

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

ТЕОРИЯ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ

В ряде предыдущих работ (¹⁻³), посвященных количественному учету дискретного строения заряда специфически адсорбированных ионных слоев на различных межфазных границах, предполагалось, что объемные концентрации электролита либо предельно велики, и тогда можно пренебречь падением потенциала в диффузной части двойного слоя, либо предельно малы, и тогда распределение потенциала в диффузной части можно описывать линеаризованным уравнением Пуассона — Больцмана. Поскольку на практике чаще всего встречаются промежуточные концентрации (порядка 0,01 ÷ ÷ 1 мол/л), представляет существенный интерес количественное рассмотрение диффузной части двойного слоя с учетом электростатических корреляций и эффектов короткодействия между ионами при объемных концентрациях, на несколько порядков превосходящих те, при которых применима теория Гуи — Штерна. В настоящей работе сделана попытка такого рассмотрения на основе статистической теории корреляционных функций, развитой ранее в ряде работ (⁴⁻⁸). Кирквудом и сотр. (^{5, 6}) был предложен метод нахождения корреляционных функций распределения ионов в объеме раствора и в диффузной области двойного слоя, основанный на разложении этих функций в степенные ряды, причем в качестве параметра разложения был выбран заряд произвольного иона, что вызывало сомнение в корректности метода и не давало возможности оценить область его применимости.

В настоящей работе показано, что если диффузная часть двойного слоя представляет собой среду со сравнительно высоким значением диэлектрической проницаемости, а плотная часть содержит дискретный слой адсорбированных ионов одного знака, то метод Кирквуда позволяет получить результаты, справедливые в нулевом приближении по параметру $\epsilon_1 = cr_0^3$ (c — средняя концентрация электролита, r_0 — средний эффективный радиус короткодействия между ионами электролита) и в первом приближении по параметрам $\epsilon_2 = e^2 c^{1/2} / D_3 kT$ и $\epsilon_3 = |e\bar{\psi}_3(\gamma)| / kT$ (D_3 — диэлектрическая постоянная диффузной области, $\bar{\psi}_3(\gamma)$ — средний потенциал плотности наибольшего приближения ионов диффузной области к границе раздела фаз). Если обозначить через θ степень заполнения поверхностного адсорбированного слоя, то для водных растворов 1—1-валентных электролитов при незаряженной межфазной границе упомянутое приближение выполняется при $c \lesssim 0,5$ мол/л, $\theta \lesssim 0,1$. Если межфазная граница заряжена с плотностью q , а адсорбированные ионы имеют зарядность z_0 , то должно, кроме того, выполняться условие $|q + ez_0\theta / \sqrt{3}\gamma^2| \lesssim 5$ мкул/см², где γ — полутолщина плотной части двойного слоя.

Вычислив в таком приближении плотность объемного заряда в диффузной области двойного слоя и предположив, что адсорбированные ионы находятся в фиксированных положениях, мы можем найти распределение потенциала во всем пространстве.

Пусть раствор электролита занимает область $x \geq -\beta$, плотная часть двойного слоя имеет толщину $\delta = \beta + \gamma$ и диэлектрическую постоянную D_2 , а центры адсорбированных ионов находятся в плоскости $x = 0$. Распределение потенциала в такой системе имеет вид

$$\psi_1(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{mn} \int_0^\infty A_1(\lambda) e^{\lambda x} J_0(\lambda R_{mn}) \lambda d\lambda & (\text{граница диэлектрик — раствор}), \\ \psi_0 = \text{const} & (\text{граница металл — раствор}); \end{cases}$$

$$\psi_2(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{mn} \int_0^\infty \left\{ A_2^{(1)}(\lambda) e^{\lambda x} + B_2^{(1)}(\lambda) e^{-\lambda x} + \frac{ez_0}{D_2 \lambda} e^{-\lambda |x|} \right\} J_0(\lambda R_{mn}) \lambda d\lambda & (\text{граница диэлектрик — раствор}), \\ \sum_{mn} \int_0^\infty \left\{ A_2^{(2)}(\lambda) e^{\lambda x} + B_2^{(2)}(\lambda) e^{-\lambda x} + \frac{ez_0}{D_2 \lambda} e^{-\lambda |x|} \right\} J_0(\lambda R_{mn}) \lambda d\lambda + \\ + M(x + \beta) + \psi_0 & (\text{граница металл — раствор}); \end{cases}$$

$$\psi_3(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{mn} \int_0^\infty A_3^{(1)}(\lambda) \{a(\lambda) e^{-\xi_1(\lambda)x} - b(\lambda) e^{-\xi_2(\lambda)x}\} J_0(\lambda R_{mn}) \lambda d\lambda & (\text{граница диэлектрик — раствор}), \\ \sum_{mn} \int_0^\infty A_3^{(2)}(\lambda) \{a(\lambda) e^{-\xi_1(\lambda)x} - b(\lambda) e^{-\xi_2(\lambda)x}\} J_0(\lambda R_{mn}) \lambda d\lambda + \\ + C \{a(0) e^{-\xi_1(0)x} - b(0) e^{-\xi_2(0)x}\} & (\text{граница металл — раствор}). \end{cases}$$

В этих формулах $J_0(\lambda R_{mn})$ — функция Бесселя I рода; $R_{mn}^2 = (y - y_{mn})^2 + (z - z_{mn})^2$; индексы m, n определяют положение центров адсорбированных ионов в плоскости $x = 0$; функции $A_1(\lambda)$, $A_2(\lambda)$, $B_2(\lambda)$ и $A_3(\lambda)$ довольно простым, но громоздким образом выражаются через величины $a(\lambda)$, $b(\lambda)$, $\xi_1(\lambda)$ и $\xi_2(\lambda)$:

$$a(\lambda) = \left(\frac{\kappa r_0}{y_1^{(0)}} \right)^2; \quad b(\lambda) = \left(\frac{\kappa r_0}{y_2^{(0)}} \right)^2 \exp \left\{ (y_2 - y_1) \left(\frac{\gamma}{r_0} - 1 \right) \right\};$$

$$r_0 \xi_j(\lambda) = y_j \quad (j = 1, 2),$$

где κ — обратный дебаевский радиус; $y_j^{(0)}$ — комплексные корни уравнения $y^2 - (\kappa r_0)^2 \operatorname{sh} y = 0$, расположенные в правой полуплоскости и имеющие минимальную (при заданном κr_0) действительную часть. Каждому $y_j^{(0)} = \alpha_j + i\beta_j$ должна быть поставлена в соответствие величина $y_j = \rho_j + iq_j$ по формулам

$$\rho_j^2 = \frac{1}{2} \{ V(\alpha_j^2 - \beta_j^2 + \lambda^2 r_0^2)^2 + 4\alpha_j^2 \beta_j^2 + (\alpha_j^2 - \beta_j^2 + \lambda^2 r_0^2) \};$$

$$q_j^2 = \frac{1}{2} \{ V(\alpha_j^2 - \beta_j^2 + \lambda^2 r_0^2)^2 + 4\alpha_j^2 \beta_j^2 - (\alpha_j^2 - \beta_j^2 + \lambda^2 r_0^2) \}.$$

Константы ψ_0 , M и C зависят от $y_j^{(0)}$ и других характеристик двойного слоя. Соответствующие формулы ввиду их громоздкости приводить не будем.

В полном соответствии с результатами работ (1-3) получено, что при произвольном характере распределения заряда в адсорбированном слое

средний скачок потенциала в плотной части двойного слоя равен:

$$\delta\psi = \begin{cases} \frac{4\pi\sigma\gamma}{D^2} & (\text{граница диэлектрик — раствор}), \\ \frac{4\pi\sigma\gamma}{D_2} + \frac{4\pi q(\beta + \gamma)}{D_2} & (\text{граница металл — раствор}), \end{cases}$$

где через σ обозначена средняя плотность адсорбированного заряда.

В работе исследовалось поведение усредненного потенциала

$$\bar{\psi}_3(x) = \lim_{S \rightarrow \infty} \frac{1}{S} \int_{-\infty}^{\infty} \int \psi_3(r) dy dz$$

и было показано, что при умеренных объемных концентрациях электролита ($\sim 0,5$ мол/л) этот потенциал спадает с удалением в глубь раствора более резко, чем по теории Гуи — Штерна. Это хорошо видно на графиках зависимостей (см. рис. 1)

$$Z^{(0)}(x^*) = \frac{\bar{\psi}_3^{(0)}(x)}{\bar{\psi}_3^{(0)}(\gamma)}, \quad Z(x^*) = \frac{\bar{\psi}_3(x)}{\bar{\psi}_3(\gamma)},$$

где $\bar{\psi}_3^{(0)}(x) = \bar{\psi}_3^{(0)}(\gamma) \exp\{-\kappa(x-\gamma)\}$ — потенциал, изменяющийся по закону Гуи — Штерна,

$$x^* = \frac{x-\gamma}{r_0} \geq 0$$

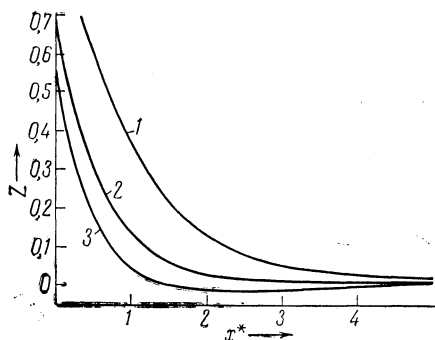


Рис. 1. Графики зависимостей $Z^0(x^*)$ и $Z(x^*)$. 1 — закон Гуи — Штерна ($\kappa r_0 = 1,03$); 2 — $\kappa r_0 = 1,03$; 3 — $\kappa r_0 = 1,15$

В случае $\kappa r_0 = 1,03$ уже при $x^* = 3$ $Z(x^*)$ составляет 0,5% от своего значения в точке $x^* = 0$ и на порядок меньше соответствующего значения функции $Z^{(0)}(x^*)$. В случае $\kappa r_0 = 1,15$ функция $Z(x^*)$ слабо осциллирует, в первый раз обращаясь в нуль при $x^* \sim 2$. При $x^* \sim 5$ функция $Z(x^*)$ вторично обращается в нуль, однако максимальное отклонение от нуля в интервале $2 < x^* < 5$, где $Z(x^*) < 0$, составляет 0,7% от значения в точке $x^* = 0$, так что можно считать, что падение потенциала в диффузной области двойного слоя происходит в этом случае на расстоянии порядка двух ионных диаметров.

В случае предельно больших и предельно малых объемных концентраций все результаты настоящей работы переходят в уже известные результаты (1-3).

Институт электрохимии
Академии наук СССР

Поступило
12 IX 1961

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Г. Левиц, В. А. Кирьянов, В. С. Крылов, ДАН, 135, № 6 (1960).
- ² В. Г. Левиц, В. А. Кирьянов, В. С. Крылов, ЖФХ, 36 (1962) (в печати).
- ³ В. Г. Левиц, В. А. Кирьянов, ЖФХ, 36 (1962) (в печати).
- ⁴ Н. Н. Боголюбов, Проблемы динамической теории в статистической физике, 1946.
- ⁵ J. G. Kirkwood, J. C. Poirier, J. Phys. Chem., 58, 591 (1964).
- ⁶ F. H. Stillinger, J. G. Kirkwood, J. Chem. Phys., 33, 1282 (1960).
- ⁷ В. А. Кирьянов, Сборн. некоторые вопросы теоретической физики, 1958.
- ⁸ В. Г. Левиц, В. А. Кирьянов, ДАН, 131, № 5 (1960).