

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. ЛЕВИЧ

ТЕОРИЯ НЕРАВНОВЕСНОГО ДВОЙНОГО СЛОЯ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 21 V 1949)

1. Постановка вопроса и некоторые выводы. Как известно, на поверхности электрода, погруженного в раствор электролита, образуется ионный двойной слой. Роль двойного слоя в процессе прохождения тока чрезвычайно существенна. Однако число теоретических работ по двойному слою сравнительно невелико. Все они посвящены разбору свойств равновесного слоя и не учитывают изменений, вносимых прохождением тока через двойной слой. Тем не менее, качественная картина двойного слоя на поверхности электрода, вытекающая из совокупности теоретических и экспериментальных работ, довольно ясна и может считаться установленной.

В настоящей работе разбирается теория неравновесного двойного слоя, точнее, теория диффузной его части при прохождении тока. Что же касается гельмгольцевской части слоя, то мы ограничимся лишь доказательством почти полной неизменности ее по сравнению со случаем равновесия.

Прежде чем перейти к изложению теории, подчеркнем, что в простейшем случае отсутствия специфической адсорбции могут существовать два принципиально различных случая: случай, когда знак заряда поверхности электрода совпадает со знаком заряда ионов, выделяющихся на электроде и переносящих ток в двойном слое (мы будем именовать эти ионы токопроводящими), и случай различных знаков зарядов поверхности и токопроводящих ионов.

В первом случае токопроводящие ионы вынуждены двигаться против сил электрического отталкивания со стороны одноименно заряженной поверхности. Движение ионов происходит исключительно под действием диффузионных сил.

В том случае, когда знак заряда поверхности электрода противоположен знаку токопроводящих ионов, электрическое поле и диффузия стремятся сместить их в одну сторону. Как будет показано ниже, отклонение двойного слоя от равновесия играет большую роль в первом случае и мало изменяет строение двойного слоя во втором.

2. Общие уравнения двойного слоя и решение их в случае равновесия. Рассмотрим двойной слой на поверхности электрода, погруженного в раствор, в котором представлены ионы двух сортов с валентностями $(+1)$ и (-1) ; в пределах двойного слоя конвективным переносом ионов можно пренебречь и считать, что движение ионов происходит в неподвижной среде. Будем для конкретности считать, что токопроводящим ионом является анион. Причина такого выбора будет пояснена в дальнейшем. Введем координатную систему, направив ось x от электрода к раствору и выбрав поверхность электрода за плоскость $x = 0$. Ток, текущий к электроду, мы

будем считать положительным. Тогда мы можем написать для тока, переносимого анионом в диффузной части двойного слоя:

$$j = -D_a e \frac{dC_a}{dx} + \frac{D_a e^2 C_a}{kT} \frac{d\varphi}{dx}. \quad (1)$$

Катион не переносит полного тока, и для него можно написать

$$0 = D_k e \frac{dC_k}{dx} + \frac{D_k e^2 C_k}{kT} \frac{d\varphi}{dx}, \quad (1')$$

так что диффузионный перенос ионов и миграция взаимно компенсируют друг друга.

Потенциал электрического поля в двойном слое удовлетворяет уравнению Пуассона:

$$d^2\varphi/dx^2 = -\frac{4\pi e}{\epsilon}(C_k - C_a). \quad (2)$$

Уравнения (1) и (2) имеют смысл только для значений координаты $x \geq x_0$, где x_0 — эффективная толщина гельмгольцевской части двойного слоя. В гельмгольцевской части слоя плотность зарядов считается равной нулю, так как ионы из-за конечности размеров не могут подойти к электроду на меньшее расстояние. Таким образом, внутри гельмгольцевского слоя всегда имеется потенциал, изменяющийся по линейному закону. Граничными условиями для уравнений (1) и (2) служат:

$$C_k = C_a = C \quad \text{при } x \rightarrow \infty; \quad (3)$$

$$\varphi = d\varphi/dx = 0 \quad \text{при } x \rightarrow \infty; \quad (4)$$

$$\varphi = \psi_1 \quad \text{при } x = x_0. \quad (5)$$

Потенциал ψ_1 в (5) представляет потенциал на границе гельмгольцевской и диффузной частей двойного слоя. Его нужно выразить впоследствии через потенциал электрода.

Непосредственное интегрирование уравнения (1') дает распределение катионов

$$C_k = C e^{-e\varphi/kT}. \quad (6)$$

Таким образом, распределение не выделяющихся на электроде ионов всегда является бoльцмановским. В нашем случае двойной слой обогащен не токопроводящими ионами, поскольку φ в двойном слое отрицательно.

В отсутствие тока распределение анионов также давалось бы формулой Больцмана. Однако ток, переносимый этими ионами, искажает их равновесное бoльцмановское распределение.

Интегрирование уравнения (1) дает:

$$C_a = e^{e\varphi/kT} \left(\text{const} + \frac{j}{De} \int e^{-e\varphi/kT} dx \right).$$

Постоянная может быть найдена из условия, что при $j = 0$ распределение должно переходить в равновесное бoльцмановское распределение. Это дает:

$$C_a = e^{e\varphi/kT} \left(C + \frac{j}{De} \int e^{-e\varphi/kT} dx \right). \quad (7)$$

Подставляя (6) и (7) в уравнение Пуассона — Больцмана, имеем:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{4\pi Ce}{\epsilon} \left[e^{-e\varphi/kT} - e^{e\varphi/kT} \left(1 + \frac{j}{DeC} \int e^{-e\varphi/kT} dx \right) \right]. \quad (8)$$

Для интегрирования (8) рассмотрим прежде всего случай $e\psi_1/kT \gg 1$. Тогда в глубине двойного слоя, вблизи поверхности электрода первый

член в правой части (8) будет велик по сравнению с двумя остальными (ток, текущий через двойной слой, переносится ионами, число которых мало по сравнению с полным числом ионов в двойном слое, и поэтому его всегда можно считать малым). Поэтому можно опустить член с j и возвратиться к уравнению для равновесного распределения потенциала. Тогда имеем:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{4\pi eC}{\varepsilon} [e^{-e\varphi/kT} - e^{e\varphi/kT}] \simeq -\frac{4\pi eC}{\varepsilon} e^{-e\varphi/kT} \quad \left(\left| \frac{e\varphi}{kT} \right| \gg 1 \right).$$

Так что:

$$\varphi = \frac{2kT}{e} \ln \operatorname{th} \frac{x+x_0}{2\lambda}, \quad \text{где } \lambda = \sqrt{\frac{4\pi e^2 C}{\varepsilon kT}}, \quad \psi_1 = \frac{2kT}{e} \ln \operatorname{th} \frac{x_0}{2\lambda}. \quad (9)$$

Распределение (9) совпадает, конечно, с равновесным распределением потенциала. Подставляя (9) в выражение (7) для распределения токопроводящих ионов и выполняя интегрирование, найдем

$$C_a = C \operatorname{th}^2 \frac{x+x_0}{2\lambda} \left[1 - \frac{2\lambda j}{DeC} \operatorname{cth} \frac{x+x_0}{2\lambda} + \frac{x+x_0}{\lambda} \right]. \quad (10)$$

Из (10) ясно, что, хотя распределение поля слабо изменяется током, текущим через двойной слой, распределение концентрации токопроводящих ионов оказывается существенно измененным. Если предположить, что все токопроводящие ионы, подходящие к электроду, мгновенно разряжаются, то из (10) можно получить выражение для максимального тока, могущего протекать через двойной слой при данном значении потенциала.

Именно, из (10), полагая $C_a = 0$ при $x = 0$, имеем:

$$j_{\max} = \frac{DeC}{\lambda} \left[\operatorname{th} \frac{x_0}{2\lambda} + \frac{x_0}{\lambda} \operatorname{th} \frac{x_0}{2\lambda} \right] \simeq \frac{DeC}{2\lambda} e^{e\psi_1/2kT}. \quad (11)$$

Величина DeC/λ имеет простой смысл — это предельный диффузионный ток, который мог бы протекать через двойной слой, если бы ионы не должны были диффундировать против сил электрического поля и их концентрация падала бы равномерно.

Из (11) следует, что $j_{\max}$ уменьшается с потенциалом на границе раздела гельмгольцевской и диффузионной части двойного слоя ψ_1 по экспоненциальному закону.

Непосредственная проверка показывает правильность сделанных пренебрежений.

Аналогичные расчеты, проведенные для случая, когда разряжающиеся ионы выделяются на одноименно заряженной поверхности, показывают, что изменение как распределения поля, так и концентраций мало.

Резюмируя полученные результаты, можно сказать, что, поскольку ток, могущий протекать через двойной слой, всегда является „слабым“ и в переносе тока участвует лишь небольшая часть всех находящихся в нем ионов, возмущение двойного слоя током мало.

В случае выделения ионов на одноименно заряженной поверхности распределение поля в двойном слое не отличается от равновесного. Поскольку, однако, число токопроводящих ионов в глубине двойного слоя мало, полное число их становится сравнимым с числом ионов, переносящих ток. Это означает, что при данном распределении потенциала существует максимальный ток, который может проходить через двойной слой. При этом „пропускная способность“ двойного слоя зависит исключительно от распределения поля в самой глубокой его части, где ионы должны преодолеть основные силы отталкивания.

Последнее обстоятельство позволяет рассмотреть структуру неравновесного двойного слоя в случае произвольных валентностей анионов и катионов, а также при наличии в растворе большего числа различных сортов ионов.

Эти расчеты будут опубликованы в другой статье. Приведем здесь лишь выражение для предельной плотности тока в электролите, содержащем ионы с $z_k = 1$ и $z_a = 2$. В этом случае

$$j_{\max} = \frac{3D_a e C}{\lambda} e^{3e\psi_1/2kT}. \quad (12)$$

В заключение отметим, что в отсутствие постороннего электролита $\psi_1 = \frac{kT}{e} \ln C_a + \text{const}$, так что в случае одно-одновалентного электролита

$$j_{\max} \sim \sqrt{C_a} \quad (13)$$

и в случае одно-двухвалентного электролита

$$j_{\max} \sim C_a^{1/2}. \quad (14)$$

3. Сравнение с экспериментом. Значительно позже выполнения настоящих расчетов, но независимо от них, в лаборатории акад. А. Н. Фрумкина Т. А. Крюковой сделаны были измерения тока, текущего на капельный электрод при восстановлении ионов персульфата. Наблюденная картина оказалась сложной и подробно описана Т. А. Крюковой.

Оказалось, что при прохождении через нулевую точку и появлении отрицательного заряда на поверхности электрода наблюдается спад плотности тока с ростом отрицательного потенциала электрода. Пересчет потенциала электрода на потенциал ψ_1 показал, что между плотностью тока и ψ_1 существует связь, которую в первом приближении можно считать экспоненциальной. Однако она не отвечает закону (12), а скорее закону (11) для одновалентных ионов. Это означает, повидимому, что ионы ($S_2O_8^{--}$), несущие слишком большой заряд, могут достигнуть электрода только путем образования одновалентного комплекса. Возможно, что небольшая часть ионов, достигающих поверхности электрода, при небольшом ψ_1 , является ионами $S_2O_8^{--}$, но с ростом ψ_1 число их становится ничтожным. Добавка поливалентных катионов приводит, в согласии с теорией, к исчезновению эффекта, так что ток оказывается не зависящим от потенциала ψ_1 . Зависимость тока от концентрации электролита следует приближенному закону (13). Таким образом, теоретически предсказанные эффекты фактически наблюдаются на опыте, если токопроводящими ионами являются анионы, и теория находится в качественном согласии с опытом.

Были сделаны попытки обнаружить рассмотренный эффект в случае, когда токопроводящими ионами являются катионы, выделяющиеся на положительно заряженной поверхности электрода. Результат оказался пока отрицательным. Никакого падения тока положительных ионов с ростом положительного заряда поверхности пока наблюдать не удалось. Это связано, видимо, с влиянием специфической адсорбции анионов.

В заключение выражаю благодарность акад. А. Н. Фрумкину за ценное обсуждение приведенных результатов.