

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

СВОЙСТВА ДВОЙНОГО СЛОЯ И ХАРАКТЕР ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОЙ АДСОРБЦИИ ИОНОВ

Ранее уже отмечалось, что хотя теория двойного слоя Гуи — Чепмена — Штерна широко используется в электрохимии и коллоидной химии, ее статистические основы и границы применимости нельзя считать выясненными. В предыдущих работах ⁽¹⁾ проблема равновесного двойного слоя рассматривалась непосредственно на основе статистики Гиббса (метод коррелятивных функций). Этот метод позволяет учесть пространственную локализацию зарядов слоя и эффекты пространственной корреляции между ионами. В последующих работах ^(2,3) были рассмотрены также вопросы теории дискретного двойного слоя при наличии специфической адсорбции ионов. Настоящая работа посвящена дальнейшей детализации картины строения двойного электрического слоя.

Свойства и структура растворителя в непосредственной близости от межфазной границы отличаются от свойств и структуры его в объемной (гомогенной) фазе. Ориентирующее действие границы на молекулы растворителя наиболее сильно выражено по отношению к слою молекул, находящихся в непосредственном соприкосновении с внешней фазой. С макроскопической точки зрения указанное обстоятельство проявляется как изменение эффективной диэлектрической проницаемости гельмгольцевского (или плотного) слоя по сравнению с ее значением в гомогенной фазе раствора. В случае заряженной межфазной границы диэлектрическая проницаемость плотного слоя зависит от напряжения поля, а при наличии адсорбции дипольных капиллярно активных веществ — и от величины адсорбции этих веществ. В качестве определенного приближения целесообразно принять для плотного слоя модель континуума *. Наличие такой «диэлектрической прослойки» должно существенно сказаться на характере взаимодействия ионов, находящихся в диффузном слое, поскольку в этом случае включается дополнительное взаимодействие этих ионов с поляризацией прослойки. В настоящей работе будет исследовано влияние «диэлектрической прослойки» на электростатическую адсорбцию ионов и на поверхностное натяжение межфазной границы.

Будем считать, что раствор занимает полупространство $x > 0$, а внешняя фаза — полупространство $x < -d$, и пусть диэлектрические проницаемости внешней фазы, плотного слоя и объема раствора равны соответственно D_ϕ , D и D_0 . В качестве исходной системы рассмотрим совокупность $N = \sum_{(a)} N_a$ ионов, взаимодействующих друг с другом посредством бинарного потенциала $U_{ab}(\mathbf{q})$. Полная энергия системы $U_N(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N)$, где $\mathbf{q}_i = (x_i, y_i, z_i)$ — координаты частиц, равна

$$U_N(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N) = \sum_{(a, b)} \tilde{U}_{ab}(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j) + \Psi_N(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N). \quad (1)$$

* Хотя такой квазимакроскопический подход не вполне последователен, тем не менее представляется вероятным, что он позволяет все же выявить основные закономерности реальной картины взаимодействия ионов с межфазной границей.

Здесь $\Psi_N(q_1, \dots, q_N)$ — энергия взаимодействия ионов с внешней фазой при наличии диэлектрической прослойки, а $\tilde{U}_{ab}$ отличается от U_{ab} благодаря взаимодействию иона a с изображением иона b .

Анализ равновесных свойств данной системы может быть осуществлен, как и ранее, на основе метода коррелятивных функций ^(2,3). Предварительно необходимо решить задачу о взаимодействии точечного заряда e_0 , находящегося в фазе III ($x > 0$), с внешней фазой I ($x < -d$) при наличии диэлектрической прослойки. Можно показать, что потенциал поля в фазе III определяется выражением

$$\varphi_{III}(q) = \frac{e_0}{D_0|q - q_0|} - \frac{e_0}{D_0} \int_0^\infty J_0(k\rho_{qq_0}) e^{-k(x+x_0)} \xi(D_0, D, D_\Phi, d, k) dk, \quad (2)$$

где $J_0(x)$ — функция Бесселя нулевого порядка, $\rho_{qq_0} = [(y - y_0)^2 + (z - z_0)^2]^{1/2}$,

$$\xi(D_0, D, D_\Phi, d, k) = \left(1 - \frac{D_0}{D} \lambda\right) \left(1 + \frac{D_0}{D} \lambda\right)^{-1}; \quad (3)$$

$$\lambda = \left[e^{2kd} \left(\frac{D + D_\Phi}{D - D_\Phi} \right) + 1 \right] \left[e^{2kd} \left(\frac{D + D_\Phi}{D - D_\Phi} \right) - 1 \right]^{-1}. \quad (4)$$

Для металла $\lambda = \lambda_m = \tanh kd$. Анализ формул (2) — (4) показывает, что при $D \ll D_0$ энергия взаимодействия заряда с металлом как функция расстояния заряда от металла меняет знак на расстояниях порядка $10d$ от поверхности раздела. На малых расстояниях возникают силы отталкивания, растущие с уменьшением расстояния по логарифмическому закону, и лишь на относительно больших расстояниях от металла взаимодействие заряда с металлической фазой носит характер притяжения.

Уравнение для унарной функции распределения a -й компоненты ионного заряда g_a в двойном слое имеет вид

$$\frac{\partial g_a(x)}{\partial x} + \frac{1}{\theta} \frac{\partial \Psi_a(x)}{\partial x} g_a(x) + \frac{1}{\theta} \sum_{(b)} c_b \int \frac{\partial \tilde{U}_{ab}(q, q')}{\partial x} g_{ab}(q, q') dq' = 0, \quad (5)$$

где $g_{ab}(q, q')$ — бинарная функция распределения, связанная с функциями распределения высших порядков, а $\Psi_a(x)$ и $\tilde{U}_{ab}(q, q')$ определяются выражениями:

$$\Psi_a(x) = - \frac{e_a^2}{2D_0} \int_0^\infty e^{-2kx} \xi(D_0, D, D_\Phi, d, k) dk; \quad (6)$$

$$\tilde{U}_{ab}(q, q') = \frac{e_a e_b}{D_0|q - q'|} - \frac{e_a e_b}{D_0} \int_0^\infty J_0(k\rho_{qq'}) e^{-k(x+x')} \xi(D_0, D, D_\Phi, d, k) dk. \quad (7)$$

Здесь ξ определяется формулой (3), e_a — заряд иона сорта a , $c_a = N_a/V$ — плотность.

Вид унарной функции распределения на малых расстояниях ($x < \kappa^{-1}$) может быть получен из (5) путем введения разложений по параметру $c = N/V$:

$$g_a(x) = \exp \left\{ - \frac{1}{\theta} \Psi_a(x) \right\}. \quad (8)$$

В общем же случае, т. е. во всей области расстояний,

$$g_a(x) = \exp \left\{ - \frac{1}{\theta} G_a(x) \right\}, \quad (9)$$

где $G_a(x)$ содержит также форм-фактор экранирования, а на малых расстояниях $G_a(x) \rightarrow \Psi_a(x)$.

При малых концентрациях электролита асимптотическое поведение $G_a(x)$ может быть установлено приближенно путем введения разложений по параметру $\kappa^3 V/N$.

Представим с этой целью g_{ab} в виде $g_a g_b \psi_{ab}$ и введем разложения

$$g_a(x) = 1 + g_a^{(1)}(x) + \dots; \quad \psi_{ab} = \psi_{ab}^{(0)} + \psi_{ab}^{(1)} + \dots, \quad (10)$$

где $\psi_{ab}(\mathbf{q}, \mathbf{q}')$ — бинарная коррелятивная функция. Тогда для функций $g_a^{(1)}(x)$ и $\psi_{ab}^{(0)}(\mathbf{q}, \mathbf{q}')$ получим замкнутые уравнения:

$$\frac{\partial g_a^{(1)}(x)}{\partial x} + \frac{1}{\theta} \frac{\partial \Psi_a(x)}{\partial x} + \frac{1}{\theta} \sum_{(b)} c_b \int \frac{\partial \tilde{U}_{ab}(\mathbf{q}, \mathbf{q}')}{\partial x} [g_b^{(1)}(x') + \psi_{ab}^{(0)}(\mathbf{q}, \mathbf{q}')] d\mathbf{q}' = 0; \quad (11)$$

$$\psi_{ab}^{(0)}(\mathbf{q}, \mathbf{q}') + \frac{1}{\theta} \sum_{(c)} c_c \int \tilde{U}_{ac}(\mathbf{q}, \mathbf{q}'') \psi_{cb}^{(0)}(\mathbf{q}'', \mathbf{q}') d\mathbf{q}'' = -\frac{1}{\theta} \tilde{U}_{ab}(\mathbf{q}, \mathbf{q}'). \quad (12)$$

Решение уравнения (12), найденное методом Фурье-преобразований, имеет вид:

$$\psi_{ab}^{(0)}(\mathbf{q}, \mathbf{q}') = -\frac{e_a e_b}{D_0 \theta} \int_0^\infty J_0(k \rho_{\mathbf{q}\mathbf{q}'}) \frac{k dk}{V k^2 + \kappa^2} \left\{ e^{-V k^2 + \kappa^2 |x-x'|} - \mu(k) e^{-V k^2 + \kappa^2 (x-x')} \right\}; \quad (13)$$

где $\mu(k) = \left(\frac{D}{D_0} - \frac{V k^2 + \kappa^2}{k} \lambda \right) \left(\frac{D}{D_0} + \frac{V k^2 + \kappa^2}{k} \lambda \right)^{-1}$, а λ определяется по-прежнему выражением (4).

Решая далее уравнение (11), найдем

$$g_a^{(1)}(x) = \frac{e_a^2 \kappa}{2 D_0 \theta} Y(x), \quad (14)$$

где $Y(x)$ определено формулами

$$Y(x) = \int_1^\infty \left\{ \frac{(D/D_0) V \tau^2 - 1 - \tau \chi(\tau, D, D_\Phi, d)}{(D/D_0) V \tau^2 - 1 + \tau \chi(\tau, D, D_\Phi, d)} \right\} e^{-2\kappa x \tau} d\tau; \quad (15)$$

$$\chi(\tau, D, D_\Phi, d) = \left[\left(\frac{D + D_\Phi}{D - D_\Phi} \right) e^{2\kappa d V \tau^2 - 1} + 1 \right] \left[\left(\frac{D + D_\Phi}{D - D_\Phi} \right) e^{2\kappa d V \tau^2 - 1} - 1 \right]^{-1}. \quad (16)$$

Таким образом, для $g_a(x)$ во всей области расстояний имеем

$$g_a(x) = \exp \left\{ \frac{e_a^2 \kappa}{2 D_0 \theta} Y(x) \right\}. \quad (17)$$

В случае незаряженной межфазной границы величина адсорбции дается выражением

$$\Gamma_a = c_a \int_0^\infty \left\{ \exp \left(\frac{e_a^2 \kappa}{2 D_0 \theta} Y(x) \right) - 1 \right\} dx. \quad (18)$$

Исследование этого выражения для случая $d = \infty$ было проведено в работах ^(4, 5). В данной работе детально исследуется случай границы металл — раствор ($D_\Phi = \infty$). Хотя в этом случае формула (18) не может быть сведена к конечным комбинациям элементарных функций, при некоторых соотношениях между входящими в нее параметрами оказывается возможным провести существенные упрощения и с достаточной точностью рассчитать величину адсорбции. В частности, такие упрощения возможны при выполнении условий $\kappa d \ll (D/D_0) \ll 1$. Для этого случая с точностью до членов 1-го по-

рядка малости по параметрам $\kappa d D_0 / D_{\kappa}^{\pm}$ и $(D/D_0) \ln (D_0/D)$ были рассчитаны величины адсорбции ионов как функции средней концентрации электролита c и параметра $b = (D_0 - D)/(D_0 + D)$ при фиксированной толщине прослойки $d = 3,3 \text{ \AA}$. Кроме того, были рассчитаны величины адсорбции для случая $D = D_0$ ($b = 0$). Результаты расчета, относящиеся к 1 — 1-валентным электролитам при комнатной температуре, приведены в табл. 1.

Анализ полученных формул и результатов численного расчета показывает, что адсорбция на металле может быть и положительной и отрицательной в зависимости от соотношения между диэлектрическими проницаемостями плотного слоя и объема раствора, от толщины плотного слоя и концентрации электролита. Этот вывод подтверждается также поведением кривых межфазного поверхностного натяжения. Кривые были построены по данным об электростатической адсорбции с помощью адсорбционной формулы Гиббса и приведены на рис. 1, где через $\Delta\gamma$ обозначено изменение поверхностного натяжения раствора по сравнению с поверхностным натяжением чистого растворителя.

Количественные расчеты были приведены в довольно узком интервале изменения параметров b и c . Более общее исследование полученных в настоящей работе зависимостей показывает, однако, что эффект отрицательной электростатической адсорбции ионов тем более

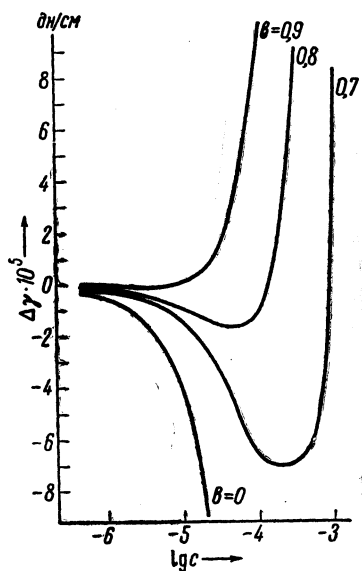


Рис. 1. Поверхностное натяжение границы металл — раствор

Таблица 1

$\Gamma_a \cdot 10^{16} \text{ мол/см}^2$

$c \text{ (мол/л)}$	$b = 0,9$	$b = 0,8$	$b = 0,7$	$b = 0$	$c \text{ (мол/л)}$	$b = 0,9$	$b = 0,8$	$b = 0,7$	$b = 0$
10^{-3}	—	—	—54,5	+432	10^{-5}	—0,87	+1,13	+2,31	+8,22
$5 \cdot 10^{-4}$	—	—53,3	—15,4	+245	$5 \cdot 10^{-6}$	—0,18	+0,83	+1,42	+4,40
10^{-4}	—22,6	—4,24	+6,03	+62,7	10^{-6}	+0,09	+0,30	+0,42	+1,02
$5 \cdot 10^{-5}$	—9,62	—0,11	+5,38	+34,1					

значителен, чем выше концентрация электролита. Эти выводы находятся в качественном соответствии с результатами электрокапиллярных измерений, полученными в концентрированных растворах неорганических кислот (^{6,7}).

Поступило
6 XII 1963

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Г. Левич, В. А. Кирьянов, ДАН, **131**, 1134 (1960). ² В. Г. Левич, В. А. Кирьянов, В. С. Крылов, ДАН, **135**, 1425 (1960); В. Г. Левич, В. С. Крылов, ДАН, **142**, 123 (1962); В. С. Крылов, ДАН, **144**, 155 (1962). ³ В. С. Крылов, В. Г. Левич, ЖФХ, **37**, № 1 (1963); **37**, № 10 (1963). ⁴ L. Onsager, N. T. Samaras, J. Chem. Phys., **2**, 528 (1934). ⁵ В. Е. Бравина, ЖЭТФ, **33**, 1065 (1957); Вестн. Московск. ун-в., сер. матем., № 2, 85 (1958); ДАН, **120**, 815 (1958). ⁶ S. Iofa, A. Frumkin, Acta physicochim., **10**, 473 (1939). ⁷ З. Иофа, Б. Устинский, Ф. Эйман, ЖФХ, **13**, 934 (1939).