

О СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ ДИФFUЗНОГО ДВОЙНОГО СЛОЯ

А. Фрумкин

При вычислении запасов электрической энергии в диффузном двойном слое обращает на себя внимание одно кажущееся противоречие, которое разъяснено в настоящей заметке. Обозначим потенциал электрического поля на расстоянии x от поверхности электрода через φ_x , считая $\varphi_x = 0$ при $x = \infty$, и ограничимся случаем, когда $|\varphi_x| \ll \frac{RT}{F}$. Тогда по теории диффузного двойного слоя для случая одно-одновалентного электролита следует, что

$$\frac{\partial \varphi_x}{\partial x} = - \left(\frac{8\pi c_\infty}{RTD} \right)^{\frac{1}{2}} F \varphi_x = - \frac{\varphi_x}{\lambda}, \quad (1)$$

где c_∞ — концентрация электролита на большом расстоянии от поверхности, D — диэлектрическая постоянная растворителя, λ — толщина диффузного слоя при концентрации c_∞ , а остальные буквы имеют обычное значение [1].

Из (1) следует, что электрическая энергия на см^2 E равна

$$E = \frac{D}{8\pi} \int_0^\infty \left(\frac{\partial \varphi_x}{\partial x} \right)^2 dx = \frac{D\varphi^2}{16\pi\lambda}, \quad (2)$$

где φ — потенциал электрода. Емкость двойного слоя C равна

$$C = \frac{D}{4\pi\lambda}, \quad (3)$$

и таким образом

$$E = \frac{1}{4} C \varphi^2, \quad (4)$$

между тем как электрическая работа W_e , которую нужно затратить для заряжения конденсатора с постоянной емкостью C до потенциала φ , очевидно, равна

$$W_e = \frac{1}{2} C \varphi^2 \quad (5)$$

и, следовательно,

$$E = \frac{1}{2} W_e, \quad (6)$$

а не $E = W_e$, как это имеет место у обычного конденсатора.

Вычислим еще величину осмотического давления анионов и катионов, адсорбированных в поверхностном слое $RT(\Gamma_K + \Gamma_A)$, где Γ_K и

Γ_A поверхностные плотности аниона и катиона. Обозначим через c_x^K и c_x^A концентрацию катиона и аниона на расстоянии x .

$$RT(\Gamma_K + \Gamma_A) = RT \int_0^{\infty} (c_K - c_{\infty}^K) dx + RT \int_0^{\infty} (c_A - c_{\infty}^A) dx = \\ = RTc_{\infty} \int_0^{\infty} \left(e^{\frac{-\varphi_x F}{RT}} + e^{\frac{\varphi_x F}{RT}} - 2 \right) dx = RTc_{\infty} \int_0^{\infty} \frac{\varphi_x^2 F^2}{R^2 T^2} dx = E. \quad (7)$$

Уравнения (4) и (7) могут быть получены и из условия равновесия сил, действующих в двойном слое [2].

Для того, чтобы правильно сопоставить электрическую работу, затрачиваемую при заряджении диффузного двойного слоя, и запас электростатической энергии в этом слое, необходимо еще иметь в виду, что образование двойного слоя сопровождается изменением концентрации раствора, а именно при этом на см^2 поверхности из объема раствора исчезает количество катиона, равное Γ_K , и количество аниона, равное Γ_A . Поэтому, если мы обозначим через $\theta - \theta_0$ изменение свободной поверхностной энергии при заряджении поверхности до потенциала φ и через μ^K и μ^A химический потенциал катионов и анионов в растворе, то

$$\theta - \theta_0 = W_e + \mu^K \Gamma_K + \mu^A \Gamma_A = \frac{1}{2} C \varphi^2 + \mu^K \Gamma_K + \mu^A \Gamma_A. \quad (8)$$

Уравнение (8) можно быть также непосредственно получено из уравнения

$$\theta = \gamma + \varphi \epsilon + \mu^K \Gamma_K + \mu^A \Gamma_A,$$

которое является частным случаем гиббсовского выражения для свободной энергии поверхности в равновесии с раствором [3] и уравнения Липпмана — Гельмгольца

$$\gamma_0 - \gamma = \frac{1}{2} C \varphi^2,$$

где ϵ — заряд единицы поверхности электрода, равный $C\varphi$, γ — пограничное натяжение металл — раствор, а γ_0 — величина этого натяжения при $\epsilon = 0$.

Из уравнений (8), (4) и (7) следует

$$\theta - \theta_0 = E + (\mu^K + RT) \Gamma_K + (\mu^A + RT) \Gamma_A. \quad (9)$$

Таким образом, для решения поставленного вопроса о соотношении между величинами W_e и E необходимо объяснить, почему в выражении для изменения свободной энергии поверхности наряду с E входят еще величины $(\mu + RT) \Gamma$. Легко показать, однако, что сумма последних как раз равняется тому изменению химического потенциала ионов в поверхностном слое, которое зависит только от изменения их концентрации при образовании двойного слоя без учета действия электрического поля. Действительно, последняя величина равна

$$\int_0^{\infty} (c_x^K \mu_x^K - c_{\infty}^K \mu_{\infty}^K) dx + \int_0^{\infty} (c_x^A \mu_x^A - c_{\infty}^A \mu_{\infty}^A) dx = I_1 + I_2,$$

где μ_x^K и μ_x^A — значения химического потенциала катиона и аниона при концентрациях c_x^K и c_x^A и $\varphi_x = 0$.

Так как $\mu_x^K = (\mu^K)_1 + RT \ln c_x^K$, где $(\mu^K)_1$ — постоянная величина и $|c_x^K - c_{\infty}^K| \ll c_{\infty}^K$, то

$$I_1 = (p^K)_1 \int_0^\infty (c_x^K - c_\infty) dx + RT \int_0^\infty (c_x^K \ln c_x^K - c_\infty \ln c_\infty) dx = \\ = (p^K + RT) \Gamma_K.$$

Подобным же образом

$$I_2 = (p^A + RT) \Gamma_A,$$

откуда следует, принимая во внимание уравнение (9), что

$$0 - \theta_0 = E + I_1 + I_2.$$

Процесс заряжения двойного слоя, которому соответствует работа W_e , может быть выполнен различными способами. Предположим, например, что в раствор погружены два электрода, причем поверхность первого электрода значительно превышает поверхность второго, равную 1 см^2 , а исходное состояние системы для обоих электродов соответствует точке нулевого заряда $\varepsilon = 0$. Если теперь сообщать обоим электродам возрастающие количества электричества противоположных знаков, пока разность потенциалов между вторым и первым не достигнет величины φ , для чего необходимо затратить работу W_e , то очевидно, что весь скачек потенциала и запас электростатической энергии будут практически находиться в двойном слое второго электрода, а емкость всей системы будет равна величине C и, следовательно, $W_e = \frac{1}{2} C \varphi^2$. Заряжение двойного слоя можно производить также подобно тому, как это делается в известном выводе значения свободной энергии Дебай — Гюккелевского электролита, а именно пропорционально увеличивая величины зарядов поверхности металла и всех ионов от нуля до их полного значения, поддерживая при этом значение разности потенциалов между электродом и серединой раствора постоянным. Работу заряжения легко вычислить и для этого процесса, и она опять таки оказывается равной $\frac{1}{2} C \varphi^2$.

Если диэлектрическая постоянная D не зависит от температуры, то электрическая энергия двойного слоя E равна его полной энергии U и может быть вычислена из величины W_e с помощью термодинамического соотношения

$$E = U = W_e - T \left(\frac{\partial W_e}{\partial T} \right). \quad (10)$$

Так как

$$W_e = \frac{1}{2} C \varphi^2 = \frac{1}{2} \frac{\varepsilon^2}{C} \text{ и } \frac{1}{C} = \text{const} \cdot T^{\frac{1}{2}},$$

то из уравнения (10) следует, что

$$E = \frac{1}{2} \frac{\varepsilon^2}{C} - \frac{1}{4} \frac{\varepsilon^2}{C} = \frac{1}{4} \frac{\varepsilon^2}{C} = \frac{1}{2} W_e,$$

в согласии с уравнением (6)

Москва

Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова
Коллоидно-электрохимический институт АН СССР

Поступила
5. VIII. 1943

ЛИТЕРАТУРА

1. Gouy, Journ. phys., (4), 9, 457, 1910; Chapman, Phil. Mag., 25, 475, 1913.
2. Herzfeld, Phys. Zeitschr., 21, 23, 61, 1920; Фрумкин, Ж. чист. и прикл. знания (Одесса), 1, 12, 1921.
3. Фрумкин, Электрокапиллярные явления и электродные потенциалы, стр. 114, 1919.