

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. И. ГОЛЬДАНСКИЙ

К ВОПРОСУ О ДВОЙНОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ СЛОЕ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 5 VI 1948)

В последнее время был проведен ряд работ, посвященных вопросам полимолекулярной адсорбции, причем была разработана методика одновременного исследования толщины, состава^(1,2) и электропроводности⁽²⁾ адсорбционных пленок на поверхности диэлектриков. Поскольку в указанных исследованиях рассматривались пленки, содержащие электролит, диссоциирующий там на ионы, было высказано предположение об образовании в таких пленках двойного электрического слоя, определяющего ряд наблюдаемых закономерностей⁽³⁾.

В настоящей заметке мы хотим показать, что, зная толщину и электропроводность адсорбционных пленок, а также количество электролитов в пленке (полагая, что электролит полностью диссоциирован), можно определить потенциал, возникающий на поверхности адсорбента, а также разграничить значения полного потенциала двойного слоя и потенциала диффузной его части.

Выполнение этой задачи мы должны начать с решения уравнения поля двойного электрического слоя для того случая, когда этот слой образуется не на границе раствор—поверхность, а в адсорбционной пленке, ограниченной поверхностями раздела с адсорбентом и с паровой фазой. Для диффузного двойного слоя исходным уравнением поля является уравнение Пуассона (Ψ и x здесь безразмерны):

$$d^2\Psi / dx^2 = \text{sh } \Psi. \quad (1)$$

Переход к безразмерным величинам мы произвели, полагая $x = y/\lambda$, $\Psi = F\phi / RT$, где ϕ — потенциал ($\text{г}^{1/2}\text{см}^{1/2}\text{сек.}^{-1}$), y — расстояние от поверхности адсорбента в см, λ — радиус ионной атмосферы в см. Граничными условиями для нашей задачи являются:

$$\left(\frac{d\Psi}{dx}\right)_0 = -\frac{\delta}{2} \quad (2)$$

и уравнение электронейтральности:

$$\delta = {}^h_0J_- - {}^h_0J_+, \quad (3)$$

где безразмерная поверхностная плотность заряда $\delta = \tau_{i0} / c_{\infty} F \lambda$, причем c_{∞} — концентрация электролита на бесконечном расстоянии от поверхности (например, в растворе, пары которого адсорбируются) в моль/см³, а τ_{i0} ($\text{г}^{1/2}\text{см}^{-1/2}\text{сек.}^{-1}$) — поверхностная плотность заряда, и где ${}^h_0J_-$ и ${}^h_0J_+$ — интегральные значения безразмерной концентрации ионов в пленке с безразмерной толщиной h . Мы полагаем заряд поверхности положительным, но при отрицательном заряде рассуждения совершенно аналогичны. Наша цель состоит в том, чтобы,

решив уравнение (1), найти $\Psi = \Psi(x)$ и далее ${}^h_0J_+ = \int_0^h e^{-\Psi} dx$ и

${}^0_h J_- = \int_0^h e^{+\gamma x} dx$. Величины ${}^0_h J_+$ и ${}^0_h J_-$ связаны с количеством электролита в пленке и электропроводностью пленки соотношениями: если заряд есть свойство поверхности,

$$M = c_{\infty} \lambda [{}^0_h J_+] = c_{\infty} \lambda [{}^0_h J_- - \delta], \quad (4)$$

если заряд есть результат адсорбции \pm ионов

$$M = c_{\infty} \lambda [{}^0_h J_-] = c_{\infty} \lambda [{}^0_h J_+ + \delta]; \quad (4a)$$

$$\sigma = F c_{\infty} \lambda [u_+ {}^0_h J_+ + v_- {}^0_h J_-]. \quad (5)$$

Здесь M (моль/см²) — удельное количество электролита в пленке, σ (сек.⁻¹) — удельная электропроводность, u_+ и v_- (г^{-1/2}см^{1/2}) — подвижность ионов. Рассмотрим 3 случая — общий и 2 частных, упрощенных.

1) Случай малых потенциалов:

$$d^2\Psi/dx^2 \cong \Psi. \quad (1a)$$

$$\Psi = \Psi_0 \frac{\text{ch}(x-h)}{\text{ch} h} = \frac{\delta}{2} \frac{\text{ch}(x-h)}{\text{sh} h}. \quad (6)$$

$${}^0_h J_+ = h - \Psi_0 \text{th} h = h - \delta/2. \quad (7)$$

$${}^0_h J_- = h + \Psi_0 \text{th} h = h + \delta/2. \quad (7a)$$

Здесь Ψ_0 — потенциал поверхности адсорбента. Очевидно, что в этом случае условие электронейтральности аналогично условию $(d\Psi/dx)_h = 0$.

2) Случай больших потенциалов:

$$d^2\Psi/dx^2 \cong e^{\Psi}/2. \quad (1b)$$

$$\Psi = \ln A - 2 \ln \cos \frac{\sqrt{A}}{2} (B-x), \quad (8)$$

где $A = \delta^2/4 - e^{\Psi_0}$. В этом случае

$$\delta = 2\sqrt{A} \text{tg} \frac{\sqrt{A}}{2} B, \quad (9)$$

где B — константа интегрирования, связанная здесь с δ и Ψ_0 ; в случае $(d\Psi/dx)_h = 0$, $B = h$, и таким образом нарушается условие электронейтральности, ибо тогда (см. 10a) ${}^0_h J_- = \delta$. Далее

$${}^0_h J_+ = \frac{h}{2A} + \frac{1}{2A\sqrt{A}} [\sin B\sqrt{A} - \sin(B-h)\sqrt{A}], \quad (10)$$

$${}^0_h J_- = \delta - 2\sqrt{A} \text{tg} \frac{\sqrt{A}}{2} (B-h). \quad (10a)$$

Число неизвестных (δ и Ψ_0) за счет граничного условия (3) трансцендентным уравнением сводится к одному.

3) Общий случай. В случае, когда граничное условие (3) заменено условием $(d\Psi/dx)_h = 0$, зависимость $\Psi = \Psi(x)$, по (4):

$$\frac{h}{2} e^{\Psi h/2} = U\left(\frac{\pi}{2}, \theta\right) - U\left(\arcsin e^{\frac{\Psi h - \Psi_0}{2}}, \theta\right), \quad (11)$$

где U — обозначение эллиптического интеграла первого рода, а $\theta = \arcsin e^{-\Psi h}$. Мы не будем, однако, интегрировать лэнгмюровское решение, ибо при условии (3) оно изменяется в:

$$\frac{\gamma}{2} h = U(z_h, \theta) - U(z_0, \theta), \quad (11a)$$

где $\gamma = \frac{1}{\sqrt{\mu}}$, $\theta = \arcsin \sqrt{\mu/\lambda}$, $\mu = -\frac{p}{2} - \sqrt{\frac{p^2}{4} - 1}$,
 $\lambda = -\frac{p}{2} + \sqrt{\frac{p^2}{4} - 1}$, $p = \frac{8ch\Psi_0 - \delta^2}{16}$,
 $z_h = \arcsin \gamma e^{-\Psi_h/2}$, $z_0 = \arcsin \gamma e^{-\Psi_0/2}$.

Тогда интегрирование дает:

$${}^h J_+ = 2\gamma [U(z_h, \theta) - U(z_0, \theta)] - 2\gamma [E(z_h, \theta) - E(z_0, \theta)], \quad (12)$$

$${}^h J_- = {}^h J_+ - 2\gamma \left[\operatorname{ctg} z_h \sqrt{1 - (e^{-\Psi_h}/\gamma^2)} - \operatorname{ctg} z_0 \sqrt{1 - (e^{-\Psi_0}/\gamma^2)} \right], \quad (12a)$$

где E — обозначение эллиптического интеграла второго рода. Число неизвестных (Ψ_0 , Ψ_h , δ) сводится к одному за счет уравнения потенциала (11a) и комбинации (12) и (12a) в трансцендентное уравнение согласно условию (3).

Таким образом, во всех трех случаях задачи диффузного слоя остается одна неизвестная величина, например Ψ_0 , которая может быть определена как из (4) или (4a), так и из (5). Сопоставление (4) и (5) может служить как проверкой, так и указанием на аномальные значения подвижностей ионов вблизи поверхности адсорбента.

Перейдем теперь к рассмотрению двойного слоя с учетом адсорбции ионов, вопрос о котором был разобран Штерном (6). В таком слое общая поверхностная плотность заряда $\delta_0 = \delta_1 + \delta_2$, где δ_1 — плотность заряда за счет гельмгольцевской части двойного слоя, δ_2 — за счет диффузной его части. Потенциал поверхности здесь Ψ_0 , на границе гельмгольцевского и диффузного слоя потенциал равен Ψ_1 . Следуя за Штерном, мы пренебрегаем разницей между потенциалами первого и второго молекулярного слоев, считая, что оба они равны Ψ_1 . Для диффузной части двойного слоя остаются в силе все записанные выше уравнения, с учетом только того, что величина Ψ_0 , должна быть теперь заменена на Ψ_1 , а δ на δ_2 , а также того, что за нуль расстояния для диффузного слоя следует теперь принимать не $x=0$, а $x=R$, где R — безразмерная толщина гельмгольцевского слоя ($R = \Delta/\lambda$, где Δ — порядка диаметра молекулы).

При наличии специфической адсорбции ионов появляется необходимость учитывать дополнительное соотношение диэлектрических постоянных (д. п.) в гельмгольцевском слое (д. п. d примерно равна здесь д. п. ионов) и в „объеме“ пленки (д. п. = D) $d/D = \omega$, концентрацию ионов в монослое c_1 моль/см³ = $\frac{z \text{ моль} / \text{см}^2}{\Delta \text{ см}}$ и, наконец, адсорбционные потенциалы Φ_+ и Φ_- (в безразмерных величинах $\theta_+ = \Phi_+/RT$ и $\theta_- = \Phi_-/RT$), причем считается, что в пределах гельмгольцевского слоя Φ_+ и Φ_- — постоянны, а за его пределами $\Phi_+ = \Phi_- = 0$. Если считать, что все указанные величины можно оценить независимым от предполагаемого здесь экспериментального метода образом, то наша задача не усложняется рассмотрением адсорбции, поскольку наряду с новым неизвестным Ψ_1 , мы имеем теперь еще одно уравнение — условие общей электронейтральности $\delta_0 = {}^h J_- - {}^h J_+$ наряду с условием $\delta_2 = {}^h J_- - {}^h J_+$. Рассмотрим теперь, не возвращаясь к выражениям ${}^h J_-$ и ${}^h J_+$, как могут быть определены значения ${}^R J_-$ и ${}^R J_+$. В данном случае

$${}^R J_+ = \int_0^R e^{-\theta_+ - \Psi} dx, \quad \text{а} \quad {}^R J_- = \int_0^R e^{-\theta_- + \Psi} dx.$$

Задача весьма проста, поскольку при $0 < x < R$, $\theta = \text{const}$, а потенциал Ψ меняется линейно, как в плоском конденсаторе, по закону

$$\Psi = \Psi_0 - \frac{x}{R} (\Psi_0 - \Psi_1) = \Psi_0 - \frac{x}{2\omega} \delta_0 \quad (13)$$

Величина $\delta_0 = f_0(\Psi_0, \Psi_1)$ дана в (13), $\delta_2 = f_2(\Psi_0, \Psi_1)$ дана выше для трех случаев задачи без адсорбции,

$$\delta_1 = {}^R_0 J_- - {}^R_0 J_+ = \omega R \frac{c_i}{c_\infty} \left(\frac{1}{2 + b e \theta_- - \Psi_1} - \frac{1}{2 + b e \theta_+ + \Psi_1} \right), \quad (14)$$

где $b = 1/c$, а c — концентрация электролита (c_∞), выраженная в молярных долях. Рассмотрим теперь отдельные случаи.

1) Случай малых адсорбционных и электрических потенциалов:

$${}^R_0 J_+ = (1 - \theta_+) [R - \Psi_1 + \Psi_0 (1 - R)], \quad (15)$$

$${}^R_0 J_- = (1 - \theta_-) [R + \Psi_1 - \Psi_0 (1 - R)]. \quad (15a)$$

Из условия общей электронейтральности пленки:

$$\frac{\Psi_1}{\Psi_0} \approx \frac{1 - \frac{R - 1/2(\theta_- - \theta_+)(1 + R/\Psi_0)}{1 + \omega/R}}{1 + \frac{\text{th}(h-R) + 1/2(\theta_- - \theta_+)}{1 + \omega/R}} \quad (16)$$

Очевидно, что при $\theta_- = \theta_+ = 0$ (не обязательно при этом чтобы $\theta = 0$) соотношение Ψ_1/Ψ_0 не зависит явным образом от Ψ_0 .

2) Общий случай:

$${}^R_0 J_+ = e^{-\theta_+ - \Psi_0} \frac{2\omega}{\delta_1 + \delta_2} \left[e^{\frac{R}{2\omega}(\delta_1 + \delta_2)} - 1 \right], \quad (17)$$

$${}^R_0 J_- = e^{-\theta_- + \Psi_0} \frac{2\omega}{\delta_1 + \delta_2} \left[1 - e^{-\frac{R}{2\omega}(\delta_1 + \delta_2)} \right], \quad (17a)$$

где величина δ_1 задается (14), а δ_2 — из уравнений для диффузного слоя. Решая в каждом отдельном случае систему из n уравнений ($n = 2-4$), в том числе уравнение (4) или (5) с n неизвестными, можно всегда определить все интересующие нас величины (Ψ_0 , Ψ_1 , δ_0 , δ_1). При этом уравнение (5) или (4) может быть попрежнему использовано, как дополнительное, проверочное соотношение. Таким образом, обоснован новый экспериментальный метод исследования двойного электрического слоя. Помимо обычных ограничений, общих для теории двойного слоя, надо указать здесь, что мы не учитываем дополнительного поля у поверхности раздела пленки с паровой фазой, рассмотренного Онзагером⁽⁵⁾. Поэтому сделанные здесь выводы полностью применимы лишь для случая, когда диэлектрическая постоянная адсорбционной пленки — величина порядка единицы. Аналогичная задача с учетом онзагеровского поля должна быть рассмотрена отдельно.

Институт химической физики
Академии Наук СССР

Поступило
2 VI 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Гольданский и Н. М. Чирков, ДАН, **58**, 1065 (1947). ² Н. М. Чирков, ЖФХ, **21**, 1303 (1947). ³ В. И. Гольданский, Диссертация ИХФ, М., 1946. ⁴ I. Langmuir, J. Chem. Phys., **6**, 873 (1938). ⁵ L. Onsager and N. T. T. Sata, ibid., **2**, 528 (1934). ⁶ O. Stern, Z. Elektroch., **30**, 508 (1924). ⁷ Н. В. Фок, В. И. Гольданский и Н. М. Чирков, ДАН, **61**, № 4 (1948).