

СТРОЕНИЕ И ЕМКОСТЬ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА МЕТАЛЛ — РАСПЛАВЛЕННАЯ СОЛЬ

Ю. А. Чизмаджев

ВЫСТУПЛЕНИЕ ПО ДОКЛАДУ Е. А. УКШЕ,
Н. Г. БУКУН, Д. И. ЛЕЙКИС И А. Н. ФРУМКИНА

Экспериментальные данные, о которых сообщил Укше, показывают, что емкость двойного электрического слоя в расплавленных солях обладает рядом интересных особенностей. Во-первых, емкость в расплавах значительно превосходит емкость двойного слоя в растворах электролитов. Далее, она в отличие от емкости в разбавленных растворах оказывается возрастающей функцией температуры. Наконец, емкость в расплавах, как правило, является симметричной функцией потенциала.

Построение последовательной статистической теории этого явления связано с огромными трудностями. Следует пояснить, что под последовательной теорией понимают такую теорию, в которую в качестве исходных данных вводится закон взаимодействия между частицами системы. Существующие математические методы позволяют получать надежные результаты только в случае разбавленных растворов электролитов (решение Дебая — Хюккеля). Можно, однако, обойти трудности, связанные с учетом сильного взаимодействия между ионами в расплаве, если сформулировать задачу следующим образом [1].

Как известно, ближний порядок (микроструктура) и объемные свойства жидкости характеризуются бинарной коррелятивной функцией $K_{1,2}(r)$, где индексы 1 и 2 соответствуют первой и второй частицам. Функция $K_{1,2}$ определена для многих расплавов рентгенографическим методом. Поэтому, предполагая эту функцию заданной, можно выразить через нее распределение концентраций ионов у межфазной границы при наличии внешнего поля.

Рассматривается в целом электронейтральная система заряженных частиц в объеме V между двумя плоскими электродами, находящимися на расстоянии L . Распределение концентрации при

наличии внешнего поля имеет вид

$$c_+(x) = v \cdot \frac{V \cdot \int e^{-\beta U_N^0 + \beta \frac{\varphi_M}{L} \sum e_i x_i} |d2 \dots dN}{\int e^{-\beta U_N^0 + \beta \frac{\varphi_M}{L} \sum e_i x_i} d1 \dots dN}, \quad (1)$$

где φ_M — разность потенциалов между электродами, $\beta = 1/kT$ и U_N^0 — полная энергия взаимодействия частиц при $\varphi_M = 0$. Разлагая $c_+(x)$ в ряд по $\beta e \varphi_M$, можно получить выражение для распределения плотности заряда

$$\rho = \beta e^2 \varphi_M v - \beta e^2 \varphi_M v^2 \int (K_{++}^0 - K_{+-}^0) d2, \quad (2)$$

где $v = N/2V$ — объемная концентрация анионов (катионов), K_{++}^0 и K_{+-}^0 — бинарные функции при $\varphi_M = 0$. Соотношение (2) решает поставленную выше задачу о нахождении концентраций ионов по бинарным функциям при $\varphi_M = 0$. Правда, формула (2) позволяет вычислить только емкость в точке нулевого заряда, так как она содержит лишь члены первого порядка по $\beta e \varphi_M$. Легко показать, что, выбирая для $\Delta K_{1,2}^0$ известное дебаевское выражение; можно получить правильное значение емкости диффузного двойного слоя в разбавленных растворах. В случае расплава бинарная функция, как известно [2], имеет осциллирующий затухающий характер. Поэтому выбирают ее в виде

$$\Delta K_{1,2}^0(r) = \begin{cases} A \cdot \frac{e^{-\lambda r}}{r} \cos r/d, & A = 1/2v d^2, \\ 0, & r < d/2 \end{cases} \quad (3)$$

где d — расстояние до первого максимума, $1/\lambda$ — длина коррелирования, которая характеризует размер области ближнего порядка ($1/\lambda > d$). Как показывает опыт [2], d практически не зависит от температуры T , в то время как λ растет с T . Последнее связано с тем, что повышение температуры нарушает ближний порядок [3] и тем самым уменьшает радиус корреляции $1/\lambda$. Распределение заряда, полученное из уравнений (2) и (3), имеет осциллирующий и затухающий вид:

$$\rho \approx -\frac{x^2 \cdot \varphi_M}{8\pi^2} e^{-\lambda x'} \cdot \cos \frac{\pi}{d} x'. \quad (4)$$

В первом слое заряд противоположен по знаку заряду электрода и превосходит его по величине, во втором — заряд меньше по величине, чем в первом слое, и противоположен ему по знаку и т. п. Такое распределение заряда можно объяснить физически. Можно допустить, что при $\varphi_M = 0$ концентрации анионов и катионов у элект-

трода равны, так что $\rho(x) \approx 0$. По мере заряжения электрода ($\varphi_M > 0$) в первом слое возникает избыток аннионов. Наличие сильной корреляции между аннионом и катионом приводит к тому, что второй слой оказывается заряжен положительно, третий — отрицательно и т. д. Качественные соображения в пользу существования подобного распределения высказывались ранее Есиным [4]. Авторы обсуждаемого доклада — Укше, Букун, Лейкис и Фрумкин — при интерпретации экспериментальных данных также основываются на существовании подобного распределения заряда.

Вычисленная по формуле (4) емкость равна

$$C = \frac{\kappa^2 \lambda d^2}{8\pi^4}, \quad (5)$$

что составляет примерно 50 мкф/см^2 . Сравнительно большая величина емкости обусловлена наличием многократной перезарядки. Пояснить это можно на примере двухслойного конденсатора. Пусть $\varphi_M > 0$, а $\psi_1 < 0$. Тогда емкость такой системы будет равна

$$C = \frac{C_1 \cdot C_2}{C_1 - C_2}, \quad (6)$$

где C_1 и C_2 — емкости конденсаторов 1 и 2 соответственно. В отличие от обычного последовательного соединения конденсаторов в знаменателе стоит разность ($C_1 - C_2$). Если $C_1 \approx C_2$, то емкость системы может оказаться очень большой.

Зависимость C от температуры можно объяснить, если λ растет с T достаточно быстро. К сожалению, для расплавов нет данных о зависимости $\lambda(T)$. Проведенная обработка рентгенограмм [5], относящихся к жидкому цезию при разных температурах, показала, что λ действительно растет с температурой. Зависимость емкости от природы расплава в ряду $\text{LiCl}, \text{NaCl}, \text{KCl}$ удовлетворительно описывается формулой (5). Емкость ряда — $\text{NaCl}, \text{NaBr}, \text{NaI}$ формулой (5) не описывается, так как здесь, по-видимому, существенную роль играет специфическая адсорбция аниона [6].

Л и т е р а т у р а

1. Догонадзе Р. Р., Чизмаджев Ю. А., ДАН СССР, 157, 944 (1964).
2. Фурикава К., Disc. Faraday Soc., 32, 53 (1962).
3. Френкель Я. И., Собрание избранных трудов, т. III, Изд. АН СССР (1959).
4. Есин О. А., ЖФХ, 30, 3 (1956).
5. Фурикава К., Reports on Progress in Physics, 25, 419 (1962).
6. Укше Е. А., Букун Н. Г., Лейкис Д. И., Изв. АН СССР, ОХН, 1, 31 (1963).