

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

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

**СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ДВОЙНОГО СЛОЯ НА ГРАНИЦЕ
МЕТАЛЛ — РАСТВОР**

Двойной электрический слой на границе металл — раствор играет весьма существенную роль в электрохимических и коллоидных процессах. Основные теоретические представления о строении диффузного двойного слоя на границе металл — раствор были сформулированы в работах Гуи, Чепмена и Штерна⁽¹⁾. В⁽²⁻⁴⁾ были предприняты попытки дальнейшего усовершенствования теории двойного слоя путем учета ряда факторов, не нашедших отражения в указанных выше работах.

Хотя теория Гуи — Штерна с хорошим приближением описывает свойства двойного слоя в достаточно широком интервале потенциалов и концентраций, игнорирование межионного взаимодействия, характерное для этой теории, приводит в ряде специфических случаев к расхождению ее с опытом⁽⁵⁻⁸⁾. Это относится в особенности к опытным данным, касающимся неравновесных процессов, происходящих в двойном слое.

Одной из возможных причин, вызывающих указанное расхождение теории с экспериментом, может являться, как это было подчеркнуто А. Н. Фрумкиным⁽⁹⁾, игнорирование дискретной природы ионных слоев. Попытки теоретического развития идеи о дискретном строении заряда в двойном слое были предприняты в работах Есина и Шихова, Эршлера и Грэма⁽²⁻⁴⁾.

Весьма существенным представляется также последовательно-статистическое рассмотрение других аспектов проблемы учета межионного взаимодействия в теории двойного слоя. В основе теории диффузного двойного слоя лежит предположение об одномерном характере слоя. Это означает, что потенциал поля в двойном электрическом слое считается зависящим только от расстояния до поверхности металла. Ясно, однако, что в действительности межионное взаимодействие должно приводить к существованию некоторой корреляции в пространственном расположении ионов в плоскостях, параллельных поверхности металлического электрода. С другой стороны, теория Гуи — Штерна оказывается применимой при таких концентрациях раствора, когда, казалось бы, предположения, положенные в ее основу, не могут быть справедливыми. Наконец, следует указать, что отсутствие эффекта положительной адсорбции ионов на поверхность металла вблизи точки нулевого заряда не может быть интерпретировано с точки зрения теории Гуи.

Таким образом, хотя теория двойного слоя широко и успешно используется в электрохимии и коллоидной химии, ее статистические основы и границы применимости нельзя считать в сущности выясненными.

В настоящей работе нами делается попытка построения последовательно-статистической теории двойного слоя на границе раздела металл — электролит.

В основе указанного обобщения теории лежит метод коррелятивных функций, развитый Боголюбовым^(10,11) и Борном и Грином⁽¹²⁾. При описании границы раздела двух фаз необходимо обобщить этот метод на случай при-

сутствия внешнего поля. При больших концентрациях раствора расчет термодинамических характеристик диффузного двойного слоя может быть в принципе осуществлен на основе «суперпозиционного приближения»⁽¹⁰⁾. Однако математические трудности становятся при этом весьма значительными.

Поэтому последовательное построение теории двойного электрического слоя возможно при наличии в исходных уравнениях малого параметра. В случае не слишком больших объемных концентраций раствора в качестве параметра разложения оказывается возможным принять безразмерную величину $\epsilon = v/r_d^3$, где v — удельный объем, а r_d — характеристическая длина, зависящая от температуры и концентрации раствора. Методом конфигурационного пространства^(10,11) были найдены унарная и бинарная функции распределения первого и второго приближения по параметру ϵ .

Не имея возможности привести здесь громоздкие выкладки⁽¹²⁾, мы ограничимся лишь сводкой результатов.

Первое приближение приводит к обычной теории двойного слоя Гуи. В этом приближении (приближение самосогласованного поля) центры ионов располагаются во внешнем поле независимо друг от друга и среднее поле не зависит от их взаимного расположения в плоскостях, параллельных границе раздела.

Это приближение получается из распределения Гиббса на основе двух условий: малости концентрации раствора $N \ll N_0$, где N_0 — число молекул растворителя, и отсутствия корреляции между расположением ионов.

Указанные обстоятельства позволяют однозначно решить вопрос о самосогласованности уравнения Пуассона — Больцмана в теории двойного слоя. Последнее, в отличие от аналогичного уравнения теории Гронвелла, Ла Мера и Зандведа для объемного раствора⁽¹³⁾, является самосогласованным. Физические предпосылки, лежащие в основе рассматриваемого приближения, позволяют вместе с тем указать границы применимости обычно используемой теории диффузного двойного слоя.

Развитая общая теория двойного слоя, будучи последовательно статистической, позволяет также принципиально учесть эффект корреляции ионов при произвольном законе взаимодействия между ними. Этот эффект описывается вторым и последующими приближениями по параметру δ .

Вблизи точки нулевого заряда вычисления существенно упрощаются из-за наличия второго малого параметра $\delta = e\varphi_0/kT$ (φ_0 — потенциал электрода).

Учет корреляции в расположении ионов имеет основное значение в области, близкой к поверхности электрода ($x \ll \frac{1}{\kappa}$, где $1/\kappa$ — эффективная толщина двойного слоя). При вычислении корреляции следует учитывать требование эквипотенциальности поверхности металла, например путем введения сил изображения. Необходимо также учитывать конечный размер ионов, ограничивающий их приближение к поверхности металла. Для упрощения расчетов мы считали, что ионы обоего сорта имеют одинаковые радиусы. Разложение коррелятивных функций первого и второго порядка в ряд по степеням малых параметров теории — величинам ϵ и δ — позволило вычислить коррелятивные функции, определяющие вероятности взаимного расположения ионов, распределение средних концентраций и средней плотности заряда и потенциала самосогласованного поля в двойном слое во втором приближении (т. е. рассчитать поправки к теории диффузного двойного слоя Гуи). Оказалось при этом, что поправка к непосредственно измеряемой на опыте характеристике двойного слоя — его емкости в симметричном электролите — точно равна нулю. В асимметричном электролите она отлична от нуля, но весьма мала. Этот расчет позволил понять, почему теория Гуи оправдывается на опыте с большой степенью точности, несмотря на то что концентрации в двойном слое не так малы, как это предполагается в указанной теории.

В работе была рассчитана также адсорбция ионов у электрода вблизи точки нулевого заряда. В приближении Гуи положительный эффект адсорбции отсутствует, так как число ионов отталкивающихся и притягивающихся к металлической поверхности в среднем одинаково.

В следующем приближении необходимо принять во внимание силы изображения. Как оказывается, последние играют при этом весьма существенную роль, препятствуя накапливанию вблизи поверхности металла ионов какого-либо одного знака.

В результате вычислений было показано, что и во втором приближении числа отталкивающихся и притягивающихся ионов в среднем равны между собой. Поэтому эффект положительной адсорбции из-за электрических сил вблизи нулевой точки является чрезвычайно малым. Небольшой эффект отрицательной адсорбции, наблюдаемый на опыте, связан, по-видимому, с силами неэлектрического характера.

В полном виде работа будет напечатана в «Журнале физической химии».

Институт электрохимии
Академии наук СССР

Поступило
4 I 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Сборн. статей, Коагуляция коллоидов, М., 1936. ² И. А. Есин, В. С. Шихов, ЖФХ, 236 (1943). ³ Б. В. Эршлер, ЖФХ, 1946, 20, 678. ⁴ D. C. Grahame, Chem. Rev., 41, 441 (1947); J. Am. Chem. Soc., 63, 1207 (1941); 68, 301 (1946); 71, 2975 (1949); J. Chem. Phys., 18, 903 (1950). ⁵ И. А. Есин, Б. А. Марков, ЖФХ, 13, 318 (1939). ⁶ З. А. Иофа, А. Н. Фрумкин, ЖФХ, 18, 268 (1944). ⁷ Grahford, Trans. Farad. Soc., 34, 85 (1940). ⁸ З. А. Иофа, Б. Устинский, Ф. Эйман, ЖФХ, 13, 934 (1939). ⁹ А. Н. Фрумкин, ЖФХ, 17, 308 (1943); Phys. Zs. Sowjetunion, 4, 256 (1933). ¹⁰ Н. Н. Боголюбов, Проблемы динамической теории в статистической физике, М., 1946. ¹¹ Н. Н. Боголюбов, Вестн. Московск. унив., 4—5, 115 (1955). ¹² M. Born, H. S. Green, Proc. Roy. Soc., A 188, 10 (1946); Proc. Roy. Soc., A 189, 455 (1947). ¹³ Gronwall, La Mer, Sandwed, Phys. Zs., 22 (1928); A. N. Frumkin, The proceedings of the second international congress of surface activity, 3, 1958. D. P. Vention, Flton, ibid.; R. Parsons, Trans. Faraday Soc., 51, 1518 (1955).