

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ДВОЙНОГО СЛОЯ НА ГРАНИЦЕ МЕТАЛЛ — РАСТВОР

Характер электростатической адсорбции ионов и емкость двойного электрического слоя

В. А. Кирьянов

ВЫСТУПЛЕНИЕ ПО ВОПРОСАМ ТЕОРИИ ДВОЙНОГО СЛОЯ

Работы Баффа и Стиллинджера, а также Гурвица и др., представленные на настоящее совещание, посвящены весьма важным проблемам теории двойного электрического слоя. В связи с этим следовало бы остановиться здесь на некоторых вопросах, связанных с развитием последовательной теории двойного слоя, базирующейся на основных принципах статистической механики и правильно отражающей физическую картину описываемых явлений.

Прежде всего следует подчеркнуть, что хотя метод локального термодинамического равновесия, использованный в работе Гурвица, и является сам по себе интересным в применении к данной проблеме, однако в рамках этого метода невозможно оценить пределы применимости полученных на его основе результатов. В отличие от этого в работе Баффа и Стиллинджера используется метод, основанный на анализе разложения статистической суммы на неприводимые майеровские интегралы. Такой подход к данной проблеме является более последовательным. В принципе он эквивалентен методу коррелятивных функций Борна — Грина — Боголюбова, которым эта проблема исследовалась ранее в работах автора и др. по теории двойного слоя, включая также рассмотрение эффектов дискретности заряда при наличии специфической адсорбции ионов, о чем уже говорилось в другой работе. С физической точки зрения существенно указать также на следующий эффект.

Образование межфазной границы связано с изменением свойств и структуры растворителя в непосредственной близости от границы раздела. При этом очевидно, что наиболее сильно ориентирующее действие поверхности раздела выражено по отношению к слою молекул растворителя, находящихся в непосредственном соприкосновении с внешней фазой. С макроскопической точки зрения указанное обстоятельство проявляется как изменение эффективной диэлектрической проницаемости слоя Гельмгольца — Штерна по сравнению со значением диэлектрической постоянной гомогенной фазы растворителя. При этом степень поляризации плотного

слоя и его диэлектрическая проницаемость зависят от напряженности поля, а при наличии адсорбции дипольных капиллярно-активных веществ — от величины адсорбции этих веществ. В качестве определенного приближения целесообразно принять для плотного слоя модель континуума *. Наличие этой своеобразной «диэлектрической прослойки» должно в общем случае существенно сказываться на характере взаимодействия ионов с внешней фазой, поскольку в этом случае возникает дополнительное взаимодействие ионов с поляризацией прослойки.

Как показывает анализ соответствующих формул, энергия взаимодействия иона с металлом меняет знак на расстояниях порядка нескольких молекулярных расстояний от поверхности раздела. На малых расстояниях возникают силы отталкивания, растущие с уменьшением расстояния от поверхности металла по логарифмическому закону, и лишь на относительно больших расстояниях от металла взаимодействие зарядов слоя с металлической фазой носит характер притяжения. Еще более сложный характер носит взаимодействие ионов с произвольной внешней диэлектрической фазой.

В работах ряда авторов было детально проанализировано влияние этих эффектов на характер электростатической адсорбции ионов, емкость диффузного двойного слоя и поверхностное натяжение растворов электролитов. В основу этого исследования, как и ранее, был положен метод коррелятивных функций.

При статистическом описании межфазных границ необходимо сначала найти функцию распределения Гиббса для рассматриваемой системы

$$\bar{D}_N(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = Q_N^{-1} \cdot \exp \{-U_N(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)/\theta\}, \quad (1)$$

где Q_N — конфигурационный интеграл, $\vec{r}_i$ — координаты ионов, а $U_N(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ — энергия электростатического взаимодействия ионов при наличии внешней фазы и диэлектрической прослойки. Эта энергия определяется выражением

$$U_N(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{(i)} \frac{D_i}{8\pi} \int_{V_i} (\nabla_{r_i} \Phi_i(\vec{r}_i, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N))^2 dV_i - U_N^{\text{собств}}, \quad (2)$$

* Хотя такой квазимакроскопический подход не является вполне последовательным, тем не менее представляется вероятным, что он позволяет все же выявить основные закономерности реальной картины взаимодействия ионов с межфазной границей.

Дальнейшие возможные уточнения связаны с учетом дискретной структуры дипольного двойного слоя.

где D_i — диэлектрические проницаемости соответствующих областей, φ_i — функция распределения потенциала в области « i », а $U_N^{\text{собств}}$ — собственная энергия данной системы зарядов. Решение системы уравнений для φ_i с требуемыми граничными условиями (непрерывность потенциала и индукции поля) целесообразно искать, используя в качестве трансформант функцию Бесселя нулевого порядка $I_0(x)$.

В случае границы металл — раствор уравнение для унарной функции распределения $g_a(x)$ принимает вид

$$\frac{\partial g_a(x)}{\partial x} + \frac{1}{\theta} \frac{\partial \varphi_a(x)}{\partial x} \cdot g_a(x) + \\ + \frac{1}{v\theta} \int_{(x' > 0)} \sum_{(b)} e_b v_b \frac{\partial U_{ab}(\vec{r}, \vec{r}')}{\partial x} \cdot g_{ab}(\vec{r}, \vec{r}') d\vec{r}' = 0, \quad (3)$$

где $\varphi_a(x)$ — энергия взаимодействия заряда e_a с металлической фазой, а $U_{ab}(\vec{r}, \vec{r}')$ — бинарный потенциал кулоновского взаимодействия, модифицированный из-за наличия сил изображения (D и D_0 — диэлектрические проницаемости плотной части двойного слоя и объема раствора соответственно, d — толщина диэлектрической прослойки)

$$\varphi_a(x) = -(e_a^2/2D_0) \int_0^\infty e^{-2kx} \left\{ \frac{(D/D_0) - \text{th} kd}{(D/D_0) + \text{th} kd} \right\} dk, \quad (4)$$

$$U_{ab}(\vec{r}, \vec{r}') = (e_a e_b / D) \int_0^\infty I_0(k \varrho_{\vec{r}, \vec{r}'}) \left\{ e^{-k(x-x')} - \right. \\ \left. - \left(\frac{D/D_0 - \text{th} kd}{D/D_0 + \text{th} kd} \right) e^{-k(x+x')} \right\} dk. \quad (5)$$

Для нахождения унарной функции распределения $g_a(x)$, дающей полную информацию о детальной структуре диффузного двойного слоя, используют разложения по плазменному $v\kappa^3$ и газовому v^{-1} параметрам. Эти разложения будут относиться, естественно, ко всему спектру коррелятивных функций различных порядков, связанных друг с другом системой уравнений. Вид унарной функции распределения на малых расстояниях ($x < \kappa^{-1}$) может быть получен из уравнения (3) путем введения разложений по параметру v^{-1} :

$$g_a(x) = \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \varphi_a(x) \right\}. \quad (6)$$

В общем же случае, т. е. во всей области расстояний,

$$g_a(x) = \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} G_a(x) \right\}, \quad (7)$$

где $G_a(x)$ содержит также форм-фактор экранирования, а на малых расстояниях $G_a(x) \rightarrow \varphi_a(x)$. Асимптотическое поведение $G_a(x)$ при не очень больших концентрациях электролита устанавливается путем введения разложений по плазменному (дебаевскому) параметру. Указанным образом может быть получена замкнутая система уравнений для $g_a(x)$ и поля $(-d\varphi/dx)$.

Опуская детали расчета, следует остановиться здесь лишь на основных результатах, полученных путем анализа этих уравнений. Общее исследование данных уравнений, а также результаты численного расчета, проведенного для некоторых конкретных случаев, показывают, что адсорбция на металле может быть как положительной, так и отрицательной в зависимости от соотношения между диэлектрическими проницаемостями плотного слоя и объема раствора, толщины прослойки и концентрации раствора. Этот вывод подтверждается также поведением кривых межфазного поверхностного натяжения, рассчитанных на основе развитой здесь теории. При этом оказывается, что эффект отрицательной адсорбции ионов тем более значителен, чем выше концентрация электролита. Полученные выводы находятся в качественном согласии с результатами электрокапиллярных измерений, проведенных в работах Фрумкина с сотрудниками для случая концентрированных растворов неорганических кислот.

Аналогичные заключения можно сделать и в отношении емкости диффузного двойного слоя. В зависимости от соотношения между D и D_0 и интервала концентраций емкость диффузного двойного слоя вблизи точки электрокапиллярного максимума может быть не только больше, но и меньше емкости двойного слоя, рассчитанного по теории Гуи.

В первом случае ($D \ll D_0$) электростатическая адсорбция ионов отрицательна, преобладают электрические силы отталкивания и диффузный двойной слой «растянут» по сравнению с двойным слоем по Гуи. Напротив, при $D \approx D_0$ преобладают электрические силы притяжения и диффузный двойной слой «сжат» по сравнению с двойным слоем по Гуи. Численные расчеты показывают, что для одно-одновалентных электролитов при концентрациях $n < 10^{-3}$ н. поправки (положительные или отрицательные) не превосходят по величине $10 \div 15\%$.

В случае поливалентных электролитов эти поправки (обоих знаков, в зависимости от величины отношения D/D_0) достигают десятков и более процентов и зависят от концентрации электролита. В этой связи следует подчеркнуть, что с целью выявления истинного характера взаимодействия ионов с металлом желательно оперировать данными по емкости для поливалентных электролитов, поскольку именно в этом случае наиболее отчетливо выявляется характер указанного взаимодействия.

Кривые зависимости дифференциальной емкости от потенциала электрода для различных одно- и двухзарядных анионов изучались в ряде работ. Необходимым условием непосредственного сравнения экспериментальных данных с теорией является отсутствие в растворе специфически адсорбирующихся ионных компонент.

В последнее время на кафедре электрохимии МГУ сотрудниками Фрумкина (Дамаскин и др.) были измерены кривые зависимости дифференциальной емкости от потенциала ртутного электрода в 1; 0,1 и 0,01 н. растворах MgSO_4 . Как показывает сопоставление опытных $C - \varphi$ кривых в 0,1 н. и 0,01 н. растворах MgSO_4 с соответствующими $C - \varphi$ кривыми, рассчитанными по методу Грэма на основе теории Гуи — Чепмена, наблюдается расхождение между расчетом и опытом. При этом опытные $C - \varphi$ кривые вблизи точки нулевого заряда лежат ниже рассчитанных. Аналогичный результат наблюдался ранее для растворов $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ в работах Фрумкина с сотрудниками.