

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

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

**АДСОРБЦИОННАЯ ИЗОТЕРМА В МОДЕЛИ ДИСКРЕТНОГО
ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ**

Пусть плоскость $x = 0$ разделяет среду ($x \leq 0$), характеризующую либо диэлектрической постоянной D_1 (диэлектрик), либо потенциалом ψ_0 (металл), и раствор электролита ($x \geq 0$), настолько концентрированный, что падение потенциала внутри него можно учитывать лишь в узкой области $0 \leq x \leq \delta$ шириной в несколько ангстрем, которую мы будем называть внутренней областью двойного слоя (для водных растворов 1—1-валентных электролитов такое предположение оправдано при концентрациях, превышающих 1 мол/л). Скачок потенциала в этой области обозначим через ψ_0 . Пусть в плоскости $x = \beta$ ($0 < \beta < \delta$) расположены центры специфически адсорбированных ионов с одинаковой зарядностью z , создающих в этой плоскости среднюю поверхностную плотность заряда σ .

При реальных степенях заполнения адсорбированного слоя, существенно меньших единицы, плотность σ определяется формулой Больцмана

$$\sigma = k_0 \exp \left\{ \frac{\mu_z - \Phi_z - ez \psi_m}{kT} \right\}, \quad (1)$$

где k_0 — размерная константа; μ_z — химический потенциал адсорбированных ионов; Φ_z — их энергия в поле короткодействующих сил специфической адсорбции; ψ_m — электростатический потенциал в точке, где адсорбирован ион (так называемый микропотенциал).

Если граница $x = 0$ не содержит свободных электрических зарядов и D_2 — диэлектрическая постоянная внутренней области двойного слоя, то, как показано в (1), имеет место соотношение

$$\psi_0 = \frac{4\pi (\delta - \beta) \sigma}{D_2}. \quad (2)$$

После подстановки в (2) выражения (1) и простых преобразований получается зависимость $\partial \psi_0 / \partial \ln a_z = f(\psi_0)$, которая называется адсорбционной изотермой:

$$\frac{\partial \psi_0}{\partial \ln a_z} = \left[\frac{RT}{F \psi_0} \left(1 - \psi_0 \frac{\partial \ln \frac{\gamma}{\gamma_0 D_2}}{\partial \psi_0} \right) + z \frac{\partial \psi_m}{\partial \psi_0} \right]^{-1} \frac{RT}{F}, \quad (3)$$

где $\gamma = \delta - \beta$; γ_0 — произвольная константа с размерностью длины; $a_z = \exp(\mu_z/kT)$ — активность ионов z . При $\gamma/D_2 = \text{const}$ и $z = -1$ выражение (3) переходит в известную формулу Б. В. Эршлера (2).

Для определения явного вида функции $\partial \psi_m / \partial \psi_0$ предположим, что центры адсорбированных ионов расположены в узлах правильной гексагональной сетки с параметром r_0 . В этом случае $\sigma = 2ez/\sqrt{3} r_0^2$, и соотношение (2) принимает вид:

$$\psi_0 = \frac{8\pi ez \gamma}{\sqrt{3} D_2 r_0^2}. \quad (4)$$

Точное аналитическое выражение для микропотенциала в такой модели было получено в работах (1, 3, 4) и имеет вид

$$\psi_M = \frac{\gamma \psi_0}{\beta + \gamma} \delta_{1\omega} + \frac{ez}{D_2(\beta + \gamma)} \left\{ -G_1(\omega, \beta, \gamma) + \sum_{mn} G_2^{(mn)}(\omega, \beta, \gamma, r_0) \right\}, \quad (5)$$

где

$$\omega = \frac{D_1 - D_2}{D_1 + D_2}; \quad \delta_{1\omega} = \begin{cases} 1, & \omega = 1, \\ 0, & \omega \neq 1, \end{cases}$$

$$G_1(\omega, \beta, \gamma) = (\beta + \gamma) \int_0^\infty \frac{\omega e^{-2\lambda\beta} (1 - e^{-2\lambda\gamma}) + e^{-2\lambda\gamma}}{1 - \omega e^{-2\lambda(\beta + \gamma)}} d\lambda;$$

$$G_2^{(mn)}(\omega, \beta, \gamma, r_0) = (\beta + \gamma) \int_0^\infty \frac{(1 - e^{-2\lambda\gamma})(1 - \omega e^{-2\lambda\beta})}{1 - \omega e^{-2\lambda(\beta + \gamma)}} J_0(\lambda r_0 a_{mn}) d\lambda.$$

Способ суммирования по (m, n) всех функций $f(a_{mn})$ дается выражением

$$\sum_{mn} f(a_{mn}) = 6 \left\{ \sum_{m=1}^\infty f(m) + \sum_{m=2}^\infty \sum_{n=1}^{m-1} f(\sqrt{m^2 + n^2 - mn}) \right\}.$$

Полагая в дальнейшем для простоты $\beta = \gamma$ и вычисляя интегралы G_1 и $G_2^{(mn)}$, получаем

$$\psi_M = \begin{cases} \left\{ \frac{1}{2} \psi_0 \left[1 - \frac{\sqrt{3} \ln 2}{\pi \xi^2} \left[1 - \frac{2}{\ln 2} \sum_{mn} \sum_{k=1}^\infty K_0 \left(\frac{(2k-1) \pi a_{mn}}{\xi} \right) \right] \right] \right\} & (\omega = 1), \\ -\frac{\sqrt{3} \ln 2}{4\pi \xi^2} \psi_0 \left[1 - \frac{2}{\ln 2} \sum_{mn} \sum_{k=1}^\infty K_0 \left(\frac{(2k-1) \pi a_{mn}}{2\xi} \right) \right] & (\omega = -1), \\ \left\{ \frac{\sqrt{3}}{4\pi \xi^2} \psi_0 \left[-G_1(\omega) + \xi \sum_{mn} \left[\frac{1}{a_{mn}} - \frac{1}{\sqrt{a_{mn}^2 + \xi^2}} + \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left. + \sum_{k=1}^\infty \omega^k \left(\frac{2}{\sqrt{a_{mn}^2 + \xi^2 (2k)^2}} - \frac{1}{\sqrt{a_{mn}^2 + \xi^2 (2k+1)^2}} - \frac{1}{\sqrt{a_{mn}^2 + \xi^2 (2k-1)^2}} \right) \right] \right] \right\} & (\omega \neq \pm 1), \end{cases} \quad (6)$$

где $\xi = 2\gamma/r_0$; $K_l(x)$ — функции Бесселя II рода от мнимого аргумента (функции Макдональда) l -го порядка ($l = 0, 1, \dots$);

$$G_1(\omega) = \begin{cases} \ln(1 - \omega) - \frac{1 + \omega}{2\sqrt{\omega}} \ln \frac{1 - \sqrt{\omega}}{1 + \sqrt{\omega}} & (0 < \omega < 1), \\ \ln(1 - \omega) + \frac{1 + \omega}{\sqrt{-\omega}} \arctg \sqrt{-\omega} & (-1 < \omega < 0). \end{cases} \quad (7)$$

Легко показать, что все ряды, входящие в (6), сходятся абсолютно и равномерно. Дифференцируя (6), получаем:

$$\frac{\partial \psi_M}{\partial \psi_0} = \begin{cases} \left\{ 0,5 + \frac{0,866}{\xi^3} S_1(\xi) \left\{ 1 + \left(\frac{2\psi_0}{\xi} \frac{\partial \xi}{\partial \psi_0} - 1 \right) \left[1 + \frac{0,221 \xi (1 - 2,886 S_0(\xi))}{S_1(\xi)} \right] \right\} \right\} & (\omega = 1), \quad (8a) \\ \left\{ \frac{0,217}{\xi^3} S_1(2\xi) \left\{ 1 + \left(\frac{2\psi_0}{\xi} \frac{\partial \xi}{\partial \psi_0} - 1 \right) \left[1 + \frac{0,442 \xi (1 - 2,886 S_0(2\xi))}{S_1(2\xi)} \right] \right\} \right\} & (\omega = -1), \quad (8b) \end{cases}$$

где

$$S_0(x) = \sum_{mn} \sum_{k=1}^{\infty} K_0 \left(\frac{(2k-1) \pi a_{mn}}{x} \right);$$

$$S_1(x) = \sum_{mn} \sum_{k=1}^{\infty} (2k-1) a_{mn} K_1 \left(\frac{(2k-1) \pi a_{mn}}{x} \right).$$

Соответствующее аналитическое выражение для $d\psi_m/d\psi_0$ при произвольных $\omega \neq \pm 1$ содержит ряды, сходящиеся очень медленно и поддающиеся лишь крайне грубым численным оценкам. Поскольку в экспериментах обычно исследуются границы металл — раствор ($\omega \rightarrow 1$) и воздух — раствор

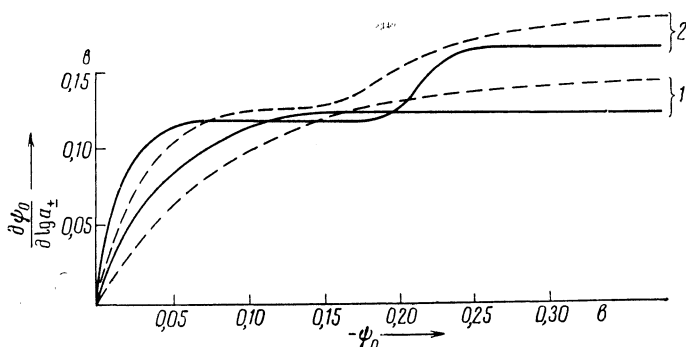


Рис. 1. 1 — граница HCl — ртуть; 2 — граница HCl — воздух. Сплошные линии — эксперимент; штриховые линии — теория

($\omega \rightarrow -1$), практический интерес представляют именно предельные формулы (8a) и (8b). Из формул (3), (4) и (8) следует, что для однозначного определения теоретической адсорбционной изотермы необходимо знание зависимости от ψ_0 любой пары из трех величин: γ , D_2 , r_0 .

В опытах с границей ртуть — раствор Д. С. Грэм⁽⁵⁾ установил, что при сравнительно малых концентрациях поле адсорбированных анионов практически не влияет на γ и D_2 , однако в сильно концентрированных растворах это влияние может стать существенным. Поэтому представляет интерес сравнение теории с экспериментальными данными З. А. Иофа и А. Н. Фрумкина⁽⁶⁾ и Б. С. Гуренкова⁽⁷⁾, полученными при условиях применимости выражения (3). Поскольку результаты работ^(6,7) в случае границы ртуть — раствор близки друг к другу, мы будем пользоваться более поздними данными Б. С. Гуренкова и рассмотрим раствор HCl. Характерные особенности результатов Гуренкова состоят, во-первых, в том, что изотермы для границ раствор — воздух и раствор — ртуть имеют сравнительно близкие абсолютные величины, и, во-вторых, в том, что изотерма для границы раствор — воздух имеет своеобразную форму ступеньки (см. рис. 1).

Оказывается, что, исследуя поведение теоретических адсорбционных изотерм в зависимости от параметров $\gamma(\psi_0)$ и $D_2(\psi_0)$, можно получить кривые, близкие к экспериментальным. При этом γ и D_2 изменяются в разумных интервалах, уменьшаясь с ростом $|\psi_0|$. В случае границы с воздухом это изменение выражено более резко, чем в случае границы с ртутью. Параметрические зависимости $\gamma(\psi_0)$ и $D_2(\psi_0)$, при которых теория совпадает с экспериментом, представлены в табл. 1.

Теоретические и экспериментальные изотермы изображены на рис. 1 (экспериментальные изотермы получены путем дифференцирования кривых $\psi_0 = f(\lg a_{\pm})$, представленных в работе⁽⁷⁾).

Заметим, что для границы раствор — ртуть достаточно хорошее согласие с экспериментом получается даже при постоянных γ и D_2 .

С точки зрения изложенной теории близость изотерм для границ с совершенно различными средами объясняется не тем, что эти среды ведут себя одинаковым образом по отношению к специфической адсорбции анионов, как это принято считать, а тем, что поля адсорбированных анионов в каждом случае по-разному влияют на свойства внутренней области двойного слоя, приводя в отдельных случаях к близким результирующим эффектам.

Т а б л и ц а 1

Зависимость параметров γ и D_2 от ψ_0

— ψ_0 , В ВОЛЬТАХ												
0,062	0,112	0,125	0,162	0,187	0,225	0,238	0,266	0,290	0,313	0,325	0,362	0,375

Г р а н и ц а Н С l — р т у т ь

D_2	14,11	13,92	13,86	13,71	13,61	13,48	13,44	13,40	13,28	13,20	13,17	13,04	13,00
γ (Å)	0,847	0,835	0,832	0,823	0,817	0,809	0,806	0,804	0,797	0,792	0,790	0,782	0,780

Г р а н и ц а Н С l — в о з д у х

D_2	28,16	28,05	27,98	27,87	27,48	26,96	26,78	26,42	25,93	25,57	25,44	24,96	24,80
γ (Å)	2,112	2,104	2,099	2,090	2,061	2,022	2,008	1,982	1,945	1,918	1,908	1,872	1,860

Авторы выражают благодарность А. Н. Фрумкину и В. А. Кирьянову за интерес к работе и обсуждение результатов.

Институт электрохимии
Академии наук СССР

Поступило
12 IX 1961

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Г. Левич, В. А. Кирьянов, В. С. Крылов, ДАН, **136**, № 6 (1960).
² Б. В. Эршлер, ЖФХ, **20**, 679 (1946). ³ В. Г. Левич, В. А. Кирьянов, В. С. Крылов, ЖФХ, **36** (1962) (в печати). ⁴ В. Г. Левич, В. А. Кирьянов, ЖФХ, **36** (1962) (в печати). ⁵ А. С. Грэхаме, J. Am. Chem. Soc., **80**, 4201 (1958).
⁶ З. А. Иофа, А. Н. Фрумкин, ЖФХ, **18**, 268 (1944). ⁷ Б. С. Гуренков, ЖФХ, **30**, 1830 (1956).