

ТЕОРИЯ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ С ДИСКРЕТНЫМ СТРОЕНИЕМ СПЕЦИФИЧЕСКИ АДСОРБИРОВАННОГО ЗАРЯДА

В. С. Крылов

Институт электрохимии АН СССР, Москва

1. Введение

Известно, что поведение двойного электрического слоя на границе раздела двух фаз, одной из которых является раствор электролита, существенно отличается от поведения, предсказываемого теорией Штерна, когда на этой границе имеет место специфическая адсорбция ионов. Так, например, наблюдаемые изменения адсорбционных скачков потенциала в зависимости от изменения логарифма активности электролита превосходят теоретические изменения примерно вдвое для границы металл — раствор [1—4] и примерно втрое для границы газ — раствор [5]. Анализ экспериментальных данных показывает, что изотерма Лэнгмюра, лежащая в основе теории Штерна, неприменима для описания специфической адсорбции анионов на ртути [6]. Опытами установлено также, что величина, фигурирующая в теории Штерна как энергия специфической адсорбции, существенно зависит от электрического заряда, имеющегося на электроде [3, 4, 7]. Подобного рода противоречия, как впервые отметил А. Н. Фрумкин [8], обусловлены тем обстоятельством, что в теории Штерна игнорируется взаимодействие между адсорбированными ионами и вследствие этого заряды ионов как бы размазываются по плоскостям, параллельным границе раздела фаз. Совершенно очевидно, что при реально невысоких степенях заполнения адсорбированного слоя электростатический потенциал в точке, где адсорбирован некоторый ион, должен зависеть от взаимодействия этого иона со всеми остальными ионами и, следовательно, заметно отличаться от среднего потенциала в плоскости адсорбции. Различие между этими двумя потенциалами не может не сказываться на измеряемых характеристиках двойного слоя и поэтому должно учитываться в теории. Хотя попытки такого учета предпринимались ранее [9—11], они носили скорее качественный, чем количественный характер. Однако уже из работы Эршлера [10] следовало, что эффект дискретности адсорбированного заряда, рассчитанный на основе разумных физических предположений, не только дает качественно правильный

ход измеряемых зависимостей, но и приводит к хорошему количественному соответствию с экспериментом, особенно для границы ртуть — раствор. В настоящей работе делается попытка построения единой теории двойного слоя с учетом как дискретного строения адсорбированного заряда, так и статистического характера распределения ионов в диффузной области. При этом используются некоторые модельные представления, выдвинутые ранее другими авторами.

2. Постановка задачи

Рассматривается двойной электрический слой на плоской границе ($x = -\beta$) раздела двух фаз, одной из которых является поверхностно-активный электролит ($x \geq \beta$), а другая представляет собой либо идеальный диэлектрик с диэлектрической проницаемостью D_1 , либо идеально поляризуемый металлический электрод, характеризуемый средней плотностью поверхностного заряда q . Предполагается, что специфически адсорбированные ионы имеют одинаковую валентность и удерживаются специфическими адсорбционными силами (ковалентными или ван-дер-ваальсовыми) в фиксированных положениях на плоскости $x = 0$ (средняя плотность адсорбированного заряда будет обозначаться через σ). Предполагается также, что минимальное расстояние, на которое могут приблизиться к границе раздела центры неадсорбированных ионов, равно δ ($\delta > \beta$). Поэтому все пространство оказывается условно разделенным на три области: I ($x \leq -\beta$) — граничащая с раствором фаза; II ($-\beta \leq x \leq \gamma = \delta - \beta$) — внутренняя, или плотная, часть двойного слоя; III ($x \geq \gamma$) — диффузная область двойного слоя. Предполагается, что распределение потенциала в плотном слое, как и во всех остальных областях, описывается усредненным уравнением Пуассона, причем диэлектрические проницаемости D_2 и D_3 , учитывающие наличие растворителя, различны для плотной и диффузной областей. Задача, таким образом, заключается в нахождении совместного решения трех уравнений Пуассона при заданном распределении заряда в областях I и II:

$$\begin{aligned} \Delta\psi_1(\vec{r}) &= 0; \quad \Delta\psi_2(\vec{r}) = -\frac{4\pi e z_0}{D_2} \delta(x) \sum_{(m, n)} \delta(y - y_{mn}) \delta(z - z_{mn}); \\ \Delta\psi_3(\vec{r}) &= -\frac{4\pi}{D_3} q(\vec{r}), \end{aligned} \quad (1)$$

где индексами (m, n) обозначены фиксированные положения адсорбированных ионов в плоскости $x = 0$. Плотность объемного заряда $q(\vec{r})$, вообще говоря, неизвестна, и для ее определения необходимо решить задачу о статистическом распределении ионов диффузной области, находящихся в заданном внешнем электрическом поле.

3. Электрическое поле в диффузном слое

Статистическое распределение ионов в диффузной области двойного слоя можно описывать совокупностью коррелятивных функций $F_{a_1 \dots a_s}(r_1, \dots, r_s)$, определенных следующим образом:

$$F_{a_1 \dots a_s}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_s) = \frac{V^s}{Q_N} \int \exp \left\{ -\frac{U_N(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)}{kT} \right\} d\vec{r}_{s+1} \dots d\vec{r}_N, \quad (2)$$

где V — объем системы, N — полное число ионов в системе, $U_N(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ — потенциальная энергия всей совокупности ионов, Q_N — конфигурационный интеграл. Для поставленной задачи достаточно знать унарные функции $F_a(\vec{r})$, поскольку последние связаны с плотностью заряда $\rho(\vec{r})$; если c_a — объемная концентрация ионов сорта «а», то

$$\rho(\vec{r}) = e \sum_{(a)} c_a z_a F_a(\vec{r}). \quad (3)$$

Выделяют из $U_N(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ электростатическую энергию некоторого произвольного иона a_1 с валентностью z_1 , находящегося вблизи точки $\vec{r}_1$, и обозначают эту энергию через $ez_1\phi_1$. Остальную часть энергии U_N выражают через U_N^0 , так что

$$U_N = U_N^{(0)} + ez_1\phi_1. \quad (4)$$

Кирквудом и его сотрудниками [12, 13] был предложен метод приближенного вычисления коррелятивных функций (2), основанный на формальном разложении этих функций в степенные ряды по параметру z_1 . Чтобы обосновать корректность этого метода и оценить область его применимости, нужно разложить функции (2) по степеням безразмерной величины $ez_1\phi_1/kT$ при таких физических условиях, когда эта величина мала по сравнению с единицей. Можно показать [14—16], что при объемных концентрациях, определяемых условием $\bar{r} > r_d$ ($\bar{r}$ — среднее расстояние между ионами, r_d — дебаевский радиус), и при достаточно большом эффективном радиусе короткодействия ξ между ионами ($\xi > e^2 z_1^2 / 2D_3 kT$) величина $ez_1\phi_1/kT$ пропорциональна параметру $\epsilon_1 = e^2 z_1^2 / D_3 kT \bar{r}$ в объеме раствора и параметру $\epsilon_2 = |ez_1 \bar{\psi}_3(\gamma)| / kT$ вблизи границы диффузного слоя $x = \gamma$ [величина $\bar{\psi}_3(\gamma)$ представляет собой средний электростатический потенциал этой границы]. При очень малых объемных концентрациях, когда $\bar{r} < r_d$, электростатическая энергия иона определяется его взаимодействием с дебаевским облаком, и отношение $ez_1\phi_1/kT$ в объеме раствора становится пропорциональным

параметру $\epsilon_3 = (\bar{r}/r_d)^3$. Следует заметить, что в водных растворах одно-одновалентных электролитов при $T = 300^\circ \text{K}$ имеют место соотношения $\epsilon_1 = 0,6 \sqrt[3]{c}$, $\epsilon_3 = 54 \sqrt{c}$ (концентрация c выражена в молях на литр), так что условия $\epsilon_1 < 1$, $r_d < \bar{r}$ выполняются при $3,3 \cdot 10^{-4} < c < 4,6$, тогда как $\epsilon_3 < 1$ при $c < 3,3 \cdot 10^{-4}$. Это означает, что разложение по степеням параметра ϵ_1 может быть справедливым при концентрациях, на 2—3 порядка превосходящих те, при которых применимо разложение по степеням ϵ_3 (линеаризованное уравнение Пуассона — Больцмана в классической теории диффузного слоя справедливо с точностью до членов 1-го порядка малости по ϵ_2 и ϵ_3).

Разложив выражение (2) с точностью до членов 1-го порядка малости по параметру $\epsilon z_1 \phi_1 / kT$, можно получить замкнутое уравнение для унарной функции с учетом явного вида короткодействия между ионами [15] (короткодействие в рамках данной работы описывается моделью жестких шаров с диаметром ζ). Решение этого уравнения определяет плотность $\rho(\vec{r})$, что позволяет в свою очередь решить систему (1) и найти распределение потенциала во всем пространстве. Характерно, что полученное распределение является функцией трех координат, т. е. изменяется от точки к точке в плоскостях $x = \text{const}$ в соответствии с дискретностью адсорбированного заряда. Поскольку распределение потенциала найдено в виде квадратур, не выражающихся конечными комбинациями элементарных функций [15, 16], исследование полученных результатов было проведено путем усреднения по плоскостям $x = \text{const}$. На рис. 1 показано поведение усредненного безразмерного потенциала $Z(x^*) = \psi_3(x^*)/\psi_3^0(\gamma)$, где $\psi_3^0(\gamma)$ — средний потенциал плоскости $x = \gamma$, вычисленный по теории Гуи — Штерна, $x^* = (x - \gamma)/\zeta$ — безразмерное расстояние от плоскости $x = \gamma$.

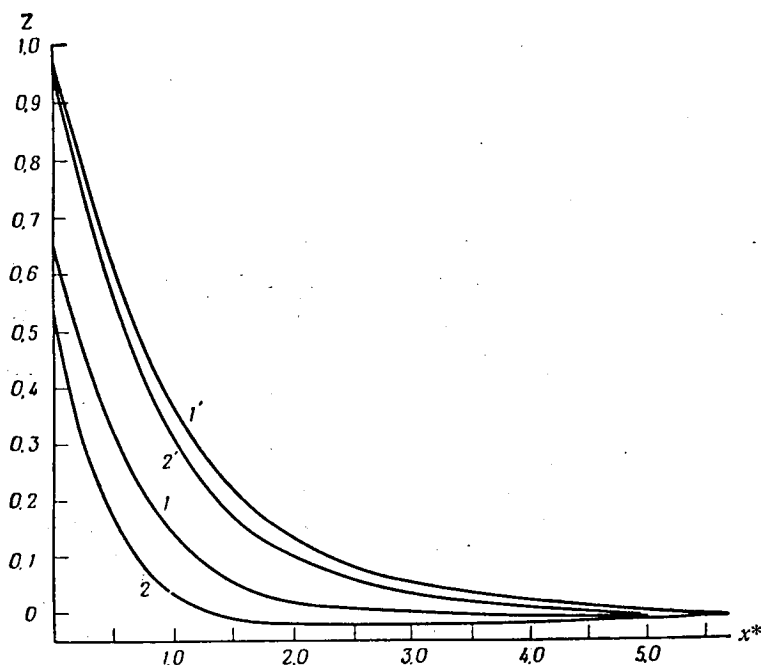
Анализ поведения потенциала в зависимости от концентрации раствора и расстояния до межфазной границы показывает, что при малых концентрациях электролита для диффузной области двойного слоя справедлива классическая теория Гуи — Чепмена, а при увеличении концентрации потенциал в этой области падает с удалением в глубь раствора значительно быстрее, чем это предсказывает классическая теория. Соответственно более резко возрастает дифференциальная емкость диффузного слоя C_d . Это видно из табл. 1, в которой даны значения $C_d/C_d^{(0)}$ ($C_d^{(0)}$ — емкость, соответствующая теории Гуи — Чепмена) для незаряженной межфазной границы в зависимости от молярных значений концентрации.

Полученные результаты показывают, что эффективная толщина диффузного слоя (т. е. длина, на которой происходит основное падение потенциала) уменьшается не обратно пропорционально

Таблица 1

Концентрация, моль/л	$C_d/C_d^{(0)}$	Концентрация, моль/л	$C_d/C_d^{(0)}$
$4,4 \cdot 10^{-3}$	1,00	0,47	1,51
0,10	1,07	0,50	1,58
0,35	1,32	0,60	1,82
0,44	1,45		

квадратному корню из концентрации, как в классической теории, а по более резкому закону. Это обстоятельство позволяет предположить, что при тех концентрациях, когда электростатическая энер-



Р и с. 1. Зависимость $Z(x^*)$ для $\kappa\zeta = 1,03$ (кривая 1) и $\kappa\zeta = 1,15$ (кривая 2); 1' и 2' — соответствующие кривые, рассчитанные по теории Гуи — Штерна.

гия каждого иона перестает быть малой и метод Кирквуда заведомо неприменим, эффективная толщина диффузной области становится настолько малой по сравнению с толщиной плотного слоя, что ею можно пренебречь. Таким образом, если в одном предельном случае при достаточно малых концентрациях можно описывать распре-

деление потенциала в диффузном слое линеаризованным уравнением Пуассона — Больцмана (зависящим, однако, от трех координат), то в другом предельном случае при достаточно больших концентрациях приходят к модели Эршлера [10].

4. Электрическое поле в плотном слое при больших объемных концентрациях электролита

Согласно теории Гуи — Штерна, эффективное расстояние, на котором падает основная часть потенциала в диффузном слое, равно для водных растворов одно-одновалентных электролитов при комнатной температуре $\kappa^{-1} = 3,33 \text{ \AA} / \sqrt{c}$. Уже было показано, что при переходе к более высоким концентрациям основное падение потенциала происходит на расстояниях тем меньших κ^{-1} , чем выше концентрация. Поэтому в достаточно концентрированных растворах в нулевом приближении можно считать, что весь заряд диффузной области непрерывно распределен в плоскости $x = \gamma$, обладающей свойством эквипотенциальности. Такая модель двойного слоя была предложена Эршлером [10]. Некоторые качественные выводы, полученные с помощью этой модели, как уже указывалось, позволили объяснить экспериментальные данные, необъяснимые с точки зрения теории Гуи — Штерна [1, 2]. В настоящей работе дается строгое математическое решение краевой задачи для распределения потенциала в рамках модели Эршлера [17] и разрабатываются эффективные методы численного расчета основных характеристик плотного слоя. При этом не делается никаких предположений о величинах степени заполнения адсорбированного слоя θ и заряда межфазной границы q , а также о соотношении между диэлектрическими проницаемостями среды $x < -\beta$ (D_1) и плотного слоя (D_2). Общая формула для распределения потенциала в плотном слое имеет вид [18]

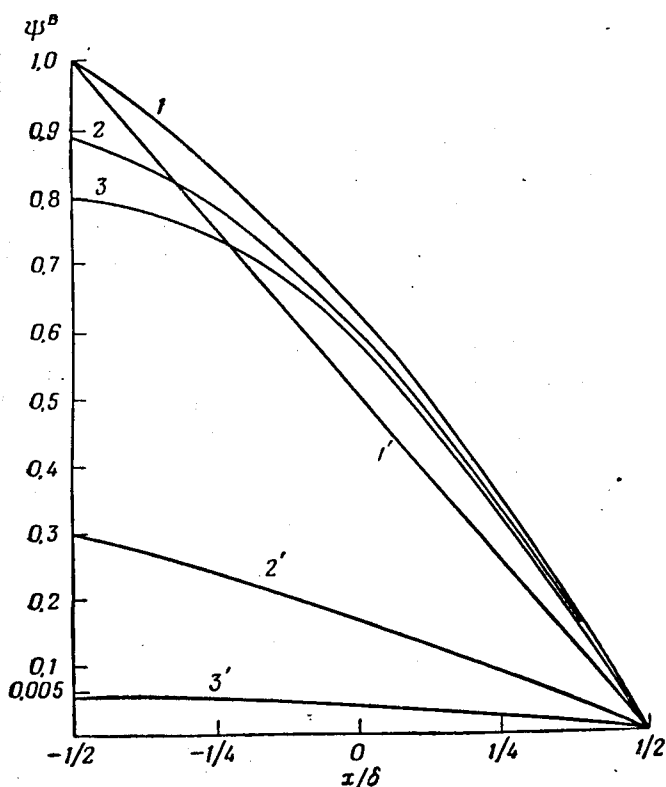
$$\psi_2(\vec{r}) = \frac{\gamma - x}{\delta} \psi_0 \delta_{1\omega_1} - \frac{ez_0}{D_2} \sum_{(m, n)} \int_0^\infty \left\{ \frac{(\omega_1 - e^{2\lambda\beta}) e^{\lambda x} + \omega_1 (1 - e^{2\lambda\gamma}) e^{-\lambda x}}{\omega_1 - e^{2\lambda\delta}} - e^{-\lambda |x|} \right\} I_0(\lambda R_{mn}) d\lambda, \quad (5)$$

где $\delta_{1\omega_1}$ — символ Кронекера, $\omega_1 = (D_1 - D_2)/(D_1 + D_2)$, $I_0(\lambda R_{mn})$ — функция Бесселя 1-го рода, $R_{mn}^2 = (y - y_{mn})^2 + (z - z_{mn})^2$, ψ_0 — среднее падение потенциала в плотном слое, равное

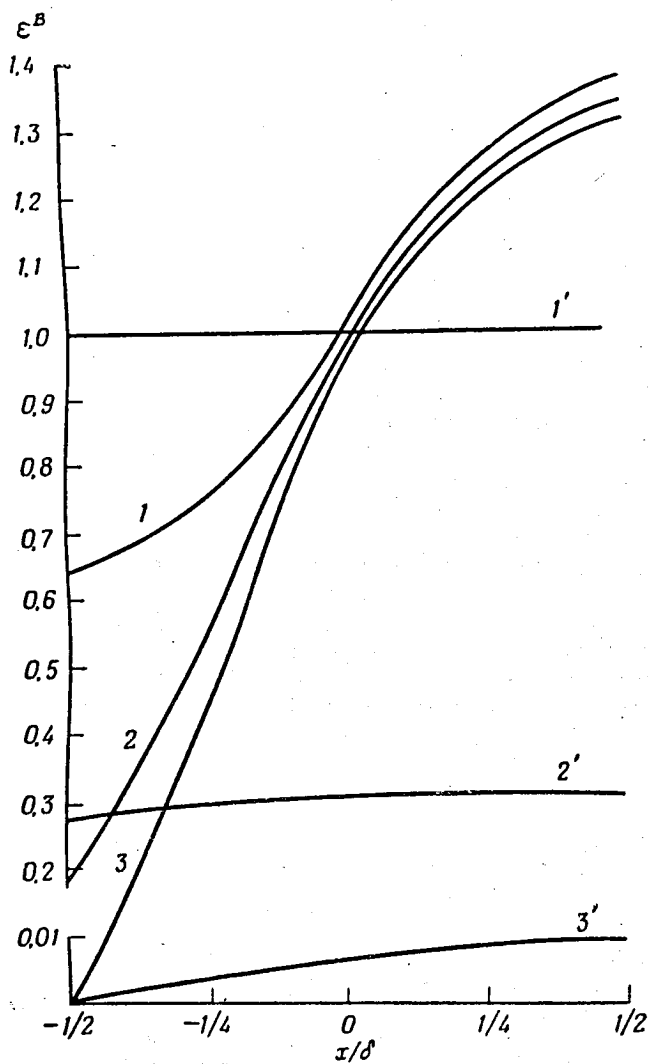
$$\psi_0 = \frac{4\pi}{D_2} (q\delta + \sigma\gamma). \quad (6)$$

Очевидно, что случай $\omega_1 = 1$ отвечает границе металл — раствор, а случай $-1 \leq \omega_1 \leq 0$ — границе газ — раствор. Однако, основываясь на экспериментальных данных по адсорбционным скачкам потенциала на границе воздух — раствор [5], можно показать, что для этой границы имеет место соотношение $D_2 \gg D_1 \approx 1$, т. е. $\omega_1 \approx -1$. Поэтому всюду в дальнейшем следует относить случай $\omega_1 = -1$ к границе воздух — раствор.

Распределение (5) и все полученные с его помощью формулы поддаются детальному исследованию, хотя и не выражаются конеч-



Р и с. 2. Распределение потенциала Ψ^B
1, 2, 3 — кривые, соответствующие значениям параметра ω_1 , равным 1,0; -1 при



и напряжённости ϵ^B в плотном слое.

$\theta = 25\%$; 1', 2', 3' — кривые для тех же значений ω_1 , но при $\theta = 1\%$.

ными комбинациями элементарных функций. Например, при $R_{mn} > 0$ выражение (5) принимает вид

$$\psi_2(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{\gamma-x}{\delta} \psi_0 + \frac{4ez_0}{D_2\delta} \sum_{(m,n)} \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^{k+1} \sin \frac{k\pi\gamma}{\delta} \sin \times \\ \times \frac{k\pi(x+\beta)}{\delta} K_0\left(\frac{k\pi R_{mn}}{\delta}\right) (\omega_1=1); \\ \frac{4ez_0}{D_2\delta} \sum_{(m,n)} \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^{k+1} \sin \frac{\pi\gamma(2k-1)}{2\delta} \cos \times \\ \times \frac{\pi(x+\beta)(2k-1)}{2\delta} K_0\left(\frac{\pi(2k-1)R_{mn}}{2\delta}\right) (\omega_1=-1), \end{cases} \quad (7)$$

где K_0 — функции Макдональда. Начиная с некоторых небольших номеров, эти функции становятся практически совпадающими с нулевыми членами их асимптотических разложений

$$K_0(t) = \sqrt{\frac{\pi}{2t}} e^{-t}. \quad (8)$$

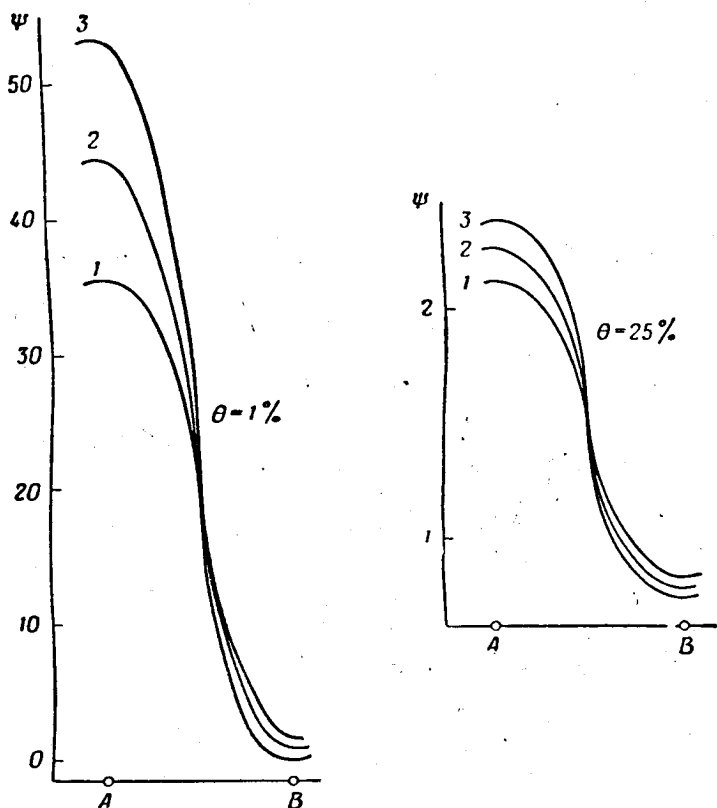
Поэтому суммы рядов типа (7) определяются несколькими первыми членами. Предположив, что центры адсорбированных ионов расположены в узлах правильной гексагональной сетки с параметром r_0 , можно с любой заранее заданной точностью рассчитать значения потенциала и напряженности электрического поля в плотном слое. В качестве примера [18] такие значения были рассчитаны для точек, принадлежащих двум прямым, одна из которых проходит через некоторый адсорбированный ион (точка А), а другая находится на одинаковом расстоянии от трех ближайших адсорбированных ионов (точка В). Чтобы не усложнять расчет дополнительными параметрами, был рассмотрен случай $\beta = \gamma = \delta/2$ при незаряженной межфазной границе, т. е. при

$$\psi_0 = \psi_V = \frac{4\pi\sigma\gamma}{D_2}. \quad (9)$$

На рис. 2 показан ход безразмерного потенциала $\Psi^B = \psi^B/\psi_0$ и безразмерной напряженности $\epsilon^B = -(\partial\Psi^B/\partial x)\delta$ для двух значений степени заполнения θ и трех значений параметра ω_1 .

Видно, в частности, что предположение об однородности электрического поля в плотном слое, использованное в ряде работ [3, 4, 11, 19], справедливо для границы металл — раствор только в случае достаточно малых степеней заполнения адсорбированного слоя ($\theta \sim 1\%$). На границе газ — раствор электрическое поле существенно неоднородно при любых физически реальных заполнениях. Как и следовало ожидать, с возрастанием θ участки кривых,

относящиеся к области $0 \leq x \leq \delta/2$ и соответствующие различным ω_1 , сближаются. Это означает, что с возрастанием степени заполнения влияние адсорбированных ионов на область $0 \leq x \leq \delta/2$



Р и с. 3. Распределение потенциала Ψ в плоскости $x = -\delta/4$. Точка A расположена против адсорбированного иона, точка B равноудалена от трех ближайших адсорбированных ионов.

1 — $\omega_1 = 1$; 2 — $\omega_1 = 0$; 3 — $\omega_1 = -1$.

становится все более существенным по сравнению с влиянием межфазной границы. На рис. 3 показано изменение потенциала в плоскости $x = -\delta/4$. Амплитуда этих изменений возрастает с уменьшением степени заполнения и с приближением к плоскости $x = 0$, т. е. к адсорбированному слою. Изменения потенциала в плоскостях $x = \text{const}$, обусловленные эффектом дискретности адсорбированного заряда, должны сказываться на многих физических свойствах

плотного слоя. В частности, они должны влиять на ориентацию дипольных молекул растворителя, находящихся в плотном слое. От этой ориентации существенно зависит эффективная диэлектрическая проницаемость плотного слоя и, следовательно, поведение кривых дифференциальной емкости [19—21]. Кроме того, неэкви-потенциальность плоскостей $x = \text{const}$ должна влиять на скорость электрохимических процессов, протекающих вблизи межфазной границы, и на работу адсорбции поверхностно-активных ионов. Последнее обстоятельство является основной причиной расхождения теории Штерна с экспериментальными данными и будет подробно изучено в следующем параграфе.

5. Микропотенциал и адсорбционная изотерма

Микропотенциалом ψ_M будет называться электростатический потенциал, создаваемый в точке, где адсорбирован некоторый фиксированный ион всеми остальными ионами и зарядами межфазной границы. Если пренебречь толщиной диффузной области, положить $\beta = \gamma = \delta/2$ и считать адсорбированные ионы закрепленными в узлах правильной гексагональной сетки с параметром r_0 , то формула для микропотенциала ψ_M принимает вид [17, 22]

$$\psi_M = \frac{1}{2} \delta_{\omega_1} \psi_0 + \alpha(\xi) \psi_V, \quad (10)$$

где в данном случае

$$\alpha(\xi) = \begin{cases} \frac{6\sqrt{3}}{\pi\xi^2} \sum_{k=1}^{\infty} \left[\sum_{m=1}^{\infty} K_0\left(\frac{\pi m(2k-1)}{\xi}\right) + \right. \\ \left. + \sum_{m=2}^{\infty} \sum_{n=1}^{m-1} K_0\left(\frac{\pi(2k-1)}{\xi} \sqrt{m^2+n^2-mn}\right) \right] (\omega_1=1); \\ \frac{3\sqrt{3}}{\pi\xi^2} \sum_{k=1}^{\infty} \left[\sum_{m=1}^{\infty} K_0\left(\frac{\pi m(2k-1)}{2\xi}\right) + \right. \\ \left. + \sum_{m=2}^{\infty} \sum_{n=1}^{m-1} K_0\left(\frac{\pi(2k-1)}{2\xi} \sqrt{m^2+n^2-mn}\right) \right] (\omega_1=-1); \end{cases} \quad (11)$$

$\xi = \delta/r_0$ ($\theta = 0,9 \xi^2$), ψ_V — адсорбционный скачок потенциала, определяемый формулой (9).

В рассматриваемой модели, которую называют моделью «гексагональной решетки» и обозначают индексами h, l , не учитывается тепловое движение адсорбированных ионов, т. е., по существу, исследуется максимальное влияние эффекта дискретности.

Недавно Левиным и сотрудниками [23] была предложена другая, более простая модель, так называемая модель «вырезанного диска», которую обозначают индексами *c. d.* В этой модели при расчете микропотенциала учитывается дискретность заряда лишь вблизи данного адсорбированного иона, а заряд остальных ионов считается непрерывно распределенным в плоскости адсорбции. Следовательно, эта модель позволяет учесть тепловое движение ионов, сглаживающее эффект дискретности. В результате для ψ_M получается формула (10), но с другими значениями α (ξ):

$$\alpha^{(c. d.)}(\xi) = \begin{cases} \frac{0,67}{\xi} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{2k-1} K_1 \left(\frac{1,648(2k-1)}{\xi} \right) (\omega_1=1); \\ \frac{0,67}{\xi} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{2k-1} K_1 \left(\frac{0,824(2k-1)}{\xi} \right) (\omega_1=-1). \end{cases} \quad (12)$$

В табл. 2 и на рис. 4 приведены зависимости $\alpha^{h.l.}(\xi)$ и $\alpha^{c.d.}(\xi)$, рассчитанные соответственно по формулам (11) и (12), причем индекс 1 относится к границе металл — раствор, индекс 2 — к границе воздух — раствор.

В пределах рассчитанных значений α минимальное расхождение между моделями для границы металл — раствор составляет 30% (при $\xi = 1$), максимальное — в 20 раз (при $\xi = 0,24$). Для границы воздух — раствор минимальное расхождение составляет 14% (при $\xi = 1$), максимальное — в 3 раза (при $\xi = 0,24$). Поскольку значения α_1 во всей области изменения ξ не превосходят 0,15, второй член в правой части формулы (10) всегда значительно меньше первого, поэтому различие моделей практически не влияет на величину микропотенциала. Иная ситуация имеет место для границы воздух — раствор, так как второй член в правой части (10) является основным, а расхождение между моделями увеличивается с уменьшением степени заполнения. Это различие должно особенно сильно проявляться в поведении адсорбционной изотермы, т. е. в зависимости

$$\frac{\partial \psi_V}{\partial \ln a_{\pm}} = f(\psi_V),$$

где $a_{\pm}$ — средняя активность электролита. Такая зависимость в предположении малых степеней заполнения адсорбированного слоя имеет вид [22]

$$\frac{\partial \psi_V}{\partial \ln a_{\pm}} = \left\{ \frac{RT}{F\psi_V} \left[1 - \frac{\partial \ln(\gamma/D_2)}{\partial \psi_V} \psi_V \right] + \frac{1}{e} \frac{\partial W^{(e)}}{\partial \psi_V} \right\}^{-1} \frac{RT}{F}, \quad (13)$$

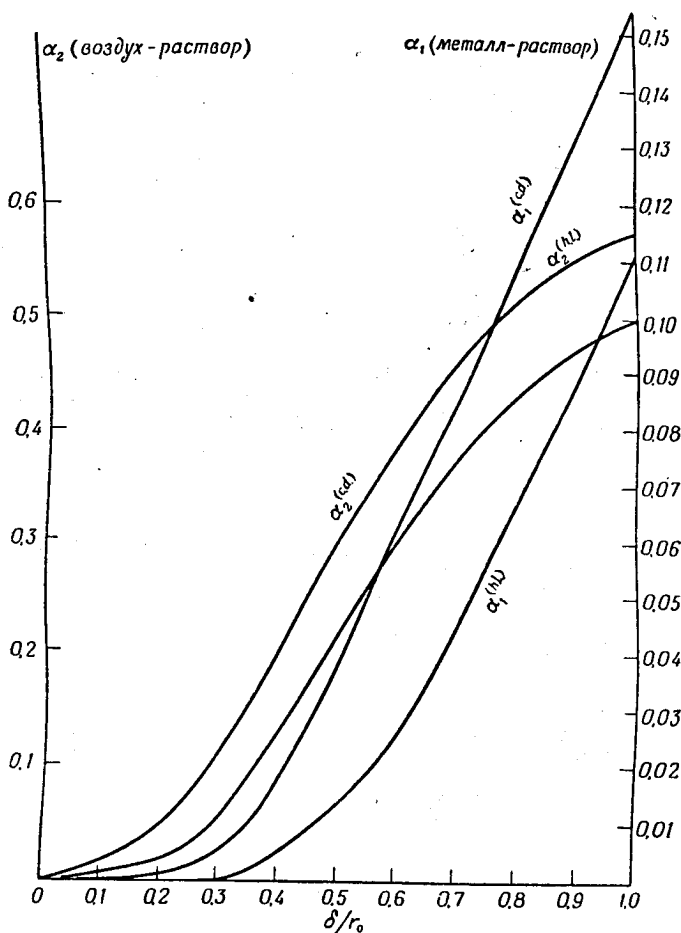
где

$$W^{(e)} = e z_0 \left(\frac{1}{2} \psi_{\text{ind}} + \psi_M \right), \quad (14)$$

Таблица 2

ξ	1	0,785	0,628	0,523	0,448	0,392	0,348	0,314	0,286	0,262	0,241	
θ (%)	90	55,5	35,5	24,6	18,1	13,8	10,9	8,87	7,36	6,18	5,23	
$\omega_1=1$	$\alpha_1^{(h.l.)}$	0,110	$6,33 \cdot 10^{-2}$	$3,18 \cdot 10^{-2}$	$1,49 \cdot 10^{-2}$	$7,00 \cdot 10^{-3}$	$3,14 \cdot 10^{-3}$	$1,39 \cdot 10^{-3}$	$5,95 \cdot 10^{-4}$	$2,54 \cdot 10^{-4}$	$1,08 \cdot 10^{-4}$	$4,50 \cdot 10^{-5}$
	$\alpha_1^{(c.d.)}$	0,152	0,104	$6,83 \cdot 10^{-2}$	$4,31 \cdot 10^{-2}$	$2,71 \cdot 10^{-2}$	$1,70 \cdot 10^{-2}$	$1,03 \cdot 10^{-2}$	$6,84 \cdot 10^{-3}$	$4,02 \cdot 10^{-3}$	$2,51 \cdot 10^{-3}$	$1,51 \cdot 10^{-3}$
$\omega_1=-1$	$\alpha_2^{(h.l.)}$	0,497	0,416	0,318	0,236	0,175	0,126	$9,07 \cdot 10^{-2}$	$6,33 \cdot 10^{-2}$	$4,38 \cdot 10^{-2}$	$3,03 \cdot 10^{-2}$	$2,09 \cdot 10^{-2}$
	$\alpha_2^{(c.d.)}$	0,573	0,503	0,398	0,321	0,261	0,203	0,161	0,124	0,105	$8,61 \cdot 10^{-2}$	$6,81 \cdot 10^{-2}$

$W(e)$ — электростатическая энергия адсорбированного иона, ψ_{ind} — потенциал поля зарядов, индуцированных данным адсорбированным ионом в месте нахождения этого иона.



Р и с. 4. Значения $\alpha(\xi)$, вычисленные с помощью двух моделей дискретного адсорбированного заряда.

Выражение (13) содержит в неявном виде зависимость величин γ и D_2 от напряженности поля, создаваемого адсорбированными ионами. Не учитывая этой зависимости, невозможно объяснить имеющиеся экспериментальные данные для границы воздух — раствор [5]. Эти данные указывают на примерно одинаковый адсорбционный эффект для границ концентрированных растворов

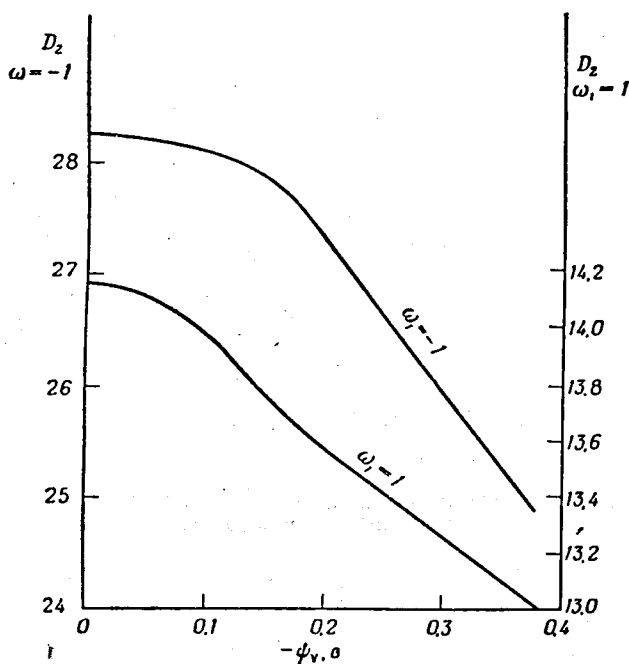
неорганических кислот с воздухом и ртутью. Кроме того, экспериментальные изотермы для границы воздух — раствор имеют своеобразную ступенчатую форму (рис. 6). Оказывается, что путем разумного подбора зависимостей параметров γ и D_2 от ψ_V (и, следовательно, от среднего электрического поля в плотном слое) можно получить кривые, близкие к экспериментальным. В частности, были рассмотрены следующие зависимости:

$$D_2 = \begin{cases} 14,2 - 21,3\psi_V^2 & (\omega_1 = 1) \\ 28,2 - 12,7\psi_V^2 & (\omega_1 = -1) \end{cases} \quad 0 \leq |\psi_V| \leq 0,125b, \quad (15)$$

$$\begin{cases} 14,3 + 3,2\psi_V & (\omega_1 = 1) \\ 30,2 + 14,4\psi_V & (\omega_1 = -1) \end{cases} \quad 0,187b \leq |\psi_V| \leq 0,375b,$$

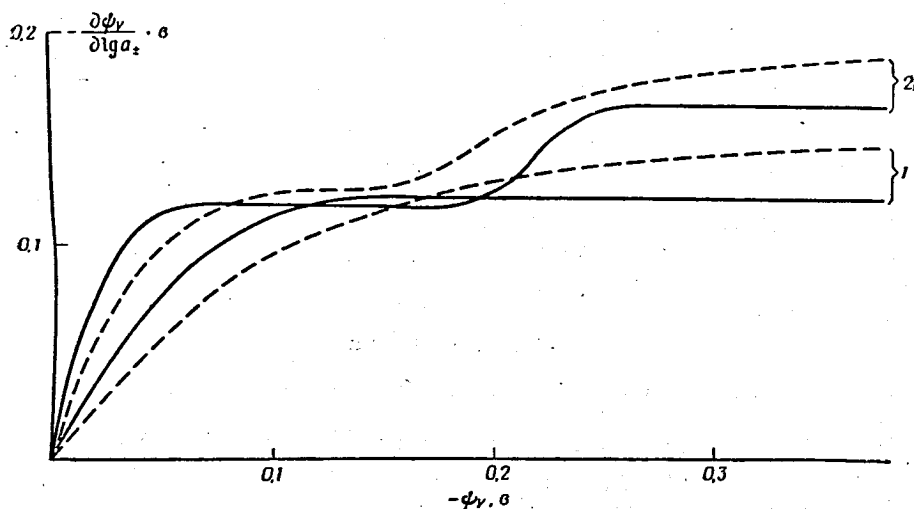
$$\gamma = \begin{cases} 0,06D_2\text{Å} & (\omega_1 = 1), \\ 0,075D_2\text{Å} & (\omega_1 = -1). \end{cases} \quad (16)$$

На рис. 5 показана предполагаемая зависимость $D_2(\psi_V)$. Выбранные зависимости $D_2(\psi_V)$ и $\gamma(\psi_V)$ приводят к изотермам, показанным на рис. 6 пунктирными линиями.



Р и с. 5. Зависимости $D_2(\psi_V)$ для границ металл — раствор и воздух — раствор.

Если принять во внимание [3, 4], что для иона Br^- величина γ всегда больше, чем для иона Cl^- , то аналогичные теоретические изотермы для раствора HBr во всей области концентраций будут расположены несколько ниже, чем для раствора HCl . Этот результат был описан в работе [5].



Р и с. 6. Адсорбционные изотермы для границ HCl — ртуть и HCl — воздух. 1 — граница металл — раствор HCl ; 2 — граница воздух — раствор HCl . Сплошные линии — эксперимент, пунктирные линии — теория.

Таким образом, сравнение теоретических изотерм с экспериментальными показывает, что наряду с существенно различной адсорбируемостью ионов на границах металл — раствор и воздух — раствор имеет место существенно различное влияние электрического поля адсорбированных ионов на основные характеристики плотного слоя на обеих границах.

Автором было проведено сравнение экспериментальных данных, относящихся к границе воздух — раствор, с результатами, полученными на основе моделей «гексагональной решетки» и «вырезанного диска», без учета эффектов диэлектрического насыщения и электрострикции в плотном слое. Если θ не превосходит 9% при $|\psi_V| \geq 0,3 \text{ в}$, то теория дает следующие соотношения:

$$-\left(\frac{\partial \psi_V}{\partial \ln a_{\pm}}\right)^{(h.l.)} \geq 3,9 \frac{RT}{F}; \quad -\left(\frac{\partial \psi_V}{\partial \ln a_{\pm}}\right)^{(c.d.)} \geq 2,7 \frac{RT}{F}.$$

Экспериментальные данные таковы [5]:

$$-\frac{\partial \psi_V}{\partial \ln a_{\pm}} < \begin{cases} 2,8 \frac{RT}{F} & (\text{граница HCl—воздух}); \\ 2,5 \frac{RT}{F} & (\text{граница HBr—воздух}). \end{cases}$$

Таким образом, в предположении постоянных γ и D_2 модель «с. d.» дает несколько лучшее согласие с экспериментом, чем модель «h. l.» Следует, однако, отметить, что модель «с. d.», обладающая известными преимуществами при расчете микропотенциала, не позволяет найти пространственное распределение электрического поля в плотном слое. Это обстоятельство делает невозможным применение модели «с. d.» к рассмотрению таких важных проблем, как, например, влияние электрического поля на кинетические процессы, протекающие в поверхностном слое.

Л и т е р а т у р а

1. Есин О. А., Марков Б. Ф., ЖФХ, 13, 318 (1939).
2. Иофа З. А., Фрумкин А. Н., ЖФХ, 18, 268 (1944).
3. Граһаме D. C., J. Am. Chem. Soc., 80, 4201 (1958).
4. Граһаме D. C., Parsons R., J. Am. Chem. Soc., 83, 1291 (1961).
5. Гуренков Б. С., ЖФХ, 30, 1830 (1956).
6. Parsons R., Trans. Faraday Soc., 51, 1518 (1955); Труды 4-го совещания по электрохимии, Изд. АН СССР, 1959, стр. 42.
7. Граһаме D. C., Chem. Revs., 41, 441 (1947).
8. Фрумкин А. Н., Успехи химии, 4, 967 (1935); Ворсиня М. А., Фрумкин А. Н., ЖФХ, 17, 308 (1943).
9. Есин О. А., Шихов В. М., ЖФХ, 17, 236 (1943).
10. Эршлер Б. В., ЖФХ, 20, 679 (1946).
11. Граһаме D. C., Z. Elektrochem., 62, 264 (1958).
12. Kirkwood J. G., Poirier J. C., J. Phys. Chem., 58, 591 (1954).
13. Stillinger F. H., Kirkwood J. G., J. Chem. Phys., 33, 1282 (1960).
14. Фаулер Р., Гуггенгейм Э., Статистическая термодинамика, ИЛ, М., 1949, стр. 427—430.
15. Крылов В. С., Левич В. Г., ЖФХ, 37, 106 (1963).
16. Левич В. Г., Крылов В. С., ДАН СССР, 141, 1403 (1961).
17. Левич В. Г., Кирьянов В. А., Крылов В. С., ДАН СССР, 135, 1425 (1960).
18. Крылов В. С., ДАН СССР, 144, 155 (1962).
19. Watts-Tobin R. J., Phil. Mag., 6, 61, 133 (1961).
20. Граһаме D. C., J. Am. Chem. Soc., 76, 4819 (1954); 79, 2093 (1957); Z. Elektrochem., 59, 740 (1955).
21. Дамаскин Б. Б., Шварц Е., Фрумкин А. Н., ДАН СССР, 140, 630 (1961).
22. Левич В. Г., Крылов В. С., ДАН СССР, 142, 123 (1962).
23. Levine S., Bell G. M., Calvert D., Canadian J. Chem., 40, 518 (1962).