

УДК 541.183+536.75

DOI: 10.34824/VKNIRAN.2020.34.84.023

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕРАВНОВЕСНОГО  
ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ВБЛИЗИ РАВНОВЕСИЯ**

© Сайханов Муса Баудинович (а), Караева Светлана Зубаировна (b)

- (а) Комплексный научно-исследовательский институт им. Х.И. Ибрагимова Российской академии наук, Российская Федерация г. Грозный; лаборатория экспериментальных исследований: (а) в.н.с., к. ф.-м.н. saikhanov\_musa@mail.ru
- (b) Комплексный научно-исследовательский институт им. Х.И. Ибрагимова Российской академии наук, Российская Федерация г. Грозный; лаборатория экспериментальных исследований, в.н.с.

***Аннотация.** Показано, что в приближении квазистационарной модели слабо неравновесной поверхности и теоремы Пригожина о минимальном производстве энтропии удаётся осуществить её термодинамическое моделирование. При этом в модифицированном варианте метод разделяющей поверхности Гиббса остается пригодным и для построения необратимой модели поверхностного слоя. Для состояний гетерогенной системы вблизи равновесного состояния разработана теоретическая схема, на основе которой получена формула для определения толщины поверхностного слоя.*

***Ключевые слова:** Метод разделяющей поверхности, избыточная энтропия, динамическое равновесие, диффузионный поток, адсорбция, первый закон Фика, уравнение Гиббса - Дюгема, толщина поверхностного слоя.*

**THERMODYNAMIC MODELING OF AN EQUILIBRIUM SURFACE LAYER**

© Saikhanov Musa Boudinovich (a), Karaeva Svetlana Zubairova (b)

(a) Kh. Ibragimov Complex Institute of the Russian Academy of Sciences, Russian Federation, Grozny, experimental research laboratory, leading researcher, PhD in physics, saikhanov\_musa@mail.ru

(b) Kh. Ibragimov Complex Institute of the Russian Academy of Sciences, Russian Federation, Grozny, experimental research laboratory, leading researcher, v. n. s.

**Abstract.** *It is shown that in the approximation of the quasistationary model of a weakly nonequilibrium surface and Prigogine's theorem on the minimum entropy production, it is possible to carry out its thermodynamic modeling. Moreover, in a modified version, the Gibbs separating surface method remains suitable for constructing an irreversible model of the surface layer. For states of a heterogeneous system near the equilibrium state, a theoretical scheme has been developed on the basis of which a formula is obtained for determining the thickness of the surface layer.*

**Key words:** *Separating surface method, excess entropy, dynamic equilibrium, diffusion flux, adsorption, Fick's first law, Gibbs-Duhem equation, surface layer thickness.*

## 1. Введение

В гиббсовой теории капиллярности вопрос о положении разделяющей поверхности между объемными фазами остается открытым и решается на основе выбора той или иной физической модели равновесного межфазного слоя для конкретной двухфазной системы [1-4]. В данной работе сделана попытка применения идеи Гиббса о разделяющей поверхности для термодинамического моделирования неравновесной межфазной поверхности вблизи равновесного состояния.

Актуальность этой задачи с точки зрения современной термодинамики не вызывает сомнения и суть ее заключается в необходимости учета необратимого аспекта при рассмотрении процесса образования поверхностного слоя [5, 6]. В данной работе построение такой модели осуществляется для поверхностного слоя вблизи равновесного состояния, в так называемом, *квазистационарном* приближении, позволяющем использовать для этой цели принцип минимального производства энтропии [5].

## 2. Основные этапы формирования поверхностного слоя

Действительно, необратимый процесс, имеющий место при образовании поверхностного слоя, в определяющей степени связан со структурной перестройкой в

приповерхностной области и состоит из двух основных этапов [7, 8]. На первом этапе за счет адсорбции и последующей миграции (диффузии) компонент объемных фаз на поверхностных центрах происходит формирование мономолекулярной локально равновесной поверхностной фазы. Диффузионные потоки на данном этапе возникают из-за наличия градиентов химических потенциалов в приповерхностных областях объемных фаз и в самой поверхностной фазе.

Причем локально равновесное состояние последней достигается за счет малости скорости поверхностной диффузии по сравнению объемной [8].

На втором этапе происходит формирование собственно поверхностного слоя, как переходной зоны между однородными фазами гетерогенной системы. Основные процессы, имеющие место здесь, это десорбция компонент из поверхностной мономолекулярной фазы и их миграция в объемные фазы [9-11]. Диффузионные потоки в этом случае обусловлены градиентами концентраций компонент в приповерхностной области и по направлению противоположны соответствующим диффузионным потокам, обусловленным градиентами химических потенциалов. Причиной возникновения вторичных диффузионных потоков, согласно второму началу для открытых систем, является инерционность необратимого процесса в поверхностном слое [12]. Поэтому вблизи равновесного состояния необратимый процесс приобретает квазистационарный характер. В данном случае он обеспечивается благодаря существованию вышеуказанной поверхностной фазы, играющей роль своеобразного регулятора диффузионных потоков в обоих направлениях. Что касается прироста толщины поверхностного слоя, то, в основном, он осуществляется на этапе десорбции и объемной миграции, поскольку на этапе адсорбции и поверхностной миграции толщина поверхностного слоя не изменяется и по порядку величины равна толщине мономолекулярного слоя.

### 3. Модель Гиббса и теорема Пригожина

Физическим параметром адекватным необратимому процессу в поверхностном слое вблизи равновесного состояния является избыточная энтропия [7]:

$$S^s = S - S^\alpha - S^\beta - \dots - S^\gamma, \quad (1)$$

где  $S$ ,  $S^\alpha, S^\beta, \dots, S^\gamma$  - энтропия гетерогенной системы и ее однородных фаз.

Согласно теореме Пригожина, изменение  $S^s$  во времени, то есть производство энтропии поверхностного слоя  $P = \dot{S}^s$ , для квазистационарного процесса должно быть минимальным [5, 6]. Необходимое и достаточное условие этого минимума выражается соотношениями:

$$\delta P^s = \delta \dot{S}^s = 0, \quad (2)$$

$$P^s = \dot{S}^s > 0 \quad (3)$$

где  $\delta P^s = \delta \dot{S}^s$  - первый дифференциал производства энтропии.

**Соотношение (3) необходимо при исследовании вопроса термодинамической устойчивости поверхностного слоя вблизи равновесного состояния. В случае термодинамической устойчивости поверхностного слоя предполагаемое в данной работе, наряду с (3) должно выполняться также условие отрицательности временной производной производства энтропии [6].**

$$\partial P^s / \partial t = \partial \dot{S}^s / \partial t < 0.$$

В то же время, соотношение (2) является ключевым для нахождения зависимости между термодинамическими характеристиками и толщиной поверхностного слоя.

Следует отметить, что использование в качестве характеристического параметра избыточной (по Гиббсу) энтропии  $S^s$  позволяет устранить неоднозначность в положении разделяющей поверхности, характерную для обратимого моделирования поверхностного слоя. Прежде всего, это связано с физически более содержательным характером  $S^s$  по сравнению с теми параметрами, которые, обычно, используются для этой цели. Речь идет, например, о параметрах избыточного числа частиц  $N^s$ , избыточного объема  $V^s$ , избыточной концентрации  $c^s$  и т.д., не являющихся адекватными для рассмотрения необратимых процессов в поверхностном слое. Ключевым, хотя и не единственным, в этом смысле является параметр избыточной энтропии  $S^s$  [7].

Важно отметить, что в нашей модели именно наличие на границе раздела двух однородных объемных фаз локально равновесной двумерной, т.е. мономолекулярной поверхностной фазы позволяет осуществить выбор разделяющей поверхности. При рассмотрении необратимой модели поверхности её положение целесообразно отождествить с положением самой поверхностной фазой ( $z^s$ ) и на кривой профиля локальной энтропии  $s(z) = dS/dV$  соответствует ее максимуму. Математически это выражается соотношениями

$$\begin{aligned} \frac{ds}{dz} &= 0, \\ \frac{d^2s}{dz^2} &< 0, \end{aligned}$$

которые справедливы независимо от изменения ширины профиля локальной энтропии в процессе образования поверхностного слоя. Впрочем, в некоторых задачах, например, при исследовании вопроса об адсорбции поверхностно активных компонент в

металлических расплавах, достаточно использовать частные условия максимума локальной концентрации  $c_i$ :

$$\frac{dc_i}{dz} = 0, \quad (4)$$

$$\frac{d^2c_i}{dz^2} < 0. \quad (5)$$

#### 4. Термодинамическое и кинетическое моделирование толщины поверхностного слоя

Рассмотрим сначала, что дают вышеприведенные соотношения при моделировании поверхностного слоя двухфазной двухкомпонентной системы с плоской границей раздела. С этой целью запишем условие (2) непосредственно для поверхностного (межфазного) слоя. На оси  $z$  со стороны одной из однородных фаз (например, фазы  $\alpha$ ) выберем начало отсчета и введем координаты  $z^\alpha$ ,  $z^\beta$  и  $z^s$  определяющие положения левого и правого краев неоднородности поверхностного слоя и разделяющей поверхности. Толщину  $\tau$  поверхностного слоя и толщины  $\tau^\alpha$ ,  $\tau^\beta$  подслоев соответственно со стороны  $\alpha$  и  $\beta$  фаз определим соотношениями:

$$\tau = \tau^\alpha + \tau^\beta = z^\beta - z^\alpha, \quad \tau^\alpha = z^s - z^\alpha, \quad \tau^\beta = z^\beta - z^s.$$

Кроме того, введем локальные энтропии однородных фаз

$$s^\alpha = \frac{S^\alpha}{V^\alpha}, \quad s^\beta = \frac{S^\beta}{V^\beta},$$

где  $S^\alpha, S^\beta, V^\alpha, V^\beta$  - энтропии и объемы  $\alpha$  и  $\beta$  фаз. Тогда для избыточной энтропии поверхностного слоя в расчете на единицу площади разделяющей поверхности имеем [2, 7]:

$$S_s = S_\sigma - s^\alpha \tau^\alpha - s^\beta \tau^\beta = S_\sigma - s^\alpha \tau^\alpha - s^\beta (\tau - \tau^\alpha), \quad (6)$$

где  $S_\sigma, S_s$  - энтропия и избыточная энтропия поверхностного слоя.

Следует подчеркнуть, что в соответствии со вторым началом величина  $S_s$ , определяемая (6), является положительной, то есть кривая  $s(z) = dS_\sigma / dV$  профиля локальной энтропии в поверхностном слое располагается выше гиббсовой ступеньки. При этом из физических соображений, очевидно, что параметры  $S_\sigma$ ,  $\tau$  и  $\tau^\alpha$  должны быть связаны между собой функциональной зависимостью:

$$S_\sigma = S_\sigma(\tau(\tau^\alpha)). \quad (7)$$

Вместе с тем, соотношение (7) дает возможность вычисления первого дифференциала производства энтропии  $\delta\dot{S}_s$ , который из условия минимума  $\dot{S}_s$  равен нулю:

$$\frac{\partial S_\sigma}{\partial \tau} \frac{\partial \tau}{\partial \tau^\alpha} \delta \dot{\tau}^\alpha + (s^\beta - s^\alpha) \delta \dot{\tau}^\alpha - s^\beta \frac{\partial \tau}{\partial \tau^\alpha} \delta \dot{\tau}^\alpha = 0.$$

Отсюда, ввиду произвольности вариации  $\delta \dot{\tau}^\alpha$ , имеем:

$$\left( \frac{\partial S_\sigma}{\partial \tau} - s^\beta \right) \frac{\partial \tau}{\partial \tau^\alpha} + (s^\beta - s^\alpha) = 0$$

или

$$\frac{\partial S_\sigma}{\partial \tau} = \left( \frac{\partial \tau}{\partial \tau^\alpha} \right)^{-1} (s^\beta - s^\alpha) + s^\beta. \quad (8)$$

Функциональную зависимость  $\tau(\tau^\alpha)$  удастся определить из условия непрерывности диффузионного потока поверхностно активного компонента ( $i$ ) при его прохождении через разделяющую поверхность в квазистационарном режиме. Эта непрерывность обеспечивается локально равновесной поверхностной фазой и выражается равенством диффузионных потоков в  $\alpha$  и  $\beta$  подслоях:

$$J_{\nabla \mu_i}^\alpha = J_{\nabla c_i}^\beta, \quad (9)$$

где индексы  $\nabla \mu_i$  и  $\nabla c_i$  означают, что диффузионные потоки обусловлены соответственно градиентом химического потенциала в  $\alpha$  подслое и градиентом концентрации поверхностно активного компонента в  $\beta$  подслое. С другой стороны, поскольку вблизи равновесного состояния диффузионный поток  $J_{\nabla \mu_i}^\alpha$  уравнивается противоположно направленным ему диффузионным потоком  $J_{\nabla c_i}^\alpha$  в том же подслое  $\alpha$ , то имеем равенство

$$J_{\nabla \mu_i}^\alpha = -J_{\nabla c_i}^\alpha. \quad (10)$$

Сопоставление равенств (9) и (10) приводит далее к равенству потоков, обусловленных градиентами концентраций в  $\alpha$  и  $\beta$  подслоях:

$$-J_{\nabla c_i}^\alpha = J_{\nabla c_i}^\beta.$$

С учетом первого закона Фика, данное равенство можно переписать в виде:

$$D_i^\alpha \frac{c_i^\alpha - c_i^s}{\tau^\alpha} = D_i^\beta \frac{c_i^s - c_i^\beta}{\tau - \tau^\alpha}. \quad (11)$$

где  $D_i^\alpha, D_i^\beta, c_i^\alpha, c_i^\beta, c_i^s$  - коэффициенты диффузии и концентрации поверхностно активного компонента в объемных и поверхностных фазах. В результате, соотношение (11) приводит к прямо пропорциональной зависимости  $\tau$  и  $\tau^\alpha$ :

$$\tau = \chi \tau^\alpha, \quad (12)$$

где

$$\chi = 1 + \frac{D_i^\beta}{D_i^\alpha} \frac{c_i^s - c_{i\chi}}{c_i^\alpha - c_i^s}.$$

Соотношение (12), в свою очередь, приводит к линейной зависимости  $S_\sigma(\tau)$ :

$$S_\sigma = \lambda \tau + S_\sigma^0, \quad (13)$$

где

$$\lambda = \chi^{-1}(s^\beta - s^\alpha) + s^\beta = \text{const}(\chi^{-1} \leq 1),$$

а величина  $S_\sigma^0 = s^s = \text{const}$  соответствует мономолекулярному поверхностному слою, то есть удельной энтропии поверхностной фазы.

Необходимо отметить, что с физической точки зрения соотношение (13) является вполне удовлетворительным, так как именно изменение  $S_\sigma$  (или избыточной энтропии  $S_s$ ) определяет формирование структуры поверхностного слоя, а через нее и толщину. К тому же величина  $S_\sigma$ , ввиду возможности ее статистической интерпретации, является ключевой для рассмотрения последовательно статистического аспекта поверхностного слоя.

### 5. Уравнение Гиббса – Дюгема и толщина поверхностного слоя

Однако, соотношение (13) неудобно в том отношении, что толщина  $\tau$  поверхностного слоя выражается через физический параметр  $S_\sigma$ , который не может быть найден путем измерения, то есть экспериментально. Поэтому необходимо использовать дополнительные термодинамические соотношения, которые совместно с (13) позволили бы это сделать. Такими соотношениями являются уравнение Гиббса для поверхностного слоя и уравнения Гиббса - Дюгема для однородных фаз [1, 2].

$$S_s = -\frac{d\sigma}{dT} - \sum_{k=1}^2 \Gamma_k \frac{d\mu_k}{dT}, \quad (14)$$

$$s^\alpha = \frac{dp}{dT} - \sum_{k=1}^2 c_k^\alpha \frac{d\mu_k}{dT}, \quad (15)$$

$$s^\beta = \frac{dp}{dT} - \sum_{k=1}^2 c_k^\beta \frac{d\mu_k}{dT}, \quad (16)$$

где  $\Gamma_k$ ,  $c_k^\alpha$ ,  $c_k^\beta$ ,  $\mu_k$  - адсорбции, концентрации и химические потенциалы (в  $\alpha$  и  $\beta$  фазах) компоненты  $k$  ( $k=1, 2$ );  $\sigma$  - поверхностное натяжение двухфазной системы. Для исключения  $\frac{dp}{dT}$  из уравнений (15) и (16) воспользуемся уравнением Клайперона-Клаузиуса:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s^\beta - s^\alpha}{v^\beta - v^\alpha}, \quad (17)$$

( $v^\alpha, v^\beta$  - удельные объемы  $\alpha$  и  $\beta$  фаз) и разрешим их относительно  $\frac{d\mu_k}{dT}$ . В результате, получим:

$$\frac{d\mu_k}{dT} = \frac{\Delta_k}{\Delta} = \xi_k, \quad (18)$$

где  $\Delta = c_1^\alpha c_2^\beta - c_1^\beta c_2^\alpha$ ,  $\Delta_1 = ac_2^\beta - bc_2^\alpha$ ,  $\Delta_2 = bc_1^\alpha - ac_1^\beta$ ;  $a = \frac{s^\beta - s^\alpha}{v^\beta - v^\alpha} - s^\alpha$ ,  $b = \frac{s^\beta - s^\alpha}{v^\beta - v^\alpha} - s^\beta$ . Наконец, из совместного рассмотрения соотношений (6), (12), (13), (14) и (18) приходим к следующей формуле для вычисления толщины поверхностного слоя в двухфазной двухкомпонентной системе:

$$\tau = \frac{1}{2(s^\beta - s^\alpha)} \left[ 1 + \frac{D_i^\beta c_i^s - c_i^\beta}{D_i^\alpha c_i^\alpha - c_i^s} \right] \left[ \frac{d\sigma}{dT} + \sum_{k=1}^2 \Gamma_k \frac{d\mu_k}{dT} + s^s \right]. \quad (19)$$

Из формулы (19), в частности следует, что если  $s^\alpha \rightarrow s^\beta$ , то  $\tau$  неограниченно возрастает. Этот предельный случай соответствует критическому состоянию двухфазной системы [7].

Обобщение полученной формулы на случай числа компонент  $n > 2$  не составляет труда и имеет вид, аналогичный соотношению (19). При этом схема вычисления величин  $\chi$ ,  $\lambda$  и  $\xi_k$  остается такой же, как и в случае двухкомпонентной системы. Что касается величин  $\Gamma_k$ , то в нашей модели их вычисление следует производить относительно положения  $z^s$  разделяющей поверхности, определяемого соотношениями (4) и (5). Причем реальный избыток числа молекул в поверхностном слое создают именно поверхностно активные компоненты, адсорбция которых

$$\Gamma_i = \frac{n_i^s}{A} = \frac{1}{A} (n_i - V^\alpha c_i^\alpha - V^\beta c_i^\beta), \quad (20)$$



где  $n_i$ ,  $n_i^s$  - число молей и избыточное число молей поверхностно активного компонента в системе,  $A$  - площадь разделяющей поверхности [7]. Инактивные компоненты, вследствие меньшей подвижности в объемных фазах и меньшей устойчивости на поверхностных центрах, не могут конкурировать с поверхностно активными компонентами при образовании локально равновесной поверхностной фазы. Поэтому в отношении поверхностно инактивных компонент речь идет только об их перераспределении в поверхностном слое. В то же время, важное отличие поверхностно активных компонент, приводящее к созданию избытка в приповерхностной области, состоит в их мобилизации из всей гетерогенной системы.

Для изотермической системы, полагая адсорбцию инактивных компонент равной нулю (например  $\Gamma_1 = 0$ ), целесообразно использовать метод определения относительной адсорбции Гиббса [1, 6]:

$$\Gamma_{i,1} = \left( \frac{\partial \sigma}{\partial \mu_i} \right)_T, \quad (21)$$

где  $\mu_i$  - химический потенциал  $i$ -го поверхностно активного компонента.

В обоих случаях правые части равенств (20) и (21) содержат экспериментально определяемые величины, что и дает возможность вычисления адсорбции поверхностно активного компонента.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Гиббс Д. В. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. 584 с.
2. Лопаткин А.А. // Журн. физ. химии, 2003. Т.77. №3. 520 с.
3. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 388 с.
4. Дадашев Р.Х. Термодинамика поверхностных явлений. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007. 280 с.
5. Пригожин И. Введение в термодинамику необратимых процессов. Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика». 2001. 160 с.
6. Пригожин И. От существующего к возникающему. М.: Наука, 1985. 327 с.
7. Зенгуил Э. Физика поверхности. М.: Мир, 1989. 536 с.
8. Молекулярно – лучевая эпитаксия и гетероструктуры.: Пер. с англ./ Под ред. Л. Ченга, К. Плога. М.: Мир, 1989. 584 с.
9. Eastoe J., Dalton J.S. // Adv. Colloid. Interface Sci. 2000. V. 85. 103 p.

10. Кочурова Н.Н., Русанов А.И. Релаксация поверхностных свойств водных растворов поверхностно-активных веществ и механизм адсорбции // Успехи химии, 1993, Т. 62, вып.12. 1150 с.
11. Файнерман В.Б. Кинетика формирования адсорбционных слоев на границе раздела раствор-воздух // Успехи химии, 1985. Т. 54, вып.10. 1613 с.
12. Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. М.: Мир, 1979. 512 с.
13. Сайханов М.Б. Инерционность необратимого процесса в неравновесной системе // Известия высших учебных заведений. Естественные науки, 2012. №6. 68 с.

## REFERENCES

1. D. V. Gibbs, Thermodynamics. Statistical mechanics. Moscow: Nauka, 1982. 584 p.
2. Lopatkin A. A. // Zhurn. physical chemistry, 2003. Vol. 77. No. 3. 520 p.
3. Rusanov A. I. Phase equilibria and surface phenomena. L.: Chemistry, 1967. 388 p.
4. Dadashev R. H. Thermodynamics of surface phenomena. Moscow: FIZMATLIT, 2007. 280 p.
5. Prigozhin I. Introduction to the thermodynamics of irreversible processes. Izhevsk: SIC "Regular and chaotic dynamics". 2001. 160 p.
6. Prigozhin I. From existing to emerging. Moscow: Nauka, 1985. 327 s
7. Zangwill E. Physics of the surface. Moscow: Mir, 1989. 536 p.
8. Molecular beam epitaxy and heterostructures.: Per.from the English. / Edited by L. Cheng, K. Plog. Moscow: Mir, 1989. 584 p.
9. Eastoe J., Dalton J. S. // Adv. Colloid. Interface Sci. 2000. V. 85. 103p.
10. Kochurova N. N., Rusanov A. I. Relaxation of surface properties of water solutions of surfactants and the mechanism of adsorption / / Uspekhi khimii, 1993, Vol. 62, vol.12. 1150 p.
11. Feinerman V. B. Kinetics of formation of adsorption layers at the solution-air interface / / Advances in chemistry, 1985. Vol. 54, vol.10. 1613 p.
12. Nikolis G., Prigozhin I. Self-Organization in non-equilibrium systems. Moscow: Mir, 1979. 512 p.
13. Saykhanov M. B. Inertia of an irreversible process in a nonequilibrium system / / proceedings of higher educational institutions. Natural Sciences, 2012. No. 6. 68 p