов в приближении идеальных растворов

Продифференцировав (3) по x и подставляя полученное выражение в (2), было получено [7] выражение для расчета адсорбции второго компонента.

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

Формула (4) значительно уменьшает ошибки, допускаемые при графическом дифференцировании экспериментальной кривой $\sigma(x)$, 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 [3] было предложено вычислить адсорбцию второго компонента бинарной системы $A-B$ с использованием определения адсорбции в N -варианте Гуггенгейма – Адама [1]

$$\Gamma_B^{(N)}(x) = -\frac{x^0 - x}{\omega_m(x)}, \quad (5)$$

где

$$x^0 - x = \frac{(F-1)(1-x)x}{1+(F-1)x}, \quad (6)$$

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

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 вычислений по (7) будут точнее при использовании экспериментальных $V_m(x)$. Нами расчеты были проведены в приближении жесткого раствора (k и $n = 1$).

Для определения параметров β и F уравнения (3) перепишем в виде [4]

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

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

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

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

Угол наклона прямой (9) к оси ОХ определяет величину β :

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

Решив совместно (11) и (12), найдем значения F и β для данной системы.

Очевидно, что если эксперимент по изучению изотермы ПН дает прямую линию, то уравнение (3) для данной системы справедливо и может быть использовано для расчетов адсорбции компонентов в приближении идеальных растворов по (4) и для расчетов адсорбции компонентов в приближении реальных растворов по (5)–(8).

Действительно, расчет адсорбции висмута в хорошо изученной системе $Pb-Bi$ по формулам (1), (4) и (5)–(8) показал [5] хорошее совпадение данных, полученных по (1) и (5)–(8) (см. рис. 1).

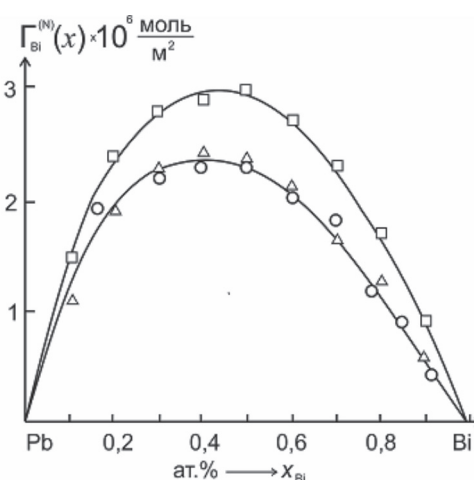


Рис. 1. Результаты расчетов адсорбции висмута в расплавах системы $Pb-Bi$ при $T = 673$ К: □ – в приближении идеального раствора по (2); o – с учетом термодинамической активности по (1); Δ – по формуле (4)

Как видно из сравнения результатов (рис. 1), расчет адсорбции по (5)–(8) дает данные более близкие к реальным растворам. Итак, этот способ может быть использован для расчетов адсорбций 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_mB_n . Ниже рассмотрим эту задачу для систем $Ag-Te$ и $Sb-Se$,

в которых компоненты образуют интерметаллические соединения Ag_2Te и Sb_2Se_3 [4, 8].

Изотермы ПН бинарных систем $Ag-Te$ и $Sb-Se$

На рис. 2 и 3 представлены экспериментальные изотермы ПН бинарных систем $Ag-Te$ и $Sb-Se$, построенные в [4] и [8]. Точки – при температурах $T = 1473$ К и 923 К соответственно. Здесь же приведены теоретические изотермы ПН (сплошные линии), построенные по уравнению (3).

Как видно из рис. 2 и 3, уравнение (3) описывает экспериментальные изотермы ПН вполне удовлетворительно.

В [9] показано, что при вычислениях адсорбции компонентов системы $A-B$, в которых компоненты образуют химические

соединения A_mB_n , необходимо переходить к приведенным концентрациям:

$$\text{для } A-A_mB_n \quad x' = \frac{x}{x_c}, \quad (8)$$

и для A_mB_n-B

$$x' = \frac{x - x_c}{1 - x_c}. \quad (9)$$

Здесь x_c – концентрация, определяющая состав химсоединения A_mB_n .

После расчетов адсорбции компонентов в системе x' результаты следует обратно переводить в систему нормальных концентраций x второго компонента B по формулам (8) и (9).

Таблица 1

Граничные значения ПН и результаты вычислений β и F

№ п/п	Система	Вторичная система	σ мН/м	σ_B мН/м	b мН/м	F
1	Ag-Te	Ag-Ag ₂ Te	880	340	– 50	21
		Ag ₂ Te-Te	340	150	– 243	1,95
2	Sb-Se	Sb-Sb ₂ Se ₃	380	155	– 417	1,6
		Sb ₂ Se ₃ -Se	155	50	– 250	1,36

Таблица 2

Входные данные для расчетов ω_m для систем $Ag-Te$ и $Sb-Se$

Система	$M_A \cdot 10^3$, кг/моль	$M_B \cdot 10^3$, кг/моль	ρ_A , кг/м ³	ρ_B , кг/м ³	$\omega_A \cdot 10^{-4}$ м ² /моль	$\omega_B \cdot 10^{-4}$ м ² /моль
Ag-Te	102,87	127,6	10500	6240	3,99	6,30
Sb-Se	121,75	78,96	6690	4800	5,88	5,40

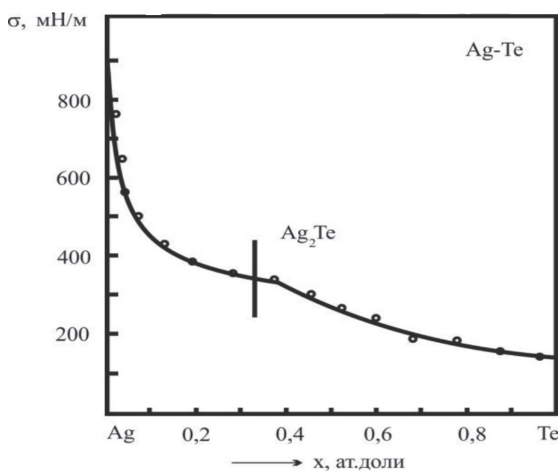


Рис. 2. Изотерма ПН бинарной системы $Ag-Te$:
○ – эксперимент [4]; – – расчет по (3)

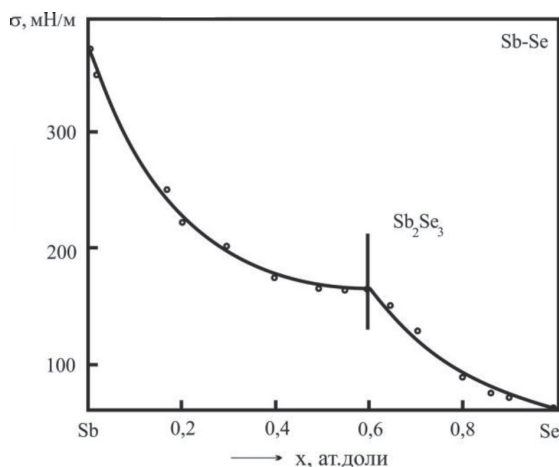


Рис. 3. Изотерма ПН бинарной системы $Sb-Se$:
○ – эксперимент [8]; – – расчет по (3)

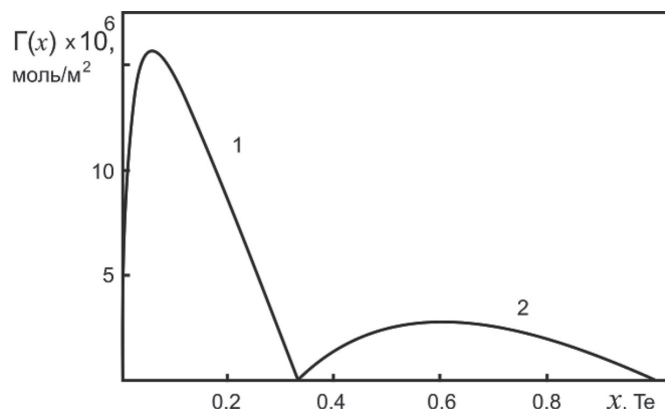


Рис. 4. Адсорбция компонентов бинарной системы Ag-Te: 1 – адсорбция молекул Ag_2Te ; 2 – адсорбция атомов Te

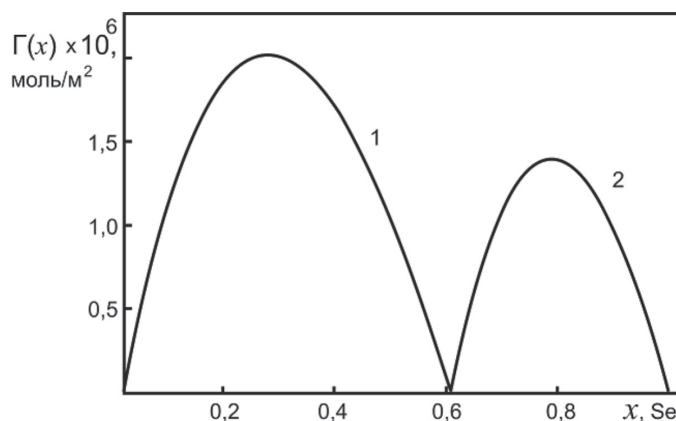


Рис. 5. Адсорбция компонентов бинарной системы Sb-Se: 1 – адсорбция молекул Sb_2Se_3 ; 2 – адсорбция атомов Se

Результаты экспериментов [4] и [8] нами обработаны по методике [2], построены теоретические изотермы по (3) (сплошные линии на рис. 2 и 3) и найдены параметры β и F уравнения (3) для каждой вторичной системы $Ag-Ag_2Te$ и Ag_2Te-Te ; $Sb-Sb_2Se_3$ и Sb_2Se_3-Se (см. табл. 1).

В табл. 2 приведены входные данные для расчетов мольных поверхностей чистых компонентов серебра, теллура, сурьмы и селена.

Результаты расчетов адсорбций компонентов систем Ag-Te и Sb-Se

Результаты наших расчетов адсорбций молекул Ag_2Te , Sb_2Se_3 и чистых металлов в расплавах бинарных систем Ag-Te и Sb-Se представлены на рис. 4 и 5.

Как видно из рис. 3 и 4, молекулы соединений Ag_2Te и Sb_2Se_3 проявляют поверхностную активность в областях $0 < x < 0,33$

и $0 < x < 0,6$, соответственно. При этом молекулы Ag_2Te являются более поверхностно активными, чем Sb_2Se_3 по отношению к серебру и сурьме. В областях $0,33 < x < 1$ и $0,6 < x < 1$ на поверхностях расплавленных соединений Ag_2Te и Sb_2Se_3 выходят атомы чистых компонентов Te и Se, а молекулы Ag_2Te и Sb_2Se_3 проявляют поверхностную инактивность по отношению к атомам Te и Se.

Выводы

1. Для расчетов адсорбций компонентов бинарного расплава системы A-B, компоненты которой образуют устойчивые химические соединения A_mB_n , при температурах измерений поверхностного натяжения бинарную систему A-B необходимо разделить на составляющие вторичные A-A $_mB_n$, A $_mB_n$ -B и расчеты проводить для каждой вторичной системы в приведенной системе concentra-

ции с последующим перерасчетом результатов в нормальную систему концентрации.

2. На примерах бинарных систем $Ag-Te$ и $Sb-Se$ показано, что молекулы Ag_2Te и Sb_2Se_3 могут значительно повлиять на ход изотерм адсорбции Te и Se .

3. Оказалось, что молекулы Ag_2Te и Sb_2Se_3 ведут себя как поверхностно активные по отношению к серебру и сурьме в областях $0 < x < 0,33$ и $0 < x < 0,6$, и поверхностно-инактивные по отношению к Te и Se при $x > 0,33$ и $x > 0,6$.

Список литературы

1. Алчагиров Б.Б., Афаунова Л.К., Таова Т.М., Архестов Р.Х., Коков З.А., Алчагирова Л.Г., Тлупова М.М. Расчет адсорбции калия в сплавах натрия-калий: учет активности компонентов // Вестник Кабардино-Балкарского государственного университета. Серия физических наук. – 2009. – № 12. – 84 с.
2. Калажиков З.Х., Калажиков З.Х., Калажиков Х.Х., Карамурзов Б.С., Хоконов Х.Б. Уравнение изотермы поверхностных натяжений бинарных сплавов металлических систем. // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17, № 21. – С. 104–107.
3. Калажиков З.Х., Калажиков Заур Х., Шериева Э.Х., Баратунова З.В., Калажиков 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.
4. Кузнецов В.А., Синянская Р.И., Портная Г.Н., Волинская М.П. // Электрокапиллярные явления на сплавах $Te-Ag$ и поверхностное натяжение этих сплавов в вакууме. – Известия вузов. Химия и химическая технология. – 1962. – Т. 5, № 3. – С. 428–432.
5. Покровский Н.Л., Пугачевич П.П., Голубев Н.А. // Исследование поверхностного натяжения растворов системы свинец-висмут. ЖФХ. – 1969. – Т. 43, № 8. – С. 2158–2159.
6. Семенченко В.К. Поверхностное явления в металлах и сплавах / В.К. Семенченко. – М.: Гостехтеориздат, 1957. – 491 с.
7. 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.

sion Isotherms of Multicomponent Metal Systems in the Molten State High Temperature, 2012. – Vol. 50. № 3. – P. 440–443.

8. Wobst M. Oberflächenspannung Dichte Schmelzflüssiger Legierungen von binären Tellur- und Selen-system mit gleichzeitig vorliegenden Mischungslücken und Verbindungen. – Wiss. Z.d. Techn. Hochsch. Karl-Marx Stadt, 1970, Bd 12, № 4. – P. 393–414.

References

1. Alchagirov B.B., Afaunova L.K., Taova T.M., Arhestov R.H., Kokov Z.A., Alchagirova L.G., Tlupova M.M. Raschet adsorbicii kalija v splavah natrij-kalij: uchet aktivnosti komponentov // Vestnik Kabardino-Balkarskogo gosudarstvennogo universiteta. Serija fizicheskikh nauk. 2009. no. 12. 84 p.
2. Kalazhokov Z.H., Kalazhokov Z.H., Kalazhokov H.H., Karamurзов B.S., Hokonov H.B. Uravnenie izoterm poverhnostnyh natjazhenij binarnykh splavov metallicheskih sistem. // Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta. 2014. T. 17, no. 21. pp. 104–107.
3. Kalazhokov Z.H., Kalazhokov Zaur H., Sherieva Je.H., Baragunova Z.V., Kalazhokov H.H. Ob odnom sposobe rascheta adsorbicii komponentov binarnykh metallicheskih sistem // Trudy mezhdunarodnogo mezhdisciplinarnogo simpoziuma. Fizika poverhnostnykh javlenij, mezhfaznykh granic i fazovyе perehody. (pos. Juzhnyj, 16–21 sentjabrja 2016 g). T. 1, no. 6. pp. 69–71.
4. Kuznecov V.A., Sinjanskaja R.I., Portnaja G.N., Volynskaja M.P. // Jelektrokapilljarnye javlenija na splavah $Te-Ag$ i poverhnostnoe natjazhenie jetih splavov v vakuumе. Izvestija vuzov. Himija i himicheskaja tehnologija. 1962. T. 5, no. 3. pp. 428–432.
5. Pokrovskij N.L., Pugachevich P.P., Golubev N.A. // Issledovanie poverhnostnogo natjazhenija rastvorov sistemy svinec-vismut. ZhFH. 1969. T. 43, no. 8. pp. 2158–2159.
6. Cemenchenko V.K. Poverhnostnoe javlenija v metallah i splavah / V.K. Semenchenko. M.: Gostehteorizdat, 1957. 491 p.
7. 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. no. 3. pp. 440–443.
8. Wobst M. Oberflächenspannung Dichte Schmelzflüssiger Legierungen von binären Tellur- und Selen-system mit gleichzeitig vorliegenden Mischungslücken und Verbindungen. Wiss. Z.d. Techn. Hochsch. Karl-Marx Stadt, 1970, Bd 12, no. 4. pp. 393–414.