

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР В. Г. ЛЕВИЧ, В. А. КИРЬЯНОВ и В. С. КРЫЛОВ

**ЭФФЕКТЫ ДИСКРЕТНОСТИ ЗАРЯДА И СВОЙСТВА ДВОЙНОГО СЛОЯ  
НА ГРАНИЦЕ МЕТАЛЛ — РАСТВОР (УЧЕТ ДИСКРЕТНОГО  
СТРОЕНИЯ ЗАРЯДА СПЕЦИФИЧЕСКИ АДсорБИРОВАННЫХ  
ИОННЫХ СЛОЕВ)**

Возможность существенного влияния эффектов дискретности заряда на свойства двойного слоя была отмечена уже сравнительно давно А. Н. Фрумкин<sup>(1)</sup>. В последнее время необходимость учета этих эффектов в теории двойного слоя подчеркивалась также рядом других авторов<sup>(2,3,6)</sup>. Особый интерес указанный вопрос приобрел в связи с экспериментальными исследованиями<sup>(2-4)</sup>, а в дальнейшем и других авторов<sup>(13)</sup>. В результате этих исследований было показано, что экспериментальные данные по влиянию поверхностноактивных электролитов на потенциал нулевого заряда не могут быть объяснены теорией Штерна, исходящей из одномерной модели слоя и оперирующей осредненными значениями характеристических величин (потенциала, поля и др.).

Указанные обстоятельства свидетельствуют о несостоятельности модели двойного слоя с равномерно «размазанным» зарядом и необходимости последовательного учета дискретного строения заряда специфически адсорбированных ионных слоев.

Попытки теоретического рассмотрения эффектов дискретности заряда в двойном слое на основе различных моделей слоя были предприняты ранее в работах<sup>(2,5,6)</sup>. Термодинамический анализ влияния адсорбции поверхностноактивных веществ на свойства двойного слоя был дан в работах<sup>(7)</sup>. Однако полученные в работах<sup>(2,5,6)</sup> результаты носят качественный характер и оставляют открытыми вопросы, связанные с расчетом дискретной структуры двойного слоя при наличии специфической адсорбции ионов.

Настоящая работа посвящена количественному рассмотрению эффектов дискретности заряда в двойном электрическом слое на границе металл — раствор. На основе развитой в работе теории рассмотрены также заряженные межфазные границы и предпринят вывод адсорбционной изотермы для анионов на металле.

Рассмотрим межфазную границу раздела металл — раствор электролита. Последний занимает полупространство  $x > 0$ , где  $x$  — координата, характеризующая расстояние от поверхности раздела ( $x = 0$ ). Ввиду малого радиуса действия специфических адсорбционных сил можно принять, что центры тяжести всех адсорбированных зарядов находятся в одной и той же плоскости, отстоящей на расстояние  $x = \beta$  от поверхности раздела.

При учете дискретного характера распределения заряда в ионном адсорбированном слое уравнения для определения потенциала во внутренней ( $0 \leq x \leq \beta + \gamma$ ) и внешней (диффузной) областях двойного слоя принимают соответственно вид

$$\Delta\psi(r) = -\frac{4\pi}{D} \sum_i e_0 z_i \delta(r - r_i); \quad (1)$$

$$\Delta\varphi(r) = -\frac{4\pi}{D_0} \sum_{1 \leq a \leq M} e_0 z_a n_a \exp\left\{-\frac{e_0 z_a \varphi(r)}{kT}\right\}, \quad (2)$$

где  $D$  и  $D_0$  — диэлектрические константы указанных областей;  $z_a$  — валентность и  $n_a$  — средняя плотность ионов данного сорта в объеме раствора;  $\delta(r)$  — трехмерная  $\delta$ -функция. Суммирование в (1) выполняется по всем зарядам слоя в плоскости  $x = \beta$ .

В случае границы металл — раствор решение уравнений (1) и (2) должно быть подчинено граничным условиям

$$\psi(0, y, z) = \psi_0; \quad \varphi(\infty, y, z) = 0;$$

$$\psi(\beta + \gamma, y, z) = \varphi(\beta + \gamma, y, z); \quad D \partial \psi / \partial x = D_0 \partial \varphi / \partial x \quad (x = \beta + \gamma), \quad (3)$$

означающим непрерывность потенциала и нормальной составляющей вектора электрической индукции на границе внутренней и диффузионной областей двойного слоя ( $\psi_0 = \text{const}$  означает полный скачок потенциала между металлом и глубиной раствора).

Применительно к расчету средних значений характеристических величин (в частности скачка потенциала и т. д.) в работе выводится соотношение

$$\overline{\Phi} = \overline{\Phi}(x) = \lim_{\substack{N \rightarrow \infty \\ S \rightarrow \infty}} \left\{ \frac{1}{S} \iint_S \Phi(x, y, z) dy dz \right\} = \frac{2\pi\sigma}{e} \eta(0, x); \quad (4)$$

$$\Phi(x, y, z) = \sum_n \sum_{\lambda=0}^{\infty} \eta(\lambda, x) J_0(\lambda \sqrt{(y - y_m)^2 + (z - z_n)^2}) \lambda d\lambda,$$

где  $\sigma$  — средняя плотность заряда поверхностного адсорбированного слоя;  $J_0(\lambda)$  — функция Бесселя первого рода нулевого порядка.

Ввиду краткости настоящего сообщения приведем здесь основные результаты, полученные в работе. Исходя из найденных методом функций Грина решений соответствующих краевых задач в работе рассчитываются скачок потенциала во внутренней и внешней (диффузной) областях двойного слоя и микропотенциал слоя  $\psi^A$  (потенциал в точке, где адсорбирован фиксированный ион) в функции от степени заполнения поверхностного адсорбированного слоя, диэлектрических проницаемостей фаз, величины компоненты электронного заряда  $q$  на металле и других характеристик. В работе показано, что при произвольном характере распределения заряда в адсорбированном слое скачок потенциала  $\delta\psi_a$ , создаваемый слоем специфически адсорбированных анионов, в точке электрокапиллярного максимума (е. с. т) равен

$$\delta\psi_a = \psi_0 = -\frac{4\pi\sigma}{D} \gamma, \quad (5)$$

где  $\sigma$  — средняя плотность заряда в адсорбированном слое;  $D$  — диэлектрическая константа внутренней области;  $\beta$  и  $\beta + \gamma$  — расстояния максимального приближения к металлу соответственно аниона и катиона.

Этот и последующие результаты относятся к случаю преимущественной специфической адсорбции на границе ионов одного знака — анионов.

Если фазы, на границе соприкосновения которых возникает двойной слой, не являются в целом электрически нейтральными (заряженная граница раздела), то, наряду со скачком потенциала, вызываемым ионной компонентой заряда  $\delta\psi_a$ , возникает также составляющая потенциала  $\delta\psi_q$ , обуславливаемая наличием электронного заряда  $q$  на металле (отнесенного к единице поверхности). Полный скачок потенциала  $\delta\psi$  во внутренней области двойного слоя оказывается в этом случае равным

$$\delta\psi = \psi_0 = \delta\psi_a + \delta\psi_q; \quad \delta\psi_q = -\frac{4\pi q}{D} (\beta + \gamma). \quad (6)$$

Микропотенциал слоя  $\psi^A$  для системы точечных зарядов, локализованных в узлах плоской гексагональной решетки с параметром  $r_0$  при произвольных степенях заполнения  $\theta$ , дается выражением

$$\psi^A = \frac{\gamma}{\beta + \gamma} (\delta\psi_a + \delta\psi_q) + \psi_{из} + \alpha \delta\psi_a, \quad (7)$$

где  $\psi_{из}$  — функция, не зависящая от  $r_0$  (представляющая собой, образно говоря, систему «отражений» точечного заряда от двух эквипотенциальных плоских поверхностей):

$$\psi_{из} = \frac{e}{D} \int_0^{\infty} \{e^{-\lambda\gamma} \operatorname{sh} \lambda\beta + e^{-\lambda\beta} \operatorname{sh} \lambda\gamma\} \operatorname{sh}^{-1} \lambda (\beta + \gamma) d\lambda \simeq \frac{e}{D\gamma} \ln 2, \quad (8)$$

а коэффициент  $\alpha$  при  $\delta\psi_a$  в последнем слагаемом равен

$$\alpha = \alpha(\beta, \gamma, r_0) = 1,656 \frac{r_0^2}{\gamma(\beta + \gamma)} \left\{ \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{p=1}^{\infty} \sin^2 \left( \frac{\beta}{r_0} \xi p \right) \cdot K_0(mp\xi) + \right. \\ \left. + \sum_{m=2}^{\infty} \sum_{n=1}^{m-1} \sum_{p=1}^{\infty} \sin^2 \left( \frac{p}{r_0} \xi p \right) \cdot K_0(\xi p \sqrt{m^2 + n^2 - mn}) \right\}. \quad (9)$$

Здесь  $K_0(\lambda)$  — функция Макдональда (цилиндрическая функция от мнимого аргумента нулевого порядка);  $e$  — заряд аниона и  $\xi = \pi r_0 / (\beta + \gamma)$ . Микропотенциал слоя в точке нулевого заряда определяется предыдущей формулой с  $q = 0$ .

Исследование ряда (9) показывает, что при реальных степенях заполнения поверхностного адсорбированного слоя, не превосходящих по данным электрокапиллярных измерений <sup>(4)</sup> 25—30%, последний член в правой части (7) практически несуществен ( $\alpha \ll 1$ ) и, следовательно, в указанной области значений  $\theta$

$$\psi^A = \psi_{из} + \frac{\gamma}{\beta + \gamma} (\delta\psi_a + \delta\psi_q). \quad (10)$$

Потенциал  $\psi(r)$  во внутренней области двойного слоя изменяется при этом в основном по линейному закону.

Полученные результаты подтверждают в указанной области степеней заполнений качественные соображения о структуре дискретного двойного слоя, высказанные в работах Д. Грэма <sup>(2)</sup>.

Существенное отступление от (10) имеет место при значительно больших степенях заполнения, отвечающих значениям параметра  $(\beta + \gamma)/2r_0$ , равным примерно 0,3—0,4, что соответствует значениям  $\theta$ , близким к единице. Эти результаты справедливы, строго говоря, в предположении, что внешняя гельмгольцева плоскость (предел приближения к металлу катиона) является эквипотенциалью поля и адсорбированные ионы жестко закреплены в фиксированных положениях \*.

В работе показано, что при учете теплового движения ионов в растворе и отказе от ограничения, связанного с предположением об эквипотенциальности внешней гельмгольцевой плоскости, полученные выше результаты практически остаются в силе при достаточно больших объемных концентрациях раствора и значительном различии диэлектрических констант внутренней и внешней областей двойного слоя. Так, например, скачок потенциала  $\delta\psi_a$  во внутренней области двойного слоя в точке электрокапиллярного максимума оказывается равным

$$\delta\psi_a = -\frac{4\pi\sigma}{D} \gamma - \frac{4\pi}{D} \sigma \frac{D}{D_0\kappa} \left( \frac{D/D_0 + \kappa\gamma}{D/D_0 + \kappa(\beta + \gamma)} \right) \quad (11)$$

вместо (6), где  $\kappa$  — обратная дебаевская длина, зависящая от температуры и концентрации раствора. Аналогичный характер имеют поправки к микропотенциалу слоя и другим характеристическим величинам.

Исходя из рассчитанных значений микропотенциала слоя  $\psi^A$ , можно определить зависимость скачка потенциала  $\delta\psi_a$  от концентрации (актив-

\* Как показывает ориентировочный расчет, учет теплового движения ионов в адсорбированном слое не сказывается существенно на предыдущих результатах.

ности  $a_{\pm}$ ) анионов в растворе или, что эквивалентно этому, рассчитать величину  $\partial(\delta\psi_a)/\partial \ln a_{\pm}$  как функцию  $\delta\psi_a$ :

$$\frac{\partial(\delta\psi_a)}{\partial \ln a_{\pm}} = \left( \frac{RT}{F\delta\psi_a} - \frac{\partial\psi^A}{\partial(\delta\psi_a)} \right)^{-1} \frac{RT}{F}. \quad (12)$$

Соотношение (12) выведено в предположении, что зависимость  $\sigma = \sigma(a_{\pm}, \psi^A)$  определяется в отношении  $\psi^A$  в основном больцмановским фактором

$$\sigma = ka_{\pm} \exp \left\{ -\frac{\psi^A F}{RT} \right\}, \quad (13)$$

а падением потенциала в диффузной области двойного слоя можно пренебречь.

Если учесть также падение потенциала в диффузной области двойного слоя, то по (2)  $\partial(\delta\psi_a)/\partial \ln a_{\pm}$  определяется через значения  $\psi^A$  соотношением

$$\frac{\partial(\delta\psi_a)}{\partial \ln a_{\pm}} = \left[ \frac{RT}{F\delta\psi_a} - \frac{\partial\psi^A}{\partial(\delta\psi_a)} - \frac{[\partial(\varphi_{\beta+\gamma} - \varphi^*)]}{\partial(\delta\psi_a)} \right]^{-1} \left( 1 + \frac{\partial \ln(\gamma/D)}{\partial \ln a_{\pm}^2} \right) \frac{RT}{F}, \quad (14)$$

где  $\varphi^*$  — статистически среднее из значений  $\varphi(r)$  в диффузной области двойного слоя.

Ориентировочная оценка величин  $\beta$  и  $\gamma$  из данных по ионным радиусам и расчет  $\partial(\delta\psi_a)/\partial \ln a_{\pm}$  по формуле (12) указывают на достаточно близкое совпадение теоретических результатов с известными экспериментальными данными, относящимися к границе ртуть — раствор (13). Рассмотрению эффектов дискретности заряда на границе диэлектрик — раствор будет посвящено отдельное сообщение.

Авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность акад. А. Н. Фрумкину за весьма ценное обсуждение результатов настоящей работы.

Институт электрохимии  
Академии наук СССР

Поступило  
26 IX 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Н. Фрумкин, ЖФХ, 17, 308 (1943); Proc. Second Internat. Congress of Surface Activity, 3, 1958. <sup>2</sup> D. C. Grahame, Chem. Rev., 41, 441 (1947); Zs. Elektrochem., 62, 264 (1958); J. Chem. Phys., 18, 903 (1950); J. Am. Chem. Soc., 68, 301 (1946); 63, 1207 (1941); 71, 2975 (1949); 80, 4201 (1958). <sup>3</sup> О. А. Есин, Б. Ф. Марков, ЖФХ, 13, 318 (1939). <sup>4</sup> З. А. Иофа, А. Н. Фрумкин, ЖФХ, 18, 268 (1944). <sup>5</sup> О. А. Есин, В. М. Шихов, ЖФХ, 17, 236 (1943). <sup>6</sup> Б. В. Эршлер, ЖФХ, 20, 679 (1946). <sup>7</sup> R. Parsons, Trans. Farad. Soc., 51, 1518 (1955); Proc. Second Internat. Congress of Surface Activity, 3, 1958; P. Devanathan, R. Parsons, Trans. Farad. Soc., 49, 404 (1953); 49, 675 (1953). <sup>8</sup> D. P. Benton, G. A. H. Elton, Proc. Second Internat. Congress of Surface Activity, 3, 1958. <sup>9</sup> A. Watanabe, F. Fsuui, Sh. Veda, ibid. <sup>10</sup> М. А. Герович, см., Л. Д. Гильман, Электрофорез газовых пузырьков, Диссертация, Инст. им. Л. Я. Карпова, 1944. <sup>11</sup> A. Saxford, Trans. Farad. Soc., 34, 85 (1940). <sup>12</sup> З. Иофа, Б. Устинский, Ф. Эйман, ЖФХ, 13, 934 (1939). <sup>13</sup> Б. С. Гуренков, ЖФХ, 30, 1830 (1956).