

В. А. КИРЬЯНОВ, член-корреспондент АН СССР В. Г. ЛЕВИЧ

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ НА ГРАНИЦЕ МЕТАЛЛ — РАСТВОР

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ НЕРАВНОВЕСНОГО ДВОЙНОГО СЛОЯ

1. Двойной электрический слой оказывает существенное влияние на характер неравновесных процессов, протекающих на границе металл — раствор (1). В (2) отмечалось, что игнорирование дискретного строения заряда в двойном слое, характерное для теории Гуи — Чепмена — Штерна, приводит в ряде случаев к расхождению ее с опытом. Необходимость учета дискретной структуры заряда в двойном слое возникает и в проблемах, относящихся к исследованию неравновесных процессов на границе металл — раствор.

В предыдущих работах (2) была рассмотрена статистическая теория равновесного двойного слоя на межфазных границах металл — раствор и диэлектрик (газ) — раствор.

В данной работе рассматриваются вопросы статистической теории неравновесных процессов на границе металл — раствор. Введение метода коррелятивных функций (3) позволяет осуществить статистическую формулировку задачи о неравновесном двойном слое и учесть дискретную структуру заряда в двойном слое, а также эффекты корреляции во взаимодействии ионов, что невозможно в рамках модельных представлений. В работе обсуждается также вопрос о влиянии сил изображения на кинетику электродных процессов.

Применяя аппарат обобщенных корреляционных функций (4), дающий возможность рассматривать в общем случае не только процессы марковского типа, но и стохастические процессы с последствием, выясняются условия применимости приближения самосогласованного поля в теории неравновесного двойного слоя (5) и способы улучшения этого приближения на основе статистического описания неравновесных процессов на границе металл — раствор.

2. Рассматриваемая система представляет собой металлическую фазу и раствор электролита, находящиеся во взаимодействии друг с другом. В случае, если обмен зарядами между фазами невозможен, система представляет собой идеально поляризуемую межфазную границу. Обратный предельный случай больших токов обмена характеризует обратимый электрод.

Нас интересует в дальнейшем поведение ионной подсистемы раствора, причем ионы взаимодействуют как друг с другом, так и с растворителем, а также с металлической фазой.

Движение ионов, обусловленное взаимодействием их с растворителем, будем описывать определенным стохастическим процессом*, привлекая с этой целью аппарат обобщенных корреляционных функций (4).

Если r_i — координаты ионов, то уравнения движения ионной подсистемы в этих предположениях могут быть записаны в виде

$$dr_i/dt = f_i(r_1, \dots, r_N), \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad (1)$$

причем в системе с неизменным (заданным) числом частиц N постоянно, а f_i — случайные функции, включающие также заданные составляющие межйонного взаимодействия и взаимодействие частиц с металлической фазой.

* Точная постановка задачи включала бы в себя общую схему кинетического уравнения для всей системы в целом, включая растворитель. Однако ввиду сложности анализа такой задачи, не решенной даже для равновесного случая, целесообразно рассмотреть сначала указанную приближенную схему описания этого взаимодействия.

Пусть далее $\eta_{a_1 \dots a_s}(\mathbf{r}_1, \dots; t_1, \dots, t_s)$ — корреляционные функции, определяющие рассматриваемый стохастический процесс, и $K_{a_1 \dots a_s}(x_1, \dots, x_N)$ — структурные числа (в общем случае функции координат)

$$K_{a_1 \dots a_s}(x_1, \dots, x_s) = \int \eta_{a_1 \dots a_s}(\mathbf{r}_1, \dots; t'_1, \dots, t'_{s-1}) dt'_1 \dots dt'_{s-1}. \quad (2)$$

Время корреляции $\tau_{\text{корр}}$ определяется как наибольшее из времен

$$\tau_{a_1 \dots a_s}^{(k)} \simeq \frac{s!}{K_s} \int \sigma_1 d\sigma_1 \int_{(\sigma_1)} d\sigma_2 \dots \int_{(\sigma_{s-2})} \eta_{a_1 \dots a_s}(\mathbf{r}_1, \dots; \sigma_1, \dots, \sigma_{s-1}) d\sigma_{s-1}. \quad (3)$$

Если, в частности, постоянные времени системы $\tau_c \sim (\partial f / \partial x)^{-1}$ много больше $\tau_{\text{корр}}$, то для интервалов времени $\Delta t \gg \tau_{\text{корр}}$ имеет место обобщенное уравнение Фоккера — Планка.

Пусть, далее, U_N — энергия взаимодействия ионной подсистемы в момент времени t . Будем считать в дальнейшем, что в каждый момент времени t значение U_N определяется соответствующим равновесным значением этой энергии для данной мгновенной конфигурации ионной подсистемы в неравновесном состоянии.

Мы учтем далее, как и в равновесном случае ⁽²⁾, эффект поляризации плотного слоя электрическим полем (ϵ — диэлектрическая проницаемость плотного слоя, зависящая, вообще говоря, от напряженности поля и величины адсорбции поверхностноактивных веществ). Последнее обстоятельство, как показано ранее в ⁽²⁾, существенно меняет характер взаимодействия ионов с металлом.

Обозначим через ϵ_0 диэлектрическую проницаемость гомогенной фазы растворителя и пусть d — толщина плотного слоя (толщина «диэлектрической прослойки», по терминологии работ ⁽²⁾).

Используя результаты предыдущей работы ⁽²⁾, для U_N получим (в предельном случае $\lambda \rightarrow \infty$, причем последнее означает переход к рассмотрению двойного слоя у одного электрода)

$$U_N^t(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{2\pi\lambda}{\epsilon S} q_M^2 + \sum_{a,i} e_a \Phi_a^{(ns)}(x_i) + \sum_{(a,b; i < j)} \tilde{u}_{ab}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j), \quad (4)$$

где q_M — заряд металла, $\Phi_a^{(ns)}$ — энергия взаимодействия заряда e_a с металлом, а $\tilde{u}_{ab}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ — бинарный потенциал кулоновского взаимодействия, модифицированный из-за наличия сил изображения

$$\Phi_a^{(ns)}(x) = -\frac{e_a}{2\epsilon_0} \int_0^\infty e^{-2kx} \left(\frac{\epsilon}{\epsilon_0} - \text{th } kd \right) \left(\frac{\epsilon}{\epsilon_0} + \text{th } kd \right)^{-1} dk, \quad (5)$$

$$\tilde{u}_{ab}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \frac{e_a e_b}{\epsilon_0} \int_0^\infty J_0(k\rho_{\mathbf{r}_i \mathbf{r}_j}) \left\{ e^{-k|x_i - x_j|} - \left(\frac{\epsilon/\epsilon_0 - \text{th } kd}{\epsilon/\epsilon_0 + \text{th } kd} \right) e^{-k(x_i + x_j)} \right\} dk. \quad (6)$$

Здесь $J_0(x)$ — функция Бесселя нулевого порядка, суммирование в ⁽⁴⁾ осуществляется по всем сортам ионов a ($a_1 = 1, 2, \dots, M$) и координатам частиц $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$, причем в ⁽⁶⁾ $\rho_{\mathbf{r}_i \mathbf{r}_j} = [(y_i - y_j)^2 + (z_i + z_j)^2]^{1/2}$, а x_i отсчитываются от внешней гельмгольцевой плоскости ($x = 0$). Если движение ионов, обусловленное наличием взаимодействия их с растворителем, описывается стохастическим процессом марковского типа, то распределение вероятностей пространственно-временных конфигураций си-

стемы $\tilde{D}_N(t, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ удовлетворяет уравнению *

$$\frac{\partial \tilde{D}_N(t, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)}{\partial t} = \sum_{(\alpha, a, i)} D_a \frac{\partial}{\partial r_i^\alpha} \left(\frac{\partial \tilde{D}_N(t, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)}{\partial r_i^\alpha} + \frac{1}{\theta} \frac{\partial U_N}{\partial r_i^\alpha} \tilde{D}_N(t, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \right), \quad (7)$$

где $\alpha = 1, 2, 3$; $r_i^\alpha = x_i, y_i, z_i$ при $\alpha = 1, 2, 3$, а D_a — коэффициент диффузии ионов сорта a , связанный со структурным числом $K_2^{(a)}$ соотношением $K_2^{(a)} = 2D_a$. Заметим, что в равновесном случае $\left(\frac{\partial}{\partial t} \dots = 0\right)$ из (7) для \tilde{D}_N получим распределение Гиббса $\tilde{D}_N = Q_N^{-1} e^{-U_N/\theta}$. Последнее означает, согласно (7), что в этом случае в изотермической системе поток частиц отсутствует.

Характеризуя плотность вероятности $\tilde{D}_N(t, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ последовательностью неравновесных функций распределения $F_{a_1 \dots a_s}$, относящихся к комплексам из s частиц системы, получим для этих функций, аналогично случаю равновесия, цепочку зацепляющихся уравнений

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_{a_1 \dots a_s}(t, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s)}{\partial t} &= \sum_{\substack{1 \leq \alpha \leq 3 \\ 1 \leq j \leq s}} D_{a_j} \frac{\partial}{\partial r_j^\alpha} \left\{ \frac{\partial F_{a_1 \dots a_s}}{\partial r_j^\alpha} + \right. \\ &+ \left. \frac{1}{\theta} F_{a_1 \dots a_s} \frac{\partial}{\partial r_j^\alpha} (\tilde{u}_{a_1 \dots a_s} + \Psi_{a_1 \dots a_s}^{(из)}) \right\} + \\ &+ \sum_{\substack{1 \leq \alpha \leq 3 \\ 1 \leq j \leq s; 1 \leq a_{s+1} \leq M}} \frac{n_{a_{s+1}}}{\theta v} D_{a_j} \frac{\partial}{\partial r_j^\alpha} \int \frac{\partial}{\partial r_j^\alpha} \tilde{u}_{a_j a_{s+1}}(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_{s+1}) F_{a_1 \dots a_s a_{s+1}} d\mathbf{r}_{s+1}; \quad (8) \end{aligned}$$

$$\tilde{u}_{a_1 \dots a_s} = \sum_{\substack{a_i, a_j \\ 1 \leq i < j \leq s}} \tilde{u}_{a_i a_j}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j); \quad \Psi_{a_1 \dots a_s}^{(из)} = \sum_{\substack{a_i \\ 1 \leq i \leq s}} e_{a_i} \Phi_{a_i}^{(из)}(x_i). \quad (9)$$

Приближенные способы решения системы уравнений (8) в общем случае произвольных концентраций электролита сводятся, очевидно, к получению тем или иным приближенным способом замкнутых уравнений (т. е. обрыву цепочки) для искоемых функций.

При не слишком больших объемных концентрациях электролита целесообразно использовать разложения по дебаевскому (плазменному) параметру v/r_d^3 , где $v = V/N$ — удельный объем, r_d — дебаевская характеристическая длина. Введем с этой целью вместо $F_{a_1 \dots a_s}$ новые неизвестные функции согласно соотношению

$$F_{a_1 \dots a_s} = \chi_{a_1 \dots a_s} \exp \left\{ -v \sum_{(1 \leq i < j \leq s)} g_{a_i a_j}(t, \mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \right\}. \quad (10)$$

Полагая далее

$$\chi_a = g_a(t, \mathbf{r}); \quad \chi_{ab} = g_a(t, \mathbf{r}) g_b(t, \mathbf{r}') + (v/r_d^3) \xi_{ad}(t, \mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (11)$$

и т. д. и разлагая функции $g_a, \xi_{a_1 \dots a_s}$ в степенные ряды по параметру v/r_d^3 , для унарной функции первого приближения получим замкнутые уравнения, которые, будучи записанными в форме уравнений непрерывности, принимают вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial g_a^{(0)}(t, x)}{\partial t} &= - \frac{\partial j_a^{(0)}(t, x)}{\partial x}; \quad j_a^{(0)} = -D_a \frac{\partial g_a^{(0)}}{\partial x} - \frac{D_a}{\theta} e_a \frac{\partial \Phi^{(0)}}{\partial x} g_a^{(0)}, \\ \frac{\partial^2 \Phi^{(0)}(t, x)}{\partial x^2} &= - \frac{4\pi}{\epsilon_0} \sum_{(a)} r_a \frac{e_a}{v} g_a^{(0)}(t, x). \quad (12) \end{aligned}$$

* Уравнение (7) есть уравнение Фоккера — Планка в конфигурационном пространстве системы.

Это обычные уравнения неравновесного двойного слоя в приближении самосогласованного поля ⁽⁵⁾.

Последующие приближения находятся из исходной системы уравнений (8) путем учета высших приближений по параметру v/r_d^3 . Однако, как уже отмечалось ранее применительно к вопросам равновесия, приближение самосогласованного поля строго справедливо в области расстояний $r > r_d$. На малых же расстояниях ($r \ll r_d$) проявляется дискретная структура заряда слоя, учет которой по методу малого параметра в стандартной форме является здесь не вполне законным. Целесообразно поэтому в целях улучшения исходного приближения в уравнении (8) для $s = 1$ положить $g_{ab} = g_a g_b$. Если, следуя также нашим предыдущим работам ⁽²⁾, учесть влияние на структуру диффузного двойного слоя поляризации плотного слоя, изменяющей характер взаимодействия ионов с металлом, то приближенные уравнения неравновесного двойного слоя, имеющие интерполяционный характер, принимают вид

$$\frac{\partial g_a(t, x)}{\partial t} = -\frac{\partial j_a(t, x)}{\partial x}; \quad \frac{\partial^2 \Phi(t, x)}{\partial x^2} = -\frac{4\pi}{\epsilon_0} \sum_{(a)} \frac{n_a}{v} e_a g_a(t, x); \quad (13)$$

$$j_a(t, x) = -D_a \frac{\partial g_a}{\partial x} + \frac{D_a}{\theta} \frac{\partial \Psi_a^{(нз)}(x)}{\partial x} g_a - \frac{D_a}{\theta} e_a g_a \frac{\partial \Phi}{\partial x}; \quad (14)$$

$$\Psi_a^{(нз)}(x) = \left(\frac{e_a^2 x}{2\epsilon_0} \right) \int_0^\infty \left\{ \frac{(\epsilon/\epsilon_0) \sqrt{\lambda^2 - 1} - \lambda \operatorname{th}(\kappa d \sqrt{\lambda^2 - 1})}{(\epsilon/\epsilon_0) \sqrt{\lambda^2 - 1} + \lambda \operatorname{th}(\kappa d \sqrt{\lambda^2 - 1})} \right\} e^{-2(\kappa x)\lambda} d\lambda. \quad (15)$$

Полученные уравнения двойного слоя (13) — (15) учитывают, в отличие от (12), дискретную структуру заряда диффузного двойного слоя. Можно показать, что уравнения неравновесного двойного слоя (12) характеризуют асимптотическое поведение унарной функции распределения, дающей полную информацию о структуре заряда и поля в двойном слое.

Институт электрохимии
Академии наук СССР

Поступило
1 VIII 1964

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Н. Фрумкин и др., Кинетика электродных процессов, М., 1952. ² В. Г. Левич, В. А. Кирьянов, ДАН, 131, 1134 (1960); В. Г. Левич, В. А. Кирьянов, В. С. Крылов, ДАН, 135, 1425 (1960); 155, 662 (1964). ³ Н. Н. Боголюбов, Проблемы динамической теории в статистической физике, 1946. ⁴ П. И. Кузнецов, Р. Л. Стратонович, В. И. Тихонов, ЖЭТФ, 26, в. 2 (1954). ⁵ В. Г. Левич, ДАН, 67, 309 (1949). ⁶ Е. А. Стрельцова, ЖЭТФ, 25, в. 27 (1957).