

В. С. КРЫЛОВ и член-корреспондент АН СССР В. Г. ЛЕВИЧ

ВЛИЯНИЕ ДИСКРЕТНОСТИ АДсорБИРОВАННОГО ЗАРЯДА НА МЕЖФАЗНОЕ ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ

Экспериментальное исследование капиллярных явлений на границах металл — раствор и газ — раствор показывает, что эти явления в значительной степени зависят от адсорбируемости ионов раствора. Еще в 1924 г. А. Н. Фрумкин ⁽¹⁾ установил, что повышение поверхностного натяжения (по сравнению с чистым растворителем), наблюдаемое в водных растворах неорганических солей ⁽²⁻⁴⁾ на границе с воздухом, уменьшается с переходом к более поверхностноактивным анионам. Сильная адсорбируемость солей некоторых органических кислот может привести даже к уменьшению поверхностного натяжения. Аналогичное уменьшение имеет место и в случае растворов неорганических кислот. Весьма существенное влияние адсорбционных эффектов наблюдается на границе ртуть — раствор ⁽⁵⁾. В результате детального анализа электрокапиллярных данных, полученных для границ концентрированных растворов неорганических кислот с ртутью ^(6, 7), был установлен, в частности, следующий факт: при увеличении концентрации электролита величины адсорбированных количеств как аниона, так и катиона в точке электрокапиллярного максимума меняют знак с положительного на отрицательный. Аналогичное явление было обнаружено недавно в растворах неорганических солей ⁽⁸⁾. Тенденция к изменению знака адсорбции при увеличении концентрации наблюдается также и на границе растворов неорганических кислот с воздухом ⁽⁹⁾. Как уже неоднократно упоминалось в литературе, во многих случаях имеет место заметный параллелизм между измеряемыми зависимостями, связанными со специфической адсорбцией ионов на совершенно различных по своей природе межфазных границах: ртуть — раствор и газ — раствор. Такой параллелизм наблюдался, в частности, при измерении зависимости адсорбционного скачка потенциала от активности электролита ⁽⁹⁾ и был объяснен влиянием эффекта дискретности адсорбированного заряда ⁽¹⁰⁾. В настоящей работе будет показано, что при заданной (и не очень высокой) степени заполнения специфически адсорбированного заряженного слоя электростатическое взаимодействие между дискретными зарядами, образующими этот слой, приводит как в случае границы металл — раствор, так и в случае границы газ — раствор, к примерно одинаковому увеличению межфазного поверхностного натяжения.

Предположим, что на плоской границе раздела между электролитом и какой-либо другой средой имеется специфически адсорбированный монослой, состоящий из N одинаковых ионов с зарядами ez . Изменение поверхностной плотности свободной энергии двойного слоя, обусловленное электростатическим взаимодействием между адсорбированными ионами, может быть записано, согласно методу Гюнтельберга, в виде:

$$\Delta F_S^{(B3)} = \int_0^\sigma d\sigma' \int_0^1 \Phi^{(B3)}(\sigma'\lambda, ez\lambda) d\lambda, \quad (1)$$

где $\sigma = ezN/A$ — средняя плотность адсорбированного заряда; A — площадь поверхности адсорбированного слоя; $\Phi^{(B3)}(\sigma, ez) = \psi_M(\sigma, ez) - \bar{\psi}(\sigma)$ — разность между истинным значением потенциала ψ_M в той точке, где находится центр адсорбированного иона, и средним потенциалом $\bar{\psi}$, которым

обладала бы плоскость адсорбции, если бы адсорбированный заряд был распределен по ней непрерывно. Таким образом, правая часть соотношения (1) представляет собой разность между работой обратимого заряжения всех ионов монослоя, совершаемой при постоянных температуре T , объеме V и площади поверхности A , и работой заряжения плоскости A непрерывным поверхностным зарядом σ . С помощью соотношения (1) можно найти изменение поверхностного натяжения межфазной границы, обусловленное дискретностью адсорбированного заряда. Это изменение равно

$$\Delta\gamma^{(B3)} = \left[\frac{\partial}{\partial A} (A \Delta F_S^{(B3)}) \right]_{T, V, N} = -\sigma \int_0^1 \varphi^{(B3)}(\sigma\lambda, ez\lambda) d\lambda + \int_0^\sigma d\sigma' \int_0^1 \varphi^{(B3)}(\sigma'\lambda, ez\lambda) d\lambda. \quad (2)$$

Выражение (2) является частным случаем более общего выражения, полученного в работе (11) путем рассмотрения процесса диссоциации адсорбированного монослоя, состоящего из нейтральных молекул.

Чтобы получить явный вид функции $\varphi^{(B3)}(\sigma, ez)$, необходимо решить задачу о распределении потенциала в двойном слое. В работе (11) для оценки величины $\Delta\gamma^{(B3)}$ было использовано приближенное выражение для микропотенциала ψ_M , найденное с помощью упрощенной модели адсорбированного заряда (12) и относящееся к случаю сильно разбавленных растворов. Было показано, что для границ воздух — раствор и масло — раствор величина $\Delta\gamma^{(B3)}$ положительна, а теоретическая зависимость этой величины от средней плотности адсорбированных частиц оказалась в качественном согласии с экспериментальными данными. Более точное решение задачи о распределении потенциала может быть получено для случая предельно высоких концентраций электролита, когда эффективная толщина диффузного слоя пренебрежимо мала по сравнению с толщиной плотного слоя. В этом случае при определенных допущениях о характере распределения адсорбированных зарядов в плоскости адсорбции можно получить точное выражение для микропотенциала. В настоящее время известны два таких выражения, основанные на двух различных моделях распределения адсорбированного заряда: модели гексагональной решетки (13-15) и модели вырезанного диска (12). Эти выражения позволяют детально проанализировать соотношение (2).

Итак, будем считать толщину диффузного слоя пренебрежимо малой и обозначим через δ и D соответственно толщину и диэлектрическую проницаемость плотного слоя, а расстояние между границей раздела фаз и плоскостью адсорбции положим для простоты равным $\delta/2$. При этих условиях, как показано в работах (12, 15, 16), функция $\varphi^{(B3)}(\sigma, ez)$ имеет вид:

$$\varphi^{(B3)}(\sigma, ez) = \begin{cases} 2\pi\sigma\delta [\alpha_1(\tau) - 1/2]/D - 2ez \ln 2/D\delta & \text{металл — раствор;} \\ 2\pi\sigma\delta [\alpha_2(\tau) - 1]/D - ez \ln 2/D\delta & \text{газ — раствор,} \end{cases} \quad (3)$$

где

$$\alpha_1^{(c.d.)}(\tau) = 0,67 \tau \sum_{k=1}^{\infty} K_1(1,648(2k-1)\tau)/(2k-1); \quad (4a)$$

$$\alpha_2^{(c.d.)}(\tau) = 0,67 \tau \sum_{k=1}^{\infty} K_1(0,824(2k-1)\tau)/(2k-1); \quad (4б)$$

$$\alpha_1^{(h.l.)}(\tau) = 3,31 \tau^2 \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{(m,n)} K_0(\pi(2k-1)a_{mn}\tau); \quad (4в)$$

$$\alpha_2^{(h.l.)}(\tau) = 1,65 \tau^2 \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{(m,n)} K_0(\pi(2k-1)a_{mn}\tau/2). \quad (4г)$$

В формулах (4) K_0 и K_1 — функции Макдональда, $\tau = r_{h.l.}/\delta$, где $r_{h.l.}$ — расстояние между двумя ближайшими адсорбированными зарядами в модели гексагональной решетки, а суммирование по (m, n) должно проводиться по следующему правилу (17):

$$\sum_{(m,n)} f(a_{mn}) = \sum_{m=1}^{\infty} f(m) + \sum_{m=2}^{\infty} \sum_{n=1}^{m-1} f(\sqrt{m^2 + n^2 - mn}). \quad (5)$$

В модели гексагональной решетки величины σ и τ связаны соотношением $\sigma = 2ez/\sqrt{3}\delta^2\tau^2$. Подставив это соотношение в (2) и произведя интегрирование по λ , получим

$$\frac{3D\delta^3}{16\pi(ez)^3} \Delta\gamma^{(вз)} = \begin{cases} 0,125 \tau^{-4} - g_1(\tau) \tau^{-6} + 2 \int_{\tau}^{\infty} g_1(t) t^{-7} dt & \text{металл — раствор;} \\ 0,250 \tau^{-4} - g_2(\tau) \tau^{-6} + 2 \int_{\tau}^{\infty} g_2(t) t^{-7} dt & \text{газ — раствор;} \end{cases} \quad (6)$$

$$g_1^{(c.d.)}(t) = 0,303 - 0,407t^2 \sum_{k=1}^{\infty} K_2(1,648(2k-1)t)/(2k-1)^2; \quad (7a)$$

$$g_2^{(c.d.)}(t) = 2,425 - 0,813t^2 \sum_{k=1}^{\infty} K_2(0,824(2k-1)t)/(2k-1)^2; \quad (7б)$$

$$g_1^{(h.l.)}(t) = 0,178 - 3,31t^3 \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{(m,n)} K_1(\pi(2k-1)a_{mnt})/(2k-1)a_{mn}\pi -$$

$$- 6,62t^2 \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{(m,n)} K_2(\pi(2k-1)a_{mnt})/(2k-1)^2 a_{mn}^2 \pi^2; \quad (7в)$$

$$g_2^{(h.l.)}(t) = 1,423 - 3,31t^3 \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{(m,n)} K_1(\pi(2k-1)a_{mnt}/2)/(2k-1)a_{mn}\pi -$$

$$- 13,24t^2 \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{(m,n)} K_2(\pi(2k-1)a_{mnt}/2)/(2k-1)^2 a_{mn}^2 \pi^2. \quad (7г)$$

Интегрирование в формулах (6) приводит к очень громоздким выражениям, которые мы не будем здесь выписывать. Полученные выражения содержат ряды экспоненциальных функций, функций Макдональда и дополнительных интегралов вероятности ошибок. Эти ряды достаточно быстро сходятся при всех физически реальных значениях параметра τ (обратно пропорционального квадратному корню из степени заполнения адсорбированного слоя). Для некоторых числовых значений параметра τ суммы этих рядов были вычислены с точностью порядка 1%. Результаты расчета изображены графически на рис. 1. При расчете параметры плотного слоя принимались равными: $z=1$, $\delta=3,5 \text{ \AA}$, $D=10$.

Полученные результаты показывают, что в случае концентрированных растворов взаимодействие между адсорбированными зарядами приводит к увеличению поверхностного натяжения, независимо от того, с какой фазой (газом или металлом) граничит раствор. Более того, при достаточно малых заполнениях адсорбированного слоя величины $\Delta\gamma^{(вз)}$, рассчитанные для каждой из границ, оказываются довольно близкими. Это обусловлено следующими причинами. Как следует из формул (3), величина $\Delta\gamma^{(вз)}$ складывается из двух частей: одна связана с искажением среднего поля вблизи адсорбированного иона вследствие дискретности заряда самого этого иона, а другая обусловлена изменением микропотенциала под воздействием дополнительного электрического поля, индуцированного дискретными зарядами всех адсорбированных ионов как во внешней фазе, так и в диффузной области двойного слоя. Это последнее поле символически может быть назва-

но полем электростатических «изображений» адсорбированных зарядов в плоскостях, ограничивающих плотный слой. Совершенно очевидно, что первые из упомянутых частей существенно зависят от природы внешней фазы и поэтому различны для границ металл — раствор и газ — раствор. Однако и

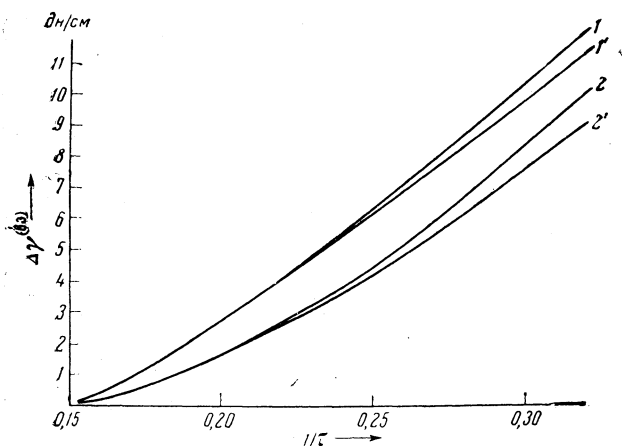


Рис. 1. Зависимость $\Delta\gamma_{(вз)}$ от параметра $1/\tau$. Кривые 1 и 1' соответствуют границе газ — раствор (1 — по модели гексагональной решетки, 1' — по модели вырезанного диска), кривые 2 и 2' — границе металл — раствор (2 — по модели гексагональной решетки, 2' — по модели вырезанного диска)

вторые части, связанные с поляризуемостями внешних фаз и заполнениями адсорбированного слоя, также различны. Расчет показывает, что если не учитывать различия в степенях заполнения и считать их достаточно малыми, то суммарное влияние, оказываемое на поверхностное натяжение границ металл — раствор и газ — раствор дискретностью адсорбированного заряда, в обоих случаях имеет одинаковый знак и одинаковый порядок величины. Необходимо также отметить, что при сравнительно малых за-

полнениях обе модели распределения адсорбированного заряда приводят к очень близким численным результатам. Причиной такого совпадения является следующий очевидный факт: вклад, вносимый в $\Delta\gamma_{(вз)}$ совокупностью изображений адсорбированных зарядов (а указанные модели отличаются, в основном по величине этого вклада), тем меньше, чем меньше степень заполнения.

Институт электрохимии
Академии наук СССР

Поступило
1 VIII 1964

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Фрумкин, Тр. Хим. инст. им. Л. Я. Карпова, № 2, 106 (1924). ² A. Heydweiller, Phys. Zs., 3, 329 (1902); Ann. Phys., (4) 33, 154 (1910). ³ P. Debye, E. Hückel, Phys. Zs., 33, 145 (1910). ⁴ G. Schwenker, Ann. Phys., 11, 525 (1921).
- ⁵ А. Н. Фрумкин Электрокапиллярные явления и электродные потенциалы, Одесса, 1919. ⁶ S. Iofa, A. Frumkin, Acta physicochim. URSS, 10, 473 (1939).
- ⁷ З. Иофа, Б. Устинский, Ф. Эйман, ЖФХ, 13, 934 (1939). ⁸ А. Н. Фрумкин, Р. В. Иванова, Б. Б. Дамаскин, ДАН, 157, № 5 (1964). ⁹ Б. С. Гуренков, ЖФХ, 30, 1830 (1956). ¹⁰ В. Г. Левич, В. С. Крылов, ДАН, 142, № 1 (1962). ¹¹ G. M. Bell, S. Levine, B. A. Pethica, Trans. Farad. Soc., 58, № 5 (1962). ¹² S. Levine, G. M. Bell, D. Calvert, Canad. J. Chem., 40, № 3 (1962). ¹³ О. А. Есин, В. М. Шихов, ЖФХ, 17, 236 (1943). ¹⁴ Б. В. Эршлер, ЖФХ, 20, 679 (1946). ¹⁵ В. Г. Левич, В. А. Кирьянов, В. С. Крылов, ДАН, 135, № 6 (1960). ¹⁶ В. С. Крылов, Докл. на 14-м совещании Международн. комит. по электрохимии, термодинамике и кинетике, М., 1963; V. S. Krylov, Electrochim. acta, 9, 1247 (1964). ¹⁷ В. С. Крылов, ДАН, 144, № 1 (1962).