

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 620.197

УРАВНЕНИЯ ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ АДСОРБЦИИ ИЗ ЖИДКОСТИ НА ТВЕРДОЙ ПОВЕРХНОСТИ С УЧЕТОМ ЕЕ ДЕФОРМАЦИИ И ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ЗАРЯДА НА НЕЙ

© 2023 г. Э. М. Подгаецкий*

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт прикладной механики РАН,
Ленинградский просп., 7, стр. 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: Podgaetsky@mail.ru

Поступила в редакцию 25.11.2022 г.

После доработки 08.05.2023 г.

Принята к публикации 12.05.2023 г.

В рамках термодинамической теории равновесной двухкомпонентной адсорбции из жидкости на плоской твердой поверхности с учетом ее деформации и наличия на ней электрического заряда вводятся при малых деформациях два уравнения изотермы такой адсорбции, содержащие две неизвестные функции, независимые от электрического потенциала твердой фазы. Показано, что задача поиска условий однофазности адсорбционного слоя сводится к такой же задаче, но поставленной для недеформированной поверхности.

Ключевые слова: адсорбционный слой, твердая поверхность, двухкомпонентная адсорбция, деформация поверхности, плотность поверхностного заряда

DOI: 10.31857/S0044185623700493, **EDN:** WEGEMK

ВВЕДЕНИЕ

Построенная ранее [1–5] термодинамическая теория однокомпонентной адсорбции из жидкого раствора на твердой поверхности позволила вывести уравнение такой изотермы, использующее аналитически ее частный случай при незаряженной и недеформированной поверхности. В дальнейшем на этой основе была получена функция термодинамической оценки эффекта Ребиндера [6, 7] для описания экспериментов по сверлению образцов горной породы в водной среде с добавками в ней ДТАБ [8] (додецилтриметил аммония бромид) с объемной концентрацией $\tilde{c}$. Сравнение точек на оси $\tilde{c}$ максимума экспериментальных значений скорости сверления V и полученных по теории, показало их близость в случае кварца и гранита. А отсутствие точки куполообразного максимума функции $V(\tilde{c})$ для микролина в [8] было позднее в [9] объяснено на основе построенной теории влиянием поверхностного электрического заряда накопленного предварительно.

Как показано в [10] совместная адсорбция может также затрагивать проблематику многофазности адсорбционного слоя, которая соответствует неединственности решений нелинейных уравнений изотерм относительно поверхностных концентраций адсорбатов при заданных их объемных значениях. И наличие электрического за-

ряда на твердой поверхности является дополнительным фактором, влияющим на решения таких уравнений. Далее этот фактор вводится в термодинамическое описание двухкомпонентной адсорбции из жидкости на плоской твердой поверхности [11].

ИСХОДНЫЕ УРАВНЕНИЯ

Используя традиционное термодинамическое описание тонкого адсорбционного слоя конечного размера (толщины его и площади) на границе плоская твердая поверхность/жидкость [3], но дополненное наличием поверхностного электрического заряда, получим выражение бесконечно малого приращения полной внутренней энергии U , равное, согласно второму закону термодинамики, полному дифференциалу функции U в переменных $S, V, \tilde{\phi}, N_1, N_2, \Omega$, определяющих термодинамическое состояние системы:

$$dU = TdS - PdV - q_{\Sigma}d\tilde{\phi} + \mu_1dN_1 + \mu_2dN_2 + \tilde{\sigma}_rd\Omega, \quad (1)$$

где S – энтропия системы, P , T – давление и температура в ней, $\tilde{\sigma}_r$ – поверхностное натяжение системы, μ_1 – химический потенциал частиц “а”, μ_2 – химический потенциал частиц “b”. q_{Σ} – сум-

марный поверхностный заряд, а величина $\tilde{\sigma}_r$ определяется равенством

$$\tilde{\sigma}_r = \frac{\partial U}{\partial \Omega}. \quad (1a)$$

Из равенств (1), (1a) следует физический смысл величины $\tilde{\sigma}_r$ как коэффициент прироста внутренней энергии системы с приростом $d\Omega$.

Термодинамический анализ далее будем вести для обратимых процессов, т.е. при $S = \text{const}$. Переходя к термодинамическому потенциалу Гиббса Φ :

$$\Phi = U - TS + PV - \mu_1 N_1 - \mu_2 N_2 \quad (1b)$$

из (1) с учетом (1b) найдем полный дифференциал функции Φ при условиях $S = \text{const}$, $T = \text{const}$, $P = \text{const}$:

$$d\Phi = -q_\Sigma d\tilde{\phi} - N_1 d\mu_1 - N_2 d\mu_2 + \tilde{\sigma}_r d\Omega. \quad (2)$$

Условием существования полного дифференциала функции Φ (2). в переменных $\tilde{\phi}, \mu_1, \mu_2, \Omega$ являются равенства [12]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{\sigma}_r}{\partial \mu_1} &= -\frac{\partial N_1}{\partial \Omega}, \quad \frac{\partial \tilde{\sigma}_r}{\partial \mu_2} = -\frac{\partial N_2}{\partial \Omega}, \quad \frac{\partial q_\Sigma}{\partial \Omega} = -\frac{\partial \tilde{\sigma}_r}{\partial \tilde{\phi}}, \\ \frac{\partial N_1}{\partial \mu_2} &= \frac{\partial N_2}{\partial \mu_1}, \quad \frac{\partial q_\Sigma}{\partial \mu_1} = \frac{\partial N_1}{\partial \tilde{\phi}}, \quad \frac{\partial q_\Sigma}{\partial \mu_2} = \frac{\partial N_2}{\partial \tilde{\phi}}. \end{aligned} \quad (3)$$

Введем меру деформации ϑ твердой поверхности:

$$\vartheta = \frac{\Omega - \Omega_0}{\Omega_0}, \quad (4)$$

где Ω_0 — значение Ω до деформации, и традиционное определение плотности поверхностных частиц “а” и “б”, совпадающие для разбавленных растворов с поверхностными их концентрациями, соответственно — $\tilde{\Gamma}_1, \tilde{\Gamma}_2$, а также плотность поверхностного электрического заряда $\tilde{q}$:

$$\tilde{\Gamma}_1 = \frac{N_1}{\Omega}, \quad \tilde{\Gamma}_2 = \frac{N_2}{\Omega}, \quad \tilde{q} = \frac{q_\Sigma}{\Omega}. \quad (5)$$

Выпишем также условие термодинамического равновесия частиц “а” и “б” в адсорбционном слое и соответственно в глубине раствора:

$$\begin{aligned} \mu_1 &= \tilde{\mu}_{sol}^{(1)} = \mu_1^0 + RT \ln \tilde{c}_1, \\ \mu_2 &= \tilde{\mu}_{sol}^{(2)} = \mu_2^0 + RT \ln \tilde{c}_2, \end{aligned} \quad (6)$$

где R — универсальная газовая постоянная. $\mu_1^0 \equiv \text{const}$, $\mu_2^0 \equiv \text{const}$ — стандартные химические потенциалы, соответственно, частиц “а” и “б”, $\tilde{c}_1, \tilde{c}_2$ — их объемные концентрации.

Равенства (6) выражают аналитически модель термодинамического равновесия частиц “а” и “б” в двух фазах — “поверхностной” и в жидкой и позволяет в дальнейшем при наличии уравнений изотерм адсорбции рассчитывать по равенствам (6) величины электрохимических потенциалов

μ_1, μ_2 в функции от $\tilde{\Gamma}_1, \tilde{\Gamma}_2$ и других параметров состояния.

Чтобы перейти в уравнениях (3) к переменным $\varphi, \tilde{\Gamma}_1, \tilde{\Gamma}_2, \tilde{q}, \vartheta$ воспользуемся с учетом (4), (5) равенствами:

$$\begin{aligned} \frac{\partial N_1}{\partial \Omega} &= \tilde{\Gamma}_1 + \Omega \frac{\partial \tilde{\Gamma}_1}{\partial \Omega_1} = \\ &= \tilde{\Gamma}_1 + \frac{\Omega}{\Omega_0} \frac{\partial \tilde{\Gamma}_1}{\partial \vartheta} = \tilde{\Gamma}_1 + (1 + \vartheta) \frac{\partial \tilde{\Gamma}_1}{\partial \vartheta}, \end{aligned} \quad (7)$$

$$\frac{\partial N_2}{\partial \Omega} = \tilde{\Gamma}_2 + (1 + \vartheta) \frac{\partial \tilde{\Gamma}_2}{\partial \vartheta}, \quad (8)$$

$$\frac{\partial q_\Sigma}{\partial \Omega} = \frac{\partial}{\partial \Omega} (\Omega \tilde{q}) = \tilde{q} + (1 + \vartheta) \frac{\partial \tilde{q}}{\partial \vartheta}. \quad (9)$$

Подставляя в (3) равенства (7)–(9) получим систему исходных уравнений — уравнений совместности — для двухкомпонентного адсорбционного слоя на твердой поверхности:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{\sigma}_r}{\partial \ln \tilde{c}_1} &= -RT [\tilde{\Gamma}_1 + (1 + \vartheta) \frac{\partial \tilde{\Gamma}_1}{\partial \vartheta}] \\ \frac{\partial \tilde{\sigma}_r}{\partial \ln \tilde{c}_2} &= -RT \left[\tilde{\Gamma}_2 + (1 + \vartheta) \frac{\partial \tilde{\Gamma}_2}{\partial \vartheta} \right], \\ \frac{\partial \tilde{\sigma}_r}{\partial \tilde{\phi}} &= - \left[\tilde{q} + (1 + \vartheta) \frac{\partial \tilde{q}}{\partial \vartheta} \right], \quad \frac{\partial \tilde{\Gamma}_1}{\partial \ln \tilde{c}_2} = \frac{\partial \tilde{\Gamma}_2}{\partial \ln \tilde{c}_1}, \\ \frac{\partial \tilde{q}}{\partial \ln \tilde{c}_1} &= RT \frac{\partial \tilde{\Gamma}_1}{\partial \tilde{\phi}}, \quad \frac{\partial \tilde{q}}{\partial \ln \tilde{c}_2} = RT \frac{\partial \tilde{\Gamma}_2}{\partial \tilde{\phi}}. \end{aligned} \quad (10)$$

При выводе уравнений (10) условие малых значений ϑ не используется как и в их аналоге для однокомпонентной адсорбции [13].

Из (10) сразу получим выражение полного дифференциала функции $\tilde{\sigma}_r$ в переменных $\tilde{\phi}, \ln \tilde{c}_1, \ln \tilde{c}_2, \vartheta$:

$$\begin{aligned} d\tilde{\sigma}_r &= - \left[\tilde{q} + (1 + \vartheta) \frac{\partial \tilde{q}}{\partial \vartheta} \right] d\tilde{\phi} - \\ &- RT \left[\tilde{\Gamma}_1 + (1 + \vartheta) \frac{\partial \tilde{\Gamma}_1}{\partial \vartheta} \right] d \ln \tilde{c}_1 - \\ &- RT \left[\tilde{\Gamma}_2 + (1 + \vartheta) \frac{\partial \tilde{\Gamma}_2}{\partial \vartheta} \right] d \ln \tilde{c}_2 + \\ &+ \frac{\partial \tilde{\sigma}_r(\tilde{\phi}, \tilde{c}_1, \tilde{c}_2, \vartheta)}{\partial \vartheta} d\vartheta. \end{aligned} \quad (11)$$

Введем теперь безразмерные величины:

$$\begin{aligned} c_1 &= \frac{\tilde{c}_1}{c_*}, \quad c_2 = \frac{\tilde{c}_2}{c_*}, \quad \Gamma_1 = \frac{\tilde{\Gamma}_1}{\Gamma_*}, \quad \Gamma_2 = \frac{\tilde{\Gamma}_2}{\Gamma_*}, \\ \sigma_r &= \frac{\tilde{\sigma}_r}{RT\Gamma_*}, \quad \varphi = \frac{\tilde{\phi}}{\phi_*}, \quad q = \frac{\tilde{q}\phi_*}{RT\Gamma_*}, \end{aligned} \quad (12)$$

где масштабные параметры Γ_1, c_1, ϑ выбираются из удобства описания в конкретном случае.

С учетом обозначений (12) равенство (11) в безразмерных величинах примет вид:

$$d\sigma_r = - \left[q + (1 + \vartheta) \frac{\partial q}{\partial \vartheta} \right] d\varphi - [\Gamma_1 + (1 + \vartheta)\gamma^a] d \times \\ \times \ln c_1 - [\Gamma_2 + (1 + \vartheta)\gamma^b] d \ln c_2 + \\ + \frac{\partial \sigma_r(\varphi, c_1, c_2, \vartheta)}{\partial \vartheta} d\vartheta, \quad (13)$$

где:

$$\gamma^a \equiv \frac{\partial \Gamma_1}{\partial \vartheta}, \quad (13a)$$

$$\gamma^b \equiv \frac{\partial \Gamma_2}{\partial \vartheta}. \quad (13b)$$

Полный дифференциал функции σ_r в (13) выражен в переменных $\varphi, \ln c_1, \ln c_2, \vartheta$.

ВЫВОД УРАВНЕНИЙ ИЗОТЕРМ СОВМЕСТНОЙ ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ АДСОРБЦИИ С УЧЕТОМ ПОВЕРХНОСТНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ЗАРЯДА И ДЕФОРМАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ

Уравнения изотерм такой адсорбции как и в случае однокомпонентной адсорбции будем строить в виде

$$c = \exp(-w_1), \quad (14)$$

$$c = \exp(-w_2), \quad (15)$$

где функции w_1, w_2 зависят в общем случае от всех переменных термодинамического состояния $\varphi, \Gamma_1, \Gamma_2, \vartheta$ и вторые производные этих функций по указанным переменным предполагаются непрерывными. Тогда согласно [14] существуют полные дифференциалы функций w_1, w_2 в этих же переменных

$$dW_1 = \frac{\partial W_1}{\partial \varphi} d\varphi + \frac{\partial W_1}{\partial \Gamma_1} d\Gamma_1 + \frac{\partial W_1}{\partial \Gamma_2} d\Gamma_2 + \frac{\partial W_1}{\partial \vartheta} d\vartheta, \quad (16)$$

$$dW_2 = \frac{\partial W_2}{\partial \varphi} d\varphi + \frac{\partial W_2}{\partial \Gamma_1} d\Gamma_1 + \frac{\partial W_2}{\partial \Gamma_2} d\Gamma_2 + \frac{\partial W_2}{\partial \vartheta} d\vartheta. \quad (17)$$

Подставляя в (13) выражения $d \ln c_1, d \ln c_2$, получаемые из (14), (15), найдем:

$$d\sigma_r = - \left[q + (1 + \vartheta) \frac{\partial q}{\partial \vartheta} \right] d\varphi + \\ + [\Gamma_1 + (1 + \vartheta)\gamma^a] dW_1 + \\ + [\Gamma_2 + (1 + \vartheta)\gamma^b] dW_2 + \frac{\partial \sigma_r(\varphi, c_1, c_2, \vartheta)}{\partial \vartheta} d\vartheta. \quad (18)$$

Производные $\frac{\partial \sigma_r}{\partial \vartheta}, \frac{\partial q}{\partial \vartheta}$ в (18) при использовании переменных $\varphi, c_1, c_2, \vartheta$ означают:

$$\frac{\partial \sigma_r}{\partial \vartheta} = \frac{\partial \sigma_r(\varphi, c_1, c_2, \vartheta)}{\partial \vartheta}, \quad \frac{\partial q}{\partial \vartheta} = \frac{\partial q(\varphi, c_1, c_2, \vartheta)}{\partial \vartheta}. \quad (18a)$$

Поэтому при возвращении к переменным $\varphi, \Gamma_1, \Gamma_2, \vartheta$ следует использовать связь полной и частной производных с учетом обозначений (13a), (13b):

$$\frac{\partial \sigma_r(\varphi, c_1, c_2, \vartheta)}{\partial \vartheta} = \frac{d\sigma_r(\varphi, \Gamma_1, \Gamma_2, \vartheta)}{d\vartheta} = \\ = \gamma^a \frac{\partial \sigma_r}{\partial \Gamma_1} + \gamma^b \frac{\partial \sigma_r}{\partial \Gamma_2} + \frac{\partial \sigma_r(\varphi, \Gamma_1, \Gamma_2, \vartheta)}{\partial \vartheta} \\ \frac{\partial q(\varphi, c_1, c_2, \vartheta)}{\partial \vartheta} = \frac{dq(\varphi, \Gamma_1, \Gamma_2, \vartheta)}{d\vartheta} = \\ = \gamma^a \frac{\partial q}{\partial \Gamma_1} + \gamma^b \frac{\partial q}{\partial \Gamma_2} + \frac{\partial q(\varphi, \Gamma_1, \Gamma_2, \vartheta)}{\partial \vartheta}. \quad (19)$$

Подставляя dW_1, dW_2 из (17) и (16) в (18), найдем выражение полного дифференциала $d\sigma_r$ в переменных $\varphi, \Gamma_1, \Gamma_2, \vartheta$:

$$d\sigma_r = \left(-D_q + D_1 \frac{\partial W_1}{\partial \varphi} + D_2 \frac{\partial W_2}{\partial \varphi} \right) d\varphi + \\ + \left(D_1 \frac{\partial W_1}{\partial \Gamma_1} + D_2 \frac{\partial W_2}{\partial \Gamma_1} \right) d\Gamma_1 + \\ + \left(D_1 \frac{\partial W_1}{\partial \Gamma_2} + D_2 \frac{\partial W_2}{\partial \Gamma_2} \right) d\Gamma_2 + \\ + \left(D_1 \frac{\partial W_1}{\partial \vartheta} + D_2 \frac{\partial W_2}{\partial \vartheta} + \gamma^a \frac{\partial \sigma_r}{\partial \Gamma_1} + \gamma^b \frac{\partial \sigma_r}{\partial \Gamma_2} + \frac{\partial \sigma_r}{\partial \vartheta} \right) d\vartheta, \quad (20)$$

где:

$$D_1 \equiv \Gamma_1 + (1 + \vartheta)\gamma^a, \\ D_2 \equiv \Gamma_2 + (1 + \vartheta)\gamma^b, \\ D_q \equiv \left(\gamma^a \frac{\partial q}{\partial \Gamma_1} + \gamma^b \frac{\partial q}{\partial \Gamma_2} + \frac{\partial q}{\partial \vartheta} \right) (1 + \vartheta) + q. \quad (21)$$

Чтобы связать производные функций W_1, W_2 по $\varphi, \Gamma_1, \Gamma_2, \vartheta$ с производными функции σ_r используем тождественное равенство:

$$d\sigma_r = \frac{\partial \sigma_r}{\partial \varphi} d\varphi + \frac{\partial \sigma_r}{\partial \Gamma_1} d\Gamma_1 + \frac{\partial \sigma_r}{\partial \Gamma_2} d\Gamma_2 + \frac{\partial \sigma_r}{\partial \vartheta} d\vartheta. \quad (22)$$

Приравнявая коэффициенты разложения дифференциала $d\sigma_r$ в (22) и в (20), получим систему уравнений:

$$-D_q + D_1 \frac{\partial W_1}{\partial \varphi} + D_2 \frac{\partial W_2}{\partial \varphi} = \frac{\partial \sigma_r}{\partial \varphi}, \quad (23)$$

$$D_1 \frac{\partial W_1}{\partial \Gamma_1} + D_2 \frac{\partial W_2}{\partial \Gamma_1} = \frac{\partial \sigma_r}{\partial \Gamma_1}, \quad (24)$$

$$D_1 \frac{\partial W_1}{\partial \Gamma_2} + D_2 \frac{\partial W_2}{\partial \Gamma_2} = \frac{\partial \sigma_r}{\partial \Gamma_2}, \quad (25)$$

$$D_1 \frac{\partial w_1}{\partial \vartheta} + D_2 \frac{\partial w_2}{\partial \vartheta} + \gamma^a \frac{\partial \sigma_r}{\partial \Gamma_1} + \gamma^b \frac{\partial \sigma_r}{\partial \Gamma_2} = 0. \quad (26)$$

В Приложении 1 выводится равенство:

$$\frac{\partial W_1}{\partial \Gamma_2} = \frac{\partial W_2}{\partial \Gamma_1} \equiv f \quad (27)$$

при условии:

$$d \equiv \frac{\partial W_1}{\partial \Gamma_1} \frac{\partial W_2}{\partial \Gamma_2} - \frac{\partial W_2}{\partial \Gamma_1} \frac{\partial W_1}{\partial \Gamma_2} \neq 0 \quad (27a)$$

и получены представления производных функций W_1, W_2 через производные функций σ_r, q и через функцию f , которая может зависеть от всех переменных $\varphi, \Gamma_1, \Gamma_2, \vartheta$, и является аналогом констант интегрирования при решении обыкновенных дифференциальных уравнений:

$$\frac{\partial W_1}{\partial \varphi} = \frac{\partial q}{\partial \Gamma_1}, \quad (28)$$

$$\frac{\partial W_2}{\partial \varphi} = \frac{\partial q}{\partial \Gamma_2}, \quad (29)$$

$$\frac{\partial W_1}{\partial \Gamma_1} = D_1^{-1} \left(\frac{\partial \sigma_r}{\partial \Gamma_1} - D_2 f \right) \equiv R^a, \quad (30)$$

$$\frac{\partial W_2}{\partial \Gamma_2} = D_2^{-1} \left(\frac{\partial \sigma_r}{\partial \Gamma_2} - D_1 f \right) \equiv R^b, \quad (31)$$

$$\frac{\partial W_1}{\partial \vartheta} = -\gamma^a R^a - \gamma^b f = -Y^a, \quad (32)$$

$$\frac{\partial W_2}{\partial \vartheta} = -\gamma^b R^b - \gamma^a f = -Y^b, \quad (33)$$

где:

$$R^a \equiv H^a - H_{ab} f, \quad (34)$$

$$R^b \equiv H^b - H_{ab}^{-1} f, \quad (35)$$

$$Y^a \equiv \gamma^a R^a + \gamma^b f, \quad (36)$$

$$Y^b \equiv \gamma^b R^b + \gamma^a f, \quad (37)$$

$$H^a \equiv D_1^{-1} \frac{\partial \sigma_r}{\partial \Gamma_1}, \quad H^b \equiv D_2^{-1} \frac{\partial \sigma_r}{\partial \Gamma_2}, \quad (38)$$

$$H_{ab} \equiv \frac{D_2}{D_1}.$$

Уравнения (23) и (26) не используются в Приложении 1 при выводе (27)–(33), так как первое – (23) – служит определением величины $\frac{\partial \sigma_r}{\partial \varphi}$, а второе

(26) удовлетворяется тождественно при подстановке в него выражений $\frac{\partial W_1}{\partial \vartheta}$ и $\frac{\partial W_2}{\partial \vartheta}$ из (32) и (33).

Чтобы обеспечить существование полных дифференциалов функций W_1, W_2 для вывода затем уравнений изотерм адсорбции, примем условие непрерывности всех их вторых производных по переменным $\varphi, \Gamma_1, \Gamma_2, \vartheta$, из которых следует и равенство их смешанных вторых производных [14]

$$\frac{\partial^2 W_1}{\partial \xi_i \partial \xi_j} = \frac{\partial^2 W_1}{\partial \xi_j \partial \xi_i}, \quad \frac{\partial^2 W_2}{\partial \xi_i \partial \xi_j} = \frac{\partial^2 W_2}{\partial \xi_j \partial \xi_i},$$

$$i \neq j; \quad i, j = 1, 2, 3, 4; \quad (39)$$

$$\xi_1 \equiv \varphi, \xi_2 \equiv \Gamma_1, \xi_3 \equiv \Gamma_2, \xi_4 \equiv \vartheta.$$

Исключая дублирующие равенства, из (39) получим:

$$\frac{\partial}{\partial \Gamma_1} \left(\frac{\partial W_1}{\partial \varphi} \right) = \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\frac{\partial W_1}{\partial \Gamma_1} \right), \quad \frac{\partial}{\partial \Gamma_1} \left(\frac{\partial W_2}{\partial \varphi} \right) = \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\frac{\partial W_2}{\partial \Gamma_1} \right),$$

$$\frac{\partial}{\partial \Gamma_2} \left(\frac{\partial W_1}{\partial \varphi} \right) = \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\frac{\partial W_1}{\partial \Gamma_2} \right), \quad \frac{\partial}{\partial \Gamma_2} \left(\frac{\partial W_2}{\partial \varphi} \right) = \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\frac{\partial W_2}{\partial \Gamma_2} \right),$$

$$\frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\frac{\partial W_1}{\partial \varphi} \right) = \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\frac{\partial W_1}{\partial \vartheta} \right), \quad \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\frac{\partial W_2}{\partial \varphi} \right) = \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\frac{\partial W_2}{\partial \vartheta} \right), \quad (40)$$

$$\frac{\partial}{\partial \Gamma_2} \left(\frac{\partial W_1}{\partial \Gamma_1} \right) = \frac{\partial}{\partial \Gamma_1} \left(\frac{\partial W_1}{\partial \Gamma_2} \right), \quad \frac{\partial}{\partial \Gamma_2} \left(\frac{\partial W_2}{\partial \Gamma_1} \right) = \frac{\partial}{\partial \Gamma_1} \left(\frac{\partial W_2}{\partial \Gamma_2} \right),$$

$$\frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\frac{\partial W_1}{\partial \Gamma_1} \right) = \frac{\partial}{\partial \Gamma_1} \left(\frac{\partial W_1}{\partial \vartheta} \right), \quad \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\frac{\partial W_2}{\partial \Gamma_1} \right) = \frac{\partial}{\partial \Gamma_1} \left(\frac{\partial W_2}{\partial \vartheta} \right),$$

$$\frac{\partial}{\partial \Gamma_2} \left(\frac{\partial W_1}{\partial \vartheta} \right) = \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\frac{\partial W_1}{\partial \Gamma_2} \right), \quad \frac{\partial}{\partial \Gamma_2} \left(\frac{\partial W_2}{\partial \vartheta} \right) = \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\frac{\partial W_2}{\partial \Gamma_2} \right).$$

Подставляя в (40) выражения первых производных из (28)–(33) с учетом равенства (27), получим уравнения совместности для двухкомпонентного адсорбционного слоя, обобщающие аналогичные уравнения для однокомпонентного адсорбционного слоя [3]:

$$\frac{\partial^2 q}{\partial \Gamma_1^2} = \frac{\partial R^a}{\partial \varphi}, \quad (41a)$$

$$\frac{\partial^2 q}{\partial \Gamma_2 \partial \Gamma_1} = \frac{\partial f}{\partial \varphi}, \quad (42a)$$

$$\frac{\partial^2 q}{\partial \Gamma_1 \partial \vartheta} = -\frac{\partial Y^a}{\partial \varphi}, \quad (43a)$$

$$\frac{\partial R^a}{\partial \Gamma_2} = \frac{\partial f}{\partial \Gamma_1}, \quad (44a)$$

$$\frac{\partial R^a}{\partial \vartheta} = -\frac{\partial Y^a}{\partial \Gamma_1}, \quad (45a)$$

$$\frac{\partial Y^a}{\partial \Gamma_2} = -\frac{\partial f}{\partial \vartheta}, \quad (46a)$$

$$\frac{\partial^2 q}{\partial \Gamma_2^2} = \frac{\partial R^b}{\partial \varphi}, \quad (41b)$$

$$\frac{\partial^2 q}{\partial \Gamma_1 \partial \Gamma_2} = \frac{\partial f}{\partial \varphi}, \quad (42b)$$

$$\frac{\partial^2 q}{\partial \Gamma_2 \partial \vartheta} = -\frac{\partial Y^b}{\partial \varphi}, \quad (43b)$$

$$\frac{\partial R^b}{\partial \Gamma_1} = \frac{\partial f}{\partial \Gamma_2}, \quad (44b)$$

$$\frac{\partial R^b}{\partial \vartheta} = -\frac{\partial Y^b}{\partial \Gamma_2}, \quad (45b)$$

$$\frac{\partial Y^b}{\partial \Gamma_1} = -\frac{\partial f}{\partial \vartheta}. \quad (46b)$$

Уравнения совместности (41)–(46), обеспечивающие существование полных дифференциалов функций W_1, W_2 , позволяют выразить аналитически функции W_1, W_2 через выражения первых производных этих функций [15], например, в переменных $\varphi, \Gamma_1, \Gamma_2, \vartheta$ (28)–(33):

$$W_1 = W_1^0 + \int_{\varphi_0}^{\varphi} \frac{\partial W_1}{\partial \varphi} d\varphi + \int_{\Gamma_1^0}^{\Gamma_1} \frac{\partial W_1}{\partial \Gamma_1} \bigg|_{\substack{\vartheta=0 \\ \Gamma_2=\Gamma_2^0 \\ \varphi=\varphi_0}} d\Gamma_1 + \\ + \int_{\Gamma_2^0}^{\Gamma_2} \frac{\partial W_1}{\partial \Gamma_2} \bigg|_{\substack{\vartheta=0 \\ \varphi=\varphi_0}} d\Gamma_2 + \int_0^{\vartheta} \frac{\partial W_1}{\partial \vartheta} \bigg|_{\varphi=\varphi_0} d\vartheta, \quad (47a)$$

$$W_2 = W_2^0 + \int_{\varphi_0}^{\varphi} \frac{\partial W_2}{\partial \varphi} d\varphi + \int_{\Gamma_1^0}^{\Gamma_1} \frac{\partial W_2}{\partial \Gamma_1} \bigg|_{\substack{\vartheta=0 \\ \Gamma_2=\Gamma_2^0 \\ \varphi=\varphi_0}} d\Gamma_1 + \\ + \int_{\Gamma_2^0}^{\Gamma_2} \frac{\partial W_2}{\partial \Gamma_2} \bigg|_{\substack{\vartheta=0 \\ \varphi=\varphi_0}} d\Gamma_2 + \int_0^{\vartheta} \frac{\partial W_2}{\partial \vartheta} \bigg|_{\varphi=\varphi_0} d\vartheta, \quad (47b)$$

где $\varphi_0, \Gamma_1^0, \Gamma_2^0$ – произвольные постоянные переменных $\varphi, \Gamma_1, \Gamma_2$ соответствующие терминам констант интегрирования дифференциальных уравнений, а W_1^0, W_2^0 определяются уже через эти константы по равенствам (14), (15):

$$w_1^0 \equiv -\ln(c_1 | \vartheta = 0) \bigg|_{\substack{\Gamma_1=\Gamma_1^0 \\ \Gamma_2=\Gamma_2^0 \\ \varphi=\varphi_0}}, \quad (48) \\ w_2^0 \equiv -\ln(c_2 | \vartheta = 0) \bigg|_{\substack{\Gamma_1=\Gamma_1^0 \\ \Gamma_2=\Gamma_2^0 \\ \varphi=\varphi_0}}.$$

Константой интегрирования по переменной ϑ в (43) и (44) выбрано значение $\vartheta = 0$.

Подставляя в (47a) и (47b) выражения производных от функций W_1, W_2 (28)–(33) с учетом

функций f в (27) найдем аналитические выражения функций W_1, W_2 через физические величины q, σ_r и функцию f в виде интегралов:

$$W_1 = W_1^0 + \int_{\varphi_0}^{\varphi} \frac{\partial q}{\partial \Gamma_1} d\varphi + \int_{\Gamma_1^0}^{\Gamma_1} R^a \bigg|_{\substack{\vartheta=0 \\ \Gamma_2=\Gamma_2^0 \\ \varphi=\varphi_0}} d\Gamma_1 + \\ + \int_{\Gamma_2^0}^{\Gamma_2} f \bigg|_{\substack{\vartheta=0 \\ \varphi=\varphi_0}} d\Gamma_2 - \int_0^{\vartheta} Y^a \big|_{\varphi=\varphi_0} d\vartheta, \quad (49a)$$

$$W_2 = W_2^0 + \int_{\varphi_0}^{\varphi} \frac{\partial q}{\partial \Gamma_2} d\varphi + \int_{\Gamma_1^0}^{\Gamma_1} f \bigg|_{\substack{\vartheta=0 \\ \Gamma_2=\Gamma_2^0 \\ \varphi=\varphi_0}} d\Gamma_1 + \\ + \int_{\Gamma_2^0}^{\Gamma_2} R^b \bigg|_{\substack{\vartheta=0 \\ \varphi=\varphi_0}} d\Gamma_2 - \int_0^{\vartheta} Y^b \big|_{\varphi=\varphi_0} d\vartheta. \quad (49b)$$

Переход в формуле (49a) к случаю однокомпонентной адсорбции [2, 3] осуществляется, полагая $\Gamma_2 = 0$ и тогда, согласно определению (13b), $\gamma_b \equiv 0$, а выражения всех первых производных функции W_1 (28), (30), (32) совпадут с аналогичными для однокомпонентной адсорбции [3].

Построение уравнений изотерм адсорбции далее будем конструировать аналогично случаю индивидуальной адсорбции [2, 3], вводя в краевое условие к уравнениям (40) два постоянных безразмерных параметра B_1, B_2 и две функции A_1, A_2

$$B_1 c_1 \big|_{\varphi=\varphi_0}^{\vartheta=0} = A_1(\Gamma_1, \Gamma_2), \quad (50a)$$

$$B_2 c_2 \big|_{\varphi=\varphi_0}^{\vartheta=0} = A_2(\Gamma_1, \Gamma_2), \quad (50b)$$

где B_1, B_2 – положительные константы, а функции $A_1(\Gamma_1, \Gamma_2), A_2(\Gamma_1, \Gamma_2)$ определяют изотермы совместной адсорбции на недеформированной поверхности, удовлетворяя условиям:

$$A_1(0, \Gamma_2) = 0, \quad (51a)$$

$$A_2(\Gamma_1, 0) = 0, \quad (51b)$$

и положительно определены в области Δ

$$A_1 > 0, \quad A_2 > 0, \quad A_1(0, \Gamma_2) = A_2(\Gamma_1, 0) = 0 \\ \Delta : \Gamma_1 \geq 0, \quad \Gamma_2 \geq 0, \quad \Gamma_1 + \Gamma_2 < \Gamma_{\max} \quad (52)$$

$\Gamma_{\max} \equiv \frac{\Gamma_{\infty}}{\Gamma_*}$, а Γ_{∞} – максимально возможное суммарное число частиц “a” и “b”, адсорбируемых единичной площадью твердой поверхности.

Чтобы упростить теперь представление функций W_1, W_2 в (49a), (49b), выразим величину $\ln c_1 \big|_{\varphi=\varphi_0}^{\vartheta=0}$ из (50a) и (14) с учетом (49a):

$$\ln c_1|_{\vartheta=0} = \ln A_1(\Gamma_1, \Gamma_2) - \ln B_1, \quad (53) \quad \text{где:}$$

$$\begin{aligned} \ln c_1|_{\vartheta=0} &= -W_1|_{\vartheta=0} = \\ &= -W_1^0 - \int_{\Gamma_1^0}^{\Gamma_1} R^a|_{\varphi=\varphi_0}^{\vartheta=0} d\Gamma_1 - \int_{\Gamma_2^0}^{\Gamma_2} f|_{\varphi=\varphi_0}^{\vartheta=0} d\Gamma_2. \end{aligned} \quad (54)$$

Приравнявая правые части равенств (54) и (53), найдем $\ln B_1$

$$\begin{aligned} \ln B_1 &= \ln A_1(\Gamma_1, \Gamma_2) + W_1^0 + \\ &+ \int_{\Gamma_1^0}^{\Gamma_1} R^a|_{\varphi=\varphi_0}^{\vartheta=0} d\Gamma_1 + \int_{\Gamma_2^0}^{\Gamma_2} f|_{\varphi=\varphi_0}^{\vartheta=0} d\Gamma_2. \end{aligned} \quad (55)$$

Логарифмируя равенство (14) с учетом (49а) имеем:

$$\begin{aligned} \ln c_1 &= -W_1^0 - \int_{\varphi_0}^{\varphi} \frac{\partial q}{\partial \Gamma_1} d\varphi - \int_{\Gamma_1^0}^{\Gamma_1} R^a|_{\varphi=\varphi_0}^{\vartheta=0} d\Gamma_1 - \\ &- \int_{\Gamma_2^0}^{\Gamma_2} f|_{\varphi=\varphi_0}^{\vartheta=0} d\Gamma_2 + \int_0^{\vartheta} Y^a|_{\varphi=\varphi_0} d\vartheta. \end{aligned} \quad (56)$$

Из (55) выразим константу W_1^0 :

$$\begin{aligned} W_1^0 &= \ln B_1 - \ln A_1(\Gamma_1, \Gamma_2) - \\ &- \int_{\Gamma_1^0}^{\Gamma_1} R^a|_{\varphi=\varphi_0}^{\vartheta=0} d\Gamma_1 - \int_{\Gamma_2^0}^{\Gamma_2} f|_{\varphi=\varphi_0}^{\vartheta=0} d\Gamma_2. \end{aligned} \quad (57)$$

Подставляя W_1^0 из (57) в (56) найдем:

$$\begin{aligned} \ln c_1 &= -\ln B_1 + \ln A_1(\Gamma_1, \Gamma_2) - \\ &- \int_{\varphi_0}^{\varphi} \frac{\partial q}{\partial \Gamma_1} d\varphi + \int_0^{\vartheta} Y^a|_{\varphi=\varphi_0} d\vartheta. \end{aligned} \quad (58)$$

Экспонируя обе части равенства (58), получим уравнение изотермы адсорбции частиц “а”:

$$B_1 c_1 \exp \left\{ \int_{\varphi_0}^{\varphi} \frac{\partial q}{\partial \Gamma_1} d\varphi - \int_0^{\vartheta} Y^a|_{\varphi=\varphi_0} d\vartheta \right\} = A_1. \quad (59a)$$

Уравнение изотермы адсорбции частиц “b” выводится совершенно аналогично из равенств (50b) и (49b) и имеет вид:

$$B_2 c_2 \exp \left\{ \int_{\varphi_0}^{\varphi} \frac{\partial q}{\partial \Gamma_2} d\varphi - \int_0^{\vartheta} Y^b|_{\varphi=\varphi_0} d\vartheta \right\} = A_2. \quad (59b)$$

В Приложении II из равенств (49а), (49b) и (50а), (50b) с учетом (14), (15) выведено представление функции f_0 :

$$f_0 = -\frac{\partial \ln A_1(\Gamma_1, \Gamma_2)}{\partial \Gamma_2} = -\frac{\partial \ln A_2(\Gamma_1, \Gamma_2)}{\partial \Gamma_1}, \quad (60)$$

$$f_0 \equiv f(\varphi, \Gamma_1, \Gamma_2, \vartheta)|_{\vartheta=0}^{\varphi=\varphi_0}. \quad (60a)$$

Равенства (60) означают, что явно функция f_0 может зависеть только от Γ_1, Γ_2 . Однако влияние параметра φ_0 на f_0 , очевидное из равенства (60а), может реализоваться и через функции A_1 и A_2 .

Введем теперь уравнение поверхностного слоя, то есть зависимость поверхностной плотности электрического заряда q от определяющих параметров, удовлетворяющее модели двух параллельных конденсаторов Фрумкина [16, 17]:

$$q = \varepsilon_0(\varphi, \vartheta) + \varepsilon_1^a(\varphi)\Gamma_1 + \varepsilon_1^b(\varphi)\Gamma_2 + (\Gamma_1 g_1' + \Gamma_2 g_2')\vartheta, \quad (61)$$

где g_1, g_2 — дифференцируемые функции одного аргумента φ :

$$\begin{aligned} g_1 &\equiv g_1(\varphi), \quad g_1' \equiv \frac{dg_1}{d\varphi}, \\ g_2 &\equiv g_2(\varphi), \quad g_2' \equiv \frac{dg_2}{d\varphi}. \end{aligned} \quad (62)$$

Зависимость поверхностной плотности q от ϑ при $c_1 = \text{const}, c_2 = \text{const}$ можно интерпретировать независимым влиянием деформации ϑ на удельное количество центров адсорбции на поверхности твердого тела, что связано с возможным физическим механизмом при изменении числа точечных дефектов [18]. Случай $g_1 \equiv \text{const}, g_2 \equiv \text{const}$ наоборот можно трактовать отсутствием имманентной интенсивности образования новых центров адсорбции либо ее незначительной величиной.

В случае q (61) выполняются равенства:

$$\frac{\partial^2 q}{\partial \Gamma_1 \partial \Gamma_2} = \frac{\partial^2 q}{\partial \Gamma_2 \partial \Gamma_1} \equiv 0, \quad (63)$$

$$\frac{\partial^2 q}{\partial \Gamma_1^2} = \frac{\partial^2 q}{\partial \Gamma_2^2} \equiv 0. \quad (64)$$

В случае (63), а также, если твердая поверхность не заряжена ($q \equiv 0$), из (42а) следует:

$$\frac{\partial f}{\partial \varphi} \equiv 0. \quad (65a)$$

Вследствие определения f_0 в (60а) из (65а) следует:

$$\frac{\partial f_0}{\partial \varphi} \equiv 0. \quad (65b)$$

А условия (64) с учетом (41а) и (41b) приводят к равенствам:

$$\frac{\partial R^a}{\partial \varphi} = 0, \quad (66a)$$

$$\frac{\partial R^b}{\partial \vartheta} = 0. \quad (66b)$$

УРАВНЕНИЯ ИЗОТЕРМ ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ АДСОРБЦИИ ПРИ МАЛЫХ ϑ

Ограничимся далее в общих уравнениях совместной адсорбции (59a) и (59b) условием:

$$\vartheta \ll 1, \quad (67)$$

используя его для линеаризации показателя в уравнениях (59a) и (59b) по параметру ϑ . Чтобы получить эти линеаризованные приближения, необходимо найти значения подинтегральных функций Y^a и Y^b при $\vartheta = 0$ и $\varphi = \varphi_0$. В Приложении 3 выведены равенства:

$$\begin{aligned} Y_0^a &\equiv Y^a|_{\vartheta=0, \varphi=\varphi_0} = \\ &= -\gamma_0^a|_{\varphi=\varphi_0} \frac{\partial}{\partial \Gamma_1} \ln A_1 - \gamma_0^b|_{\varphi=\varphi_0} \frac{\partial}{\partial \Gamma_2} \ln A_1, \end{aligned} \quad (68a)$$

$$\begin{aligned} Y_0^b &\equiv Y^b|_{\vartheta=0, \varphi=\varphi_0} = \\ &= -\gamma_0^b|_{\varphi=\varphi_0} \frac{\partial}{\partial \Gamma_2} \ln A_2 - \gamma_0^a|_{\varphi=\varphi_0} \frac{\partial}{\partial \Gamma_1} \ln A_2, \end{aligned} \quad (68b)$$

где $\gamma_0^a \equiv \gamma^a|_{\vartheta=0}$, $\gamma_0^b \equiv \gamma^b|_{\vartheta=0}$ функции только переменных $\varphi, \Gamma_1, \Gamma_2$ т.е. не зависящие от ϑ и являющиеся характеристикой индивидуальной адсорбции соответственно частиц “a” и “b”.

С учетом (67), (68a) и (68b) линеаризованные по ϑ интегралы в (59a) и (59b) примут вид:

$$\begin{aligned} \int_0^{\vartheta} Y^a|_{\varphi=\varphi_0} d\vartheta &= \\ &= -\left[\gamma_0^a|_{\varphi=\varphi_0} \frac{\partial}{\partial \Gamma_1} \ln A_1 + \gamma_0^b|_{\varphi=\varphi_0} \frac{\partial}{\partial \Gamma_2} \ln A_1 \right] \vartheta, \end{aligned} \quad (69a)$$

$$\begin{aligned} \int_0^{\vartheta} Y^b|_{\varphi=\varphi_0} d\vartheta &= \\ &= -\left[\gamma_0^b|_{\varphi=\varphi_0} \frac{\partial}{\partial \Gamma_2} \ln A_2 + \gamma_0^a|_{\varphi=\varphi_0} \frac{\partial}{\partial \Gamma_1} \ln A_2 \right] \vartheta. \end{aligned} \quad (69b)$$

Тогда показатели экспонент в (59a) и (59b) – L_1, L_2 :

$$L_1 \equiv \int_{\varphi_0}^{\varphi} \frac{\partial q}{\partial \Gamma_1} d\varphi - \int_0^{\vartheta} Y^a|_{\varphi=\varphi_0} d\vartheta, \quad (70a)$$

$$L_2 \equiv \int_{\varphi_0}^{\varphi} \frac{\partial q}{\partial \Gamma_2} d\varphi - \int_0^{\vartheta} Y^b|_{\varphi=\varphi_0} d\vartheta, \quad (70b)$$

с учетом определения функции q (61) и равенств (69a) и (69b) примут вид:

$$\begin{aligned} L_1 &\equiv \int_{\varphi_0}^{\varphi} \varepsilon_1^a d\varphi + \left[g_1 - g_1^0 + \gamma_0^a|_{\varphi=\varphi_0} \frac{\partial}{\partial \Gamma_1} \ln A_1 + \right. \\ &\quad \left. + \gamma_0^b|_{\varphi=\varphi_0} \frac{\partial}{\partial \Gamma_2} \ln A_1 \right] \vartheta, \end{aligned} \quad (71a)$$

$$\begin{aligned} L_2 &\equiv \int_{\varphi_0}^{\varphi} \varepsilon_1^b d\varphi + \left[g_2 - g_2^0 + \gamma_0^b|_{\varphi=\varphi_0} \frac{\partial}{\partial \Gamma_2} \ln A_2 + \right. \\ &\quad \left. + \gamma_0^a|_{\varphi=\varphi_0} \frac{\partial}{\partial \Gamma_1} \ln A_2 \right] \vartheta, \end{aligned} \quad (71b)$$

где $g_1^0 \equiv g_1|_{\varphi=\varphi_0}$, $g_2^0 \equiv g_2|_{\varphi=\varphi_0}$.

Уравнения изотерм двухкомпонентной адсорбции при условии малых ϑ (67) и с учетом асимптотик (71a), (71b) получим из (69a) и (69b) соответственно:

$$\begin{aligned} B_1 c_1 \exp \left\{ \int_{\varphi_0}^{\varphi} \varepsilon_1^a d\varphi + \left[g_1 - g_1^0 + \gamma_0^a|_{\varphi=\varphi_0} \frac{\partial}{\partial \Gamma_1} \ln A_1 + \right. \right. \\ \left. \left. + \gamma_0^b|_{\varphi=\varphi_0} \frac{\partial}{\partial \Gamma_2} \ln A_1 \right] \vartheta \right\} = A_1, \end{aligned} \quad (72a)$$

$$\begin{aligned} B_2 c_2 \exp \left\{ \int_{\varphi_0}^{\varphi} \varepsilon_1^b d\varphi + \left[g_2 - g_2^0 + \gamma_0^b|_{\varphi=\varphi_0} \frac{\partial}{\partial \Gamma_2} \ln A_2 + \right. \right. \\ \left. \left. + \gamma_0^a|_{\varphi=\varphi_0} \frac{\partial}{\partial \Gamma_1} \ln A_2 \right] \vartheta \right\} = A_2. \end{aligned} \quad (72b)$$

Как следует из (72a) и (72b) формулировка уравнений двухкомпонентной адсорбции в условии (67) определяется прежде всего заданными функциями $A_1(\Gamma_1, \Gamma_2)$, $A_2(\Gamma_1, \Gamma_2)$ а также двумя неизвестными функциями $\gamma_0^a|_{\varphi=\varphi_0}$, $\gamma_0^b|_{\varphi=\varphi_0}$. Реконструкция двух последних является специальной отдельной задачей.

Учет зависимости изотермы (72a), (72b) от электрического заряда поверхности, т.е. от электрического потенциала твердой фазы ϕ требует задания функций $g_1(\phi)$, $g_2(\phi)$.

Запишем равенства (72a), (72b), вводя в них функции $\Phi_a, \Phi_b, \Phi_1^a, \Phi_2^b$:

$$B_1 c_1 = \Phi_a \Phi_1^a, \quad B_2 c_2 = \Phi_b \Phi_2^b, \quad (73)$$

где:

$$\begin{aligned} \Phi_a &= \exp \left[- \int_{\varphi_0}^{\varphi} \varepsilon_1^a d\varphi - (g_1 - g_1^0) \vartheta \right], \\ \Phi_b &= \exp \left[- \int_{\varphi_0}^{\varphi} \varepsilon_1^b d\varphi - (g_2 - g_2^0) \vartheta \right], \\ \Phi_1^a &= \exp \left\{ \left[-\gamma_0^a|_{\varphi=\varphi_0} \frac{\partial}{\partial \Gamma_1} \ln A_1 - \gamma_0^b|_{\varphi=\varphi_0} \frac{\partial}{\partial \Gamma_2} \ln A_1 \right] \vartheta \right\} A_1, \\ \Phi_2^b &= \exp \left\{ \left[-\gamma_0^b|_{\varphi=\varphi_0} \frac{\partial}{\partial \Gamma_2} \ln A_2 - \gamma_0^a|_{\varphi=\varphi_0} \frac{\partial}{\partial \Gamma_1} \ln A_2 \right] \vartheta \right\} A_2. \end{aligned} \quad (74)$$

При этом зависимость от Γ_1, Γ_2 в правых частях равенств (73) имеется только у функций Φ_1^a и Φ_2^b .

Преобразования переменных c_1, c_2 к переменным Γ_1, Γ_2 , задаваемые уравнениями (72a), (72b) или (73), приводят к востребованности условий единственности обратных зависимостей функций Γ_1, Γ_2 от $B_1 c_1, B_2 c_2$, то есть к вопросу об однофазности адсорбционного слоя [20]. Критерием единственности решений Γ_1, Γ_2 этих уравнений при заданных значениях $B_1 c_1, B_2 c_2$ и других параметров функций A_1, A_2 является постоянство знака якобиана J преобразований (73) [21] в области Δ (52):

$$J \equiv \frac{\partial(B_1 c_1)}{\partial \Gamma_1} \frac{\partial(B_2 c_2)}{\partial \Gamma_2} - \frac{\partial(B_1 c_1)}{\partial \Gamma_2} \frac{\partial(B_2 c_2)}{\partial \Gamma_1}. \quad (75)$$

С учетом определений функций $\Phi_a, \Phi_b, \Phi_1^a, \Phi_2^b$ в (74) найдем выражение всех производных функций в (75):

$$\begin{aligned} \frac{\partial(B_1 c_1)}{\partial \Gamma_1} &= \Phi_a \frac{\partial \Phi_1^a}{\partial \Gamma_1}, & \frac{\partial(B_1 c_1)}{\partial \Gamma_2} &= \Phi_a \frac{\partial \Phi_1^a}{\partial \Gamma_2}, \\ \frac{\partial(B_2 c_2)}{\partial \Gamma_1} &= \Phi_b \frac{\partial \Phi_2^b}{\partial \Gamma_1}, & \frac{\partial(B_2 c_2)}{\partial \Gamma_2} &= \Phi_b \frac{\partial \Phi_2^b}{\partial \Gamma_2}. \end{aligned} \quad (76)$$

Подставляя производные функции (76) в (75), получим выражение якобиана J :

$$J = \Phi_a \Phi_b \left[\frac{\partial \Phi_1^a}{\partial \Gamma_1} \frac{\partial \Phi_2^b}{\partial \Gamma_2} - \frac{\partial \Phi_1^a}{\partial \Gamma_2} \frac{\partial \Phi_2^b}{\partial \Gamma_1} \right]. \quad (77)$$

Из (77) с учетом (73) и (74) найдем выражение J при малых ϑ :

$$J \approx J_{|\vartheta=0} = \exp \left\{ - \int_{\Phi_0}^{\Phi} (\epsilon_1^a + \epsilon_1^b) d\Phi \right\} J_0, \quad (78)$$

где:

$$\begin{aligned} J_0 &= \frac{\partial}{\partial \Gamma_1} (\Phi_{1|\vartheta=0}^a) \frac{\partial}{\partial \Gamma_2} (\Phi_{2|\vartheta=0}^b) - \\ &- \frac{\partial}{\partial \Gamma_2} (\Phi_{1|\vartheta=0}^a) \frac{\partial}{\partial \Gamma_1} (\Phi_{2|\vartheta=0}^b) = \\ &= \frac{\partial A_1}{\partial \Gamma_1} \frac{\partial A_2}{\partial \Gamma_2} - \frac{\partial A_1}{\partial \Gamma_2} \frac{\partial A_2}{\partial \Gamma_1}, \end{aligned}$$

т.е. J_0 является якобианом преобразования переменных $\xi_1 \equiv B_1 c_1, \xi_2 \equiv B_2 c_2$ по изотермам двухкомпонентной адсорбции (72a), (72b), но на недеформированной и незаряженной твердой поверхности.

Из (78) следует, что при малых ϑ :

$$\text{sign} J = \text{sign} J_0. \quad (79)$$

При этом равенство (79) сохраняется при вариации Φ , т.к. эта переменная в аргументы функ-

ций A_1, A_2 не входит. То есть знак якобиана J в случае (67) совпадает со знаком якобиана для недеформированной и незаряженной поверхности, что позволяет проблему однофазности в адсорбционном слое свести к случаю недеформированной поверхности и воспользоваться предварительными более простыми (в отсутствие деформации) измерениями или имеющимися аналитическими результатами исследования таких изотерм. Например, когда функции $A_1(\Gamma_1, \Gamma_2), A_2(\Gamma_1, \Gamma_2)$ являются двухкомпонентной изотермой Фрумкина–Дамаскина, неравенство $J_0 > 0$ обеспечивается значениями параметров этой изотермы, выведенными в [10].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Рассматривается равновесное термодинамическое описание двухкомпонентной адсорбции из жидкости на твердой плоской поверхности с учетом ее деформации и наличия на ней электрического заряда.

2. Выведены два соответствующие трансцендентные уравнения при малых значениях деформации твердой поверхности.

3. Показано, что в этих условиях знак якобиана преобразований по полученным уравнениям двухкомпонентной адсорбции, совпадает с соответствующим якобианом в случае недеформированной и незаряженной поверхности, что позволяет задачу об условиях однофазности адсорбционного слоя свести к указанной поверхности.

4. Полученный результат не зависит от электрического потенциала твердой поверхности или от ее заряда.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Введем обозначения производных функций W_1, W_2 по переменным Γ_1, Γ_2 :

$$\begin{aligned} a_{11} &\equiv \frac{\partial w_1}{\partial \Gamma_1}, & a_{12} &\equiv \frac{\partial w_1}{\partial \Gamma_2}, \\ a_{21} &\equiv \frac{\partial w_2}{\partial \Gamma_1}, & a_{22} &\equiv \frac{\partial w_2}{\partial \Gamma_2} \end{aligned} \quad (80)$$

и производных по Φ :

$$x_1 \equiv \frac{\partial w_1}{\partial \Phi}, \quad x_2 \equiv \frac{\partial w_2}{\partial \Phi}, \quad (81)$$

$$y_1 \equiv \frac{\partial \Gamma_1}{\partial \Phi}, \quad y_2 \equiv \frac{\partial \Gamma_2}{\partial \Phi}. \quad (82)$$

Дифференцируя равенства (14), (15) по каждой из переменных $\Phi c_1, c_2, \vartheta$ с учетом обозначений (80)–(82), получим четыре пары уравнений:

$$\begin{aligned} x_1 + a_{11}y_1 + a_{12}y_2 &= 0, \\ x_2 + a_{21}y_1 + a_{22}y_2 &= 0, \end{aligned} \quad (83)$$

$$\begin{aligned} a_{11} \frac{\partial \Gamma_1}{\partial c_1} + a_{12} \frac{\partial \Gamma_2}{\partial c_1} &= -c_1^{-1}, \\ a_{21} \frac{\partial \Gamma_1}{\partial c_1} + a_{22} \frac{\partial \Gamma_2}{\partial c_1} &= 0, \end{aligned} \quad (84)$$

$$\begin{aligned} a_{11} \frac{\partial \Gamma_1}{\partial c_2} + a_{12} \frac{\partial \Gamma_2}{\partial c_2} &= 0, \\ a_{21} \frac{\partial \Gamma_1}{\partial c_2} + a_{22} \frac{\partial \Gamma_2}{\partial c_2} &= -c_2^{-1}, \end{aligned} \quad (85)$$

$$\begin{aligned} a_{11}\gamma^a + a_{12}\gamma^b + \frac{\partial w_1}{\partial \vartheta} &= 0, \\ a_{21}\gamma^a + a_{22}\gamma^b + \frac{\partial w_2}{\partial \vartheta} &= 0. \end{aligned} \quad (86)$$

Система двух уравнений (83), линейных относительно y_1, y_2 , при условии (27а) позволяет найти их единственное решение [15]:

$$\begin{aligned} y_1 &= \frac{-a_{22}x_1 + a_{12}x_2}{d} = \frac{\frac{\partial w_1}{\partial \Gamma_2} x_2 - \frac{\partial w_2}{\partial \Gamma_2} x_1}{d}, \\ y_2 &= \frac{-a_{11}x_2 + a_{21}x_1}{d} = \frac{\frac{\partial w_1}{\partial \Gamma_1} x_1 - \frac{\partial w_2}{\partial \Gamma_1} x_2}{d}. \end{aligned} \quad (87)$$

Систему двух линейных относительно z_1, z_2 уравнений (84) с учетом обозначений (80) можно записать в виде:

$$a_{11}z_1 + a_{12}z_2 = -c_1^{-1}, \quad a_{21}z_1 + a_{22}z_2 = 0, \quad (88)$$

где:

$$z_1 \equiv \frac{\partial \Gamma_1}{\partial c_1}, \quad z_2 \equiv \frac{\partial \Gamma_2}{\partial c_1}. \quad (88a)$$

Единственным решением системы (88) ввиду условия (27а) является [15]:

$$\begin{aligned} z_1 &= \frac{-c_1^{-1} a_{22}}{d} = \frac{-c_1^{-1} \frac{\partial w_2}{\partial \Gamma_2}}{d}, \\ z_2 &= \frac{-c_1^{-1} a_{21}}{d} = \frac{c_1^{-1} \frac{\partial w_2}{\partial \Gamma_1}}{d}. \end{aligned} \quad (89)$$

Запишем теперь пару уравнений (85) с учетом обозначений (80) в виде:

$$a_{11}v_1 + a_{12}v_2 = 0, \quad a_{21}v_1 + a_{22}v_2 = -c_2^{-1}, \quad (90)$$

где

$$v_1 \equiv \frac{\partial \Gamma_1}{\partial c_2}, \quad v_2 \equiv \frac{\partial \Gamma_2}{\partial c_2}. \quad (90a)$$

Так как дискриминантом системы линейных относительно v_1, v_2 уравнений (90) является величина d , удовлетворяющая условию (27а), то единственным решением системы (90) является:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Gamma_1}{\partial c_2} &= \frac{c_2^{-1} a_{12}}{d} = \frac{c_2^{-1} \frac{\partial w_1}{\partial \Gamma_2}}{d}, \\ \frac{\partial \Gamma_2}{\partial c_2} &= -\frac{c_2^{-1} a_{11}}{d} = -\frac{c_2^{-1} \frac{\partial w_1}{\partial \Gamma_1}}{d}. \end{aligned} \quad (91)$$

Чтобы использовать равенства (91), выпишем 4-е уравнение системы (10) в безразмерных переменных, учитывая обозначения (12):

$$c_2 \frac{\partial \Gamma_1}{\partial c_2} = c_1 \frac{\partial \Gamma_2}{\partial c_1}. \quad (92)$$

Подставляя выражения $\frac{\partial \Gamma_1}{\partial c_2}, \frac{\partial \Gamma_2}{\partial c_1}$ из (91) в (92) с учетом (27а), придем к равенству (27):

$$\frac{\partial W_1}{\partial \Gamma_2} = \frac{\partial W_2}{\partial \Gamma_1} \equiv f,$$

где неизвестная функция f может зависеть от четырех переменных $\varphi, \Gamma_1, \Gamma_2, \vartheta$ и является аналогом констант интегрирования дифференциальных уравнений.

Выпишем теперь 5-е и 6-е уравнения системы (10) в безразмерных переменных (12):

$$c_1 \frac{\partial q}{\partial c_1} = \frac{\partial \Gamma_1}{\partial \varphi}, \quad c_2 \frac{\partial q}{\partial c_2} = \frac{\partial \Gamma_2}{\partial \varphi}, \quad (93)$$

где функции q, Γ_1, Γ_2 могут зависеть от 4-х переменных $\varphi, c_1, c_2, \vartheta$.

Переходя в (93) к переменным $\varphi, \Gamma_1, \Gamma_2, \vartheta$, придем к равенствам:

$$\begin{aligned} c_1 \left(\frac{\partial q}{\partial \Gamma_1} \frac{\partial \Gamma_1}{\partial c_1} + \frac{\partial q}{\partial \Gamma_2} \frac{\partial \Gamma_2}{\partial c_1} \right) &= \frac{\partial \Gamma_1}{\partial \varphi}, \\ c_2 \left(\frac{\partial q}{\partial \Gamma_1} \frac{\partial \Gamma_1}{\partial c_2} + \frac{\partial q}{\partial \Gamma_2} \frac{\partial \Gamma_2}{\partial c_2} \right) &= \frac{\partial \Gamma_2}{\partial \varphi}, \end{aligned} \quad (94)$$

где функция q зависит от $\varphi, \Gamma_1, \Gamma_2, \vartheta$, а функции $\frac{\partial \Gamma_1}{\partial \varphi}, \frac{\partial \Gamma_2}{\partial \varphi}$ согласно их представлениям в (87) также зависят от $\varphi, \Gamma_1, \Gamma_2, \vartheta$ вследствие зависимости w_1, w_2 от этих же переменных.

Подставляя в (94) выражения производных $\frac{\partial \Gamma_i}{\partial c_j} (i, j = 1, 2)$ из (89) и (91), а производных $\frac{\partial \Gamma_1}{\partial \varphi}, \frac{\partial \Gamma_2}{\partial \varphi}$ из (87), получим два линейных относительно x_1, x_2 уравнения:

$$\begin{aligned} a_{22}x_1 - a_{12}x_2 &= \frac{\partial q}{\partial \Gamma_1} a_{22} - \frac{\partial q}{\partial \Gamma_2} a_{21}, \\ a_{21}x_1 - a_{11}x_2 &= \frac{\partial q}{\partial \Gamma_1} a_{12} - \frac{\partial q}{\partial \Gamma_2} a_{11}. \end{aligned} \quad (95)$$

Дискриминантом системы линейных уравнений (95) является величина d (27а). Поэтому единственное решение системы (95) относительно x_1 и x_2 :

$$x_1 \equiv \frac{\partial w_1}{\partial \varphi} = -\frac{\Delta_1}{d}, \quad x_2 \equiv \frac{\partial w_2}{\partial \varphi} = -\frac{\Delta_2}{d}, \quad (96)$$

где:

$$\begin{aligned} \Delta_1 &= -a_{11} \left(\frac{\partial q}{\partial \Gamma_1} a_{22} - \frac{\partial q}{\partial \Gamma_2} a_{21} \right) + \\ &+ a_{12} \left(\frac{\partial q}{\partial \Gamma_1} a_{12} - \frac{\partial q}{\partial \Gamma_2} a_{11} \right), \\ \Delta_2 &= -a_{22} \left(\frac{\partial q}{\partial \Gamma_1} a_{22} - \frac{\partial q}{\partial \Gamma_2} a_{21} \right) + \\ &+ a_{12} \left(\frac{\partial q}{\partial \Gamma_1} a_{12} - \frac{\partial q}{\partial \Gamma_2} a_{11} \right). \end{aligned} \quad (96a)$$

Используя равенства (27) в (96а), из (96) и (81) получим:

$$\frac{\partial w_1}{\partial \varphi} = -\frac{\frac{\partial q}{\partial \Gamma_1} (a_{12}^2 - a_{11}a_{22})}{d} = \frac{\partial q}{\partial \Gamma_1}, \quad (97a)$$

$$\frac{\partial w_2}{\partial \varphi} = -\frac{\frac{\partial q}{\partial \Gamma_2} (a_{12}^2 - a_{11}a_{22})}{d} = \frac{\partial q}{\partial \Gamma_2}. \quad (97b)$$

Из равенств (24), (25) и (32), (33) с учетом (27) найдем:

$$\frac{\partial w_1}{\partial \Gamma_1} = H^a - H_{ab}f \equiv R^a, \quad (98a)$$

$$\frac{\partial w_2}{\partial \Gamma_2} = H^b - H_{ab}^{-1}f \equiv R^b, \quad (98b)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial w_1}{\partial \vartheta} &= -\gamma^a D_1^{-1} \left(\frac{\partial \sigma_r}{\partial \Gamma_1} - D_2 f \right) - \gamma^b f = \\ &= -(\gamma^a R^a + \gamma^b f) \equiv -Y^a, \end{aligned} \quad (99a)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial w_2}{\partial \vartheta} &= -\gamma^b D_2^{-1} \left(\frac{\partial \sigma_r}{\partial \Gamma_2} - D_1 f \right) - \gamma^a f = \\ &= -(\gamma^b R^b + \gamma^a f) \equiv -Y^b, \end{aligned} \quad (99b)$$

где H^a , H^b , H_{ab} , R^a , R^b определены в (34)–(38).

Таким образом, выражения производных $\frac{\partial w_1}{\partial \varphi}$, $\frac{\partial w_2}{\partial \varphi}$, $\frac{\partial w_1}{\partial \Gamma_1}$, $\frac{\partial w_2}{\partial \Gamma_2}$, $\frac{\partial w_1}{\partial \vartheta}$, $\frac{\partial w_2}{\partial \vartheta}$ в (97а), (97б), (98а), (98б), (99а), (99б) с условием (27а) являются решениями системы уравнений (83)–(86).

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Запишем равенства (50а) и (50б), используя связи концентрации c и функции w — соответственно в (14) и (15) — с учетом (53) и (54):

$$B_1 \exp(-w_1|_{\vartheta=0}^{\vartheta=\varphi_0}) = A_1, \quad (100)$$

$$B_2 \exp(-w_2|_{\vartheta=0}^{\vartheta=\varphi_0}) = A_2. \quad (101)$$

Логарифмируя равенства (100), (101) и дифференцируя затем первое по Γ_2 и второе по Γ_1 найдем с учетом определения f в (27):

$$\frac{\partial \ln A_1}{\partial \Gamma_2} = -\frac{\partial w_1}{\partial \Gamma_2} \Big|_{\vartheta=0}^{\vartheta=\varphi_0} \equiv -f_0, \quad (102)$$

$$\frac{\partial \ln A_2}{\partial \Gamma_1} = -\frac{\partial w_2}{\partial \Gamma_1} \Big|_{\vartheta=0}^{\vartheta=\varphi_0} \equiv -f_0. \quad (103)$$

Из (102) и (103) в итоге следует равенство (60):

$$f_0 = -\frac{\partial \ln A_1}{\partial \Gamma_2} = -\frac{\partial \ln A_2}{\partial \Gamma_1}.$$

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Выпишем значение функции $W_1|_{\vartheta=0}^{\vartheta=\varphi_0}$, выраженное из равенств (49а) и (50а)

$$W_1|_{\vartheta=0}^{\vartheta=\varphi_0} = \ln B_1 - \ln A_1, \quad (104)$$

$$W_1|_{\vartheta=0}^{\vartheta=\varphi_0} = W_1^0 + \int_{\Gamma_1^0}^{\Gamma_1} R_0^a|_{\Gamma_2=\Gamma_2^0} d\Gamma_1 + \int_{\Gamma_2^0}^{\Gamma_2} f_0 d\Gamma_2, \quad (105)$$

где $R_0^a \equiv R^a|_{\vartheta=0}^{\vartheta=\varphi_0}$.

Приравнявая выражения (104) и (105) и дифференцируя затем полученное равенство по Γ_1 найдем:

$$-\frac{\partial \ln A_1}{\partial \Gamma_1} = R_0^a|_{\Gamma_2=\Gamma_2^0} + \frac{\partial}{\partial \Gamma_1} \int_{\Gamma_2^0}^{\Gamma_2} f_0 d\Gamma_2. \quad (106)$$

Используя равенство (106) и условие непрерывности вторых производных функций A_1 и A_2 по переменным Γ_1 , Γ_2 , имеем:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \Gamma_1} \int_{\Gamma_2^0}^{\Gamma_2} f_0 d\Gamma_2 &= -\int_{\Gamma_2^0}^{\Gamma_2} \frac{\partial}{\partial \Gamma_2} \left(\frac{\partial \ln A_1}{\partial \Gamma_1} \right) d\Gamma_2 = \\ &= -\frac{\partial \ln A_1}{\partial \Gamma_1} + \frac{\partial \ln A_1(\Gamma_1, \Gamma_2^0)}{\partial \Gamma_1}. \end{aligned} \quad (107)$$

Подставляя (107) в (106), получим:

$$R_0^a|_{\Gamma_2=\Gamma_2^0} = -\frac{\partial \ln A_1(\Gamma_1, \Gamma_2^0)}{\partial \Gamma_1}. \quad (108)$$

Проинтегрируем теперь равенство (44a) по Γ_2 при $\vartheta = 0$ и $\varphi = \varphi_0$

$$R_0^a = R_0^a|_{\Gamma_2=\Gamma_2^0} + \int_{\Gamma_2^0}^{\Gamma_2} \frac{\partial f_0}{\partial \Gamma_1} d\Gamma_2. \quad (109)$$

Используя равенства (108) и (107) в (109) найдем R_0^a

$$R_0^a = -\frac{\partial \ln A_1(\Gamma_1, \Gamma_2)}{\partial \Gamma_1}. \quad (110a)$$

Совершенно аналогичными действиями с равенствами (49b) и (51b) придем к формуле для R_0^b

$$R_0^b = -\frac{\partial \ln A_2(\Gamma_1, \Gamma_2)}{\partial \Gamma_2}. \quad (110b)$$

Учитывая независимость функций R^a , R^b и f_0 от φ согласно (66a), (66b) и (65b) получим выражения функций $Y_0^a|_{\varphi=\varphi_0}$ и $Y_0^b|_{\varphi=\varphi_0}$ из определения Y^a, Y^b в (36), (37) с учетом (68a), (68b):

$$\begin{aligned} Y_0^a &\equiv Y^a|_{\vartheta=0, \varphi=\varphi_0} = \\ &= -\gamma_0^a|_{\varphi=\varphi_0} \frac{\partial}{\partial \Gamma_1} \ln A_1 - \gamma_0^b|_{\varphi=\varphi_0} \frac{\partial}{\partial \Gamma_2} \ln A_1, \\ Y_0^b &\equiv Y^b|_{\vartheta=0, \varphi=\varphi_0} = -\gamma_0^b|_{\varphi=\varphi_0} \frac{\partial}{\partial \Gamma_2} \ln A_2 - \gamma_0^a|_{\varphi=\varphi_0} \frac{\partial}{\partial \Gamma_1} \ln A_2. \end{aligned}$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Подгаецкий Э.М. // Электрохимия. 1999. Т. 35. С. 528.
2. Подгаецкий Э.М. // Электрохимия. 2001. Т. 37. С. 33.
3. Подгаецкий Э.М. // Электрохимия. 2005. Т. 41. С. 20.
4. Подгаецкий Э.М. // Электрохимия. 2001. Т. 37. С. 1242.
5. Подгаецкий Э.М. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2010. № 7. С. 97–104.
6. Подгаецкий Э.М. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2013. Т. 49. С. 155.
7. Подгаецкий Э.М. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т. 50. С. 339.
8. Подгаецкий Э.М. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. С. 572.
9. Подгаецкий Э.М. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2022. Т. 58. С. 460.
10. Подгаецкий Э.М. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2021. Т. 57. С. 574.
11. Подгаецкий Э.М. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т. 48. С. 1.
12. Фихтенгольц Г.М. // Курс дифференциального и интегрального исчисления. М.: -Л.: Гос. изд-во физ. мат. лит-ры, 1960. Т. 13. С. 305.
13. Подгаецкий Э.М. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2013. Т. 49. С. 239.
14. Фихтенгольц Г.М. // Курс дифференциального и интегрального исчисления. М.: -Л.: Гос. изд-во физ. мат. лит-ры, 1960. Т. 13. С. 66.
15. Курош А.Г. // Курс высшей алгебры. М.: Гос. издат. физ. матем. лит., 1962, 431 с.
16. Фрумкин А.Н. // Тр. хим. ин-та им. Л.Я. Карпова. 1925. Т. 4. С. 56.
17. Фрумкин А.Н. // Тр. хим. ин-та им. Л.Я. Карпова. 1925. Т. 5. С. 3.
18. Подгаецкий Э.М. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. С. 237.
19. Боярская Ю.С., Грабко Д.З., Кац М.С. // Физика процессов микроиндентирования. Кишинев. 1986. Изд. Штиница, 293 с.
20. Оуара К., Лифшиц В.Г., Саранин А.А. и др. // Введение в физику поверхности. М.: Наука, 2006. 490 с.
21. Подгаецкий Э.М. // Электрохимия. 1974. Т. 10. С. 666.