

УДК 541.134
ББК 24.57
С16

Салем Р. Р. **Теория двойного слоя.** — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003. — 104 с. — ISBN 5-9221-0063-7.

В книге излагается новый термодинамический подход к межфазным явлениям, на основе которого разработана квантово-статистическая электронная модель строения двойного электрического слоя (ДЭС).

С помощью электронной модели ДЭС описываются кинетика электрохимических реакций и явлений, связанных с электропроводностью.

Книга адресована студентам и преподавателям химических и химико-технологических вузов, а также специалистам в области электрохимии.

Научное издание

САЛЕМ Роберт Рихардович

ТЕОРИЯ ДВОЙНОГО СЛОЯ

Редактор *Е.Ю. Архарова*

Оригинал-макет: *В.И. Шутков*

ЛР №071930 от 06.07.99. Подписано в печать 05.03.03.
Формат 60×90/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 6,5. Уч.-изд. л. 7,15. Заказ №

Издательская фирма «Физико-математическая литература»
МАИК «Наука/Интерпериодика»
117997 Москва, Профсоюзная, 90
E-mail: fizmat@maik.ru

Отпечатано с диапозитивов
в РГУП «Чебоксарская типография № 1».
428019 Чебоксары, пр. И. Яковлева, 15

ISBN 5-9221-0063-7



9 785922 100632

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	4
Глава 1. Равновесные явления	6
1.1. Термодинамика межфазных явлений	6
1.2. Контакт индивидуальной жидкости с инертным газом	12
1.3. Контакт двух несмешивающихся жидкостей	15
1.4. Контакт металла с жидкостью	19
1.5. Смещение потенциала э.к.м	28
Глава 2. Электронная теория двойного слоя	31
2.1. Модель Гельмгольца–Гуи – Чепмена – Штерна – Грэма	32
2.2. Потенциал точки нулевого заряда (ТНЗ)	34
2.3. Работа выхода и сольватированный электрон	38
2.4. Химический потенциал электрона	46
2.5. Реакционная способность электрона	48
2.6. Электронная модель ДЭС	49
2.7. Емкость ДЭС	59
2.8. Поверхностная энергия	63
Глава 3. Неравновесные явления	65
3.1. Теория перенапряжения выделения водорода	65
3.2. Туннельные явления в электрохимии	79
3.3. Электрическая проводимость растворов	84
3.4. Естественная (самостоятельная) проводимость	92
3.5. Перенос электрического заряда	94
Заключение	98
Список литературы	99

ПРЕДИСЛОВИЕ

Прямая дорога, по которой движется уже более полутора столетий авангард электрохимии (учение о строении двойного электрического слоя ДЭС) подошел к «шаткому мостику» (в виде моделей 2–3 параллельных или последовательных конденсаторов), с которого легко свалиться и упасть на другую, отходящую в сторону, но твердую дорогу. Эта ситуация напоминает математическую область, называемую теорией бифуркаций. Происхождение этого термина вытекает из того факта, что единственное решение, которое имеет система уравнений (система взглядов — в данном случае) при некотором критическом значении параметров достигает так называемой точки бифуркации, начиная с которой для системы открываются новые возможности, приводящие к одному или нескольким решениям. Теория бифуркаций преследует цель для каждой данной задачи найти аналитические выражения в точках бифуркаций и построить приближенные решения для новых ответвлений путей процесса (реакции). В нашем случае — предложить аналитические решения некоторых вопросов строения ДЭС и связанных с ним явлений. В этой книге все внимание будет сконцентрировано только на первой части данной цели, поскольку построение нового ветвления решений — очень длинная и сложная задача, лежащая за пределами книги. Поскольку первая задача поиска бифуркации решений заключается в определении точек бифуркации (точек неустойчивости системы), здесь кратко перечислим только некоторые из них: по законам электростатики два незаряженных металла должны иметь и одинаковые потенциалы (в электрохимии два разнородных незаряженных металла в одной и той же среде имеют разные потенциалы); в области неравновесных явлений неопределенный физический смысл имеют понятия: «безбарьерный», «безактивационный» разряды при выделении водорода, неодинаковые коэффициенты переноса, подразумевающие разные доли тока, текущие на анод и катод при одном и том же общем токе во внешней цепи гальванического элемента; несовпадение зависимости электрической проводимости раствора от концентрации электролита, рассчитанные по основным законам электрохимии: закону Кольрауша и закону разбавления Оствальда и др.

Данную книгу отличает от других в этой серии (см. например, Делакей П. Двойной слой и кинетика электродных процессов. — М.: Мир, 1961. 351 с.; Ньюмен Дж. Электрохимические системы. — М.: Мир, 1977. 463 с.; Феттер К. Электрохимическая кинетика. — М.: Химия, 1967. 856 с.; Салем Р. Р. Теоретическая электрохимия. — М.: Вузовская книга, 2001. 326 с.) прежде всего ее объем, продиктованный стремлением автора к простоте (но не упрощенчеству) изложения основных положений теории с использованием минимума математического аппарата, не забывая о том, что истина

воспринимается наиболее эффективно, когда она освобождена от второстепенностей и математических нагромождений изложения материала.

Структура книги такова:

1. Вначале предлагается последовательное изложение нового термодинамического подхода вообще к межфазным явлениям путем обобщения метода термодинамических потенциалов Гиббса на молекулярные переменные. Центральной идеей такого подхода является дополнение фундаментального уравнения Гиббса новым членом — работой поляризации частиц, составляющих систему контактирующих между собой фаз. Классическая термодинамика не содержит представлений о молекулах и их взаимодействиях, что и обеспечивает ей универсальность — в этом ее сильная сторона, в то же время и ее слабость по сравнению со статистической механикой, в которой характеристики частиц задаются на микроуровне. Привлечение в традиционную термодинамику заимствованных из электростатики параметров, связанных с поляризацией системы, позволило описать макроскопические свойства межфазных границ (поверхностное натяжение, потенциал, заряд, емкость двойного слоя и др.) через молекулярные константы.

2. Термодинамический анализ межфазных явлений выявил основной вклад электронных подсистем в формирование свойств контактирующих фаз, что послужило основанием для разработки квантово-статистической электронной модели строения двойного электрического слоя (ДЭС) (главными параметрами модели являются неоднородная плотность электронного газа вблизи поверхности металла, работа выхода электрона и диэлектрические характеристики контактирующей с металлом среды). Полученные соотношения, описывающие свойства поверхности, согласуются с термодинамическими расчетами.

3. Электронная модель ДЭС послужила основой для описания неравновесных процессов: кинетики электрохимической реакции выделения водорода и явлений, связанных с электропроводностью. Это в свою очередь привело к новым представлениям о механизме электродных реакций и переносе электрического заряда. Изложенные в этой книге представления следует рассматривать лишь как основу общего подхода к вопросам строения двойного слоя. Дальнейшие успехи в этой области должны быть связаны с развитием квантовой статистики, теории межмолекулярных взаимодействий, теории жидкого состояния и других смежных областей знания.

РАВНОВЕСНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Двойной электрический слой (ДЭС), возникающий на границе металл – электролит определяет большинство равновесных свойств этой границы (поверхностное натяжение, потенциал, заряд, емкость и др.) и в значительной степени кинетику электродных реакций. Поэтому теория равновесного ДЭС лежит в основе почти всех разделов электрохимии: гальваностегии и гальванопластики, коррозии и пассивности металлов, адсорбции и катализа и др.

Однако отсутствие удовлетворительных методов расчета или априорного предсказания указанных величин оставляет проблему в рамках традиционного подхода открытой.

1.1. Термодинамика межфазных явлений

При анализе электрохимических систем чаще всего используют одну из фундаментальных областей электрохимии — термодинамику — макроскопическую науку, позволяющую избежать описания на микроскопическом, молекулярном уровне поведения и свойств равновесных систем. Непосредственно измеряемые в эксперименте такие макроскопические параметры, как поверхностное натяжение, потенциал, заряд, емкость двойного слоя и др. являются макроскопическим откликом на молекулярные процессы, происходящие на межфазной границе. В равновесии они связаны между собой фундаментальными термодинамическими соотношениями, которые и представим в этой главе. Прежде чем перейти к краткому изложению существующих в настоящее время представлений о строении двойного электрического слоя (ДЭС) проведем термодинамический анализ межфазных явлений и предложим альтернативные пути термодинамического решения некоторых аспектов свойств межфазных границ вообще, а затем конкретизируем их на отдельных частных случаях.

Термодинамический анализ свойств поверхности раздела металлический жидкий электрод – раствор электролита проведен Грэмом и Уитни [1], использовавших в уравнении Гиббса поверхностные ионные избытки и ионные электрохимические потенциалы [2].

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i \varphi. \quad (1.1)$$

И Гиббс [3], и Гуггенгейм [2] отмечали значительные трудности в определении понятия химического и электрохимического потенциала отдельного иона, так как нет способа раздельного определения химической и электрической составляющих этих потенциалов.

Применение электрохимических потенциалов привело к тому, что адсорбционное уравнение Гиббса получило вид:

$$d\gamma = -S^s dT - \sum \Gamma_i d\tilde{\mu}_i - \sum \Gamma_j d\mu_j, \quad (1.2)$$

где нижний индекс i соответствует заряженным компонентам (ионам, электронам), а индекс j — нейтральным. Представив заряженные компоненты через поверхностную плотность заряда σ , а разность потенциалов соприкасающихся фаз α и β через $\varphi^\alpha - \varphi^\beta = E$, уравнение (1.2) теперь можно записать в привычном виде:

$$d\gamma = -S^s dT - \sigma dE - \sum \Gamma_j d\mu_j. \quad (1.3)$$

При постоянной температуре и составе системы это уравнение переходит в широко применяемое в электрохимии уравнение Липпмана

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial E} \right)_{\mu_j} = -\sigma, \quad (1.4)$$

называемое уравнением электрокапиллярности. Отметим, что по смыслу вывода формулы Липпмана заряд σ в ней является свободным зарядом $\sigma^{\text{своб}}$, поскольку в качестве заряженных частиц учитываются только ионы и электроны.

Экспериментально измеряемая зависимость поверхностного натяжения от потенциала имеет форму параболы. А сама кривая называется электрокапиллярной кривой (ЭКК). Из уравнения (1.4) следует, что в точке максимума электрокапиллярной кривой (ЭКМ) $\left(\frac{\partial \gamma}{\partial E} \right)_{\mu_j, T} = 0$. Точку электрока-

пиллярного максимума называют также точкой нулевого заряда (ТНЗ), т. е. поверхность металла не имеет свободного заряда, что противоречит опыту, так как $\varphi_{\sigma=0}^{M_1} - \varphi_{\sigma=0}^{M_2} \neq 0$ (где $\varphi_{\sigma=0}^{M_1}$ и $\varphi_{\sigma=0}^{M_2}$ потенциалы незаряженных металлов M_1 и M_2).

Адсорбционная формула Гиббса описывает любые межфазные границы, но не учитывает электризацию нейтральных веществ при образовании или изменении поверхности раздела соприкасающихся фаз.

Это явление электризации было замечено еще в 1892 г. Ленардом [4], затем в [5] и впоследствии Фрумкиным [6] было показано, что на границе, например, вода–воздух скачок потенциала достигает величины 0,1–0,2 В. Еще более убедительный пример приведен в статье А. Эйнштейна «К столетию со дня рождения лорда Кельвина» [7].

Кельвином – Томсоном свойство электризации воды было использовано для создания генератора высокого напряжения, идея которого поразила Эйнштейна своей простотой и изящной очевидностью (рис. 1.1).

Вот описание этой установки в интерпретации Эйнштейна: «Из заземленной водонаполненной трубки вытекают две струи, которые внутри пустотелых изолированных металлических цилиндров C и C' разбиваются на капли. Эти капли падают в изолированные подставки A и A' со вставленными воронками. Цилиндр C соединен проводником с A' , а C' с A . Если C заряжен положительно, то образующиеся внутри C капли заряжаются

отрицательно и отдают свой заряд A , заряжая тем самым C' отрицательно. Из-за отрицательного заряда C' образующиеся внутри него капли полу-

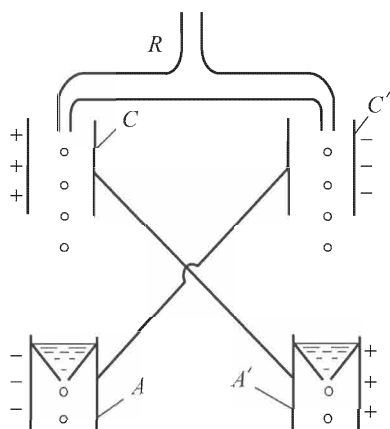


Рис. 1.1. Схема генератора Кельвина

чают положительный заряд и разряжаются в A' , увеличивая его положительный заряд. Заряды C , A' и C' , A возрастают до тех пор, пока изоляция препятствует проскакиванию искры». В достаточно изолированных установках такого типа возможно получить разность потенциалов до 3000 В [8]. Таким образом, в нейтральных жидкостях наблюдается электризация поверхности жидкой фазы, которая не учитывается адсорбционным уравнением Гиббса.

Наличие повышенной электропроводности поверхностного слоя (например, электропроводность поверхностного слоя льда толщиной 1 мм на порядок выше электропроводности объемной фазы [9]), очевидно, является

свидетельством того, что поверхностный скачок потенциала возникает не только из-за дипольной ориентации молекул, но и частично обусловлен свободными носителями зарядов. Являются ли эти свободные носители зарядов электронами или ионами, возникающими при диссоциации нейтральных молекул воды в поверхностном слое, сейчас принципиального значения не имеет. Важно лишь то, что в термодинамические уравнения равновесия реальных гетерогенных систем необходимо ввести слагаемое, отражающее работу заряджения поверхностного слоя.

Однако, поскольку неизвестна ни природа носителей заряда, ни их количество в поверхностном слое, то полную электрическую энергию поля всех зарядов следует выразить в виде удельной работы поляризации системы [10]

$$\delta W = EdP, \quad (1.5)$$

где $P = p^*V$, а p^* — электрический момент единицы объема рассматриваемой системы, равный векторной сумме электрических моментов молекул, находящихся в этом объеме; E — напряженность электрического поля. Чтобы понять как запасается дополнительная электрическая энергия, рассмотрим изолированную полярную молекулу в поле E (рис. 1.2). Эта молекула может быть представлена двумя зарядами $\pm q$, прикрепленными к упругой пружине [11]. Дипольный момент p молекулы является вектором величины qs .

Поле E создается какими-то внешними источниками. Предположим, что в присутствии поля E заряды переместятся в противоположные стороны на расстояние ds ; при этом величина дипольного момента изменится

от qs до $q(s + ds)$. Движение зарядов в направлении поля E эквивалентно перемещению заряда $+q$ на расстояние ds . (Не имеет значения, движется один конец или оба).

Следовательно, над молекулой была совершена работа, равная $Eqds$. Единственным поставщиком этой работы является источник поля — батарея, поддерживающая постоянную разность потенциалов, между пластинами которой помещена исследуемая молекула. Если работу, совершенную над молекулой, обозначить через dW , то

$$dW = Eqds = Edp. \quad (1.6)$$

Запасенная энергия, соответствующая этой работе, может быть обнаружена в двух местах, а именно в сильно растянутой упругой пружине и электрическом поле самого молекулярного диполя, который теперь обладает большим количеством полной энергии за счет увеличения расстояния между двумя зарядами.

Вся энергия молекулы обусловлена ее структурой, и если бы можно было заглянуть в эту динамическую структуру, то обнаружилось бы, что полная энергия состоит из электростатической потенциальной энергии и кинетической энергии движения электрона.

Работа, совершенная над молекулой для изменения ее поляризации Edp , увеличивает на такую же величину энергию, заключенную в самой молекуле.

Объединенное выражение первого и второго начал термодинамики для двухфазной системы с плоской поверхностью раздела Ω имеет вид:

$$dU = TdS - pdV + \gamma d\Omega + \sum \mu_i dN_i + \sum Y_i dy_i, \quad (1.7)$$

где U — полная энергия системы, T — температура, S — энтропия, $\gamma d\Omega$ — механическая работа натяжения поверхностного слоя и $\sum Y_i dy_i$ всякая другая работа, совершаемая над системой (Y — обобщенная сила, y_i — обобщенная координата), μ_i и N_i — полный химический потенциал и число молей i -го компонента. Это уравнение является выражением принципа равновесия Гиббса, согласно которому дифференциал полной энергии равновесной системы равен нулю для всех возможных изменений состояния при постоянстве энтропии, числа молей компонентов, неизменности границ системы и других внешних координат [12] $(dU)_{S, V, y_i, N_i, \Omega} = 0$.

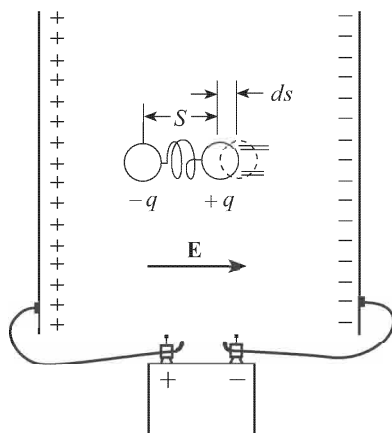


Рис. 1.2. Модель поляризуемой молекулы

Выразив слагаемое $\sum Y_i dy_i$ в (1.7) через EdP (очевидно, что E является обобщенной силой, а P — обобщенной координатой), уравнение (1.7) запишется в форме

$$dU = TdS - pdV + \gamma d\Omega + \sum \mu_i dN + EdP, \quad (1.8)$$

(здесь γ , E , P соответственно поверхностное натяжение, напряженность электрического поля и поляризация рассматриваемого объема жидкости. Очевидно, что $P = p^*V$, а p^* — удельная поляризация единицы объема; остальные символы традиционны). Говоря о поляризации среды P мы подразумеваем так называемую динамическую поляризацию, а не ее среднее равновесное значение $\langle P \rangle$ (угловыми скобками обозначено квантостатистически усредненное значение поляризации). Чтобы пояснить разницу между этими понятиями, напомним, что в отсутствии внешнего поля среда в общем не поляризована ($\langle P \rangle = 0$), в то время как P в каждый данный момент времени может быть отлична от нуля из-за движения электронов и колебания ядер в молекулах среды. На языке статистической физики динамической поляризации соответствует флуктуационная поляризация, обусловленная тепловым движением частиц среды. Если внешнее поле не слишком велико (обычно меньше, чем $10^6 - 10^7$ В/см), средняя поляризация $\langle P \rangle$ пропорциональна E .

Заметим, что электрическая работа выраженная в форме EdP полностью эквивалентна обычно записываемой работе в виде $\sum ed\Delta\chi_i$, так как

$$EdP \Rightarrow \sum (-d\Delta\chi_i/dr_i) dm_i \Rightarrow \sum (-d\Delta\chi_i/dr_i) e dr \Rightarrow - \sum ed\Delta\chi_i \quad (1.9)$$

(m_i — усредненный дипольный момент единицы объема, $\Delta\chi_i$ — потенциал поля в месте нахождения заряда $z_i e$). Запись электрической работы в форме EdP отображает полную энергию взаимодействия частицы со всей средой для единицы объема раствора, получаемую суммированием энергии всех точек пространства r , в которой находятся диполи.

Перейдем от переменных S, V и p к переменным T, p и E . Тогда

$$dG^* = -SdT + Vdp + p dE + \gamma d\Omega, \quad (1.10)$$

где $G^* = U - TS + pV + EP$. При постоянных температуре T и давлении p в системе (1.10) запишется в виде:

$$dG^* = \gamma d\Omega + p dE. \quad (1.11)$$

Поскольку dG^* является полным дифференциалом, то к нему можно применить соотношение Максвелла (см. [13, 14]), т. е.

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial E} \right)_{T, p, \Omega} = - \left(\frac{\partial p}{\partial \Omega} \right)_{T, p, E}. \quad (1.12)$$

Записав (1.12) в виде:

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial E}\right)_{T, p, \Omega} = \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \Delta \chi}\right) \left(\frac{\partial \Delta \chi}{\partial z}\right) \left(\frac{\partial z}{\partial E}\right) = - \left(\frac{pz \partial \Omega}{\partial z}\right) \quad (1.13)$$

и учитывая известные из электростатики соотношения: $\left(\frac{\partial \Delta \chi}{\partial z}\right) = -E$, $E = -4\pi p$, $\partial E / \partial z = 4\pi(\rho^{\text{своб}} + \rho^{\text{связ}})$ (уравнение Пуассона), а также то, что $\int \rho dz = \sigma$ (где z — линейный размер поверхностного слоя), после подстановки этих выражений в (1.13) получаем формулу:

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \Delta \chi}\right)_{T, p, \Omega} = -(\sigma^{\text{своб}} + \sigma^{\text{связ}}), \quad (1.14)$$

где $\sigma^{\text{своб}}$ и $\sigma^{\text{связ}}$ — поверхностная плотность свободного и связанного заряда. (Под свободным зарядом понимают все электрические заряды, которые под влиянием электрического поля могут перемещаться на макроскопические расстояния — это электроны в металлах, в вакууме, ионы в газах и электролитах, а также заряды нанесенные извне на поверхность диэлектриков и не нарушающие их нейтральность. Заряды, входящие в состав нейтральных молекул, также как и ионы в твердых диэлектриках вблизи положений равновесия называют связанными зарядами [10]). В реальном атомном мире различие между свободными $\rho^{\text{своб}}$ и связанными $\rho^{\text{связ}}$ зарядами является более или менее произвольным. Следовательно, молекулярный диполь является определенным только в том случае, когда можно выявить молекулы как таковые. Это в наибольшей степени относится к жидкому состоянию и лишено смысла для большинства кристаллов, поскольку любой атом или ион в твердом теле могут достаточно сильно взаимодействовать со всеми своими соседями.

Заметим, что формула (1.14) получена автором абсолютно строго термодинамически и не содержит никаких допущений или модельных представлений. Как видно из (1.14) правая часть представляет собой полный заряд поверхностного слоя, находящийся в усредненном макроскопическом электрическом поле E . Второй, не менее важный аспект формулы (1.14) заключается в том, что устойчивое состояние поверхностного слоя достигается только за счет компенсации сил электростатического и неэлектростатического происхождения и находится в полном согласии с теоремой Ирншоу [44].

Связь внутреннего эффективного поля E и поляризации p^* выражается уравнением состояния диэлектрика [10]

$$p^* = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} E. \quad (1.15)$$

При выводе уравнения (1.14) не было использовано каких-либо ограничений. Поэтому оно справедливо при описании любых межфазных границ. Сначала рассмотрим межфазные границы, в которых $\sigma^{\text{своб}} = 0$.

Это а) контакт жидкости с собственным паром или инертным газом, б) системы, состоящие из двух несмешивающихся жидкостей (растворов). Затем обратимся к анализу контакта молекулярной жидкости с металлом.

1.2. Контакт индивидуальной жидкости с инертным газом

Уравнение (1.14) для индивидуальной жидкости, находящейся в равновесии с собственным паром, запишется в виде:

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \Delta \chi} \right)_{T, p, \Omega, \mu} = -\sigma^{\text{связ}} = p^* \quad \text{или} \quad d\gamma = p^* d\Delta \chi = N_0 \bar{m} d\Delta \chi. \quad (1.16)$$

Удельная поляризация $p^* = N_0 \bar{m}$ представляет дипольный момент единицы объема жидкости и эквивалентна поверхностному заряду $\sigma^{\text{связ}}$ [15, 16] (где N_0 — число нейтральных молекул жидкости в единице объема; $\bar{m}$ — усредненный дипольный момент единичных молекул, которые и рассматриваются в качестве источников поля).

Усредненное значение $\bar{m}$ дипольного момента, обусловленное лишь ориентацией молекул, можно вычислить из квантово-механических представлений о вероятности ориентации молекул в некотором эффективном электрическом поле E с учетом пространственного квантования [17]:

$$\bar{m} = \mu_0 (N_+ - N_-) = \mu_0 \operatorname{th} \left(\frac{\mu_0 E}{k_B T} \right), \quad (1.17)$$

где $N_+ = e^x / (e^x + e^{-x})$ — доля молекул, проекции диполей которых параллельны электрическому полю E , а $N_- = e^{-x} / (e^x + e^{-x})$ — антипараллельны (здесь $x = \frac{\mu_0 E}{k_B T}$). Чтобы оценить величину усредненного дипольного момента молекулы $\bar{m}$ необходимо сначала провести оценку поля E . Для этой цели воспользуемся уравнением (1.12), записав его в виде:

$$d\gamma = -p^* z dE = -N_0 \bar{m} z dE = -N_0^{2/3} \mu_0 \operatorname{th} \frac{\mu_0 E}{k_B T} dE. \quad (1.18)$$

(Здесь принято, что молекула занимает объем в виде куба с величиной ребра z , поэтому $N_0 z = N_0^{2/3}$, μ_0 — собственный дипольный момент единичной молекулы). После интегрирования (1.18), получаем выражение, которое на основе опытных значений поверхностного натяжения γ и дипольного момента индивидуальной молекулы μ_0 позволяет оценить величину поля E межфазной поверхности жидкость — пар.

$$\gamma = N_0^{2/3} k_B T \ln \operatorname{ch} \frac{\mu_0 E}{k_B T}. \quad (1.19)$$

Для большинства индивидуальных жидкостей $\frac{\mu_0 E}{k_B T} \geq 2$, это означает, что

$$\overline{m} = \mu_0 \operatorname{th} \frac{\mu_0 E}{k_B T} \approx \mu_0, \quad (1.20)$$

т. е. векторы дипольного момента молекул расположены вдоль поля или диполи молекул вблизи межфазной границы жидкости ориентированы по нормали к ее поверхности.

Возвращаясь к уравнению (1.16), подставив вместо $d\Delta\chi$ эквивалентное ему $-Edz$, заменяя E выражением из (1.15), получим

$$d\gamma = \frac{4\pi}{\varepsilon - 1} (p^*)^2 dz = \frac{4\pi}{\varepsilon - 1} (N_0 \overline{m})^2 dz. \quad (1.21)$$

Поскольку усредненный дипольный момент $\overline{m}$ можно представить как $d\overline{m} = edz$, то $dz = d\overline{m}/e$ и подставив это выражение в (1.20), а затем проинтегрировав в пределах $\gamma = 0$ и $\overline{m} = 0$ (система находится в газообразном состоянии) до γ и $\overline{m} = \mu_0$ (см. формулу (1.20)) — система сконденсирована, получим уравнение связи поверхностного натяжения γ с молекулярными константами (n_D , μ_0 и N_0) рассматриваемой жидкой фазы

$$\gamma = \frac{4\pi}{3e(\varepsilon - 1)} N_0^2 \mu_0^3 \quad \text{или} \quad \gamma = \frac{4\pi}{3e(n_D^2 - 1)} N_0^2 \mu_0^3 \quad (1.22)$$

(здесь принято, что для поверхностного слоя, следуя Максвеллу $\varepsilon = n_D^2$).

Для воды формула (1.22) в этом приближении дает хорошее согласие с экспериментом, однако для других жидких веществ рассчитанные по (1.22) значения γ несколько меньше опытных величин. Но это и понятно, поскольку не принималась во внимание возможность возникновения деформационной поляризации молекул, а также искажения величины внутреннего поля за счет межмолекулярных взаимодействий, учет которых является достаточно сложной процедурой и требует уже модельных представлений (см., напр. [15, 16]), что выходит за рамки нашей задачи.

Связь поверхностного натяжения индивидуальной жидкости с величиной скачка электрического потенциала, возникающего на межфазной границе можно получить лишь раскрыв содержание усредненного дипольного момента $\overline{m}$ в формуле (1.21).

Деформация электронного облака молекул поверхностного слоя должна привести к смещению отрицательного заряда и появлению наведенного (индуцированного) дипольного момента $\mu_{el} = \alpha E$ (α — электронная поляризуемость молекулы) так, что суммарный дипольный момент молекулы станет равным $\sum m = \overline{m} + \mu_{el} = \mu_0 \operatorname{th} \frac{\mu_0 E}{k_B T} + \alpha E$. Величину этого момента можно рассчитать лишь при известной напряженности электрического поля E . Чтобы каждый раз не прибегать к расчету E по формуле (1.19), поступим следующим образом: локальное (эффективное) электрическое поле E вызвано ориентационной поляризацией его молекул. Поэтому

выразим его в неявном виде через ориентационную поляризацию, используя (1.15) и (1.17)

$$E = \frac{4\pi p^*}{\varepsilon - 1} \approx \frac{4\pi N_0 \mu_0}{n_D^2 - 1} \operatorname{th} \frac{\mu_0 E}{k_B T}. \quad (1.23)$$

Тогда усредненный дипольный момент с учетом электронной поляризации $\alpha_s E$ будет выглядеть как

$$\begin{aligned} \sum m &= N_0 (\mu_0 \operatorname{th} \frac{\mu_0 E}{k_B T} + \alpha_s E) = \\ &= N_0 \mu_0 \operatorname{th} \frac{\mu_0 E}{k_B T} (1 + \frac{4\pi N_0}{n_D^2 - 1} \alpha_s) \approx N_0 \mu_0 \operatorname{th} \frac{\mu_0 E}{k_B T} \beta, \end{aligned} \quad (1.24)$$

где $\beta = (1 + \frac{4\pi N_0}{n_D^2 - 1} \alpha_s)$, которое после подстановки в (1.16) легко интегрируется.

$$\gamma - \gamma_{\max} = \frac{N_0 \mu_0 \beta}{e} \ln \operatorname{ch} \frac{e \Delta \chi}{k_B T} \approx \frac{1}{2} \frac{N_0 \mu_0 e \beta}{(k_B T)^2} \Delta \chi^2. \quad (1.25)$$

Однако в (1.20) было показано, что $\overline{m} = \mu_0$. Это условие существенно упрощает процедуру интегрирования. Теперь уравнение (1.16) запишем в виде:

$$d\gamma = N_0 \mu_0 \beta d\Delta \chi, \quad (1.26)$$

и после интегрирования оно имеет подкупающе простую форму

$$\Delta \chi = \frac{\gamma}{N_0 \mu_0 \beta}. \quad (1.27)$$

В таблице 1.1 представлены результаты расчетов поверхностного скачка потенциала $\Delta \chi$ ряда жидкостей на границе с собственным паром по формуле (1.27), на основе измеренных значений поверхностного натяжения γ из [18], и молекулярных параметров (α_s , n_D , μ_0 , N_0) [19]. Введены следующие обозначения спиртов: МС — метиловый, ЭС — этиловый, ПС — пропиловый, БС — бутиловый, ЭГ — этиленгликоль, F — формамид.

Количественные измерения поверхностных скачков потенциала (их часто называют вольтовыми потенциалами) не обладают высокой точностью, поскольку они, как правило, основаны на конденсаторных [20] или ионизационных [21] методах. Однако результаты измерения поверхностных потенциалов чистых жидкостей, полученные в разных лабораториях имеют большой разброс [22]. В связи с этим можно говорить лишь об оценочных величинах поверхностных потенциалов чистых жидкостей, проведенных на основании косвенных данных, например, по оценкам Трасатти [23] для воды $\Delta \chi \approx 0,13$ В, для метанола — 0,17–0,29 В, для этанола — 0,19–0,29 В и в общем координируют с величинами $\Delta \chi$, приведенными в таблице 1.1.

Таблица 1.1

Жидкость	H ₂ O	МС	ЭС	ПС	ЭГ	БС	F
γ , эрг/см ²	72,0	22,1	22,8	23,8	47,7	24,6	58,2
$N_0 \cdot 10^{-22}$, см ⁻³	3,343	1,476	1,025	0,801	1,076	0,875	1,509
$\mu_0 D$	1,8	1,7	1,69	1,66	2,28	1,69	3,73
$\alpha \cdot 10^{24}$, см ³	1,48	3,26	5,12	6,96	5,76	8,86	4,24
n_D	1,333	1,326	1,369	1,383	1,432	1,369	1,447
$\Delta\chi$, В	0,20	0,15	0,22	0,30	0,33	0,36	0,18

1.3. Контакт двух несмешивающихся жидкостей

Теперь рассмотрим две соприкасающиеся однокомпонентные несмешивающиеся между собой жидкие фазы m и n . В этом случае происходит взаимная индукция фаз и возникновение межфазного потенциала двух поляризованных жидкостей как за счет собственного (внутреннего) поля, так и вследствие индукции соседней фазы. Пусть первая из них натекает на вторую так, что ее поверхность увеличивается на $d\Omega_m$, площадь свободной поверхности фазы n соответственно уменьшается на величину $d\Omega_n$, равную по абсолютной величине $d\Omega_m$. Поверхность контакта фаз обозначим через Ω_{mn} . Для каждой из этих фаз по отдельности можно записать объединенный первый и второй законы термодинамики с учетом поверхностных явлений в виде:

$$dU^* = TdS - p dV + \gamma d\Omega + EdP \quad (1.28)$$

(в уравнении (1.28) опущен член $\sum \mu_i dN_i$, поскольку по условию молекулы одной фазы не переходят в другую и выполнена замена переменных E и P с использованием преобразования Лежандра $Xdx = d(Xx) - xdX$, так что $dU^* = d(U + PE)$).

При контакте фаз m и n внутренняя энергия системы будет представлять собой сумму внутренних энергий изолированных фаз, включая в себя некоторые изменения, которые происходят в результате перекрытия двойных электрических слоев соприкасающихся фаз. Общее выражение для дифференциала внутренней энергии такой системы при постоянстве объемов обеих фаз запишется в виде:

$$dU_{\text{сист}}^* = dU_m^* + dU_n^* = TdS_m + \gamma_m d\Omega_m + TdS_n + \gamma_n d\Omega_n - \gamma_{mn} d\Omega_{mn} + (E_m dP_m + E_n dP_n). \quad (1.29)$$

Здесь $\gamma_{mn}d\Omega_{mn} = (\Delta\gamma_m + \Delta\gamma_n)d\Omega_{mn}$ представляет собой работу изменения пограничного натяжения обеих фаз m и n с площадью соприкосновения Ω_{mn} , равное сумме понижений поверхностного натяжения фазы m при контакте с фазой n и фазы n при контакте с фазой m . Поскольку при замене газовой фазы на более плотную среду поверхностное натяжение жидкости уменьшается, то в (1.33) перед слагаемым $\gamma_{mn}d\Omega_{mn}$ поставлен знак минус.

Сделаем некоторые упрощения в записи (1.29). Учитывая, что

$$d\Omega_m = -d\Omega_n = d\Omega_{mn} \quad (1.30)$$

запишем слагаемые, содержащие поверхностное натяжение с учетом (1.30) в виде:

$$\gamma_m d\Omega_m + \gamma_n d\Omega_n - \gamma_{mn} d\Omega_{mn} = (\gamma_m - \gamma_n - \gamma_{mn})d\Omega_m = S^* d\Omega_m, \quad (1.31)$$

где S^* — коэффициент растекания (по определению [24]). На поверхности раздела двух фаз в отсутствие свободных зарядов индукции D_m и D_n соприкасающихся фаз равны друг другу, т. е. $\varepsilon_m E_m = \varepsilon_n E_n$ [10]. Если принять как и ранее, что $\varepsilon = n_D^2$, а $n_D^2 \approx 2$ практически для всех жидкостей, то можно положить, что $E_m \approx E_n = E$. Теперь последнее слагаемое в (1.29) запишется в виде:

$$(E_m dP_m + E_n dP_n) = E(dP_m + dP_n). \quad (1.32)$$

Окончательно выражение для внутренней энергии контактирующих фаз будет иметь вид:

$$dU^* = S^* d\Omega_m + E(dP_m + dP_n) + TdS_m + TdS_n. \quad (1.33)$$

Выражение для энтропии каждой из контактирующих фаз определим из известного в статистической термодинамике (см., например, [25]) соотношения, которое свидетельствует о том, что система находится в равновесии, когда она имеет наиболее вероятную конфигурацию, т. е. конфигурацию, для которой число допустимых состояний максимально. При этом предполагается, что внутренние степени свободы молекул каждой из соприкасающихся фаз не меняются.

$$S_m = k_B \ln \frac{N_m!}{(N_m - n_m)!n_m!} \quad \text{и} \quad S_n = k_B \ln \frac{N_n!}{(N_n - n_n)!n_n!} \quad (1.34)$$

Здесь через N_m, N_n, n_m и n_n выражено число ячеек в объеме фаз m и n соответственно (в каждой ячейке не более одной частицы) и число ячеек, которые обмениваются зарядами (посредством индукции) через межфазную поверхность, т. е. участвуют во взаимной поляризации.

Поскольку заряд, например, фазы m (донор) индуцирует появление заряда в фазе n (акцептор), то $dn_m = dn_n = d\rho/e$ (закон сохранения энергии, ρ — объемная плотность заряда).

Минимизируя (1.26) по $d\Omega_m$ и используя формулу Стирлинга ($\ln N! = N \ln N - N$), получим условие равновесия системы двух контактирующих жидких фаз в виде:

$$\left(\frac{\partial U^*}{\partial \Omega_m} \right)_{T, V} = S^* + E \left(\frac{\partial P_m}{\partial \Omega_m} + \frac{\partial P_n}{\partial \Omega_n} \frac{\partial \Omega_n}{\partial \Omega_m} \right) + k_B T \frac{\partial n_m}{\partial \Omega_m} \ln \frac{(N_m - n_m)n_n}{(N_n - n_n)n_m} = 0. \quad (1.35)$$

Дальнейшие преобразования выполним исходя из следующих положений:

1. Напряженность поля E представим в виде $E = -\frac{\Delta\chi}{z}$ (где z — координата по нормали к поверхности раздела фаз).

2. Производную поляризации фазы m запишем в виде $\frac{\partial P_m}{\partial \Omega_m} = \frac{p_m^* dV}{d\Omega_m} = p_m^* z$ (где p_m^* — удельная поляризация фазы m); то же самое сделаем и для фазы n , учитывая, что из (1.34) $\partial \Omega_n / \partial \Omega_m = -1$.

3. Разность удельных поляризаций фаз m и n на границе раздела равна поверхностному заряду $p_m^* - p_n^* = \sigma$.

4. $\frac{\partial n_m}{\partial \Omega_m} = \frac{\partial n_n}{\partial \Omega_m} = \frac{\sigma}{e}$ и, учитывая, что число поляризованных молекул намного меньше общего числа частиц в жидкой фазе, т. е. $n_m \ll N_m$ и $n_n \ll N_n$, можно допустить, что $N_m - n_m \approx N_m$ и $N_n - n_n \approx N_n$.

5. Выразим числа частиц N_m и N_n через их концентрации c_m , и c_n , поделив числитель и знаменатель под знаком логарифма на единичный объем V , т. е. $c_m = N_m/V$ и $c_n = N_n/V$.

6. Поскольку индуцированный дипольный момент определяется величиной поляризуемости α , то число поляризованных молекул выразим через эту величину, т. е. $1/n_m = k\alpha_m$ и $1/n_n = k\alpha_n$ (где α_m и α_n соответственно электронные поляризуемости молекул в фазах m и n , k — коэффициент пропорциональности между поляризуемостью молекулы и ее объемом $v_i = n_i^{-1}$ [27]).

Теперь окончательно уравнение (1.35) запишется в виде:

$$S^* - \Delta\chi\sigma + \frac{k_B T}{e} \sigma \ln \frac{c_m \alpha_m}{c_n \alpha_n} = 0. \quad (1.36)$$

В случае контакта бинарных растворов с разными растворителями и растворенными веществами удобно записать выражение под знаком логарифма в уравнении (1.36) в виде: $\Pi(c_i \alpha_i) = \frac{c_m \alpha_m c_{im} \alpha_{im}}{c_n \alpha_n c_{jn} \alpha_{jn}}$ (здесь нижние индексы m и n , а также im , in , jm и jn соответственно обозначают природу фазы (сорт растворителя) и растворенного вещества. Теперь (1.29) запишем как:

$$\gamma_m - \gamma_n - \gamma_{mn} + \sigma \left[\Delta\chi + \frac{k_B T}{e} \ln \Pi(c_i \alpha_i) \right] = 0. \quad (1.37)$$

Для наиболее простого случая двух контактирующих растворов с одним и тем же растворителем, но разными растворенными веществами сорта i

и j соответственно в фазах m и n первое слагаемое обращается в нуль, а отношение $c_m \alpha_m / c_n \alpha_n$ под знаком логарифма равно единице и тогда

$$\Delta\chi = \frac{k_B T}{e} \ln \frac{c_{im} \alpha_{im}}{c_{jn} \alpha_{jn}}. \quad (1.38)$$

Таким образом, скачок потенциала на границе двух находящихся в равновесии растворов с одним и тем же растворителем определяется как концентрацией, так и поляризуемостью молекул растворенных веществ в контактирующих фазах.

В таблице 1.2 приведено сравнение рассчитанных по уравнению (1.38) скачков потенциала $\Delta\chi$ (мВ) и экспериментально измеренных потенциалов (обычно называемых «диффузионными») в водных растворах некоторых солей. Из таблицы 1.2 видно, что рассчитанные и экспериментальные данные довольно хорошо согласуются между собой.

Таблица 1.2

Электролит	c_1/c_2	α_1/α_2 [27]	$\Delta\chi$ (ур. (1.38))	$\Delta\chi$ [26]
KCl/NaCl	0,1/0,1	4,3/3,5	5,3	5,0
NH ₄ Cl/KCl	0,1/0,1	5,18/4,3	4,8	4,0
HCl/KCl	0,1/0,1	2,68/4,3	19,8	33
KCl/NaCl	0,1/0,05	4,3/3,5	23	19
NaCl/KCl	0,1/0,05	3,5/4,3	12,4	9,4
KCl/LiCl	0,1/0,05	4,3/3,04	26,8	20,6
LiCl/KCl	0,1/0,05	3,04/4,3	8,7	9,2

Заметим, что обычно применяемые для расчета «диффузионных» потенциалов уравнения типа Нернста–Гендерсона [28]

$$\Delta\varphi_{\text{диф}} = \frac{k_B T}{e} \frac{\lambda_+ - \lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} \ln \frac{c_1}{c_2}$$

симметричны относительно знака подвижности иона, поэтому замена мест в каждой паре электролитов, приведенных в таблице, не приведут к изменению $\Delta\varphi_{\text{диф}}$, в то время как эксперимент указывает на наличие такой разницы.

Продифференцировав (1.36) по $d\Delta\chi$ и учтя, что поверхностные натяжения чистых жидкостей γ_m и γ_n не зависят от $\Delta\chi$, а также используя известные из электростатики выражения $d\gamma_{mn}/d\Delta\chi = -\sigma$ и $d\sigma/d\Delta\chi = C$,

(где C — дифференциальная емкость межфазного слоя), получим уравнение параболы:

$$d\gamma_{mn} = \{\sigma + C[\Delta\chi + \frac{k_B T}{e} \ln \Pi(c_i \alpha_i)]\} d\Delta\chi \quad (1.39)$$

которое также носит название электрокапиллярной кривой (э к к). На рис. 1.3 представлены э к к системы масло — вода.

В максимуме э к к $\frac{d\gamma_{mn}}{d\Delta\chi} = 0$ (электрокапиллярный максимум э к м).

На основе (1.39), зная концентрацию и поляризуемость компонентов раствора, можно рассчитать поверхностный скачок потенциала на границе несмешивающихся жидкостей. Для наиболее хорошо изученной системы двух несмешивающихся жидкостей, называемых масло — вода, (водный раствор гидрофильной соли LiCl и гидрофобного вещества тетрабутил-аммония тетрафенилбората $\text{Bu}_4\text{NPh}_4\text{B}$ в нитробензоле) в точке э к м при равенстве концентраций электролитов в обоих растворах скачок потенциала на межфазной границе нитробензол — вода $\Delta\chi_{\text{н.б.}/\text{в}} = 64$ мВ и практически совпадает с экспериментальными данными, полученными в [29]. (Для расчета были использованы следующие значения поляризуемостей $\alpha_{\text{в}} = 1,48 \cdot 10^{-24}$, $\alpha_{\text{н.б.}} = 5,1 \cdot 10^{-24}$, $\alpha_{\text{LiCl}} = 3,02 \cdot 10^{-24}$ и $\alpha_s = 74 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$ (здесь нижними индексами в, н. б. и s обозначены соответственно вода, нитробензол и соль $\text{Bu}_4\text{NPh}_4\text{B}$, поляризуемость которой вычислена по формуле Лорентца — Лоренца).

Смещение потенциала э к м $\Delta\chi_{\text{э к м}}$ по (1.39) при изменении концентрации одного из компонентов системы происходит по линейному закону с наклоном $d\Delta\chi_{\text{э к м}}/d \ln c_i = 25,6$ мВ, эксперименты в [30] указывают также на линейный характер этой зависимости, а тангенс угла наклона равен $d\Delta\chi/d \ln c_i \approx 20$ мВ, мало отличаясь от теории.

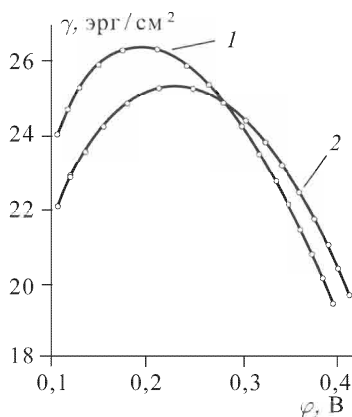


Рис. 1.3. Зависимость пограничного натяжения системы масло — вода (LiCl в воде, $\text{Bu}_4\text{NPh}_4\text{B}$ в нитробензоле [30])

1.4. Контакт металла с жидкостью

И, наконец, рассмотрим случай, когда молекулярная жидкость контактирует с жидким металлом ($\sigma^{\text{своб}} \neq 0$). Проанализируем сначала изменение поверхностного натяжения жидкого незаряженного металла при переносе его из одной среды в другую (например, из вакуума в тот или иной разбавленный раствор электролита одной и той же концентрации с растворителем

сорта i). Термин «незаряженная поверхность» соответствует состоянию поверхности в электрокапиллярном максимуме (э к м).

Поскольку поверхностные молекулы жидкости уже ориентированы собственным внутренним полем (см. формулу (1.20)), то взаимодействие их с электрическим полем металла при контакте фаз может осуществляться лишь через деформационную поляризацию молекул жидкости — через индуцированный дипольный момент $\mu_{el} = \alpha_s E$. Предполагая, что раствор имеет постоянную концентрацию одного и того же вещества и достаточно разбавлен во избежание нарушений структуры растворителя, вклад в общую поляризацию растворенного вещества при смене растворителя можно считать постоянным и малым. Тогда

$$\sigma^{\text{связ}} = -p^* = -N_0 \alpha_s E, \quad (1.40)$$

(где N_0 — число молекул растворителя в единице объема и α_s — средняя электронная поляризуемость молекул растворителя). Теперь (1.14) запишется так:

$$\begin{aligned} d\gamma &= -\sigma^{\text{связ}} \left(1 + \frac{\sigma^{\text{своб}}}{\sigma^{\text{связ}}} \right) d\Delta\chi = \sigma^{\text{связ}} \left(\frac{1}{\tilde{\varepsilon}} \right) d\Delta\chi = \\ &= -\frac{\alpha_s N_0 E}{\tilde{\varepsilon}} d\Delta\chi = \frac{\alpha_s N_0 E^2}{\tilde{\varepsilon}} dz. \end{aligned} \quad (1.41)$$

(здесь $d\Delta\chi$ заменено эквивалентным $-Edz$, а $\tilde{\varepsilon} = (1 + \frac{\sigma^{\text{своб}}}{\sigma^{\text{связ}}})$ — диэлектрическая функция приповерхностного слоя раствора, которая в случае малой напряженности электрического поля, когда $D = \varepsilon E$, $-(1 + \frac{\sigma^{\text{своб}}}{\sigma^{\text{связ}}}) = \frac{1}{\varepsilon - 1}$ (при больших напряженностях вследствие градиента диэлектрической проницаемости это соотношение значительно усложняется). Однако, для оценочных расчетов можно принять в первом приближении $\varepsilon = n_D^2$; в свою очередь, выразим линейный размер dz через плотность молекул растворителя $dz = d(N_0)^{-1/3}$. Тогда (1.41) после интегрирования в пределах от состояния металла, находящегося в вакууме, до состояния этого же металла в контакте с растворителем с поляризуемостью $\alpha_s N_0$ будет иметь окончательную форму:

$$\Delta\gamma = \gamma_o - \gamma = \frac{1}{2} \frac{E^2}{\tilde{\varepsilon}} (\alpha_s N_0^{2/3}). \quad (1.42)$$

Формула (1.42) показывает, что понижение поверхностного натяжения жидкого металла при погружении его в жидкость реализуется в результате совершения работы, связанной с наведением индуцированного дипольного момента (за счет электронной поляризации молекул) приповерхностного слоя жидкости $\delta W = N_0^{2/3} \alpha_s E^2$.

В координатах $\Delta\gamma - \alpha_s N_0^{2/3}$ соотношение (1.42) представляет линейную зависимость.

На графиках (рис. 1.4) представлены зависимости величин $\Delta\gamma_{\text{Hg}}$ от $\alpha_i N_i^{2/3}$ для 26 индивидуальных растворителей по данным о поверхностном натяжении ртути в неводных растворах, в смесях различных органических растворителей также на ртути (ссылки на литературу в подписочной надписи) (рис. 1.5) и в расплавленных солях на жидком висмуте (рис. 1.6).

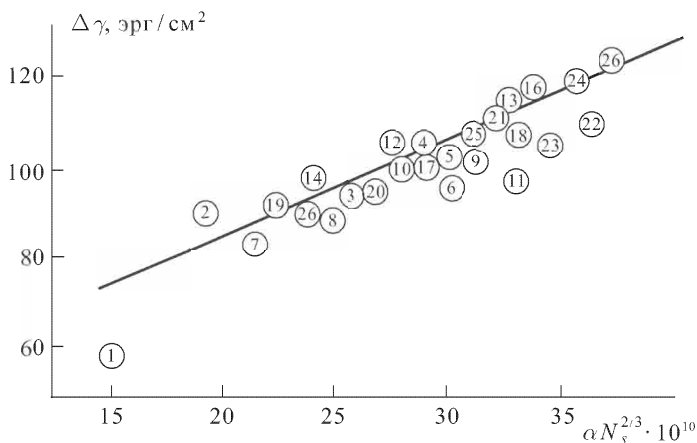


Рис. 1.4. Зависимость поверхностного натяжения ртути $\Delta\gamma$ от величины коэффициента поляризуемости α_i растворителей по данным [18, 31]. 1 — вода; 2 — метанол; 3 — этанол; 4 — *n*-пропанол; 5 — *n*-бутанол; 6 — *трет*-бутанол; 7 — муравьиная кислота; 8 — уксусная кислота; 9 — масляная кислота; 10 — этиленгликоль; 11 — глицерин; 12 — этиловый эфир; 13 — хлороформ; 14 — формамид; 15 — диметилформамид; 16 — диметилацетамид; 17 — *n*-метилформамид; 18 — *n*-метилпропионамид; 19 — ацетонитрил; 20 — ацетон; 21 — диметилсульфоксид; 22 — сульфолан; 23 — диэтиленгликоль; 24 — пиридин; 25 — бензол; 26 — аммиак

Из рисунков видно, что экспериментальные точки довольно плотно группируются вокруг прямых. Особенно хорошо выполняется соотношение (1.42) для расплавленных смесей щелочно-галогидных солей. Из наклона прямых возможно оценить величину напряженности электрического поля металла в точке электрокапиллярного максимума. Если принять, что для всех органических растворителей, приведенных на рис. 1.4 $\tilde{\epsilon} = n_D^2 \approx 2$, то величина напряженности электрического поля ртути в точке экм, равна $\approx 1 \cdot 10^8$ В/см.

Поскольку ни один из названных растворителей и солей химически не реагирует с поверхностью ртути и висмута, вряд ли можно говорить о каких-либо специфических взаимодействиях поверхности этих металлов с приведенными выше средами. Принципиально важным выводом из соотношения (1.42) является факт понижения поверхностной энергии металла

при контакте с жидким флюидом в зависимости от электронной поляризуемости α_s последнего, т. е. главным молекулярным параметром контактирующей с металлом среды, ответственным за понижение поверхностного

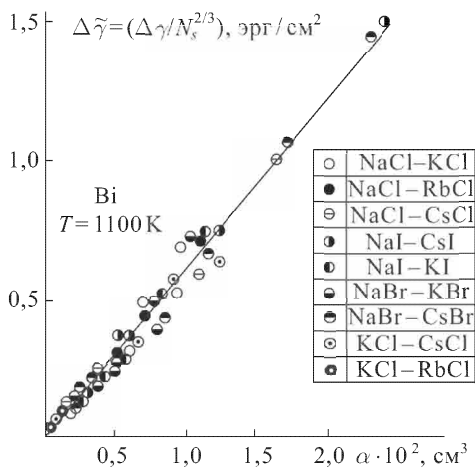


Рис. 1.5. Зависимость изменения мольного поверхностного натяжения $\gamma N_{0i}^{-2/3}$ висмута от поляризуемости расплавленных щелочногалогенных солей [32]

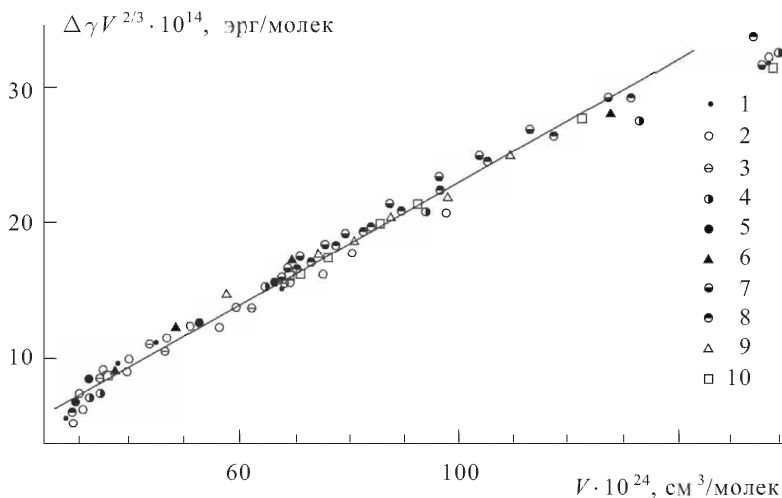


Рис. 1.6. Зависимость мольного поверхностного натяжения а от мольного объема жидкости V смесей растворителей: 1. H_2O –EtOH [33], 2. H_2O –ацетон [34], 3. H_2O –диэтиленгликоль [31], 4. H_2O –СФЛ [35], 5. H_2O –НСООН [36], 6. H_2O –ДМФ [37], 7. ФА–ДМФ [38], 8. ФА–ДМАА [38], 9. ФА–*n*-МФА [38], 10. ФА–*n*-МПА [38]

натяжения металла при контакте с жидкой средой, является способность частиц этой среды смещать свои электроны в электрическом поле металла. Электрокапиллярные кривые ртути в водных и метанольных растворах различных солей представлены на рис. 1.7 и 1.8.

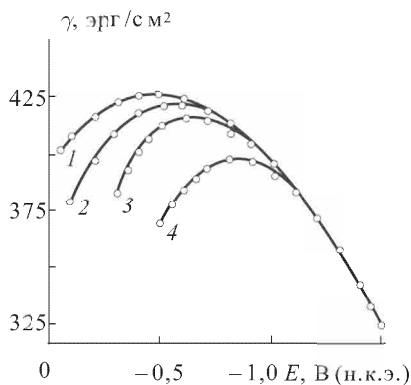


Рис. 1.7. Электрокапиллярные кривые Hg-электрода в водных растворах солей: 1 — 0,9 M NaF; 2 — 0,9 M NaCl; 3 — 0,9 M NaBr; 4 — 0,9 M NaI [39]

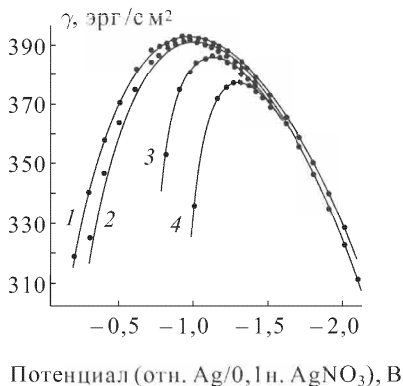


Рис. 1.8. Электрокапиллярные кривые Hg в метаноле при 8°С [40]

Характер изменения поверхностного натяжения жидкого металла от потенциала (т. е. форму электрокапиллярной кривой) выясним преобразовав уравнение (1.41) записав его следующим образом

$$d\gamma = -\sigma^{\text{связ}} \left(1 + \frac{\sigma^{\text{своб}}}{\sigma^{\text{связ}}}\right) d\Delta\chi = \sigma^{\text{связ}} \left(\frac{1}{\varepsilon - 1}\right) d\Delta\chi = \frac{N_0}{n_D^2 - 1} \frac{\alpha_s e \Delta\chi}{\mu_0} d\Delta\chi. \quad (1.43)$$

Интегрируя (1.43) в пределах $\gamma = \gamma_{\text{max}}$ ($\Delta\chi = 0$) до $\gamma(\Delta\chi)$, получаем очень простое выражение зависимости поверхностного натяжения жидкого металла от потенциала в виде параболы:

$$\gamma = -\frac{N_0}{2(n_D^2 - 1)} \frac{e\alpha_s}{\mu_0} \Delta\chi^2 - \gamma_{\text{max}}. \quad (1.44)$$

(Здесь скачок потенциала $\Delta\chi$ измеряется от потенциала электрокапиллярного максимума γ_{max} ; N_0 , α_s , μ_0 соответственно число молекул в единице объема, электронная поляризуемость и дипольный момент молекул растворителя, контактирующего с жидким металлом, n_D — показатель преломления растворителя). Таким образом, из обобщенного уравнения первого и второго начал термодинамики (записанного с учетом механической работы и работы поляризации поверхностного слоя) следует уравнение зависимости поверхностного натяжения жидкого металла от потенциала

через молекулярные параметры контактирующей с ним среды в виде канонического уравнения параболы.

Из рис. 1.7 и 1.8 видно, что экспериментально измеренная форма электрокапиллярной кривой представляет собой параболу (также как и в других растворителях и в расплавах солей).

Поскольку из термодинамики (см. (1.14)) следует, что

$$\frac{\partial \gamma}{\partial \chi} = -\sigma, \quad \text{а} \quad \frac{\partial \sigma}{\partial \Delta \chi} = \frac{\partial^2 \gamma}{\partial \Delta \chi^2} = C, \quad (1.45)$$

то продифференцировав дважды (1.44) по $\Delta \chi$, получим основной параметр параболы, характеризующий угловой коэффициент касательной к любой точке параболы и представляющий собой дифференциальную емкость межфазного слоя металл–среда

$$C = \frac{N_0}{(n_D^2 - 1)} \frac{e \alpha_s}{\mu_0}, \quad (1.46)$$

которая, как видно из (1.46), характеризуется молекулярными параметрами только контактирующей с металлом жидкости. А поскольку уравнение (1.44) представляет уравнение симметричной параболы, то параметр параболы C (во всяком случае для индивидуальной жидкости) представляет собой постоянную величину. Поэтому первая производная поверхностного натяжения по потенциалу должна быть линейной функцией во всем диапазоне потенциалов, начиная с потенциала э к м. Такая зависимость действительно наблюдается в эксперименте как качественно, так и количественно для разбавленных растворов.

Электрокапиллярную кривую можно описать обобщенным уравнением

$$\gamma = -a\varphi^2 - b\varphi, \quad (1.47)$$

которое в более удобной форме можно записать, выбрав начало координат при $\gamma = 0$ и $\varphi = 0$ и переписав его в виде:

$$\gamma = -a(\varphi - b/2a)^2 + b^2/4a. \quad (1.48)$$

Из (1.48) можно видеть, что высота параболы смещена в сторону отрицательных потенциалов на величину $\Delta \varphi = \varphi_{\max} - \varphi_0 = b/2a$. Из опытных данных известно, что на катодной стороне электрокапиллярной кривой $d^2\gamma/d\varphi^2 = C_{\text{ДЭС}} = \text{const} \approx 18 \text{ мкФ/см}^2$ для всех металлов в водных растворах поверхностно инактивных веществ. Кроме того, для ртутного электрода в водных растворах $\gamma_{\max} = 425 \text{ эрг/см}^2$ и равна из уравнения (1.48) $b^2/4a$. Из этих экспериментальных данных и уравнения (1.48) легко вычислить поверхностный заряд ртути σ_e , который оказывается равным $\sim 38 \text{ мкКл/см}^2$, а потенциал точки электрокапиллярного максимума, т. е. координата вершины параболы при выборе начала координат $\gamma = 0$ и $\varphi = 0$ смещен на величину $\Delta \varphi = \varphi_{\max} - \varphi_0 = 2,23 \text{ В}$ от начала координат. На рис. 1.9 катодная ветвь электрокапиллярной кривой экстраполирована на $\gamma = 0$; видно, что разность потенциалов от начала координат до вершины параболы примерно равна 2,2 В и совпадает с расчетом. Однако

в реальных условиях уже при значениях поверхностного натяжения ртути порядка 150 эрг/см^2 (см. рис. 1.9) и сдвиге потенциала от точки электрокапиллярного максимума в отрицательную сторону на $\Delta\varphi \approx 1,6-1,7 \text{ В}$ начинается интенсивное эмульгирование ртути в водный раствор, сопровождающееся резким увеличением катодного тока (в нижней части рис. 1.9). Это явление в значительной степени затрудняет определение величины $\Delta\varphi$.

Приведем также расчетные данные для жидкого галлия на границе с водным раствором в точке экм. Поверхностное натяжение галлия в точке электрокапиллярного максимума равно 635 эрг/см^2 , величина $d^2\gamma/d\varphi^2 = 18 \text{ мкФ/см}^2$ в катодной области потенциалов. Тогда, по (1.48) заряд поверхности галлия $\sigma_e = 46,4 \text{ мкКл/см}^2$, а сдвиг потенциала $\Delta\varphi = \varphi_{\text{max}} - \varphi_0 = -2,73 \text{ В}$, т.е. точка экм галлия смещена относительно точки экм ртути на $0,5 \text{ В}$ и точно совпадает с опытом.

Производная поверхностного натяжения по потенциалу определяет величину поверхностного заряда σ_e , зависимость которой от потенциала должна быть линейной по уравнению (1.48). Однако в эксперименте вблизи потенциала электрокапиллярного максимума линейность нарушается с различным отклонением для разных металлов (рис. 1.10 и рис. 1.11).

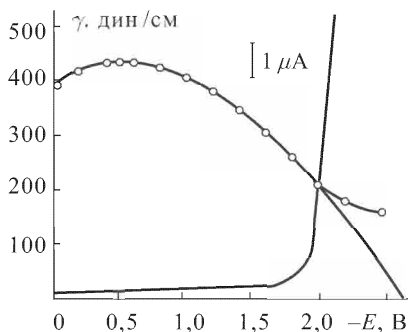


Рис. 1.9. Электрокапиллярная и вольтамперная кривые ртути в водном растворе $0,1 \text{ н. Na}_2\text{SO}_4$ [41]

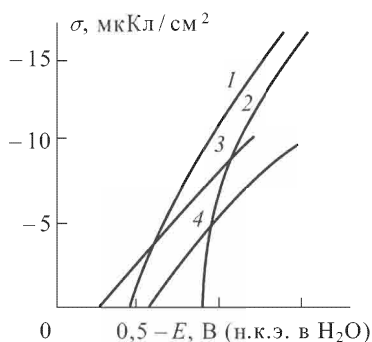


Рис. 1.10. Зависимость заряда поверхности ртути (1, 3) и галлия (2, 4) в $1 \text{ М Na}_2\text{SO}_4$ в воде (1, 2) и в $0,1 \text{ н. LiClO}_4$ в ацетонитриле (3, 4) от потенциала (цит. по [39])

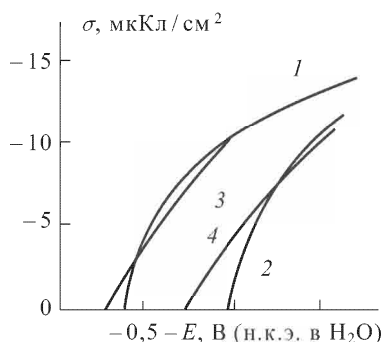


Рис. 1.11. Зависимость заряда поверхности ртути (1, 3) и сплава индий-галлий (2, 4) в $0,1 \text{ н. LiClO}_4$ в диметилсульфоксиде (1, 2) и в ацетонитриле (3, 4) от потенциала (цит. по [39])

Таблица 1.3

Растворитель	$\gamma_{\text{Hg}}^{\text{гг}}, \frac{\text{эрг}}{\text{см}^2}$	$N_0, \text{см}^{-3}$	$\mu_0 D$	$\alpha \cdot 10^{24}, \text{см}^3$	n_D^2	$C, \frac{\text{мкФ}}{\text{см}^2}$	$\Delta\chi, \text{В}$
Вода	425,4	3,34	1,84	1,48	1,788	18	2,21
Me(OH)	392,5	1,477	1,70	3,22	1,7599	19,9	1,98
Et(OH)	386,9	1,032	1,69	5,12	1,8753	17,2	2,12
n-Pr(OH)	383,5	0,801	1,66	6,96	1,9141	19,6	1,98
ДМФ	376	0,777	3,86	7,88	2,036	8,2	3,046
АН	393	1,140	3,9	4,41	1,719	8,6	2,59
ДМСО	370,6	0,849	3,96	7,96	2,1815	7,8	3,09

В табл. 1.3 приведены рассчитанные по формуле (1.48) величины C , а также абсолютные потенциалы $\Delta\chi$ (потенциалы, отсчитанные от начала координат параболы $\gamma = 0, \chi = 0$) для некоторых растворителей в контакте с ртутным каплевым электродом (поверхностное натяжение на границе ртути — среда взято из [18], молекулярные параметры из [19]).

Достаточно хорошей иллюстрацией к этой таблице могут служить графики рис. 1.10 и рис. 1.11, на которых сопоставлены зарядовые кривые для Hg и Ga в разных растворителях.

Расчет наклона зарядовой кривой по формуле (1.46) (см. табл. 1.3) и опытные данные для приведенных жидких металлов достаточно хорошо совпадают друг с другом.

На рис. 1.12 представлена зависимость плотности поверхностного заряда металлов (как жидких, так и твердых) от потенциала в водных растворах разбавленного электролита одной и той же концентрации и природы, из которого видно, что в области отрицательных зарядов зарядовые кривые всех приведенных на рисунке металлов выпрямляются и становятся параллельными друг другу с общим тангенсом наклона равным 18 мкФ/см^2 , в точности соответствующая величине C по теоретическому уравнению (1.46).

Из рисунка видно, что некоторые металлы (Hg, Tl) вблизи потенциала ε к м почти не испытывают отклонений от линейности $\sigma = \sigma(\Delta\chi)$, для других металлов (Ga, Pb, Sn) наблюдаются довольно значительные отклонения от линейности. Но прежде чем обсуждать эту особенность металлов, рассмотрим зарядовые кривые для одного и того же металла в одном и том же растворителе, но при разной концентрации электролита.

На рис. 1.13 и рис. 1.14 приведены зарядовые зависимости для ртути и висмута в водных растворах электролитов одинаковой концентрации.

Для обоих металлов растворы фтористых солей не вызывают изменения линейности зарядовой кривой. Остальные соли увеличивают это отклонение по мере увеличения поляризуемости их молекул.

В табл. 1.4 приведена краткая сводка потенциалов э.к.м. $\Delta\chi_{\text{э.к.м}}$ ртутного капельного электрода (измеренного против нормального каломельного электрода (н.к.э.)) в водных 0,1 н. растворах солей калия и величин их поляризуемостей (в кристаллическом состоянии) [27].

Данные таблицы свидетельствуют о совершенно четкой корреляции между поляризуемостью соли и смещением потенциала э.к.м. ртутного электрода. Обычно это смещение объясняют влиянием специфически адсорбированных ионов, описываемых соотношением $\frac{\partial \Delta\chi}{\partial \lg c} = \frac{2,3RT}{\lambda F}$ и называемый эффектом Есина–Маркова. В зависимости от величины подгоночного

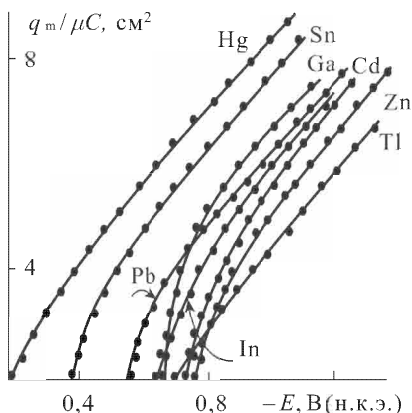


Рис. 1.12. Зарядовые кривые разных металлов в водных растворах разбавленного электролита [42]

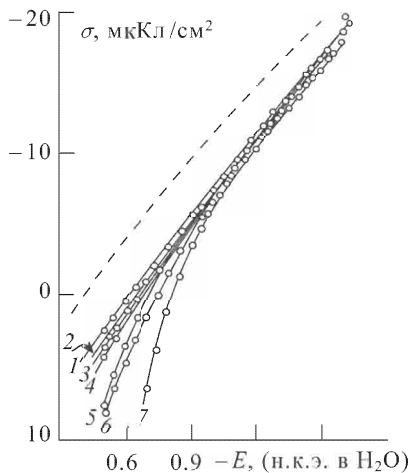


Рис. 1.13. Зависимость плотности заряда висмута от потенциала в 0,1 н. растворах: 1 — KF, 2 — K₂SO₄, 3 — KClO₄, 4 — KCl, 5 — KBr, 6 — KSCN, 7 — KI, 8 — CsCl. Пунктир — Hg в 0,1 н. NaF [43]

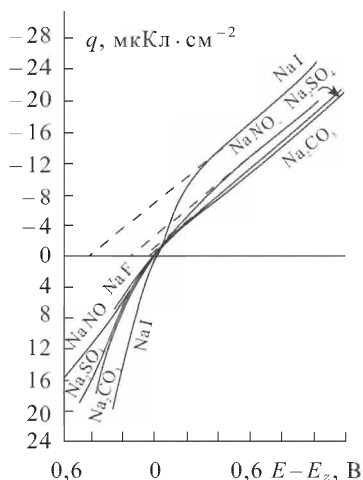


Рис. 1.14. Плотность заряда ртути в водных растворах 0,1 н. растворов тех же солей (см. рис. 1.13) по данным [44, 45]

параметра λ (значение которого колеблется в довольно широких пределах) удастся согласовать эксперимент с теоретическими моделями адсорбции ионов.

Таблица 1.4

Вещество	KF	KOH	KCl	KNO ₃	KBr	KCN	KI
$\Delta\chi_{\text{э.к.м.}} \text{ В (н. к. э.)}$	0,470	0,476	0,505	0,516	0,573	0,625	0,731
$\alpha \cdot 10^{24}, \text{ см}^3$	0,95	1,83	3,47	3,41	4,02	6,75	7,22

1.5. Смещение потенциала э к м

Покажем термодинамическую связь смещения потенциала э к м с изменением концентрации растворенной соли. Для этого воспользуемся уравнением (1.14). В электрокапиллярном максимуме $\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \Delta\chi}\right)_{S, V, \Omega, N_i} = 0$. Для двухкомпонентного раствора правая часть (1.14) будет иметь вид:

$$-\sigma^{\text{своб}} = \sigma^{\text{связ}} = -\Sigma p_i^* = (N_1\alpha_1 + N_2\alpha_2)E, \quad (1.49)$$

(здесь N_1 , N_2 и α_1 , α_2 соответственно числа молекул в единице объема и поляризуемости растворителя (индекс 1) и растворенной соли (индекс 2)). Продифференцировав выражение (1.49) с учетом того, что при постоянном объеме $dN_1 = -dN_2$, что в электрокапиллярном максимуме напряженность поля E при не слишком высоких концентрациях растворенного вещества и поляризуемость α_i молекул растворителя и растворенного вещества постоянны, получим уравнение:

$$d\sigma^{\text{связ}} = E(\alpha_2 - \alpha_1)dN_2. \quad (1.50)$$

Поделим обе части (1.50) на dN_2 , записав уравнение следующим образом:

$$\left(\frac{\partial \sigma^{\text{связ}}}{\partial N_2}\right)_{\gamma_{\text{max}}} = \left(\frac{\partial \sigma^{\text{связ}}}{\partial \Delta\chi}\right)_E \left(\frac{\partial \Delta\chi}{\partial N_2}\right)_E = E(\alpha_2 - \alpha_1). \quad (1.51)$$

Но $d\sigma^{\text{связ}}/d\Delta\chi = C_d$ — дифференциальная емкость дипольной части двойного слоя, которая в точке э к м зависит только от концентрации растворенного вещества, т. е. $C_d = N_2^{-1/3}$ (2.70). Перенесем $C_d = N_2^{-1/3}$ в правую часть (1.51). В результате придем к уравнению связи смещения потенциала э к м с концентрацией и природой (через поляризуемость) растворенного вещества:

$$\left(\frac{\partial \Delta\chi}{\partial N_2}\right)_{\gamma_{\text{max}}} = \frac{4\pi\sigma^{\text{своб}}}{(n_D^2 - 1)C_d} (\alpha_2 - \alpha_1) \approx \frac{4\pi\sigma^{\text{своб}}}{(n_D^2 - 1)N_2^{1/3}} (\alpha_2 - \alpha_1). \quad (1.52)$$

Уравнение (1.52) после интегрирования принимает вид:

$$\Delta\chi_{\text{ж.к.м}} = \frac{6\pi\sigma^{\text{своб}}}{n_D^2 - 1} (\alpha_2 - \alpha_1) N_2^{2/3}. \quad (1.53)$$

(Здесь N_2 — число молекул соли в 1 см^3 раствора).

На рис. 1.15 представлена зависимость смещения потенциала э.к.м. ртути в водном растворе соли KI от $N_2^{2/3}$. Расчет по формуле (1.53) и экспериментальные данные довольно хорошо совпадают, что свидетельствует об адекватности теоретической формулы (1.53).

Из формулы (1.53) следует, что смещение потенциала э.к.м. на разных металлах в одном и том же растворе не одинаково и обусловлено величиной поверхностного свободного заряда металла. Так для галлия (поверхностное натяжение которого в водном растворе равно $\gamma_{\text{max}} = 635 \text{ эрг/см}^2$) величина $\sigma^{\text{своб}} = 47 \text{ мкКл/см}^2$ против 39 мкКл/см^2 на ртути. Соответственно и напряженность электрического поля вблизи поверхности галлия выше, чем на ртути. Поэтому деформационная поляризация молекул вещества прилегающих к поверхности галлия $P_{\text{el}} = N_0\alpha E$ будет выше, и соответственно больше смещение $\Delta\chi_{\text{max}}$. Формула (1.53) это хорошо отражает. Рис. 1.7–1.9 также подтверждают этот тезис. На обоих металлах вблизи ТНЗ наблюдается отклонение зарядовых кривых от прямолинейности. На галлии это проявление больше, как указано выше, вследствие повышенной напряженности поля вблизи его поверхности.

Рассмотрим дополнительно еще одно следствие основного уравнения (1.14) межфазного равновесия. Для системы металл–среда в точке э.к.м. сразу следует, что

$$\left(\frac{\partial\gamma}{\partial\Delta\chi} \right)_{\text{э.к.м}} = -(\sigma^{\text{своб}} + \sigma^{\text{связ}}) = 0 \quad (1.54)$$

или

$$\sigma^{\text{своб}} = -\sigma^{\text{связ}} = p^* = N_0\bar{p} = N_0\alpha E. \quad (1.55)$$

Поскольку в точке электрокапиллярного максимума электрическое поле E для данного металла постоянно, то очевидно, что при погружении незаряженного металла в ту или иную жидкость изменение его поверхностного заряда $\sigma^{\text{своб}}$ будет определяться лишь плотностью соприкасающейся с металлом жидкости N_0 и ее поляризуемостью α_s ,

$$d\sigma^{\text{своб}} = -d\sigma^{\text{связ}} = E\alpha_s dN_0. \quad (1.56)$$

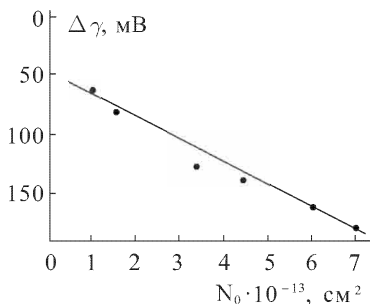


Рис. 1.15. Смещение точки нулевого заряда ртути в водных растворах KI разной концентрации [46]

Запишем (1.56) в виде:

$$\left(\frac{d\sigma^{\text{своб}}}{dN_0} \right) = \left(\frac{d\sigma^{\text{своб}}}{d\Delta\chi} \right) \left(\frac{d\Delta\chi}{dN_0} \right) = \alpha_s E. \quad (1.57)$$

Но $\left(\frac{d\sigma^{\text{своб}}}{d\Delta\chi} \right)_{\sigma=0} = C_e = K_e$ (т. е. дифференциальная емкость электронного двойного слоя в точке экм равна интегральной емкости

$$K = \sigma^{\text{своб}} / \Delta\chi). \quad (1.58)$$

Теперь (1.57) с учетом (1.58) примет вид:

$$\left(\frac{d\Delta\chi}{dN_0} \right) = \frac{\alpha_s E}{C_e} = \frac{\alpha_s E}{K_e} = -\frac{4\pi\alpha_s \Delta\chi}{\varepsilon - 1}. \quad (1.59)$$

После разделения переменных и интегрирования в пределах, когда металл не соприкасается с жидкостью ($\Delta\chi = \Delta\chi^{M/V}$, $N_0 = 0$) и при контакте с жидкостью ($\Delta\chi = \Delta\chi^{M/S}$), получим окончательное уравнение:

$$\Delta\chi^{M/S} = \Delta\chi^{M/V} \exp \left(-\frac{4\pi\alpha_s N_0}{\varepsilon - 1} \right). \quad (1.60)$$

Для воды в контакте с ртутью (для которой скачок потенциала на границе с вакуумом вычислен по формуле (2.46) (см. гл. 2) и равен $\Delta\chi^{M/V} = 3,13$ В из предположения, что $\varepsilon = n_D^2 \approx 2$, получаем скачок потенциала $\Delta\chi^{\text{Hg/H}_2\text{O}} \approx 1,6$ В, что хорошо согласуется с последующими расчетами и с данными, полученными на основе квантово-статистических моделей.

В заключение отметим, что объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики, дополненное электростатической работой, вызванной поляризацией поверхностного слоя двух контактирующих жидких фаз, позволяет построить молекулярную термодинамику поверхностных явлений: получить обобщенное уравнение электрокапиллярности (см. (1.14), следствия из которого дают возможность определить поверхностный скачок потенциала на границе жидкость – газ (1.25, 1.26), жидкостной потенциал (1.37), уравнение электрокапиллярности (1.43), выражение для величины дифференциальной емкости двойного электрического слоя границы металл – раствор (1.46), смещение потенциала электрокапиллярного максимума (1.53) и многое другое. Все эти соотношения непротиворечиво описывают зависимость поверхностных натяжения и заряда, емкости двойного слоя, скачка потенциала на межфазной границе от таких индивидуальных параметров жидкости, как поляризуемость, дипольный момент, показатель преломления, количество молекул в единице объема, которые ранее или вовсе не учитывались или им придавали второстепенную роль. Эвристическая ценность данного исследования на этом не исчерпывается, поскольку приведенные соотношения открывают широкую перспективу для дальнейших исследований межфазных процессов.

ЭЛЕКТРОННАЯ ТЕОРИЯ ДВОЙНОГО СЛОЯ

По возникшим еще в конце XIX в. представлениям система металл — электролит подразделяется на три области:

а) *металл* — область постоянного потенциала (по модели Друде [1] — это средний электростатический потенциал

$$\langle \varphi \rangle = V^{-1} \int \varphi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.1)$$

где $\varphi(\mathbf{r})$ — электростатический потенциал в точке $\mathbf{r}$ периодической решетки металла, V — объем металла; интегрирование ведется по этому объему);

б) так называемый *плотный* или *гельмгольцев слой*, возникающий в результате того, что заряженный электрод притягивает ионы противоположного знака (неспецифическая адсорбция);

в) *диффузный, размытый слой ионов*, образовавшийся вследствие термического броуновского движения последних. Теория этого слоя заложена Гуи и Чепменом [2, 3] на основе статистической механики заряженных ионов в бесструктурном диэлектрике с постоянной диэлектрической проницаемостью. В электрохимических процессах диффузная часть обычно второстепенна, так как падение потенциала в ней даже в разбавленных растворах электролитов на порядок меньше, чем в плотной части, а в концентрированных растворах ее практически нет.

Есть разные мнения о факторах, ответственных за возникновение плотной части. Большинство авторов придерживается модели, предложенной еще Гельмгольцем [4]. В ней плотная часть ДЭС заключает в себе монослой адсорбированных на поверхности металла молекул растворителя, и свойства металла включаются в теорию в виде модели плотного слоя, а именно через эффективную диэлектрическую проницаемость, которая некоторым образом отражает взаимодействие металла с растворителем. В моделях этого типа не учитывается ни электронное строение и дискретность структуры металла, ни взаимодействия металла с молекулами растворителя и молекул растворителя друг с другом [5].

Френкелем [6] и Райсом [7] была предложена иная модель плотной части ДЭС, где главная роль отводилась не молекулам растворителя, а электронам металла. Длительное время она не привлекала внимания электрохимиков и была фактически забыта. И лишь будучи сформулированной заново в [8–15] возбудила резко возрастающий интерес. В настоящее время в рамках этих представлений уже описан качественно и количественно довольно широкий круг явлений. Развита в [12–14] теория построена на применении модели «желе» с помощью пробных функций, которые, будучи экспоненциально затухающими вне металла, значительно лучше соответствуют решению квантовомеханической задачи (например, обзоры [16, 17]).

В связи с трудностями интерпретации поверхностных явлений в первом приближении целесообразно использовать простые феноменологические

представления и определить с их помощью ту группу параметров, которые формируют основные свойства межфазной поверхности. В данной главе на основе фундаментальных принципов и уравнений электростатики иллюстрируется возможность описания некоторых основных свойств ДЭС границы раздела металл–электролит. Однако сначала необходимо проанализировать физические предпосылки, лежащие в основе указанных выше представлений и кратко изложить их теорию.

2.1. Модель Гельмгольца – Гуи – Чепмена – Штерна – Грэма

Имея в виду, что подробный обзор теории двойного слоя дан Грэмом [18], развитие представлений Гельмгольца [4] о существовании на границе раздела фаз двух противоположно заряженных слоев (см. рис. 2.1, *а*) проследим лишь фрагментарно. Сначала Гуи [2] и Чепменом [3], а затем Штерном [19] и Грэмом [18] эти представления были несколько усложнены (рис. 2.1, *б*)

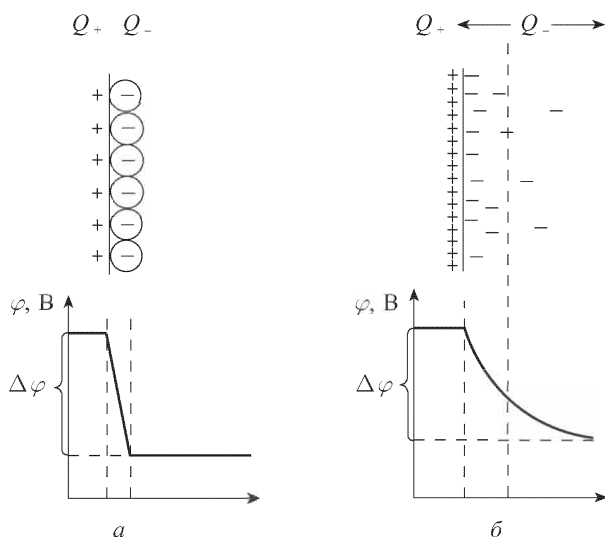


Рис. 2.1. Распределение заряда и потенциала: *а* — по Гельмгольцу; *б* — по Гуи – Чепмену

с целью объяснить наблюдаемое в эксперименте влияние концентрации электролита и специфической адсорбции ионов на параметры плотной части ДЭС. Скачок потенциала в плотной части ДЭС записывают в виде:

$$\Delta\varphi = \Delta\psi + \Delta\chi. \quad (2.2)$$

Здесь $\Delta\psi = \frac{4\pi h\sigma}{\varepsilon}$ — скачок потенциала, обусловленный зарядом электрода σ (h и ε — соответственно толщина и диэлектрическая проницаемость плотного слоя, непосредственно в эксперименте не измеряемые), а $\Delta\chi$ — скачок потенциала, связанный с ориентацией адсорбированных диполей воды, который, согласно законам электростатики [20, 21], записывается в виде

$$\Delta\chi = 4\pi N_s p_s \langle \cos \theta \rangle, \quad (2.3)$$

где N_s — число адсорбированных на единице поверхности молекул растворителя, p_s — дипольный момент молекулы и $\langle \cos \theta \rangle$ — среднее значение косинуса угла θ между нормалью к поверхности и направлением вектора дипольного момента p_s . Кроме того, поскольку адсорбированные молекулы образуют прослойку изолятора между двумя проводниками, образовавшийся конденсатор должен иметь соответствующую емкость

$$K = \varepsilon/4\pi h. \quad (2.4)$$

В уравнении (2.4) расстояние между обкладками конденсатора h обычно полагают равным $h = d_s + r_i$ или $h = d_s$ (где d_s — диаметр молекулы растворителя и r_i — радиус иона).

Неоднократно предпринимались попытки расшифровать молекулярную структуру плотного слоя. При этом, например, в [22–25] исходили из предположения, что диполи растворителя в приповерхностном слое ориентированы положительным концом диполя к металлу, а отрицательным — от него. В [26] были выделены свободно ориентирующиеся ассоциаты, молекулы воды и хемосорбированные молекулы. В результате для интегральной емкости плотного слоя была получена довольно сложная формула, включающая несколько неопределяемых параметров. В [27] эта теория получила дальнейшее развитие благодаря учету межмолекулярных взаимодействий ассоциатов друг с другом. Аналогичные модели, в которых, однако, ориентация диполей рассчитывалась по Больцману, были использованы в [28–30]. Для апротонных растворителей, не склонных к ассоциациям, была предложена модель, постулирующая не два (как выше), а три возможных состояния молекулы растворителя [29, 30]: диполи двух молекул расположены перпендикулярно к электроду, а одной — параллельно. В [31, 32] адсорбированные молекулы трактовались как смесь мономеров с димерами. При этом учитывалась возможность ориентации диполей в трех направлениях.

Однако представление о существовании резкой границы раздела между металлом и раствором электролита приводит к противоречию с опытными данными о емкости ДЭС, так как емкость плотного слоя должна выражаться через функцию диэлектрического отклика всей контактной системы металл–раствор, зависящей как от свойств растворителя в диффузной области, так и от свойств электронной структуры металла. В связи с этим, а также для разрешения проблемы гальвани и вольта-потенциалов Фрумкин и Эршлер [33, 34] предложили ввести в уравнение связи потенциала нулевого заряда с работой выхода поправки на поверхностные скачки

потенциала в металле $\delta\chi^M$ и в адсорбционном слое $\delta\chi^S$. Однако отсутствие удовлетворительных методов расчета или априорного предсказания этих величин оставляет проблему скачка потенциала в рамках традиционного подхода открытой. Чтобы прояснить ситуацию сначала проанализируем некоторые экспериментальные факты, могущие в какой-то степени раскрыть природу возникновения скачка потенциала на границе раздела металл – среда.

2.2. Потенциал точки нулевого заряда (ТНЗ)

При погружении металла в раствор между объемом металла и объемом раствора электролита возникает разность потенциалов φ_{M-S} , являющаяся важнейшей характеристикой ДЭС. Общеизвестно, что абсолютные значения φ_{M-S} не могут быть измерены, так как в эксперименте всегда определяется разность потенциалов между исследуемым электродом и электродом сравнения. Поскольку однозначно разделить φ_{M-S} на ее составляющие невозможно, постольку приводимые в литературе значения φ_{M-S} , определенные по отношению к тому или иному электроду сравнения, сами по себе не могут быть использованы для анализа свойств ДЭС. Однако от них можно перейти к разности ТНЗ двух фиксированных металлов M_1 и M_2 , погруженных в один и тот же электролит.

Рассмотрим электрическую схему измерения потенциалов цепи: два разнородных металла, помещенных в одну и ту же среду ($M_1|S|M_2|M_1$), изображенной на рис. 2.2.

Будем считать, что металлы M_1 и M_2 поддерживаются при потенциалах нулевого заряда относительно раствора S с помощью вспомогательного электрода и ЭДС батарей E_1 и E_2 (компенсационный метод поддержания равновесия). Совершая обход по часовой стрелке, получим:

$$\Delta\varphi_s^{M_1-M_2} = \varphi_{M_2-M_1} + \varphi_{M_2-S}^0 - \varphi_{M_1-S}^0. \quad (2.5)$$

Слева стоит разность потенциалов $\Delta\varphi_s^{M_1-M_2}$, непосредственно измеряемая в эксперименте, а справа — скачки потенциалов соответственно на границе металл — металл и металл — раствор, значения которых неизвестны. Чтобы исключить их заменим раствор S на вакуум V . В этом случае измеряемая разность потенциалов $\Delta\varphi_V^{M_2-M_1}$, при которой ток во внешней цепи отсутствует, равна контактной разности потенциалов $\Delta\varphi_{\text{кпн}}^{M_2-M_1}$, и по аналогии с (2.5) имеем:

$$\Delta\varphi_{\text{кпн}}^{M_2-M_1} = -(\varphi_{M_2-M_1} + \varphi_{M_2-V} - \varphi_{M_1-V}). \quad (2.6)$$

Исключая из (2.5) и (2.6) $\varphi_{M_2-M_1}$ получим

$$\begin{aligned} \Delta\varphi_s^{M_2-M_1} = \Delta\varphi_{\text{кпн}}^{M_2-M_1} + (\varphi_{M_1-V} - \varphi_{M_1-S}^0) - \\ - (\varphi_{M_2-V} - \varphi_{M_2-S}^0) = \Delta\varphi_{\text{кпн}}^{M_2-M_1}. \end{aligned} \quad (2.7)$$

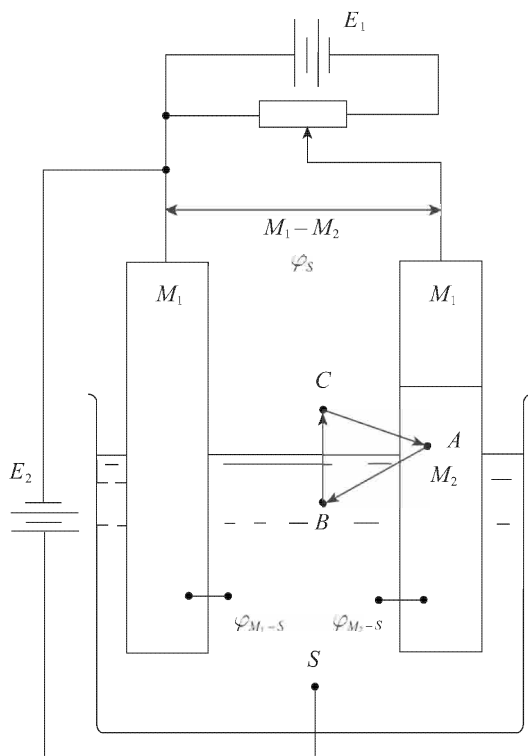


Рис. 2.2. Схема измерения разности потенциалов между двумя металлами

Поскольку разности потенциалов в каждой из скобок представляют скачки потенциала на границе раствор–вакуум φ_{S-V} (см. рис. 2.2) и имеют разные знаки, то окончательно

$$\Delta\varphi_s^{M_2-M_1} = \Delta\varphi_{\text{крп}}^{M_2-M_1}, \quad (2.8)$$

т. е. разность потенциалов нулевого заряда (ТНЗ) двух металлов не зависит от природы среды, соприкасающейся с этими металлами.

Ниже приведены данные $\Delta\varphi_s^{M_2-M_1}$ для ртути и висмута в разных растворителях по данным [35]: в воде — 0,18, в диметилформамиде — 0,18, в диметилсульфоксиде — 0,19, в ацетонитриле — 0,175 (среднее из 4 значений разных авторов [35–37]), в метаноле — 0,18, в этаноле — 0,19 и в этиленгликоле — 0,19 В. Из этих данных видно, что для всех семи растворителей величина $\Delta\varphi_s^{\text{Hg-Bi}}$ лежит в интервале $0,18 \pm 0,1$ В, т. е. действительно остается постоянной.

В таблице 2.1 приведены значения $\Delta\varphi_s^{\text{Hg-M}_2}$ для ряда металлов, причем в одном случае в качестве растворителя использована H_2O при комнатной температуре, а в другом — расплав соли LiCl-KCl при 450°C .

Таблица 2.1

Среда	Ag	Bi	Cd	Ga	In	Pb	Sn	Tl	Zn
Вода *)	0,47	0,18	0,54	0,51	0,46	0,37	0,18	0,51	0,48
Расплав	0,47 **)	0,20	0,53	0,47	0,44	0,37	0,19	0,56	0,45

*) Для водных растворов значения ТНЗ получены путем усреднения приводимых в [39–45] данных.

**) В данные [38] внесены поправки на температурный эффект.

Для всех металлов значения $\Delta\varphi_s^{\text{Hg}-M_2}$ в воде и в расплаве совпадают с очень хорошей точностью. Эти результаты экспериментально подтверждают факт независимости $\Delta\varphi_s^{M_2-M_1}$ от природы растворителя. С другой стороны они свидетельствуют о том, что разность потенциалов ТНЗ двух металлов практически не зависит от температуры. Таким образом, механизм возникновения скачка потенциала металл–среда формируется скорее всего электронными подсистемами обеих соприкасающихся фаз. Стоящая слева в формуле (2.6) контактная разность потенциалов формируется электронами металлов в отсутствии раствора S и, следовательно, не зависит от его природы. Скачки же потенциалов $\varphi_{M_1-S}^0$ и $\varphi_{M_2-S}^0$, стоящие справа в формуле (2.5), возникают (по общепринятым представлениям) в результате ориентации диполей молекул растворителя; причем разность их всегда равна к р п. Чтобы объяснить этот факт, нужно указать механизм «подстройки» под к р п молекул растворителя (или расплава), причем такой, который бы не зависел от природы этих молекул. (Именно это и не обеспечивается моделями Гельмгольца–Гун–Чепмена–Штерна–Грэма).

В электронных моделях Френкеля и Райса равновесие устанавливается по электрону, а межфазный потенциал определяется разностью химических потенциалов электрона в сопряженных фазах:

$$\Delta\chi^{M-S} = \mu_e^M - \mu_e^S. \quad (2.9)$$

Разность потенциалов, возникающую при контакте двух металлов в вакууме, называют вольта-потенциалом или контактной разностью потенциалов (к р п). Ответ на вопрос «в какой мере контактный потенциал определяет электродвижущую силу гальванического элемента, в котором те же металлы используются в качестве электродов?» составляет суть проблемы Вольта [46]. В течение XIX столетия мнения физиков и химиков по этому вопросу расходились. Физики склонялись к контактной теории возникновения скачка потенциалов, химики утверждали, что возникновение разности потенциалов между двумя металлами возможно лишь при наличии химической реакции на межфазной границе металл–раствор. И те и другие находили тому экспериментальное подтверждение. Группа металлов, контакт между которыми (ртуть–висмут, ртуть–серебро и др. (см. табл. 2.1)) в растворах,

расплавах электролитов подтверждает контактную теорию Вольта. Однако такие пары металлов как галлий – ртуть или индий – ртуть этой теории не следуют. Существующие объяснения этого явления наличием такого расплывчатого понятия как «лиофильность – лиофобность» теоретически не обоснованы [48] и не всегда оправданы [47].

В последние годы область непосредственного контакта металла с окружающей средой (в основном — вакуума) получила свое физическое обоснование лишь благодаря успехам в области теории неоднородного электронного газа металла (см. [48 – 52, 13] и библиографию к ним), основанной преимущественно на методе функционала электронной плотности. Применимость данного метода для границы металл – жидкость весьма затруднительна, поскольку сама жидкость также обладает ориентированным слоем поверхностных молекул, ответственных за возникновение скачка потенциала со стороны жидкой фазы. Однако несомненно, что на этой границе не последнее влияние оказывает плотность электронного газа металла и ее распределение вблизи поверхности («электронные хвосты»). В связи с трудностями интерпретации поверхностных явлений в первом приближении целесообразно использовать простые феноменологические представления и определить с их помощью ту группу параметров, которые формируют свойства поверхности и ее электрические характеристики. Основываясь на фундаментальных законах электростатики, можно безмодельно описать межфазную границу металл – раствор и ответить на главный вопрос — какие факторы и в какой степени формируют скачок межфазного потенциала, т. е. решить проблему Вольта.

Рассмотрим феноменологически электростатику этой границы с привлечением основных положений квантовой статистики.

Перемещение электрона из глубины металла в пространство снаружи металла вблизи его поверхности, влекущее за собой возникновение скачка электрического потенциала, в первом приближении не требует точного знания процессов рассеяния, обусловленных периодичностью расположения атомов кристаллической решетки металла, по крайней мере для простых металлов, и описывается хорошо себя зарекомендовавшей квантовой моделью свободных электронов Друде – Лоренца – Зоммерфельда [53]. Для общего понимания условий возникновения скачка потенциала на поверхности металла в первом приближении можно пренебречь вкладом от внутренних периодических потенциалов.

Поскольку из термодинамических соображений (см. выше) было уже показано, что разность потенциалов двух незаряженных металлов определяется разностью их работ выхода, то этот тезис постараемся качественно подтвердить на основе представлений о свободном электронном газе, игнорируя зонную структуру металла.

При прохождении двойного электрического слоя потенциал испытывает скачок

$$d(\chi_2 - \chi_1) = -\frac{4\pi\sigma_e}{\epsilon_m} dz = -\frac{4\pi en^{2/3}}{\epsilon_m} dz = -4\pi en^{2/3} z. \quad (2.10)$$

(здесь χ_2 , χ_1 соответственно потенциалы на обеих плоскостях (обкладках) двойного слоя, σ_e — поверхностная плотность заряда, z — толщина двойного слоя, n — электронная плотность [14]). Для того, чтобы вылететь за пределы металла электрон должен обладать кинетической энергией не меньшей, чем $(W + \varepsilon_F)$ (работа выхода и энергия Ферми). Поскольку W составляет величину порядка нескольких электронвольт, от фермиевского распределения, записанного в пространстве волновых векторов ($\mathbf{k}$) в виде

$$f(\mathbf{k}) = \{\exp[\hbar^2 k^2/2m - e\Delta\chi - \varepsilon_F]/k_B T + 1\}^{-1} \quad (2.11)$$

перейдем к бoльцмановскому асимптотическому выражению [54]:

$$f(\mathbf{k}) = \exp[-\hbar^2 k^2/2m + e\Delta\chi - \varepsilon_F]/k_B T. \quad (2.12)$$

(Здесь $\hbar^2 k^2/2m$ и ε_F соответственно кинетическая энергия электрона и уровень Ферми в металле).

Теперь запишем (2.10) в безразмерном виде с учетом (2.12), перейдя от переменной dz к переменной dk_z (везде далее нижний индекс будем опускать, помня, что все рассуждения ведутся в пространстве нормальной составляющей вектора $\mathbf{k}$):

$$d\Delta\tilde{\chi} = \frac{4\pi e^2}{k_B T \varepsilon_m} \int_k^\infty k^2 f(k) \frac{dk}{k^2 (3\pi^2)^{1/3}} = \frac{4\pi e^2 \exp(\Delta\tilde{\chi} + \tilde{\varepsilon}_F)}{k_B T \varepsilon_m (3\pi^2)^{1/3}} \int_k^\infty \exp(-ak^2) dk, \quad (2.13)$$

здесь $\Delta\tilde{\chi} = \frac{e\Delta\chi}{k_B T}$, $\tilde{\varepsilon}_F = \frac{\varepsilon_F}{k_B T}$, $a = \frac{\hbar^2}{2mk_B T}$, $dz = -\frac{dk}{(3\pi^2)^{1/3} k^2}$, которое

после разделения переменных и интегрирования при учете, что работа выхода равна [55]

$$W = \hbar^2 k^2/2m - \varepsilon_F, \quad (2.14)$$

получает вид:

$$\Delta\chi = W - \frac{k_B T}{e} \ln \frac{2\pi e^2}{(3\pi^2)^{1/3} \varepsilon} \sqrt{2\pi m/\hbar^2 k_B T} + \text{const.} \quad (2.15)$$

Из (2.15) следует, что поверхностный скачок потенциала определяется работой выхода электрона в окружающую металл среду с точностью до некоторой постоянной, что не позволяет провести количественное сравнение с экспериментом. Однако качественный результат налицо — поверхностный скачок потенциала в основном зависит от работы выхода электрона.

2.3. Работа выхода и сольватированный электрон

Остановимся на определении работы выхода, поскольку этот важный параметр электронного распределения будет встречаться и далее. Запишем работу выхода электрона (впоследствии просто — работа выхода) как

разность энергии электрона в нейтральном кристалле E_N и в кристалле с недостатком одного электрона E_{N-1} в некоторой точке $\mathbf{r}_i$ [16]. Однако в этой точке, вследствие удаления электрона, возникнет электростатический потенциал $\varphi(\mathbf{r}_i)$. Тогда работа выхода запишется как

$$W_i = [E_{N-1} + e\varphi(\mathbf{r}_i)] - E_N. \quad (2.16)$$

Для одного электрона разность $E_N - E_{N-1} = \mu_e$, т.е. равна химическому потенциалу электрона. Исходя из этого, можно записать, что

$$W_i = e\varphi(\mathbf{r}_i) - \mu_e. \quad (2.17)$$

Если бы не было искажений в распределении заряда в поверхностных ячейках, то минимальная энергия, необходимая для перемещения электрона из глубины металла в точку снаружи металла вблизи его поверхности была бы равна [56]

$$W = 0 - \varepsilon_F = -\varepsilon_F. \quad (2.18)$$

Поскольку электроны удерживаются в металле, для их извлечения необходимо совершить некоторую работу; и, следовательно, энергия ε_F должна быть отрицательна. Это не противоречит тому, что в теории свободных электронов $\varepsilon_F = \hbar^2 k_F^2 / 2m > 0$. Просто в теориях, предназначенных для расчета объемных характеристик и использующих модель бесконечного металла, выбор аддитивной постоянной в электронной энергии остается совершенно произвольным; здесь этот выбор осуществлен в предположении, что энергия низшего электронного уровня равна нулю. При таком выборе для удержания электронов внутри металла потенциальная энергия электрона снаружи кристалла должна быть большой положительной величиной (больше ε_F). Здесь мы однако воспользовались традиционным в электростатике выбором аддитивной постоянной — потенциал считается равным нулю на больших расстояниях от металлического образца. Значение этой константы не существенно при определении объемных характеристик, но при сравнении энергии электронов внутри и снаружи кристалла необходимо либо явно учесть такое слагаемое, либо отказаться от предположения, что потенциал равен нулю вдали от металла. В самом деле, условием отсутствия суммарного заряда на поверхности кристалла является выражение $0 = \int \delta \rho dz$ (где ρ — объемная плотность заряда), которое не приводит к появлению электрического поля. Однако эмиссия электронов за пределы кристаллической решетки создает возможность появления такого заряда, и потенциал будет стремиться не к нулю, а к некоторой величине W_s , равной работе переноса электронов через образовавшийся двойной слой (см. рис. 2.3).

Работу W_s , совершаемую полем двойного слоя, необходимо прибавить к выражению (2.18), определяющему работу выхода без учета возникновения двойного слоя. Истинная работа выхода теперь дается выражением

$$W = -\varepsilon_F + W_s. \quad (2.19)$$

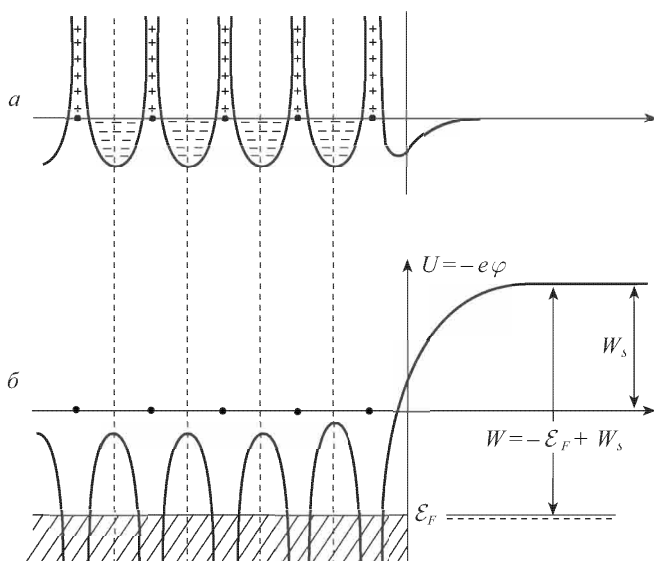


Рис. 2.3. Плотность электрического заряда вблизи поверхности кристалла (а) и распределение потенциала (б)

В уравнениях (2.19) и (2.17) оба слагаемых правой части отсчитываются от разных и произвольных уровней нулевого потенциала. Если взять в качестве начала отсчета средний электростатический потенциал φ в объеме кристалла, равный

$$\varphi = V^{-1} \int \varphi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.20)$$

где V — объем кристалла и интегрирование ведется по этому объему, то скачок потенциала и химический потенциал можно отсчитывать от этого уровня и записать в виде поверхностного (χ) и химического потенциалов

$$\chi = \varphi(\mathbf{r}) - \varphi; \quad \mu_e^* = \mu_e - e\varphi. \quad (2.21)$$

Таким образом работа выхода теперь будет выражаться как

$$W_s - \varepsilon_F = W = e\chi - \mu_e^*. \quad (2.22)$$

В дальнейшем надстрочный индекс $*$ в символе химического потенциала будем опускать, помня, что химический потенциал отсчитан от усредненного электростатического потенциала в объеме металла и не равен энергии Ферми. Ясно, конечно, что абсолютная величина работы выхода от этого не изменится, однако численные величины химического и поверхностного скачка потенциалов претерпят значительные изменения. Это положение иллюстрирует рис. 2.4.

Из формулы (2.22) видно, что работа выхода состоит из двух компонент: объемной, выраженной химическим потенциалом μ_e и поверхностной $e\chi$, представляющей собой электростатический барьер (рис. 2.4).

Поскольку химический потенциал является объемной характеристикой

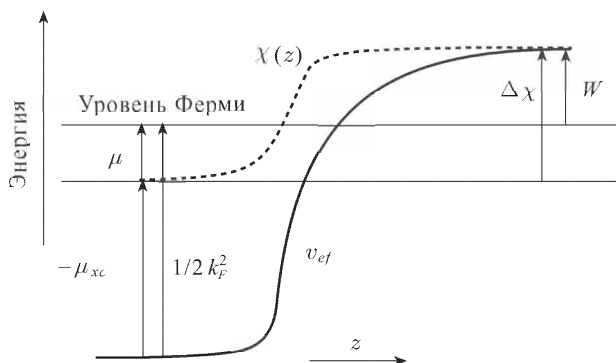


Рис. 2.4. Схематическое изображение потенциалов μ и $e\chi$ вблизи поверхности металла

и не зависит от свойств поверхности, то, согласно формуле (2.22), при постоянстве температуры работа выхода линейно связана с поверхностным скачком потенциала и существенно образом зависит от природы контактирующей с металлом среды. Так, например, работа выхода электрона из ртути в вакуум равна 4,52 эВ, а из ртути в воду $\sim 2,95$ –3,05, в метанол $\sim 3,6$, в этанол $\sim 3,75$, в диметилформамид $\sim 3,95$ эВ [58]. Разность $\Delta W_e = W_e^V - W_e^{\text{H}_2\text{O}}$ является характеристикой среды и определяет ту часть работы, которая непосредственно связана с сольватацией электрона при эмиссии последнего в данную среду.

Численную величину энергии гидратации электрона $e_g^- \rightarrow e_{aq}^- + \Delta G_1$ (А) получим, используя следующий термодинамический цикл [59]:



Суммарная величина свободной энергии гидратации по реакции (А) $\Delta G_1 = -36,0$ ккал/моль ($-1,56$ эВ) (в более поздних исследованиях эта цифра

была уточнена и теперь считают $\Delta G_1 = -1,57$ эВ) свидетельствует о самопроизвольности процесса гидратации электрона. Однако отметим, что ΔG_1 , называемая химической энергией сольватации (гидратации $\Delta G^{\text{хим}}$), отличается от реально измеряемой $\Delta G^{\text{реал}}$ на величину поверхностного скачка потенциала $e\chi$ на границе среда – вакуум (в табл. 1.1 приведены эти значения для некоторых чистых растворителей). Термодинамические расчеты энергии сольватации правильно (во всяком случае для водных растворов) отражают экспериментальные оценки работ выхода электрона, приведенные выше. На этом основании можно считать правомерным использование в дальнейшем значения $W_e^{\text{H}_2\text{O}} = 3,0$ эВ для расчета поверхностных свойств системы металл – водный раствор.

Электроны в различной степени претерпевают сольватацию во всех жидкостях. В неполярных жидкостях электронно-молекулярные взаимодействия достаточно слабы. Близкодействующие силы отталкивания между

квасисвободным электроном и связанными электронами молекул растворителя частично компенсируются дальнедействующими поляризационными силами.

В полярной жидкости наряду с этими взаимодействиями существуют значительно превосходящие их близкодействующие силы отталкивания между электроном и средой, которые ориентируют молекулы растворителя вокруг электрона и тем самым вызывают образование «полости».

Электрон, находящийся в такой яме, имеет дискретные энергетические уровни и характеризуется определенным короткоживущим интенсивным спектром поглощения. Для водного раствора максимум полосы поглощения гидратированного электрона при 25°C находится

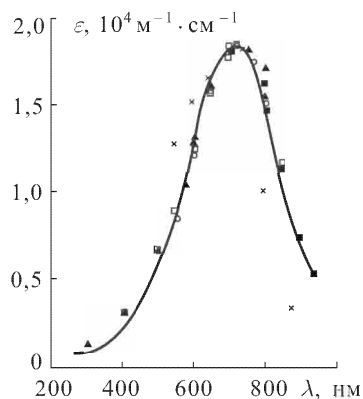


Рис. 2.5. Спектры поглощения ϵ_{aq} , полученные различными способами

при длине волны 720 нм (1,73 эВ) (см. рис. 2.5). Спектр гидратированного электрона не зависит от способа генерации электрона, так же как форма спектральной полосы не зависит от pH раствора.

Примерно такой же вид имеют спектры сольватированного электрона в других растворителях (см. табл. 2.2)

Растворение инертных солей приводит к смещению спектра поглощения в сторону коротких волн. Так, например, при введении в воду LiCl с концентрацией 15 М спектр сдвигается в сторону коротких волн с 720 нм до 580 нм. При этом форма полосы поглощения остается неизменной, а коэффициент экстинкции становится лишь немного меньше такового в чистой воде. В табл. 2.3 сведены некоторые данные по смещению максимума полосы поглощения гидратированного электрона в водных растворах [61]. Это смещение в среднем составляет $\partial\lambda_{\text{max}}/\partial\ln a_s \approx 0,03$ эВ $\approx k_B T/e$.

Таблица 2.2

Растворитель	Химическая формула	$\lambda_{\max}$, нм
Метанол	CH_3OH	620
Этанол	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	730
<i>n</i> -пропанол	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	308
<i>n</i> -бутанол	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	680
Циклогексанол	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$	750
Этиленгликоль	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	580
Глицерин	$\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$	550
Этилендиамин	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	1350
Диметилформамид	$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$	1680
Диметилсульфоксид	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$	>1600

Таблица 2.3

Соль	MgCl_2	KF	KF	NaOH	KOH	LiCl
c , моль/л	4, 6	7, 0	12, 2	15, 0	15, 0	15, 0
$\lambda_{\max}$	1, 907	1, 907	2, 049	1, 97	1, 873	2, 101
$d\lambda/d\ln a$	0, 015	0, 034	0, 040	0, 020	0, 014	0, 025

В исследованиях по фотоэмиссии электронов в разбавленных растворах электролитов [62] были получены примерно такие же значения изменения работы выхода электрона из ртути в растворах КОН различной концентрации (с учетом разброса экспериментальных значений) $\partial W/\partial \ln c_{\text{КОН}} \approx \approx k_B T/e = 0, 025$ В.

При увеличении температуры спектр поглощения как целое без изменения интенсивности сдвигается в сторону меньших энергий с темпом $d(h\nu)/dT = -2, 9 \cdot 10^{-3}$ эВ/град.

Поскольку энергия максимума полосы поглощения гидратированного электрона $E_{\lambda_{\max}} = 1,73$ эВ и заметно больше рассчитанной энергии гидратации, то может показаться, что поглощение света переводит e_{aq} в возбужденное состояние, в котором он обладает потенциальной энергией, достаточной для выхода из сольватной оболочки. Однако на самом деле после оптического перехода электрон остается в поляризационном поле основного состояния с энергией около 1,6 эВ, так что электрон, по-видимому, флуоресцирует и возвращается в основное состояние.

Взаимодействие молекул воды практически со всеми металлами (в различной степени) приводит к выделению водорода. Эту реакцию обычно трактуют как реакцию взаимодействия гидратированного электрона с ионом гидроксония:



Свободную энергию этого взаимодействия можно определить из реакций:



Сумма свободных энергий каждой из реакций для реакции (Б) дает величину $\Delta G_2 = -63,9$ ккал/моль ($-2,77$ эВ) (в настоящее время принято более уточненное значение $\Delta G = -2,87$ эВ). Значение $-2,87$ эВ принимают за стандартную величину ΔG^0 гидратированного электрона, отсчитанную от потенциала водородного электрода.

Суммируя величины свободных энергий по реакциям (А) и (Б), получим значение свободной энергии гидратированного электрона в водном растворе $\Delta G_{e(aq)}^0 = \Delta G_1 + \Delta G_2 = -4,44$ эВ, измеренное по отношению к вакууму и принятому по номенклатуре ИЮПАК за абсолютное значение химического потенциала электрона в воде. На этом основании абсолютная шкала потенциалов приобретает вид схемы, приведенной на с. 45.

Поскольку работа выхода электрона из металла при его погружении в среду понижается, то вероятность эмиссии электронов сильно увеличивается. Подвод отрицательного заряда к катоду от внешнего источника тока еще более увеличивает эту вероятность так, что концентрация электронов, покинувших поверхность металла может быть довольно значительной. Первой стадией процесса эмиссии является переход электрона за пределы двойного электрического слоя, в котором реализуется наибольший скачок потенциала. По всей вероятности, в этом слое электрон все еще принадлежит металлу и является как бы «сухим». Выйдя за пределы двойного слоя, электрон уже не находится в мощном электрическом поле поверхности металла и за время порядка $10^{-12} - 10^{-13}$ с превращается в тепловой электрон с энергией $\sim k_B T$. Процесс термализации происходит на довольно значительных расстояниях от поверхности металла, достигающих $10 - 50$ ангстрем. Следующей стадией является процесс сольватации, обычно продолжающийся в течение $\sim 10^{-11}$ с (для воды, например, это время равно $\sim 2,10^{-12}$ с, а для метанола $\sim 10^{-11}$ с). На рис. 2.6 изображена условная схема эмиссии электрона из металла-эмиттера.

При эмиссии электрона из металла в раствор в отличие от вакуума вследствие наличия двойного электрического слоя на границе металл–раствор

Электрохимическая шкала В Физическая шкала эВ

(Абсолютный потенциал) = – (Физическая шкала)

$$E(\text{абс}) = E(\text{н.в.э.}) + 4,44 \text{ В}$$

	–4,44	0	Электрон на уровне вакуума
		–4	
		–1	
$E^0(\text{Li}^+ / \text{Li})$	–3,05	–1,39	
Гидратированный электрон	–2,87	–1,57	
		–2	
$E^0(\text{Mg}^{2+} / \text{Mg})$	–2,37	–2,07	
	–2		
$E^0(\text{Al}^{3+} / \text{Al})$	–1,66	–2,78	
		–3	
	–1		
$E^0(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn})$	0,76	–3,68	
Потенциал нулевого заряда ртути	–0,19	–3,75	
		–4	
	0	–4,25	Потенциал стандартного водородного электрода (н.в.э.)
	0,24	–4,44	
		–5	
$E^0(\text{Ag}^+ / \text{Ag})$	0,80	–5,24	
	1		
	1,23	–5,67	
		–6	
$E^0(\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_2)$	1,70	–6,14	
	2		

концентрация эмиттированных электронов зависит от приложенного извне потенциала. В вакууме изменение потенциала между катодом (эмиттером) и анодом линейно на всем пространстве промежутка, вследствие чего работа выхода электрона практически не зависит от величины приложенного напряжения и определяется лишь природой металла-эмиттера. При контакте металла с электролитом скачок потенциала реализуется в слое толщиной в несколько ангстрем, напряженность поля E в таком промежутке достигает десятков и сотен миллионов В/см (см. рис. 2.7).

Поэтому наложение внешнего поля может сильно изменить величину E . Как следствие изменится и поток эмиссии электронов. В отличие от вакуума конечным состоянием электрона является новая частица — сольватированный электрон.

Время жизни электрона в сольватированном состоянии может быть достаточно долгим от 10^{-3} с до нескольких секунд. Например в воде время жизни гидратированного электрона составляет 10^{-3} с, а в гексаметилфосфортриамиде оно растягивается до нескольких секунд. При наличии в растворе акцепторов электронов может происходить захват электронов этими акцепторами или реакция химического взаимодействия с молекулами растворителя с образованием нового химического соединения, иногда с очень необычными свойствами.

справедливого не только для идеального газа, но и для любой системы, описываемой статистической термодинамикой.

Учитывая, что химический потенциал электронов (отнесенный к одному молю вещества) равен:

$$\mu_e = \left(\frac{\partial G}{\partial n_e} \right)_{T, P} N_A \quad (2.25)$$

и используя приближение Стирлинга $N! \approx N \ln N - N$, получим уравнение:

$$\mu_e = N_A E_0 + RT \ln \frac{n}{N - n} \approx N_A E_0 + RT \ln \frac{n}{N}. \quad (2.26)$$

Каждая частица (атом, молекула) представляют собой диполь (мгновенный или постоянный) с единичным зарядом « e ». Поэтому числу ячеек n можно поставить в соответствие число молекул растворенного вещества n_s , а числу всех ячеек N — число молекул растворителя N_s . Тогда в (2.26) можно $\frac{n}{N}$ заменить на $\frac{n_s}{N_s} = x_s$ (где $x_s = x_{\text{соль}}$ — мольная доля растворенного вещества).

В общем случае целесообразнее концентрацию соли заменить на ее активность, т. е. $x_{\text{соль}} \approx a_{\text{соль}}$. Тогда окончательно химический потенциал электронов в растворе будет записан как

$$\begin{aligned} \mu_e &= N_A E_0 + RT \ln a_{\text{соль}} = \\ &= \Delta G_{e(aq)}^0 + RT \ln a_{\text{соль}} = \mu_e^0 + RT \ln a_{\text{соль}}, \end{aligned} \quad (2.27)$$

(здесь для определенности положено, что свободная энергия электрона в растворе равна свободной энергии гидратированного электрона, т. е. $N_A E_0 = \Delta G_{e(aq)}^0$ и равна $\mu_e^0 = -2,87$ эВ, измеренного против стандартного водородного электрода. Если же отсчет потенциала вести от уровня электрона в вакууме (физическая шкала), то $\mu_e^0 = -1,57$ эВ.

Другими словами уровень энергии электрона в растворе задается концентрацией растворенного вещества, несущего как свободные, так и связанные электроны. Это явление находит свое объяснение в зонной модели, по которой посторонние примеси и искажения регулярности структуры вещества (в данном случае растворителя) обуславливают появление дополнительных локальных энергетических уровней, значительно облегчающих переход электронов из заполненной валентной зоны в зону проводимости.

Очень показательными являются экспериментальные данные по исследованию вольтамперных зависимостей процесса выделения водорода из водных растворов. Десятикратное увеличение концентрации инертных солей (см., например, рис. 3.6) независимо от их природы и природы металла при одной и той же плотности поляризующего тока приводит к смещению потенциала электрода на одну и ту же величину $\frac{d\varphi}{d \lg c_{\text{соль}}} = 2,3 \frac{k_B t}{e} = 59$ мВ

[63], что наряду с зависимостями смещения максимума полосы поглощения сольватированного электрона достаточно хорошо подтверждает уравнение (2.27).

2.5. Реакционная способность электрона

Предполагается, что все реакции с участием гидратированного электрона в жидкой воде имеют одну и ту же энергию активации, равную примерно 3–4 ккал/моль. Так как маловероятно, чтобы такая постоянная энергия активации была следствием одинаковых энергетических характеристик промежуточных состояний для различных веществ, то очевидно, что инвариантность энергии активации соответствует энергетическим переходам, присущих самому сольватированному электрону. Возможно, для реакции электрон должен стать более локализованным, чем в нормальном основном состоянии. Локализация, требующая энергии активации, происходит с образованием подходящей «дырки» в растворителе. Ориентационная энергия сольватной оболочки равна энергии, необходимой для диффузии воды или других веществ в воде — процесса, который включает в себя образование «дырки». В пользу данной гипотезы говорит тот факт, что фотолитическое освобождение e_{aq} из гидратной сферы происходит в возбужденном «домене» с выделением энергии, равной 3,5 ккал/моль. Эта энергия представляет собой разность между средней энергией фотона и энергией гидратации электрона. Из приведенных рассуждений ясно, что равенство энергии активации для быстрых и медленных реакций e_{aq} и энергии активации диффузии растворенных веществ в воде не является случайным. Альтернативой может быть следующее предположение. Энергия ~ 3 ккал/моль представляет собой энергию, необходимую для подавления сил молекулярной ориентации воды вокруг e_{aq} , вследствие чего электрон оказывается связанным только поляризационными силами. Энергия поляризации, составляющая более 90 % энергии гидратации e_{aq} , по-видимому, не является барьером для электронного переноса. Ориентационная энергия сольватной оболочки равна энергии, необходимой для диффузии воды или других растворенных в воде веществ при образовании «дырки». В такого рода процессе происходит выделение энергии порядка 3,5 ккал/моль, что представляет собой разность энергии фотона и энергии гидратации электрона. Таким образом равенство энергии активации диффузии и энергии активации реакций с участием гидратированного электрона не является случайным.

Теперь на основе вышесказанного очевидно, что разность работ переноса электрона из металла в вакуум и из металла в ту или иную среду представляет собой работу переноса электрона из вакуума в данную среду, т. е. работу сольватации (гидратации). А поскольку она не зависит от природы металла, то имеем возможность на основе (2.15) записать следующее равенство:

$$W_{M_2} - W_{M_1} = e\chi_{\text{ТНЗ}}^{M_2-S} - e\chi_{\text{ТНЗ}}^{M_1-S} = \Delta\varphi_{\text{крл}}^{M_2-M_1}, \quad (2.28)$$

подтверждающее полученное ранее термодинамическое равенство (2.7).

Поскольку электрохимический потенциал электрона является объемной характеристикой металла и не зависит от природы контактирующей с ним среды, постольку справедливо равенство

$$W^{M/V} - e\chi^{M/V} = W^{M/H_2O} - e\chi^{M/H_2O}. \quad (2.29)$$

На основе значений работ выхода из ртути в вакуум и в воду и рассчитанного по электронно-статистической модели (см. следующий раздел) скачка потенциала на границе ртуть–вакуум ($\Delta\chi^{\text{Hg}-V} = 3,13$ В) рассчитаем скачок потенциала на границе ртуть–водный раствор поверхностно-инактивного вещества.

$$\chi^{M/H_2O} = (W^{M/V} - W^{M/H_2O} - e\chi^{M/V})/e \approx 1,55 \text{ В}. \quad (2.30)$$

Показательно, что расчет по термодинамической формуле (1.52) приводит к такой же величине скачка потенциала на границе ртуть–водный раствор.

2.6. Электронная модель ДЭС

Для описания электронного двойного слоя в разных работах используется различный математический аппарат. Здесь ограничимся изложением только одного подхода, развитого в [12–15], так как он, с одной стороны, наиболее прост, а с другой — позволяет с единых позиций рассмотреть множество различных свойств ДЭС.

В [16] проанализированы наиболее общие характерные особенности поверхности и рассмотрены основные теоретические вопросы формирования межфазной границы металл–вакуум. В этой области достигнуты значительные успехи. В то же время самосогласованные расчеты межфазных характеристик границы металл–раствор пока еще не достигли той стадии, когда их можно количественно сравнивать с экспериментом.

Данное обстоятельство, а также громоздкость вычислений электронной плотности методом функционала (если он приложим к расчету свойств границы металл–жидкость) оправдывает использование более простых полупериодических теорий. Преимущества таких подходов достаточно четко сформулированы одним из основателей метода модельных гамма-функций Андерсеном: «Очень часто упрощенная модель проливает больше света на то, как в действительности устроена природа явления, чем любое число вычислений *ab initio* для различных конкретных случаев, которые, даже если они правильны, часто содержат так много деталей, что скорее скрывают, чем проявляют истину ... В конце концов идеальный расчет просто копирует Природу, а не объясняет ее».

Из квантовой механики известно, что волна свободных электронов в металле, попадая на его поверхность, проникает во внешнюю среду, где ее амплитуда быстро затухает. Так как электроны несут на себе электрический

заряд, во внешней среде (роль которой может играть вакуум, диэлектрик, раствор электролита и др.) возникает заряженное облако частиц (внешняя обкладка своеобразного электронного конденсатора). Одновременно с внутренней стороны границы раздела металл — внешняя среда образуется слой толщиной в несколько ангстрем, в котором положительный заряд ионного остова металла оказывается не скомпенсированным из-за того, что заполняющие его электроны вышли наружу. Этот слой играет роль внутренней положительной обкладки электронного конденсатора. В отсутствие приложенной извне разности потенциалов заряды обкладок равны и противоположны по знаку; при потенциалах, отличных от потенциала нулевого заряда, избыточный заряд, подведенный к поверхности раздела от внешнего источника, компенсируется связанным зарядом среды.

Образование электронного конденсатора сопровождается возникновением разности потенциалов между объемом металла и объемом раствора, причем металл всегда заряжается положительно. Так как эта разность достаточно велика (порядка одного — двух вольт), она в значительной степени определяет абсолютный потенциал металла, емкость и поверхностную энергию межфазной границы. Необходимо отметить, что электростатическая энергия, накопленная в таком электронном конденсаторе, дает основной вклад в поверхностную энергию межфазной границы металл — электролит [17]. В то же время возникновение электростатической разности потенциалов между обкладками электронного конденсатора не меняет электрохимического потенциала электронов, образующих эти обкладки, поскольку последний всегда равен электрохимическому потенциалу электронов в объеме металла (напомним, что электроны обеих обкладок находятся в состоянии термодинамического равновесия между собой).

Возникновение электронного конденсатора обусловлено волновой природой вещества, т. е. фундаментальными квантово-механическими свойствами материи. Поэтому сам факт образования электронного конденсатора на поверхности металла с его внешней стороны не нуждается в каких-либо дополнительных обоснованиях и доказательствах. Единственное, что может обсуждаться — это вопрос о том, каков конкретный вклад электронного конденсатора в то или иное свойство двойного электрического слоя. Заметим, что в рамках общепринятой в настоящее время модели молекулярного конденсатора Штерна — Грэма влиянием электронов на свойства двойного слоя полностью пренебрегают.

Впервые на существование электронного конденсатора, как уже было упомянуто выше, указали Френкель и Райс. Но их идеи, с одной стороны, находились в противоречии с представлениями Гельмгольца — Штерна, а с другой — квантовая теория поверхностных явлений в то время только зарождалась и мало что могла дать для понимания свойств электронного конденсатора. Да и количество фактических данных, накопленных к тому времени, было еще недостаточно, чтобы на их основе можно было бы сделать надежный выбор в пользу той или иной модели. В результате идеи Френкеля и Райса были надолго и прочно забыты. И только в последние два десятилетия начал возрождаться интерес к электронному вкладу в свойства

двойного электрического слоя.

Мы подойдем к этой проблеме, начав с построения обобщенных представлений, развитых для границы металл – вакуум и в рамках простейшей модели «желе» будет аппроксимировано распределение электронной плотности вблизи поверхности металла, контактирующего с конденсированным флюидом, справедливость которого более или менее очевидна. После этого будет найден аналитический вид распределения потенциала и рассчитаны вольтамперные, емкостные характеристики и поверхностное натяжение на границе металл – раствор.

В [12–15] использована идея аппроксимации электронной плотности металла $n_e(z)$ простыми аналитическими выражениями. Рассмотрим полубесконечный кристалл в предположении, что заряд его ионной решетки размазан и образует однородный положительный фон с плотностью заряда en_+ , которая резко обрывается на некоторой плоскости (граница «фона»). Обычно принимают эту границу на расстоянии $d/2$ от крайней плоскости решетки, проведенной через центры положительно заряженных ионов так, чтобы электрическое поле, усредненное по макроскопической области, стремилось к нулю как внутри, так и вне металла (d — межплоскостное расстояние кристаллической решетки). Распределение электронной плотности для такой модели, получаемое различными самосогласованными методами представляется в виде кривой, затухающей вне металла по экспоненциальному закону. Внутри металла вблизи поверхности электронная плотность испытывает осцилляции Фриделя, связанные с волновыми свойствами электронов и затухающие с глубиной металла. Двойной электрический слой, возникающий благодаря отличию электронной плотности от нуля за формальной границей фона ($z = 0$), приводит к тому, что электростатический потенциал за пределами поверхности $\varphi(\infty)$ будет отличаться от потенциала внутри металла $\varphi(-\infty)$. Таким образом, вылетая за пределы металла, электроны должны преодолевать электростатический барьер высотой

$$\varphi(\infty) - \varphi(-\infty) = 4\pi \int_{-\infty}^{\infty} ez[n(z) - n_+(z)] dz. \quad (2.31)$$

Распределение электронной плотности для двух металлов при различной плотности иллюстрирует рис. 2.8.

Из решения уравнения Шредингера для электрона массы m , помещенного в потенциальный ящик высотой W следует, что плотность вероятности нахождения электронной плотности во внешней среде

$$n_e^S(z) = n_0 e^{-z/R_s}, \quad z > 0, \quad (2.32)$$

где n_0 — плотность вероятности при $z = 0$, а $R_s = \frac{h}{2\pi\sqrt{2mW}}$ — характерное расстояние выхода электронной плотности за пределы металла (аналог длины волны де Бройля). Входящая в это выражение величина W является

независимым параметром, значение которого характеризует работу переноса электрона из «объема» ящика во внешнюю среду (в точку $z = +\infty$).

Внутри металла плотность вероятности такова:

$$n_e^M(z) = n_+ - (n_+ - n_0) \frac{\cos(2k_F z + \delta)}{\cos \delta} e^{z/R_M}, \quad z < 0, \quad (2.33)$$

где $R_M = \sqrt{\frac{\pi \hbar^2}{4me^2 k_F}} = \sqrt{\frac{\pi a_0}{4k_F}}$ — характерное расстояние, на котором экранируется электрическое поле внутри металла (R_M — аналог дебаевского радиуса экранирования в электролитах; $k_F = (3\pi^2 n_+)^{1/3}$ — волновой вектор Ферми; $\hbar = h/2\pi$, e , m , $a_0 = \hbar^2/me^2$ — соответственно постоянная

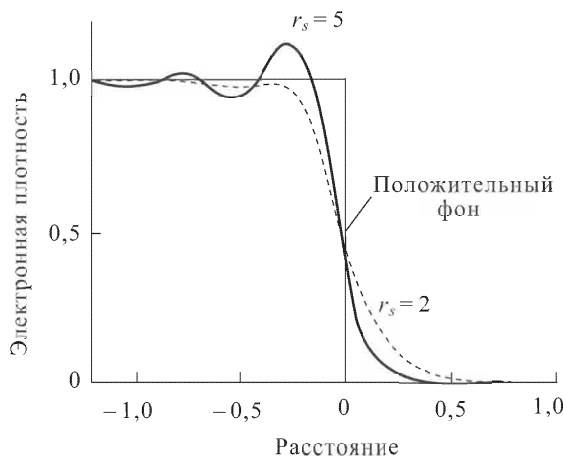


Рис. 2.8. Распределение электронной плотности на границе металл — среда для двух металлов с разной электронной плотностью n_+ (безразмерный параметр $r_s = r_0/a_0$ (a_0 — радиус Бора)

Планка, заряд и масса электрона и радиус Бора). Функция $\cos(2k_F z + \delta)$ описывает так называемые осцилляции Фриделя, возникающие благодаря интерференции падающей и отраженной волн электронной плотности, частота которых равна $2k_F$ (константа δ учитывает сдвиг фаз падающей волны электронной плотности при отражении).

Формулы (2.26) и (2.27), не только качественно, но и количественно (причем с неплохой точностью) аппроксимируют распределение.

Аппроксимация (2.32) и (2.33) эквивалентна приближению самосогласованного поля, лежащему в основе теории Гуи — Чепмена. В классической электродинамике статическое внешнее поле не проникает в металл. Однако если металл рассматривать как вырожденный электронный газ, то это проникновение имеет место [17]. Выражения (2.31) и (2.32) должны быть

«сшиты» на поверхности металла таким образом, чтобы при $z = 0$ плотность электронов была непрерывной

$$n_e^S(0) = n_e^M(0), \quad (2.34)$$

а также непрерывна первая производная электронной плотности

$$\frac{\partial n_e^S(0)}{\partial z} = \frac{\partial n_e^M(0)}{\partial z}, \quad (2.35)$$

и чтобы число электронов, перешедших на внешнюю обкладку конденсатора, равнялось числу электронов, ушедших с внутренней обкладки, т. е. соблюдалось условие электронейтральности

$$\int_{-\infty}^0 [n_+ - n_e^M(z)] dz = \int_0^{\infty} n_e^S(z) dz. \quad (2.36)$$

Это условие имеет место лишь в точке нулевого заряда. Если же на границу металл–раствор электролита действует внешнее электрическое поле напряженностью E , перпендикулярное границе раздела, то система электронов будет смещаться против поля E . На границе металл — раствор образуется область не скомпенсированного заряда с поверхностной плотностью σ_e . В этом случае условие электронейтральности следует записать в виде:

$$\sigma_e = e \int_0^{\infty} n_e^S(z) dz - e \int_{-\infty}^0 [n_+ - n_e^M(z)] dz. \quad (2.37)$$

Условия (2.33) и (2.34) возникли благодаря тому, что $n_e(z)$ определяется через волновую функцию электронов, которая в свою очередь является решением уравнения Шредингера. Поэтому как для волновой функции, так и для $n_e(z)$ обязательно должны выполняться условия непрерывности самой функции и ее первой производной. Формулы (2.33) и (2.34) записаны таким образом, чтобы требование (2.34) удовлетворялось автоматически.

Из (2.34) и (2.37) найдем параметры распределения n_0 и $\text{tg } \delta$

$$n_0 = n_+ \frac{2\beta + (1 + \alpha^2)q}{\alpha^2 + (1 + \beta)^2}, \quad (2.38)$$

$$\alpha \text{ tg } \delta = \frac{(1 + \alpha^2 - \beta^2) - (1 + \alpha^2)(1 + \beta)q}{(1 + \alpha^2 + \beta^2) - (1 + \alpha^2)q}, \quad (2.39)$$

где $\alpha = 2k_F R_M$; $\beta = R_M/R_S$; $q = \Delta\sigma_e/en_+R_S$ (здесь $\Delta\sigma_e = \sigma - \sigma_{\text{внз}}$ — плотность внешнего (стороннего) свободного заряда, подведенного от внешней батареи. Во внешнем поле E высота стенки «ящика» W

изменяется на величину потенциала внешнего поля $e\varphi_E$, который может быть записан в общем виде следующим образом:

$$\begin{aligned}\varphi_E(z) &= -E \left[\frac{R_S}{2} \exp\left(-\frac{z}{R_S}\right) + z\vartheta(z) \right] = \\ &= -\frac{4\pi\sigma_E}{\varepsilon_s} \left[\frac{R_S}{2} \exp\left(\frac{z}{R_S}\right) + z\theta(z) \right],\end{aligned}\quad (2.40)$$

где $\vartheta(z)$ — ступенчатая функция, которая при $z > 0$ равна 1, а при $z < 0$ равна нулю, σ_E — внешний заряд, подведенный к поверхности раздела. Таким образом, для расчета R_S необходимо провести самосогласование с φ_e и записать выражение для R_S в виде:

$$R_S = \frac{\hbar}{\sqrt{2mW_0 + e\varphi_e}} = \frac{R_{S0}}{\sqrt{1 + e\varphi_e/W_0}},\quad (2.41)$$

где $R_{S0} = \frac{\hbar}{\sqrt{2mW_0}}$.

Точно так же должно быть записано и выражение для β

$$\beta = \beta_0 \sqrt{1 + \frac{e\varphi_e}{W_0}}.\quad (2.42)$$

Распределение электронной плотности для жидкой ртути, рассчитанное по (2.38) с использованием (2.39) приведено на рис. 2.9, на котором показано это распределение для трех зарядов.

Из рисунка видно, что в поле отрицательного заряда электронная плотность («хвост» электронной плотности) вытягивается в сторону контактирующей с металлом среды, а плотность n_0 ($z = 0$) увеличивается. Амплитуда осцилляций электронной плотности для ртути меняется очень мало.

В точке нулевого заряда $q = 0$ параметры распределения получают более простой вид:

$$n_0 = n_+ \frac{2\beta}{\alpha^2 + (1 + \beta)^2},\quad (2.43)$$

$$\alpha \operatorname{tg} \delta = \frac{(1 + \alpha^2 - \beta^2)}{(1 + \alpha^2 + \beta^2)}.\quad (2.44)$$

Распределение плотности заряда в электронном конденсаторе получаем из (2.32) и (2.33), умножив на заряд электрона

$$\rho_e^s(z) = en_0 e^{-z/R_{S0}}, \quad z > 0,\quad (2.45)$$

$$\rho_e^M(z) = e \left[n_+ - (n_+ - n_0) e^{z/R_M} \frac{\cos(2k_F z + \delta)}{\cos \delta} \right], \quad z < 0.\quad (2.46)$$

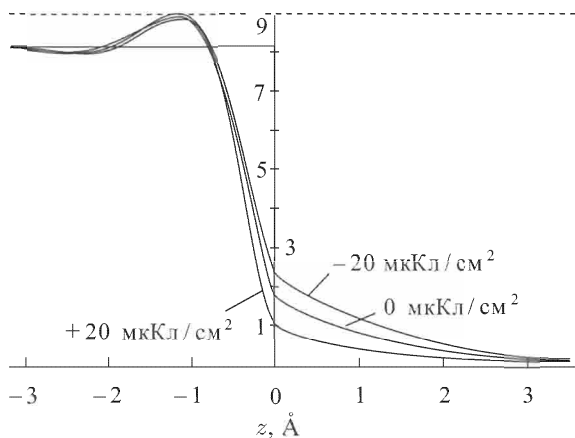


Рис. 2.9. Распределение электронной плотности на границе раздела ртуть – водный раствор при зарядах поверхности σ_e мкКл/см²: 1 — 20,0; 2 — 0,0; 3 — +20,0

Адекватность распределений (2.32) и (2.33) подтверждается сопоставлением величин поверхностной плотности заряда, рассчитанной по известным формулам электростатики [20]

$$|\sigma_e| = e \int_{-\infty}^0 n_+ - (n_+ - n_0) \frac{\cos(2k_F z + \delta)}{\cos \delta} \exp\left(\frac{z}{R_M}\right) dz =$$

$$= e \int_0^{\infty} n_0 \exp\left(-\frac{z}{R_S}\right) dz. \quad (2.47)$$

Интегрируя (2.47) по частям дважды получаем расчетное выражение плотности поверхностного заряда электронов металла на поверхности раздела фаз со стороны металла

$$\sigma_e^M = \frac{e(n_+ - n_0)R_M}{(1 + \alpha^2)} (\alpha - \operatorname{tg} \delta) \quad (2.48)$$

или со стороны внешней среды

$$\sigma_e^S = \frac{en_+ R_S}{\alpha^2 + (1 + \beta)^2}. \quad (2.49)$$

Расчет $\sigma^{\text{Hg-H}_2\text{O}}$ для ртути в водном растворе ($n_+ = 8,125 \cdot 10^{22}$ см⁻³ и $W = 3$ эВ [58]) дает величину $\sigma^{\text{Hg-H}_2\text{O}} \sim 33$ мкКл/см² и практически совпадает со значением $\sigma^{\text{Hg-H}_2\text{O}}$, полученным несколькими независимыми термодинамическими методами (см. гл. 1).

Результаты расчета по (2.32), (2.33) зависимости распределения электронной плотности от напряженности поля (плотности заряда) показаны на рис. 2.9. Как видно из последнего, электрическое поле, направленное к металлу (отрицательный заряд) вытягивает «хвост» электронного распределения в сторону от металла, а поле, направленное от металла — уменьшает длину «хвоста». Но даже поле заряда в $+20 \text{ мКл/см}^2$ уменьшает граничную электронную плотность в плоскости $z = 0$ лишь наполовину от плотности при заряде равном нулю. Необходимо отметить, что размер слоя, в котором резко убывает электронная плотность, имеет порядок атомной единицы длины или постоянной решетки. Поэтому понятие диэлектрической проницаемости, как некоторой усредненной характеристики межфазной границы в этой области не является однозначно определенным. Сильное электрическое поле у поверхности металла жестко связывает дипольные молекулы среды, вызывая дополнительную электронную поляризацию. Таким образом, на поверхности металла образуются весьма прочные «адсорбционные» слои, характеризующиеся меньшим, чем в объеме, значением диэлектрической проницаемости ε_s .

Поверхностный скачок потенциала на границе металл–раствор определяется из решения уравнения Пуассона для каждой из областей $z < 0$ и $z > 0$,

$$\chi_S(z) = \chi_S - E_e z + \frac{4\pi en_0 R_S^2}{\varepsilon_S} \exp(-z/R_S), \quad z > 0, \quad (2.50)$$

$$\begin{aligned} \chi_M(z) = \chi_M - \frac{4\pi e(n_+ - n_0) R_M^2}{\varepsilon_M \cos \delta} \exp\left(\frac{z}{R_M}\right) \times \\ \times \left[\frac{2\alpha}{(1 + \alpha^2)^2} \sin(2k_F z + \delta) + \frac{1 - \alpha^2}{(1 + \alpha^2)^2} \cos(2k_F z + \delta) \right], \quad z < 0. \end{aligned} \quad (2.51)$$

При $z = 0$ значения $\chi_M(z = 0) = \chi_S(z = 0)$ и, учитывая параметры распределения n_0 и $\tan \delta$ по (2.38) и (2.39), найдем скачок потенциала на границе металл–раствор:

$$\chi_M - \chi_S = \Delta\chi^{M-S} = \frac{4\pi en_0 R_S^2}{\varepsilon_S} \frac{2\beta + (1 + \alpha^2)q}{\alpha^2 + (1 + \beta)^2}, \quad (2.52)$$

(отметим, что в формуле (2.52) знак скачка потенциала $\Delta\chi$ зависит от выбора точки отсчета — если отсчет потенциала ведется от объема контактирующей с металлом среды, то $\chi_M - \chi_S = \Delta\chi^{M-S} > 0$ и наоборот, если отсчет

потенциала осуществляется от объема металла, то $\chi^S - \chi^M = \Delta\chi^{S-M} < 0$, т. е. $\Delta\chi^{M-S} = -\Delta\chi^{S-M}$. Скачок потенциала $\Delta\chi^{M-S}$, вычисленный по (2.52) соответствует физической шкале отсчета потенциала по номенклатуре ИЮПАК [64], по которой $\varphi_{\text{адс}} = -\varphi_{\text{физ}}$ или $E_{\text{адс}} = E_{(\text{н. в. э.})} + 4,44 \text{ В}$ (где $E_{(\text{н. в. э.})}$ — потенциал электрода, измеренный по отношению к нормальному водородному электроду).

Наиболее корректный расчет поверхностного скачка потенциала $\Delta\chi^{M-V}$ можно произвести для границы металл–вакуум, поскольку для вакуума точно известна величина диэлектрической проницаемости. Для системы ртуть–вакуум $\Delta\chi^{\text{Hg}-V}$, рассчитанный по (2.46)

$$\Delta\chi^{\text{Hg}-V} = +3,13 \text{ В}, \quad (2.53)$$

(для расчета были использованы значения: $n_+(\text{Hg}) = 8,125 \cdot 10^{22} \text{ см}^3$, $W^{\text{Hg}-V} = 4,52 \text{ эВ}$, $\varepsilon_s = \varepsilon_v = 1$).

Из соотношения между работой выхода электронов и поверхностным скачком потенциала [16]

$$W^{M-S} = \tilde{\mu}_e - \Delta\chi^{M-S} \quad \text{или} \quad W^{M-V} = \tilde{\mu}_e - \Delta\chi^{M-V} \quad (2.54)$$

вычисляется электрохимический потенциал электронов металла $\tilde{\mu}_e$ (для ртути: $\tilde{\mu}_e^{\text{Hg}} = -(W_e^{M-V} - e\Delta\chi^{M-V}) = -1,39 \text{ эВ}$). Электрохимический потенциал электрона является объемной характеристикой металла и не зависит от природы контактирующей с ним среды, поэтому его значение может быть использовано в качестве критерия адекватности расчета других свойств межфазной границы металл–среда.

Поскольку электрохимический потенциал электронов при равновесии в разных фазах одинаков, т. е. $\tilde{\mu}_e^{M-V} = \tilde{\mu}_e^{M-\text{H}_2\text{O}}$, то используя это равенство и (2.22), определим разность поверхностных скачков потенциала контактирующих ртути и воды

$$\chi^{M/\text{H}_2\text{O}} = (W^{M/V} - W^{M/\text{H}_2\text{O}} - e\chi^{M/V})/e \approx 1,55 \text{ В}, \quad (2.55)$$

который представляет собой скачок потенциала на границе ртуть — водный раствор поверхностно неактивного электролита.

Чтобы согласовать эту величину с расчетом по (2.52) необходимо принять, что диэлектрическая проницаемость водного раствора, контактирующего с металлом $\varepsilon_s = \langle \varepsilon_s \rangle \sim 2,5$ (угловые скобки означают усреднение по всей толщине ДЭС), а это означает, что в приповерхностном слое раствора сохраняются свободными кроме электронных еще и другие поляризационные моды.

Расчеты зависимости поверхностного скачка потенциала $\Delta\chi^{\text{Hg}-S}$ от заряда σ_e при разных значениях $\langle \varepsilon_s^0 \rangle$ представлены на рис. 2.10.

Из рисунка видно, что смещение потенциала и нулевого заряда в зависимости от величины диэлектрической проницаемости ε_s наиболее значительно при малых значениях ε_s , т. е. вблизи $\varepsilon_s \approx n_D^2$. Таким образом единственный подгоночный параметр теории имеет вполне разумное физическое объяснение и хорошо коррелирует с термодинамическими представлениями, развитыми в предыдущей главе.

Кроме этого есть по меньшей мере еще три признака того, что теория правильно передает качественный характер этой зависимости:

а) металл заряжен положительно по отношению к раствору;

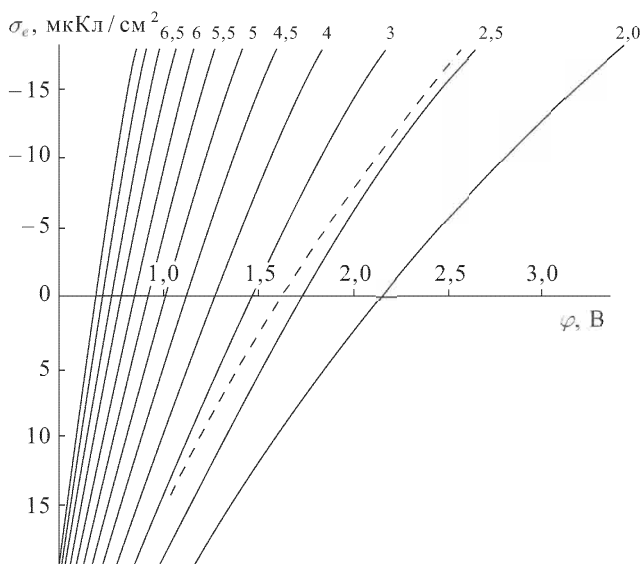


Рис. 2.10. Зависимость потенциала ртути от заряда поверхности при различных значениях ϵ_s (при расчете принято $n_+ = 8,125 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$, $W_0 = 3,0 \text{ эВ}$. Пунктиром нанесены экспериментальные данные в водном растворе 1 M NaF [57], цифры у кривых — диэлектрическая проницаемость раствора). Точка нулевого заряда совмещена с потенциалом 1,6 В

б) в области положительных зарядов производная заряда по потенциалу $d\sigma_e/d\Delta\chi^{M-S}$ выше, чем в катодной области, где $d\sigma_e/d\Delta\chi^{M-S}$ постоянна и равна $\sim 18 \text{ мкФ/см}^2$, в полном согласии с термодинамической величиной C (см. (1.45) и табл. 1.3);

в) при увеличении положительного заряда потенциал металла асимптотически стремится к некоторому постоянному значению, характеризующемуся тем, что граница электронной плотности достигает границы положительного заряда ионов и дальнейшее заряджение становится невозможным *).

*) Во избежание недоуменных вопросов необходимо отметить, что на основании данных, приведенных на рис. 2.7 следует, что в области отрицательных зарядов ($\sigma_e < 0$) производная $dv_e/d\Delta\chi = C$ получает отрицательный знак. Однако напомним, что под емкостью конденсатора в отличие от емкости уединенного проводника необходимо понимать отношение заряда конденсатора к разности потенциалов $\Delta\chi = \chi_2 - \chi_1$ его обкладок. Зарядом конденсатора называется абсолютная величина, равная по величине и противоположная по знаку заряда каждой из его обкладок. (см. [20] стр.52–53). Таким образом, емкость конденсатора, являющаяся коэффициентом пропорциональности между зарядом и потенциалом, всегда положительна.

2.7. Емкость ДЭС

Важной характеристикой межфазной границы металл — раствор является емкость двойного электрического слоя, которую в отличие от скачка потенциала на межфазной границе можно экспериментально измерить. Для того, чтобы иметь возможность сверить результаты теории с экспериментом рассмотрим контакт металла не с индивидуальной жидкостью, а с разбавленным раствором электролита.

Потенциал электростатического поля любой системы равен сумме потенциалов φ_e , возбуждаемого свободными зарядами и потенциала, возбуждаемого зарядами связанными φ_d [13]

$$\varphi = \varphi_e + \varphi_d. \quad (2.56)$$

Дифференцируя (2.56) по поверхностной плотности свободного заряда $\sigma^{\text{своб}}$ (т. е. в качестве независимой переменной здесь выступает свободный сторонний заряд поверхности металла; в дальнейшем будем опускать этот надстрочный индекс) получаем выражение для обратной величины дифференциальной емкости C^{-1} ДЭС межфазной границы M/S , состоящей из двух частей — электронной и дипольной:

$$\frac{d\varphi}{d\sigma} = \frac{d\varphi_e}{d\sigma} + \frac{d\varphi_d}{d\sigma} \quad \text{или} \quad C^{-1} = C_e^{-1} + C_d^{-1}, \quad (2.57)$$

что, в принципе, эквивалентно модели последовательно соединенных конденсаторов, несмотря на то, что здесь не заложено какой бы то ни было модели строения ДЭС.

Запишем выражение для емкости электронной части ДЭС в виде

$$C_e = \frac{d\sigma_e}{d\Delta\chi} = \frac{d\sigma_e}{dz} \frac{dz}{d\Delta\chi} = \frac{\rho_e}{\sigma_e} \frac{\varepsilon_s}{4\pi}, \quad (2.58)$$

(здесь ρ_e и σ_e соответственно объемная и поверхностная плотности свободного заряда). Из (2.46) и (2.48) сразу следует, что

$$C_e = \frac{\varepsilon_s}{4\pi} \frac{(1 - \alpha)^2}{R_M(\alpha - \operatorname{tg} \delta)}. \quad (2.59)$$

Из уравнения (2.59) видно, что по мере увеличения отрицательного заряда поверхности металла, подведенного от внешней батареи, емкость электронной части ДЭС несколько уменьшается, хотя и не очень существенно (за счет уменьшения $\operatorname{tg} \delta$). В точке нулевого заряда для ртутного электрода в водном растворе разбавленного электролита емкость составляет величину $C_e \sim 20$ мкФ/см².

Второе слагаемое в (2.57) (обратная величина емкости дипольной части ДЭС) есть производная потенциала φ_d поля E_d , созданного поляризованным вблизи поверхности металла веществом, по поверхностному свободному заряду $d\sigma$ и может быть записано следующим образом:

$$\frac{d\varphi_d}{d\sigma} = C_d^{-1}. \quad (2.60)$$

Потенциал $\varphi_d = \varphi^{\text{связ}}$ однородного диэлектрика, в предположении постоянства внутри его объема вектора поляризации $\mathbf{P}$, равен

$$d\varphi_d = -4\pi P dz = -4\pi \sum (N_{is} \langle p_{is} \rangle) dz, \quad (2.61)$$

где N_{is} и $\langle p_{is} \rangle = p_{i0} \operatorname{th}(p_{i0} E / k_B T) = p_{i0} \operatorname{th}(aE)$ (здесь $a = p_{i0} / k_B T$) соответственно число диполей в единице объема и среднестатистический дипольный момент единичной частицы i -го сорта, рассчитываемый на основе статистической механики с учетом пространственного квантования [59]. Плотность связанного заряда внутри диэлектрика $\sigma^{\text{связ}} = \sigma_d = -P_n$ (P_n — нормальная слагающая вектора поляризации) и для бинарного разбавленного раствора

$$\begin{aligned} -d\sigma_d = dP &= d(N_{1s} p_{1s}) + d(N_{2s} p_{2s}) = \\ &= N_{2s} d\langle p_{2s} \rangle + \langle p_{2s} \rangle dN_{2s} \approx d(N_{2s} p_{2s}). \end{aligned} \quad (2.62)$$

Поскольку концентрация растворителя в таком растворе практически не меняется, можно рассматривать растворитель как континуум с постоянной диэлектрической проницаемостью, а все изменения, происходящие в системе относить только на счет растворенного вещества. С учетом (2.61) и (2.62) обратная величина (2.60) может быть выражена так:

$$\frac{d\sigma}{d\varphi_d} = \frac{d\sigma}{d\sigma_d} \frac{d\sigma_d}{d\varphi_d} = \tilde{\varepsilon} \frac{d\sigma_d}{d\varphi_d} = -\frac{\tilde{\varepsilon}}{4\pi N_{2s}} \frac{dN_{2s}}{dz} - \frac{\tilde{\varepsilon}}{4\pi \langle p_{02} \rangle} \frac{d\langle p_{2s} \rangle}{dz}. \quad (2.63)$$

Здесь принято, что $\frac{d\sigma}{d\sigma_d} \approx \tilde{\varepsilon} = \text{const}$, т. е. представляет эффективную диэлектрическую проницаемость, усредненную по всему дипольному слою, хотя, строго говоря, в неоднородном дипольном слое, сформировавшемся вблизи поверхности металла, необходимо решать полную систему уравнений электростатического поля, так как $\frac{d\sigma^{\text{своб}}}{d\sigma^{\text{связ}}} = \frac{\rho^{\text{своб}}}{\rho^{\text{связ}}} = -\frac{\operatorname{div} \mathbf{D}}{4\pi \operatorname{div} \mathbf{P}}$. В дальнейшем для простоты будем опускать нижний индекс 2, имея при этом в виду только растворенное вещество.

Для поверхностно-инактивных веществ можно принять, что каждая частица растворенного вещества вплоть до поверхности металла занимает один и тот же объем в виде куба с ребром z . Тогда $dN_s/dz = -3N_s^{4/3}$, и

$$-\frac{\tilde{\varepsilon}}{4\pi N_s} \frac{dN_s}{dz} = +\frac{3\tilde{\varepsilon}}{4\pi} N_s^{1/3}. \quad (2.64)$$

Производную $d\langle p_s \rangle/dz$ представим как:

$$\frac{d\langle p_s \rangle}{dz} = \frac{d\langle p_s \rangle}{dE} \frac{dE}{dz} = -4\pi \frac{d\langle p_s \rangle}{dE} e N_s \exp \left(\frac{p_{0s} \operatorname{th}(aE)}{k_B T} \right). \quad (2.65)$$

По законам электростатики

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dz} &= -4\pi \frac{d\sigma^{\text{связ}}}{dz} = -4\pi \rho^{\text{связ}} = \\ &= -4\pi e N_s \exp\left(\frac{p_0 \operatorname{th}(aE)E}{k_B T}\right) = -4\pi e N_s \exp(aE)^2, \quad (2.66) \end{aligned}$$

где $\rho^{\text{связ}} = N_s e$ — объемная плотность связанного заряда, представленного диполями растворенного вещества, описывается распределением Больцмана $N_s = N_{0s} \exp(-U_d/k_B T)$. (Здесь N_s и N_{0s} — соответственно плотность поляризованных частиц и плотность вещества в объеме раствора). При этом предполагается, что потенциальная энергия дипольной частицы в электрическом поле сил [20] (при $p_0 E < k_B T$)

$$U_d = -p_0 \operatorname{th} \frac{p_0 E}{k_B T} E \approx -\frac{p_0^2 E^2}{k_B T}. \quad (2.67)$$

После подстановки выражения (2.65) в (2.63) с учетом того, что $\frac{d \operatorname{th} aE}{dE} = \frac{a}{\operatorname{ch}^2 aE}$ второе слагаемое в (2.63) будет иметь вид:

$$\tilde{\varepsilon} \frac{p_{0s} e N_{0s}}{k_B T} \frac{\exp(aE)^2}{\operatorname{th}(aE) \operatorname{ch}^2(aE)} = \tilde{\varepsilon} \frac{p_{0s} e N_{0s}}{k_B T} \frac{2 \exp(aE)^2}{\operatorname{sh}(2aE)}. \quad (2.68)$$

Окончательное выражение для емкости дипольной части теперь можно записать как

$$C_d = \frac{d\sigma}{d\varphi_d} = \frac{3\varepsilon N_{0s}^{1/3}}{4\pi} + \tilde{\varepsilon} \frac{p_{0s} e N_{0s}}{k_B T} \frac{2 \exp(aE)^2}{\operatorname{sh}(2aE)}. \quad (2.69)$$

Функция $U(E) = \frac{2 \exp(aE)^2}{\operatorname{sh}(2aE)}$ во втором слагаемом (2.69) имеет минимум при $aE = 1$. Изменение напряженности поля E приводит к несимметричному возрастанию этой функции по обе стороны от минимума.

Качественно этот результат согласуется с экспериментом. В зависимости от дипольного момента p_{0s} и плотности N_{0s} (т. е. природы растворенного вещества) происходит смещение потенциала точки минимума, поскольку $-d\varphi = Edz = 4\pi N_s \langle p_s \rangle dz$. Увеличение температуры понижает емкость дипольной части, что также согласуется с экспериментом [65]. В качестве иллюстрации на рис. 2.11 представлены результаты расчета емкости ДЭС 0,01 М раствора дипольного вещества с $p_{0s} = 1D$. Принято, что C_e ($\Delta\sigma = 0$) = 30 мкФ/см² и $(dC_e/d\sigma)_{\Delta\sigma=0} = 2,5$ мкФ/мкКл.

Отметим здесь важный физический результат этого анализа. Потенциал нулевого заряда, который обычно определяется по минимуму дифференциальной емкости при разбавлении раствора, соответствует определенной (не нулевой) напряженности поля E , знак которой при переходе

через точку минимума не меняется. Эта напряженность зависит от природы растворенных частиц через их дипольные моменты p_{0s} .

Из (2.63) следует, что для незаряженной поверхности в разбавленных растворах (при $c < 0,01$ М, когда вторым слагаемым в (2.63) можно пренебречь) зависимость дипольной емкости от концентрации растворенной соли выражается формулой

$$C_d = \frac{3\tilde{\epsilon}N_{0s}^{1/3}}{4\pi} \quad \text{или} \quad C_d^{-1} = \frac{4\pi N_{0s}^{-1/3}}{3\tilde{\epsilon}}. \quad (2.70)$$

В этом случае зависимость измеренной обратной емкости C^{-1} от $c^{-1/3}$ должна быть прямой с тангенсом угла наклона равным $4\pi/3\tilde{\epsilon}$.

На рис. 2.12 нанесены обратные величины измеренной дифференциальной емкости ДЭС ртутного капельного незаряженного электрода в водных растворах солей NaF, KCl, NaClO₄ как функции $N_{0s}^{-1/3}$ по данным из [66–69].

Из рисунка видно, что эта зависимость имеет прямолинейный характер примерно до концентрации $\sim 5 \times 10^{-3}$ М в соответствии с функцией $C^{-1} = f(c^{-1/3})$ формулы (2.70). Тангенс угла наклона (вычисленный по методу

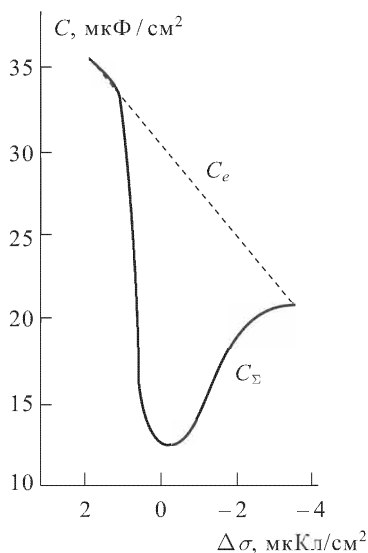


Рис. 2.11. Рассчитанная зависимость $C = C_e C_d / (C_e + C_d)$ от $\Delta\sigma$

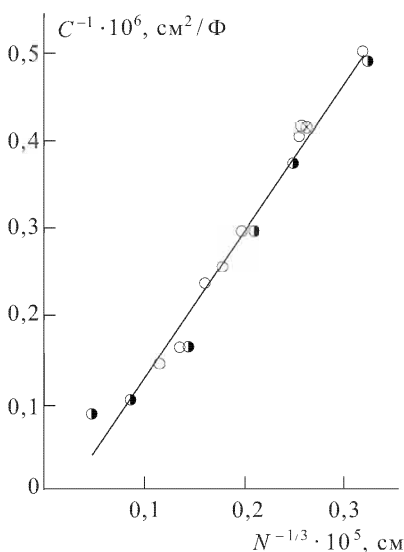


Рис. 2.12. График зависимости C^{-1} от плотности растворенной соли $N^{-1/3}$, по данным [66–69]

наименьших квадратов) $\Delta C^{-1} / \Delta c^{-1/3} \approx 0,168$ дает возможность оценить диэлектрическую функцию, которая из этих данных равна $\tilde{\epsilon} \approx 25$.

Заметим, что теория Гуи–Чепмена при использовании тех же экспериментальных данных приводит к диэлектрической проницаемости диффузного слоя $\varepsilon = 129$ в водном растворе [61], и ~ 60 в этиленгликолевом [65], что явно противоречит реальности, поскольку ε_s в объеме воды составляет 80, а этиленгликоля — 40, 7.

2.8. Поверхностная энергия

Поверхностное натяжение жидкости измеряется свободной энергией ее поверхности, отнесенной к единице площади. Поверхностная энергия включает в себя электростатическую, кинетическую, обменную, горадиентную и корреляционную энергии. До сих пор не существует единого мнения относительно вклада каждого из этих слагаемых [16], однако известно, что от внешнего поля зависит лишь кулоновская составляющая поверхностной энергии [17]. Поэтому оправданным является возможность показать зависимость изменения электростатической части поверхностного натяжения от внешнего поля. Для жидкого металла (например, ртути в контакте с раствором электролита) поверхностное натяжение легко измеримо, а его зависимость от внешнего заряда или потенциала выражается формулой (1.43).

Для модели однородного электронного газа, принятой в нашем рассмотрении, электростатическая часть поверхностной энергии (натяжения) будет иметь следующий вид:

$$\gamma = \gamma_{\max} - \int_{-\infty}^{\infty} \chi(z)[n(z) - n_+(z)] dz. \quad (2.71)$$

Подставляя в (2.71) распределения (2.32) и (2.33) и его параметры (2.38) и (2.39), получим уравнение зависимости поверхностного натяжения от внешнего поля. Однако получаемое таким образом уравнение довольно громоздко, поэтому запишем его в более простой форме в виде изменения электрической энергии конденсатора с сосредоточенными обкладками:

$$\Delta\gamma = \gamma_{\max} - \frac{1}{2} \Delta\chi^{M-S} \Delta\sigma, \quad (2.72)$$

здесь $\Delta\gamma = \gamma_{\max} - \gamma_\sigma$, $\Delta\sigma = \sigma_{\text{экм}} - \sigma_{\text{внешн}}$ — соответственно поверхностное натяжение в точке электрокапиллярного максимума и сторонний (подведенный от внешнего источника) заряд, локализованный на границе раздела $z = 0$. Подставляя в (2.72) его выражение из (2.52), получим уравнение параболы

$$\Delta\gamma = \gamma_{\max} - \frac{4\pi en_+ R_s^2 \beta}{\varepsilon_s [\alpha^2 + (1 + \beta)^2]} \Delta\sigma - \frac{6\pi R_s (1 + \alpha^2)}{\varepsilon_s [\alpha^2 + 91 + \beta^2]} \Delta\sigma^2 \gamma_{\max}. \quad (2.73)$$

Восходящая ветвь параболы ($\sigma > 0$) и нисходящая ($\sigma < 0$) несимметричны, поскольку при $\sigma < 0$ второе слагаемое становится положительной величиной, а третье всегда отрицательно.

Вторая производная изменения поверхностного натяжения по заряду (являющаяся основным параметром, характеризующим форму параболы) в приближении независимости параметров R_s и β от заряда поверхности дает выражение для обратной емкости двойного слоя

$$\frac{\partial^2 \Delta\gamma}{\partial \Delta\sigma^2} = \frac{8\pi R_s \beta (1 + \alpha^2)}{\varepsilon_s [\alpha^2 + 91 + \beta]^2} = C^{-1}. \quad (2.74)$$

Расчет по (2.74) для ртутного электрода в водном растворе ($n_+ = 8, 125 \times 10^{22} \text{ см}^{-3}$, $W = 3,0 \text{ эВ}$ и $\varepsilon_s = 2$) дает величину дифференциальной емкости ДЭС для границы ртуть–вода $C \approx 20 \text{ мкФ/см}^2$, что одинаково близко к значениям, полученным из термодинамики (см. (1.45)) и к экспериментальным результатам.

На основании этих оценок можно видеть внутреннюю самосогласованность термодинамического и квантово-статистического расчетов основных характеристик ДЭС (потенциала, заряда, емкости, поверхностного натяжения) на границе металл — раствор. Не исключено, что учет дисперсии диэлектрической проницаемости раствора в поверхностном слое от напряженности поля приведет к лучшему согласию с экспериментом, таким образом теория не закрыта для дальнейшего развития.

Заметим, что практически все свойства ДЭС определяются в основном тремя параметрами: плотностью свободных электронов n_e , отражающей свойства металла, диэлектрической проницаемостью ε_s , описывающей свойства внешней среды и работой выхода W , характеризующей взаимодействие обеих сред. Два из этих параметров (n_e и W) поддаются непосредственному экспериментальному определению и только третий ε_s является свободным.

Этот краткий обзор некоторых сведений о строении межфазной границы металл — среда дает серьезные основания для уверенности в том, что большинство свойств этой границы совместно формируется электронными подсистемами металла и контактирующего с ним вещества (раствор электролита, расплав или диэлектрик). Независимость разности ТНЗ $\Delta\varphi_s^{M_1-M_2}$ от природы среды, понижение поверхностного натяжения жидкого металла в связи с поверхностной поляризацией среды $\gamma_{\max} = \gamma(\alpha_{si} N_{si}^{2/3})$, характер параболической зависимости поверхностного натяжения металла с потенциалом $\Delta\gamma = \gamma(\alpha_s \Delta\chi^2)$ и зависимость смещения потенциала э.к.м. являются тому подтверждением.

НЕРАВНОВЕСНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

3.1. Теория перенапряжения выделения водорода

В предыдущих разделах равновесное состояние контактирующей с металлом среды описывалось в виде континуума с обобщенными характеристиками N_s , ε_s , μ_s , α_s и др. Считалось, что в результате взаимодействия среды с электрическим полем металла молекулы среды не изменяют своей индивидуальности, а могут лишь деформироваться или изменять свою ориентацию под действием поля. Однако поле электрода даже в точке нулевого заряда, как было показано ранее, достаточно велико и способно не только поляризовать молекулы среды, но и привести их в такое возбужденное состояние (преимущественно колебательное), которое повлечет разрушение самой молекулы и распад ее на отдельные фрагменты. Так, например для ртутного электрода в TH_3 , в поле $E_{\text{TH}_3} = \frac{4\pi\sigma}{\varepsilon_s} = 7 \cdot 10^5$ СГСЕ энергия

этого поля равна $W = \frac{\varepsilon_s}{8\pi} E^2 V \approx 16 - 18$ ккал/моль, что составляет лишь 1/5 термической энергии диссоциации воды. Поэтому молекулы монослоя воды, непосредственно соприкасающейся с металлом, испытывая сильное возбуждение перейдут в другое поляризованное состояние. Появится индуцированный дипольный момент (для данного поля он составляет величину ~ 1 Д), межатомные связи растягиваются и молекула может диссоциировать на отдельные фрагменты. Из радиационной химии (см. [1]) известно, что в поле сольватированного электрона вода распадается на следующие частицы: H , H_3O^+ , OH^- , OH , H_2 , e_{aq} и др., константа скорости взаимодействия которых с электроном достигает величины порядка 10^{10} с. В этом разделе будем исходить из общепринятых представлений взаимодействия протонов воды с электронами металла.

Рассмотрим на основании приведенных общих соображений [2, 3] наиболее простую и хорошо изученную реакцию, протекающую на поверхности металла — реакцию выделения водорода. Процесс перехода электрона из металла в раствор по принципу Франка — Кондона возможен лишь тогда, когда энергии электрона в металле (начальное состояние) и в атоме водорода (конечное состояние) одинаковы. Ни для одного из металлов это равенство в общем случае не выполняется. Так как энергия активации реакции выделения водорода положительна, то для выравнивания уровней необходимо, чтобы энергия электронов в атоме водорода понизилась до уровня Ферми, или энергия электрона в металле поднялась до его уровня в атоме водорода. И то, и другое может произойти только под воздействием теплового движения молекул среды или «реорганизации среды».

Предположим сначала, что выравнивание уровней происходит за счет понижения энергии электрона в атоме водорода (такое понижение может произойти, например, в результате флуктуации растворителя вблизи данного протона). Поскольку соответствующая флуктуация должна быть достаточно большой — требуемое понижение энергии обычно имеет величину порядка $0,3 - 1,0$ эВ, что составляет около $10 - 40 k_B T$, — т. е. ее появление маловероятно. Поэтому число «низкоэнергетических» протонов, способных принять электрон из металла, при данном механизме реакции будет очень мало. Наоборот, число электронов металла, способных вступить в реакцию, будет практически неограниченным, так как оно равно числу электронов в металле на уровне Ферми. Таким образом, лимитирующим звеном, определяющим скорость реакции выделения водорода, в данном случае будут флуктуации молекул растворителя.

Подобный механизм переноса электрона, безусловно, возможен. Однако, по всей вероятности, он не является основным каналом реакции. Действительно, число низкоэнергетических протонов, появляющихся в результате флуктуаций, должно быть пропорционально общему числу протонов в растворе. Поэтому скорость реакции, характеризуемая величиной тока обмена должна быть пропорциональна концентрации H^+ . Однако опыт показывает, что величина тока обмена j_0 в широком интервале pH не зависит от pH. Это заставляет обратиться к рассмотрению второго канала реакции.

В металле при $T > 0$ всегда присутствуют максвелловские электроны с энергией $\varepsilon = p^2/2m$, превосходящей энергию Ферми $\varepsilon_F = p_F^2/2m$ (здесь p — импульс электрона, m — его масса). Поэтому протонам необязательно «опускаться» до уровня Ферми — в металле всегда найдутся электроны, энергия которых равна энергии электрона в «среднем» атоме водорода (т. е. в атоме, окруженном растворителем, молекулярная структура которого мало отличается от средней). Конечно число высокоэнергетических электронов в металле быстро падает с ростом их энергии (согласно формуле Максвелла — по закону $\exp(-p^2/2mk_B T)$). Поэтому если энергия в «среднем» атоме водорода сильно отличается от энергии Ферми, число электронов, способных вступить в реакцию, будет весьма мало. Если оно много меньше числа «средних» протонов, то скорость реакции не будет зависеть от pH, что и наблюдается на самом деле.

Таким образом второй канал реакции наиболее вероятен. Поэтому здесь его и рассмотрим, предварительно предположив, что число протонов-акцепторов в растворе существенно превосходит число вылетающих с поверхности металла электронов. В этом случае процесс перехода электронов из металла в раствор будет подобен процессу вылета термоэлектронов из металла в вакуум, где число вакантных мест бесконечно велико. Чтобы подчеркнуть эту аналогию, мы сначала не будем конкретизировать физический смысл потенциального барьера, который в термоэлектронной эмиссии представляет работу выхода электрона W из металла в окружающую среду, подразумевая под ней просто разность энергий электрона в среде и в металле. Начнем с общего анализа процесса термоэлектронной эмиссии.

Поместим какой-либо металл во внешнюю среду. Если температура системы металл – среда равна нулю, то ни один электрон не сможет покинуть металл, так как энергия электрона в окружающей среде больше энергии Ферми в металле на величину W . Однако если $T > 0$, то в распределении Ферми появляются максвелловские электроны, для которых энергетический запрет на выход из металла снят, так как их энергия $\varepsilon \geq \varepsilon_F + W$. Часть их будет переходить во внешнюю среду (раствор) и заряжать ее отрицательно. Одновременно сам металл будет заряжаться положительно относительно внешней среды. Возникшее таким образом электрическое поле будет удерживать электроны вблизи поверхности раздела, что в конечном итоге приведет к образованию двойного электрического слоя. При этом электроны наружной обкладки двойного слоя, совершая тепловое движение во внешней среде, время от времени будут ударяться о поверхность металла и поглощаться ею. В результате, наряду с прямым током $\vec{j}$, из металла появится обратный ток $\overleftarrow{j}$ в металл.

При непрерывном истечении электронов из металла заряд двойного слоя все время будет увеличиваться. Это приведет к росту разности потенциалов между металлом и средой и тем самым к увеличению начальной высоты барьера W_0 на величину $e\varphi$. Увеличение W_0 сопровождается уменьшением потока электронов из металла, что в свою очередь замедляет рост потенциала φ . В конце концов при некотором $\varphi = \varphi_{eq}$ число электронов с энергией $\varepsilon \geq \varepsilon_F + (W_0 + e\varphi_{eq})$, вылетающих из металла, сравняется с числом электронов, поглощаемых его поверхностью, полный ток $j = \vec{j} - \overleftarrow{j}$ обратится в нуль и в системе установится равновесие. Если вылет электронов осуществляется в какой-либо диэлектрик (например, в чистую воду), то электрон попадает на уровень проводимости в данном диэлектрике, находящийся ниже уровня вакуума на величину взаимодействия электрона с данной средой (см. 2.27). Тогда $W_0 = W_0^V - \Delta G_e^{соль} = W_0^V - \mu_e^S = W_0^V - (\mu_e^0 + k_B T \ln c_{соль})$.

Предположим теперь, что между металлом и окружающей средой уже установилось равновесие по электрону. Будем считать это состояние основным и рассмотрим небольшие отклонения от него, обусловленные тем, что к исследуемому металлическому образцу и противоеlectроду, помещенному в тот же раствор, приложили некоторую разность потенциалов. Последняя, очевидно, изменит величину W , равную в равновесии $W = W_{eq} = W_0 + e\varphi$, на величину $e\eta = -e(\varphi_{eq} - \varphi)$. Понятие $\eta = \varphi - \varphi_{eq}$, называемое *перенапряжением* ведет свою историю от Нернста и, как видим, равно разности потенциалов электрода под током и равновесного потенциала. При этом предполагается, что равновесие осуществляется только по электрону, т. е. $e\Delta\varphi^{M/S} = \mu_e^S - \mu_e^M$. Таким образом перенапряжение реакции электронного обмена, например перенапряжение выделения водорода в одном и том же электролите при одинаковой плотности поляризующего тока j будет определяться природой металла, т. е. химическим потенциалом электрона данного металла.

При $j(\eta) = \vec{j}(\eta) - \overleftarrow{j}(\eta)$ между электродами потечет ток, так как

благодаря уменьшению работы выхода $W = W_{eq} - e\eta$ прямой ток станет больше обратного. Поскольку вероятность перехода электрона во внешнюю среду определяется только величиной работы выхода, а отнюдь не механизмом ее формирования, для вычисления прямого тока $\vec{j}(\eta)$ из металла в раствор можно воспользоваться точно такими же рассуждениями, как и при расчете термоэлектронного тока из металла в вакуум. Здесь эту зависимость мы получим на современной основе [3].

Для участия в термоэлектронной эмиссии из твердого тела электрон должен обладать кинетической энергией не меньшей, чем $W + \varepsilon_F$. Состояния с такими большими энергиями очень слабо заполнены и для них вместо фермиевского распределения

$$f(\varepsilon) = \{1 + \exp[(\varepsilon - \varepsilon_F)/k_B T]\}^{-1} \quad (3.1)$$

можно воспользоваться бoльцмановской асимптотической формой этого выражения, а именно

$$f(\varepsilon) = \exp(-(\varepsilon - \varepsilon_F)/k_B T). \quad (3.2)$$

Иначе говоря, для столь высоких энергий плотность электронов (с учетом двух направлений спина) в пространстве скоростей определяется асимптотикой формулы

$$f_0 dv_x dv_y dv_z = \frac{1}{4} \left(\frac{m}{\pi \hbar} \right)^2 \exp\left(\frac{\varepsilon_F}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2k_B T}\right) dv_x dv_y dv_z. \quad (3.3)$$

Электрон, способный пересечь поверхность кристалла, для того, чтобы выйти за пределы поверхности в x -направлении, должен приближаться к ней с x -компонентой скорости

$$v_x \geq [2(W + \varepsilon_F)/m]^{1/2} \quad (3.4)$$

независимо от компонент его скорости в плоскости yz . Поскольку электрон покинул твердое тело, потратив большую часть своей кинетической энергии на приобретение потенциальной энергии, он будет двигаться в x -направлении с гораздо меньшей скоростью

$$u_x = [v_x - 2(W + \varepsilon_F)/m]^{1/2}. \quad (3.5)$$

Тогда согласно (3.3),

$$n(v_x) dv_x = \frac{1}{4} \left(\frac{m}{\pi \hbar} \right)^3 \exp\left(\frac{\varepsilon_F}{k_B T}\right) \exp(mv_x^2/2k_B T) J^2 dv_x, \quad (3.6)$$

где J обозначает интеграл

$$J = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-mv_y^2/2k_B T) dv_y = (2\pi k_B T/m)^{1/2}. \quad (3.7)$$

Подставляя (3.7) в (3.6), найдем число электронов, способных к эмиссии в бесконечно малом интервале скоростей $v_x + dv_x$

$$n(v_x)dv_x = (m^2 k_B T / 2\pi^2 \hbar^3) \exp\left(\frac{\varepsilon_F}{k_B T}\right) \exp(mv_x^2 / 2k_B T) J^2 dv_x. \quad (3.8)$$

Плотность тока, представляющего собой поток высокоэнергетичных электронов в положительном направлении оси x из металла наружу в окружающий вакуум, будет равна

$$j = \int_{[2(w+\varepsilon_f)/m]^{1/2}}^{\infty} e v_x [D(v_x)] n(v_x) dv_x. \quad (3.9)$$

Здесь $D(v_x)$ — коэффициент прозрачности, который согласно квантовомеханическому рассмотрению должен быть введен даже в том случае, когда электрон обладает достаточной энергией для преодоления барьера. Доля отраженных электронов зависит от того, как именно изменяется поверхностный потенциальный барьер с расстоянием в атомном масштабе.

Обычно предполагается, что $D(v_x)$ не слишком сильно меняется на том малом интервале скоростей, который дает основной вклад в интеграл (3.9). Это предположение позволяет вынести множитель $D(v_x)$ за знак интеграла. Тогда после подстановки выражения (3.8) для $n(v_x)$ формула для плотности тока эмиссии принимает вид

$$\int_{[2(w+\varepsilon_f)/m]^{1/2}}^{\infty} v_x \exp(-mv_x^2 / 2k_B T) dv_x = \frac{k_B T}{m} \exp\left[\frac{-(W - \varepsilon_F)}{k_B T}\right], \quad (3.10)$$

(здесь произведена замена переменной $y = mv_x^2 / k_B T$). И после подстановки этого результата в (3.7) получим плотность тока термоэлектронной эмиссии

$$j = AT^2 D \exp(-W/k_B T), \quad (3.11)$$

где $A = (emk_B^2 / 2\pi^2 \hbar^3)$, которая определяется отношением работы выхода W к тепловой энергии $k_B T$. Формула (3.11) представляет собой закон Ричардсона–Дэшмана для термоэлектронной эмиссии.

Входящий в формулу (3.11) коэффициент $D(v_x)$ — вероятность туннелирования в простейшем случае определяется формулой Гамова [4]

$$D(v_x) = \exp(-2\delta k_F) \approx \exp\left(-\frac{2\hbar k_F}{\sqrt{2m(W - e\eta)}}\right), \quad (3.12)$$

где $k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$ и δ — соответственно волновой вектор Ферми (n — плотность свободных электронов в объеме металла) и толщина потенциального барьера, которую в наиболее простом случае приравняем к эффективной

протяженности двойного слоя (см. формулу для R_s), т. е.

$$\delta \approx R_s = \hbar / \sqrt{2m(W - e\eta)}. \quad (3.13)$$

Теперь если мы воспользуемся формулой (3.11) для описания выхода электрона из металла в раствор с учетом тех изменений высоты потенциального барьера, которые проявляются при контакте металла с раствором, то получим выражение:

$$\vec{j}(\eta) = AT^2 \exp\left(-\frac{2\hbar k_f}{\sqrt{2m(W_{eq} - e\eta)}}\right) \exp\left(-\frac{W_{eq} - e\eta}{k_B T}\right) = \vec{j}_0 \exp(\tilde{\eta}). \quad (3.14)$$

Уравнение (3.14) отличается от уравнения Ричардсона — Дэшмана лишь тем, что в показателе экспоненты фигурирует не просто работа выхода, а высота потенциального барьера $W = W_0^V - (\mu_e^0 + k_B T \ln c_{\text{соль}}) - e\eta = W_{eq} - e\eta$, зависящая как от состава раствора, так и от перенапряжения $\tilde{\eta}$. В (3.14) приняты следующие обозначения:

$$\vec{j}_0 = AT^2 \exp\left(-\frac{2\hbar k_F}{\sqrt{2mW_{eq}}} - \frac{W_{eq}}{k_B T}\right). \quad (3.15)$$

$\tilde{\eta} = \frac{e\eta}{k_B T} \left(1 + \frac{2\hbar k_F k_B T}{2W_{eq} \sqrt{2mW_{eq}}}\right) \approx \frac{e\eta}{k_B T}$, поскольку практически для большинства металлов $\frac{2\hbar k_F k_B T}{2W_{eq} \sqrt{2mW_{eq}}} < 0,05$ А — универсальная постоянная

Ричардсона.

Чтобы найти обратный ток, заметим, что в состоянии равновесия $\vec{j}(0) = \overleftarrow{j}(0)$. При $\eta \neq 0$ величина обратного тока $\overleftarrow{j}(\eta)$ будет, конечно, зависеть от η . Но так как плотности электронов во внешней обкладке двойного слоя много меньше плотности электронов внутри металла, то возможные изменения $\overleftarrow{j}(\eta)$ по сравнению с изменениями $\vec{j}(\eta)$ будут весьма малы. Поэтому мы не сделаем большой ошибки, положив $\overleftarrow{j}(\eta) = \vec{j}(0) \approx \vec{j}(0)$. В этом приближении полный ток равен

$$j(\eta) = \vec{j}(\eta) - \vec{j}(0) = \vec{j}_0(e^{\tilde{\eta}} - 1) \quad (3.16)$$

или

$$\ln(e^{\tilde{\eta}} - 1) = \ln j_0 - \ln j. \quad (3.17)$$

Продифференцировав обе части (3.11) по $\tilde{\eta}$, получим уравнение

$$\frac{d \ln j}{d \tilde{\eta}} = \frac{e^{\tilde{\eta}}}{1 - e^{\tilde{\eta}}}. \quad (3.18)$$

Из (3.18) сразу следует, что при малых перенапряжениях $\tilde{\eta} < 1$ зависимость (3.18) отклоняется от прямолинейной, а при стремлении $\tilde{\eta} \rightarrow 0$

$$\lim_{\tilde{\eta} \rightarrow 0} \frac{\Delta \ln j}{\Delta \tilde{\eta}} = \lim_{\tilde{\eta} \rightarrow 0} \frac{e^{\tilde{\eta}}}{1 - e^{\tilde{\eta}}} = \infty, \quad (3.19)$$

ток поляризации не зависит от величины потенциала и очевидно связан с процессами саморастворения или с какими-то иными явлениями. Рис. 3.1 и особенно 3.2 и 3.3 хорошо иллюстрируют это положение.

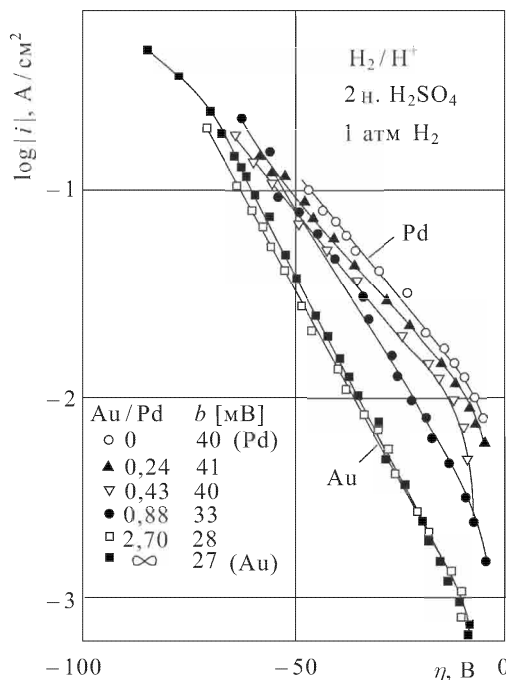


Рис. 3.1. Зависимость плотности тока от перенапряжения выделения водорода на Au и Pd и их сплавах в водных растворах 2 н. H_2SO_4 [5]

При $\tilde{\eta} \geq 1$ можно пренебречь единицей под знаком логарифма в левой части (3.17), и величина тока определяется уравнением

$$j = j_0 \exp(\tilde{\eta}) \quad (3.20)$$

или, что то же,

$$\tilde{\eta} = -\ln j_0 + \ln j, \quad (3.21)$$

которое эмпирическим путем было получено Тафелем [8] и носит его имя

$$\eta = a + b \ln j, \quad (3.22)$$

где $a = -\lg j_0$, $b = k_B T / e$.

В широком диапазоне перенапряжений формула (3.21) хорошо подтверждается для многих металлов, исследованных в разных растворах в различных лабораториях (см. рис. 3.4).

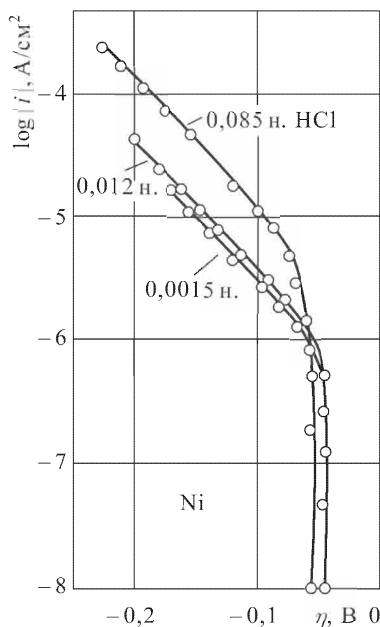


Рис. 3.2. Зависимость перенапряжения выделения водорода на Ni в водных растворах HCl [6]

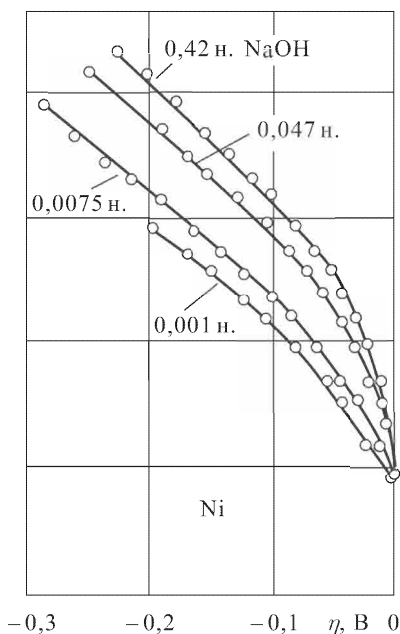


Рис. 3.3. Зависимость перенапряжения выделения водорода на Ni в водных растворах NaOH

Однако несмотря на то, что тафелевские зависимости хорошо выполняются для всех металлов (см. рис. 3.4), наклон их имеет для разных металлов иногда довольно большие отклонения от теории. В табл. 3.1 (с. 74) приведены величины $d \lg j / d \eta = b$ для большинства наиболее часто исследуемых металлов в водных растворах 0,1 М HCl при 25 °С, в интервале плотностей тока $\Delta \lg j$.

Данные, приведенные в таблице и на рис. 3.4 свидетельствуют о том, что наклон тафелевской прямой имеет неодинаковую величину для разных металлов и сильно зависит от интервала плотности поляризующего тока (так, плотности тока $j = 1 \cdot 10^{-3}$ А/см² для Pt, Rh и др. соответствуют низкие перенапряжения, в то время как для Hg, Pb и др. — высокие). Уравнение Тафеля не учитывает природу металла и одинаково при всех плотностях тока. Это обстоятельство послужило стимулирующим фактором для объяснения реакции водородного перенапряжения различными механизмами. Однако до сих пор данная проблема содержит ряд нерешенных вопросов и требует дальнейшей разработки.

Уравнение (3.14) включает в себя природу металла (через такие параметры металла, как электронная плотность, работа выхода) и дает возможность улучшить согласие с экспериментом за счет введения зависимости работы

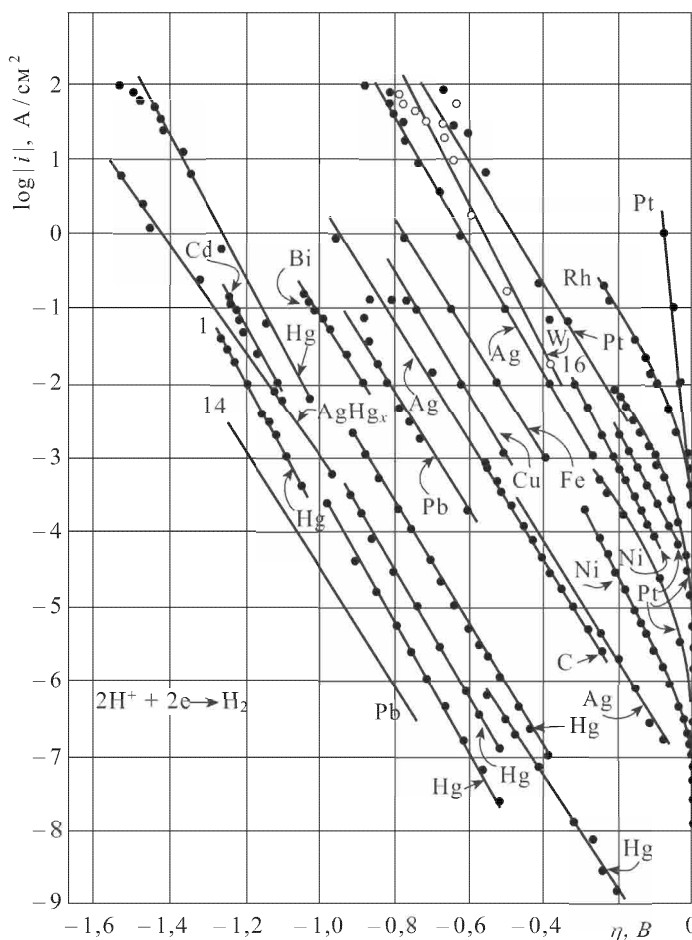


Рис. 3.4. Перенапряжение выделения водорода на разных металлах по результатам измерений разных авторов [20].

выхода от напряженности внешнего поля (при учете эффекта Шоттки и более строгой записи процессов туннелирования). Очевидно, что разные углы наклона для одного и того же металла в различных интервалах плотности тока можно объяснить за счет названных эффектов (см. [21–23]).

Перенапряжение выделения водорода при весьма низких плотностях тока ($\tilde{\eta} \rightarrow 0$) происходит при отклонении от тафелевской зависимости (3.22), что вызвало в свое время появление многочисленных предположений о различных механизмах выделения водорода в этой области потенциалов (см. библиографию в [24]) и повлекло более тщательное изучение этого процесса. Так, например, в [24] приведены данные исследований 34 водных

растворов разной концентрации и природы электролита на ртутном электроде и показано, что в этой области перенапряжений коэффициент наклона в два раза меньше тафелевского.

Результатом анализа этих данных и ряда других соображений появилась теория так называемого безбарьерного механизма разряда ионов водорода

Таблица 3.1

Металл	Ag	Au	Co	Cu	Hg	Mn	Nb	Ni
b , мВ	57	71	150	105	116	80	57	101
$-\Delta \lg j$, А/см ²	6–1	5,6–2,4	6–2	5,5–2	6–1	5,5–3,5	6–2	5–1,5
Литер.	9	10	11	10	12	10	13	14
Металл	Pb	Pd	Pt	Rh	Ta	Tl	W	Zn
b , мВ	118	25	43	55	85	53	60	120
$-\Delta \lg j$, А/см ²	6,6–2,8	2,9–1,4	3,4–0	3,4–3,0	6–1	6–2	3–21	3–1
Литер.	15	14	15	10	16	17	18	19

на металлических электродах в области малых токов. На самом же деле, как это следует из уравнения (3.14), механизм эмиссии электронов из металла в раствор не зависит от плотности тока, а разный наклон кривых определяется разными методами аппроксимации уравнения. И действительно, из рис. 3.1–3.3 видно, что зависимости $\lg i - \eta$ плавно сопрягаются в переходной области, не обнаруживая каких-либо особых изменений. Обращает на себя внимание то, что в области малых токов наклон $\frac{d \lg j}{d \eta}$

не зависит от природы металла и состава раствора (растворителя, растворенного вещества и добавок поверхностно-активных солей), в то время как в области тафелевского наклона наблюдается сильная зависимость от состава раствора (концентрации кислоты, поверхностно-активных веществ).

Линейный характер зависимости $\frac{d \ln j}{d \eta}$ при малых $\tilde{\eta}$ совершенно не зависит от рН раствора в широком интервале изменения рН среды. На рис. 3.5 показаны зависимости $\log j - \eta$ при различных значениях рН (при постоянной общей ионной концентрации среды равной $\sum c_i z_i^2 = 0,6$ М) в присутствии постороннего электролита на ртутном электроде. На рис. 3.6 приведены поляризационные зависимости при постоянной рН, но с добавками индифферентного электролита КСl разной концентрации. Видно, что десятикратное увеличение концентрации КСl, так же как и увеличение рН на единицу сдвигает потенциал электрода на одинаковую величину, равную $2,3k_B T/e = 0,059$ В. Отметим, что такое же смещение наблюдается и при добавках любых электролитов.

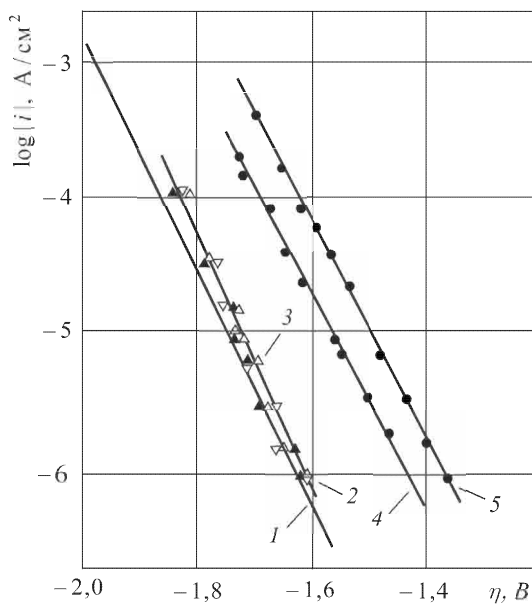


Рис. 3.5. Перенапряжение выделения водорода на ртути в водных растворах HCl при разных pH: 1 — 13,3, 2 — 12,8. 3 — 11,1, 4 — 6,9, 5 — 6,3 [25]

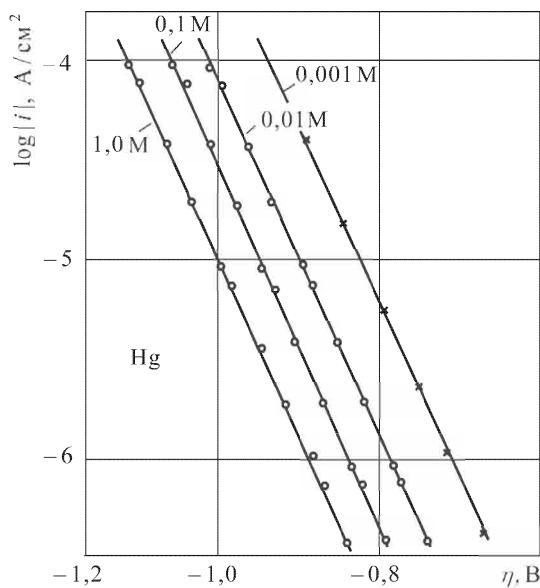


Рис. 3.6. Зависимость перенапряжения выделения водорода на Hg в водных растворах 0,991н. HCl при добавках KCl [26]

Независимость $d\eta/d \ln j$ от природы металла и раствора свидетельствует об универсальности уравнения (3.24) и единстве механизма электронного обмена между металлом и раствором.

Отметим попутно, что для области малых перенапряжений на основе данных, приведенных в [23, с. 48] следует очень интересный вывод. А именно, энергия активации «безбарьерного» по [23] процесса выделения водорода судя по данным самого же автора при перенапряжении $0 < \eta < 0,4$ В равна $\sim 0,1-0,2$ эВ и не зависит от природы среды и наличия поверхностно-активных веществ в растворе и совпадает с энергией активации электропроводности практически для всех электролитов в водных растворах [27], которая также не зависит от природы растворенных солей (разве что исключение составляют кислоты, для которых энергия активации электропроводности несколько ниже и равна $\sim 0,1$ эВ). Ранее было показано (см. гл. 2), что энергия активации реакции взаимодействия гидратированного электрона с любыми веществами также имеет величину порядка 3–4 ккал/моль (0,15–0,20 эВ). Эти факты наводят на мысль, что механизм передачи заряда на границе металл–раствор в области малых отклонений потенциала от равновесия имеет характер омического сопротивления и вовсе не связан с каким-либо механизмом химического взаимодействия компонентов системы. И, действительно, из (3.14) следует, что

$$\frac{d \ln j}{d \eta} = \text{const} = \frac{dj}{d \eta} \frac{1}{j} = \frac{\kappa}{j} \quad \text{или} \quad \rho j = \text{const} \quad \text{— закон Ома,} \quad (3.23)$$

здесь κ и $\rho = 1/\kappa$ соответственно удельные электропроводность и сопротивление двойного электрического слоя.

Теперь снова обратимся к току обмена. При $\eta = 0$ уравнение (3.14) приобретает форму:

$$\lg j_0 = \lg(AT^2) - \frac{2\hbar k_F}{\sqrt{2mW_{eq}}} - \frac{W_{eq}}{k_B T}.$$

Подставив в это выражение числовые величины (выразив волновой вектор Ферми через электронную плотность $k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$), получим окончательно

$$\lg j_0 = \lg(AT^2) - \frac{1,13\tilde{n}^{1/3}}{\sqrt{2mW_{eq}}} - \frac{5043W_{eq}}{T}. \quad (3.24)$$

Здесь j_0 измеряется в А/см², W_{eq} — в эВ; $\tilde{n} = n \times 10^{-22}$ см⁻³.

До сих пор мы рассматривали только те стороны термоэлектронной эмиссии, которые являются общими для всех систем. Теперь перейдем к рассмотрению специфических черт этого явления, характерных именно для границы металл — водный раствор электролита. Заметим, что при погружении любого металла в воду начинается выделение водорода. Обычно этот процесс мало заметен, так как количество выделяющегося водорода (на единицу поверхности) очень мало. Однако при переходе к пористым

металлам с развитой поверхностью выделение водорода становится столь интенсивным, что его легко обнаружить визуально.

Наблюдаемый факт выделения водорода у всех металлов указывает на то, что этот процесс связан с наиболее общим свойством металлов — с наличием у них свободных электронов, способных к эмиссии. Последние, как об этом уже говорилось, при $T > 0$ должны самопроизвольно переходить во внешнюю среду. В воде они, однако, не остаются свободными, а сразу же захватываются протонами, что в конечном итоге и приводит к образованию водорода. Поэтому входящая в (3.24) высота потенциального барьера W_{eq} в данном случае имеет смысл энергии активации для реакции выделения водорода. Опыт показывает, что по прошествии некоторого времени выделение водорода прекращается. Как уже отмечалось выше, это указывает на то, что в системе достигается стационарное состояние с потенциалом $\varphi = \varphi_{eq}$, при котором полный ток из металла равен нулю. А так как абсолютные значения токов обмена могут быть очень малы, время установления равновесия может достигать иногда многих часов.

Все входящие в правую часть уравнения (3.24) величины могут быть определены из независимых экспериментов. Так, например, плотность свободных электронов может быть рассчитана из опытов по эффекту Холла [28]. Величину энергии активации определяют, используя ту же формулу (3.24), из которой следует, что значение W_{eq} [27] вычисляется из наклона прямой в координатах $\lg j - 1/T$.

Результаты расчетов тока обмена по формуле (3.24) и энергии активации реакции выделения водорода в водных растворах, вычисленной из температурной зависимости плотности тока, для некоторых металлов представлены в табл. 3.2 [29].

Таблица 3.2

Металл	Hg	Pb	Sn	Cu	Fe	Pt
$\tilde{n}$, см ⁻³	8,125	6,6	7,24	16,9	21,3	23,2
W_{eq} , эВ	0,92	1,04	0,91	0,69	0,62	0,32
$-\lg j_0$, А/см ²	11,9	12,6	9,2	7,4	5,8	3,3
$-\lg j_0$ (эксп)	11,9	12,4	10,0	8,0	5,6	3,0

Из таблицы видно, что расхождение между теорией и опытом не превышает 10 %. Учитывая трудность получения воспроизводимых экспериментальных результатов, поскольку в области малых перенапряжений меняется характер зависимости $\lg j - \eta$, а также отсутствие единообразия условий проведения эксперимента в разных лабораториях, можно утверждать, что рассчитанные значения $\lg j_0$ и W_{eq} хорошо согласуются с опытом.

Теперь можно сказать, что формула Ричардсона — Дэшмана и уравнение Тафеля генетически связаны друг с другом и описывают один и тот же

физический процесс — выход электронов металла за пределы его поверхности под влиянием теплового движения и внешнего поля. Тот факт, что в одном случае W_{eq} имеет смысл работы выхода, а в другом — энергии активации реакции выделения водорода, не меняет вида зависимости $j = j(\eta)$, поскольку последняя определяется величиной энергетического скачка W на границе металл — окружающая среда, а не природой тех уровней, на которые переходит электрон.

Остановимся на физическом смысле работы выхода и работы (энергии) активации. Если сопоставить непосредственно измеренные работы выхода разных металлов в вакуум W^{M-V} с работой выхода в воду W^{M-H_2O} и с энергией активации W_{eq} , легко заметить, что между ними наблюдается сильное различие. Это и неудивительно, так как данные параметры характеризуют разные процессы. Действительно, W^{M-V} представляет собой работу переноса электрона с уровня Ферми в металле в вакуум, где концентрация электронов столь мала, что они ведут себя подобно идеальному газу невзаимодействующих частиц. Величина W^{M-H_2O} определяет работу переноса электрона с уровня Ферми на уровень проводимости в воде

(2.27). Так как скорость теплового электрона $v \sim \sqrt{\frac{k_B T}{m}} \approx 10^7$ см/с, то он

пролетает мимо «неподвижной» молекулы воды за время порядка 10^{-15} с. Поэтому он может взаимодействовать только с оптическими электронами молекулы воды, вызывая появление индуцированного дипольного момента $\mu_{\text{инд}} = \alpha E$. Этого однако оказывается достаточно для того, чтобы работа выхода электрона в воду оказалась примерно в полтора раза меньше работы выхода в вакуум.

Электрон не может долго оставаться на уровне проводимости. Если он случайно задержится в какой-то точке пространства на время, достаточное для того, чтобы успеть развернуть своим электрическим полем диполи окружающих его молекул воды, он сразу перейдет в гораздо менее подвижное (гидратированное) состояние. При этом, как известно, выделится энергия электростатического взаимодействия электрона с молекулами воды, равная $\Delta G_{\text{гидр}} = -1,57$ эВ (энергия гидратации электрона). Таким образом энергия гидратированного электрона на 1,57 эВ ниже энергии W^{M-H_2O} на уровне проводимости.

Заметим, что протон, так же как и электрон, представляет собой точечный заряд. Поэтому электростатическая энергия взаимодействия с окружающими его молекулами воды также должна равняться $\sim 1,6$ эВ, а его уровень W_a должен лежать на $\sim 1,6$ эВ ниже уровня проводимости, т. е. энергия активации реакции выделения водорода должна равняться $W_a \approx \approx W^{M-H_2O} - 1,6$ эВ. Если учесть, что растворенные в воде соли изменяют уровень проводимости электрона, то согласие с экспериментом становится довольно близким.

Процессы, происходящие на аноде, не могут быть описаны уравнением Ричарсона — Дэшмана, поскольку последнее определяет ток из металла в раствор, а на аноде ток течет в обратном направлении — из раствора

в металл. При этом показатель экспоненты в (3.14) обращается в нуль и всякая зависимость анодного тока от работы выхода W_{eq} и перенапряжения η исчезает. Это и понятно: для электронов, поглощаемых металлом из раствора $W = W_{eq} - e\eta$ определяет уже не высоту энергетической ступеньки, на которую должны подняться электроны, а «глубину» энергетической «ямы», в которую они должны свалиться. Но вероятность падения в «яму» не зависит от ее глубины.

3.2. Туннельные явления в электрохимии

Анализ уравнения (3.14) показывает, что при высоких перенапряжениях реакции выделения водорода существенное влияние на величину тока оказывает слагаемое, связанное с подбарьерным проникновением (туннелированием) электрона за пределы поверхности металла. Представление о туннелировании частиц возникло почти одновременно с квантовой механикой. Поскольку электрон описывается волновой функцией, он может проникать в классически запрещенную область, т. е. туннелировать через достаточно тонкий потенциальный барьер без какого-либо реально-го «туннеля». Другими словами согласно квантовой механике электрон проходит через барьер, не имея достаточно энергии для того, чтобы преодолеть его.

В твердых телах даже сильно связанные с атомом или ловушкой электроны могут не оставаться у одних и тех же узлов, а перескакивать от одного узла к другому главным образом благодаря туннелированию. Такой процесс привлекался для объяснения некоторых объемных явлений переноса в полупроводниках и молекулярных кристаллах. В последнем случае рассматривался переход электронов от одной молекулы к другой (соседней) под действием приложенного извне электрического поля.

Фаулер и Нордгейм (см. [30, 31]), опираясь на эффект туннелирования объяснили основные черты холодной электронной эмиссии при воздействии сильного внешнего электрического поля — явления, которое оставалось необъясненным с момента его открытия. Они предложили одномерную модель (см. рис. 3.7). Электроны в металле удерживаются потенциальными стенками, высота которых определяется работой выхода W плюс энергия Ферми ε_F . Под воздействием внешнего электрического поля энергетический барьер в виде «ступеньки» трансформируется в треугольный профиль. При этом эффективная толщина «стенки» существенно уменьшается с увеличением внешнего сильного электрического поля E , позволяя

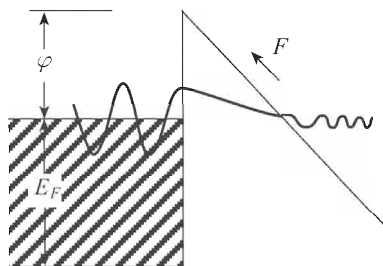


Рис. 3.7. Туннелирование по Фаулеру – Нордгейму

электронам туннелировать через потенциальный барьер. Величина тока эмиссии в данном случае подчиняется уравнению

$$j = AT^2 \exp \left[-\frac{8(2m)^{1/2} W^{3/2}}{3hEe} \right]. \quad (3.25)$$

Почти сразу эти идеи нашли дальнейшее применение при исследовании туннельных явлений в системах проводник — изолятор — проводник.

В настоящее время широкое распространение получила туннельная спектроскопия, основной особенностью которой является потеря электрон энергии $h\nu$ при взаимодействии с молекулой при туннелировании через барьер. Потеря энергии связана с иницированием молекулярных возбуждений и изменением при этом колебательных состояний адсорбированных в барьере молекул. Такой неупругий процесс обуславливает появление дополнительного канала для тока, в результате чего на вольтамперной кривой обнаруживается изгиб. Такой изгиб появляется при некотором пороговом потенциале эмиттера $\varphi_0 = h\nu/e$ (где $h\nu$ — энергия возбуждения адсорбционного центра). При дальнейшем увеличении φ ток, связанный с этим процессом, будет возрастать, поскольку увеличивается число состояний для неупругого туннелирования [22, 23].

Первая производная тока по напряжению при $\varphi = \varphi_0 = h\nu_0/e$ претерпевает скачок, а на второй производной $d^2j/d\varphi^2$ появляется пик в виде узкого колоколообразного максимума на обычно достаточно гладком фоне. Эти вторые производные $d^2j/d\varphi^2$ или чаще $d^2\varphi/dj^2$ и представляют собой туннельные спектры. Интенсивность спектральных линий позволяет определять ориентацию молекул адсорбата и энергию их взаимодействия с подложкой.

Вообще говоря, реализуется большое число таких частот, проявляющееся в значительном числе изломов на вольтамперных кривых, что и позволяет говорить о спектре исследуемых молекул.

Можно ожидать, что этот «неупругий» спектр связан со спектром поглощения исследуемого вещества в инфракрасной, видимой или ультрафиолетовой области излучения. На рис. 3.8 для примера приведены спектры: туннельный (а) и инфракрасный (б) для углеводорода.

Обычно в туннельной спектроскопии используют невысокие напряжения, энергия которых сопоставима с энергией инфракрасного излучения. Поэтому до сих пор, как правило, исследовались колебательные характеристики адсорбированных частиц.

Электрохимический эксперимент в условиях катодной поляризации позволяет продвинуться в исследовании более высоких энергий возбуждения молекул. При этом анализируются вольтамперные кривые и изменение проводимости на переменном токе в виде $C - \varphi$ -зависимостей (где C — емкость двойного электрического слоя, определяемая как $C = d\sigma/d\varphi$, а σ — плотность поверхностного заряда).

На рис. 3.9 [32] приведены вольтамперные и емкостные зависимости для системы, состоящей из ртутного капельного электрода, погруженного

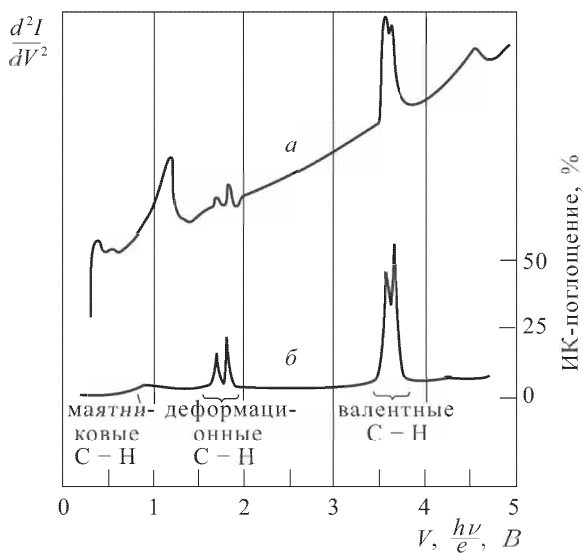


Рис. 3.8. Туннельный (а) и инфракрасный (б) спектры углеводорода с большим молекулярным весом при $T = 4,2$ К [31]

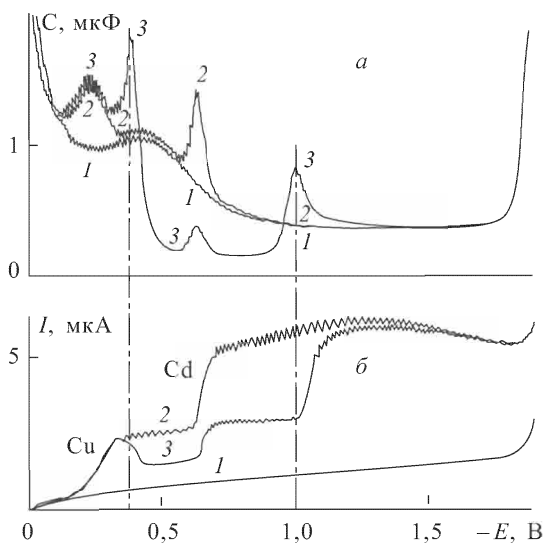


Рис. 3.9. Вольфарадные (а) и вольтамперные (б) зависимости Hg-электрода в растворе, содержащем Cu^{2+} , Cd^{2+} и триэтилфосфат на фоне 1 М KCl: 1 — раствор KCl, 2 — Cu^{2+} ($1,0 \cdot 10^{-4}$ М) + Cd^{2+} ($1,6 \cdot 10^{-4}$ М), 3 — Cu^{2+} ($1,0 \cdot 10^{-4}$ М) + Cd^{2+} ($1,6 \cdot 10^{-4}$ М) + триэтилфосфат ($2,5 \cdot 10^{-3}$ М) [32]

в раствор, содержащий соли меди и кадмия на фоне 1 М КСl и эти же зависимости в присутствии поверхностно-активного вещества — триэтилфосфата.

Видно, что фоновая вольтамперная кривая (1 М КСl) имеет прямолинейный вид (омическая поляризация) и может определяться в основном упругим туннелированием электронов. Процессы взаимодействия ионов меди и кадмия с электроном вызывают резкое увеличение тока при потенциалах порядка 0,24 В и 0,63 В соответственно.

При этих потенциалах также наблюдается возникновение максимумов на $C-\varphi$ -кривой. Таким образом резкий излом на вольтамперной кривой сопровождается появлением максимума на емкостной зависимости, т. е. наблюдается полная аналогия с туннельными спектрами. Добавление поверхностно-активного вещества (в данном примере триэтилфосфата) вызывает изменение как вольтамперных, так и емкостных кривых. На вольтамперной кривой появляются новые изгибы, которые соответствуют максимумам на емкостной зависимости. При этом снижается величина тока при восстановлении кадмия, в то же время уменьшается величина пика измеряемой дифференциальной емкости, соответствующей процессу восстановления кадмия.

Из радиационной химии известно [1–3], что поглощение сольватированных электронов в смесях происходит преимущественно молекулами более полярного вещества. Главная особенность таких смесей — существенное влияние малого количества полярной жидкости на свойства сольватированного электрона в неполярной жидкости. При этом наблюдается смещение максимума полосы оптического поглощения электрона. Это положение иллюстрируется данными рис. 3.10, на котором приведены

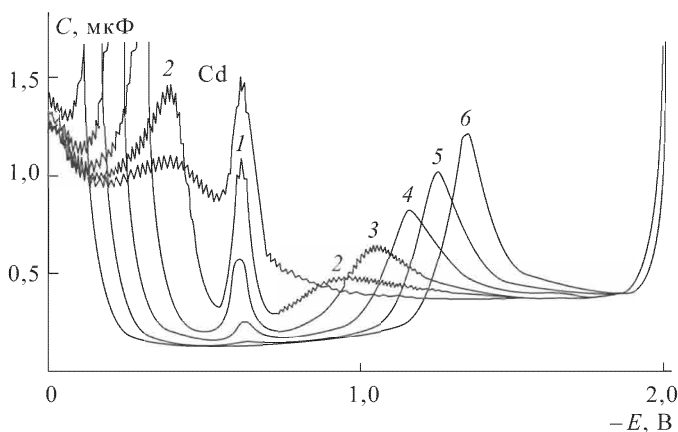


Рис. 3.10. Влияние добавки втор-н-бутанола в раствор Cd^{2+} ($1 \cdot 10^{-4}$ М) в 1 М КСl: 1 — 0; 2 — $3,13 \cdot 10^{-2}$; 3 — $6,25 \cdot 10^{-2}$; 4 — $12,5 \cdot 10^{-2}$; 5 — $25 \cdot 10^{-2}$; 6 — $50 \cdot 10^{-2}$ М втор-н-бутанола [32]

вольтфарадные кривые процесса восстановления кадмия с добавками втор-*n*-бутанола различной концентрации.

Видно, что измеряемая дифференциальная емкость двойного электрического слоя ртутного электрода практически полностью отвечает приведенным выше положениям: величина дифференциальной емкости, соответствующая процессу восстановления кадмия, падает по мере увеличения концентрации поверхностно-активного вещества, а максимумы емкости, соответствующие взаимодействию электрона с молекулами бутанола, смещаются с изменением концентрации последнего.

Исследование емкостных характеристик межфазной границы металл – раствор электролита в присутствии различных органических веществ выявили основную особенность вольтфарадных кривых — их независимость от природы металла и его фазового состояния. При этом для многих систем металл — раствор наблюдаются не только качественные, но и количественные совпадения высоты и формы так называемых пиков «адсорбции – десорбции», а также потенциалов этих пиков (измеренных относительно одного и того же электрода сравнения). На рис. 3.11 представлены из [33] катодные участки кривых дифференциальной емкости

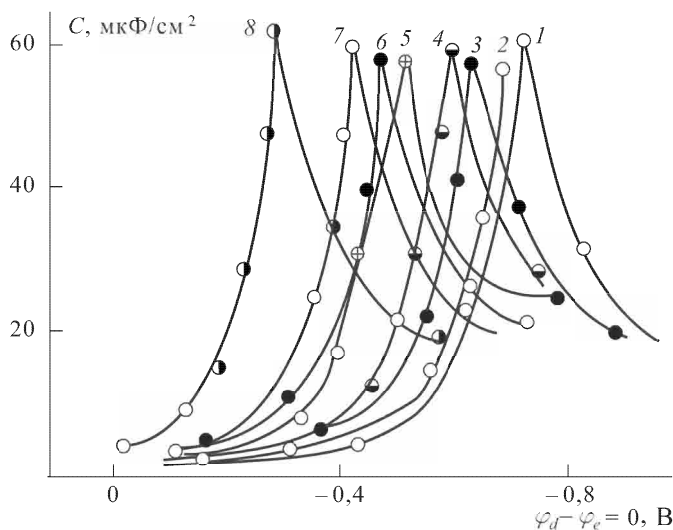


Рис. 3.11. Катодные участки зависимости дифференциальной емкости двойного слоя от относительного потенциала в растворе 0,1 М $n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ на металлах: 1 — Hg; 2 — Bi; 3 — Pb; 4 — Sn; 5 — Cd; 6 — In; 7 — In-Ga; 8 — Ga [33]

с пиками «десорбции» в растворе 0,1 М $n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ на фоне 0,1 М NaF, KF, Na_2SO_4 и NaClO_4 на различных металлах.

Если же сопоставить потенциалы пиков «десорбции» относительно одного и того же электрода сравнения (например, нормального водородного электрода), то положения пиков практически совпадают (табл. 3.3).

Таблица 3.3

Металл	Ga	In + Ga	In	Cd	Pb	Sn	Bi	Hg
$\varphi_{\text{абс.}} \text{ В}$	3,43	3,32	3,28	3,14	3,21	3,47	3,34	3,51
$\sigma \times 10^6$	8,0	9,4	9,2	9,5	9,4	9,4	9,0	9,3

В таблице приведены абсолютные потенциалы пиков $\varphi_{\text{абс}} = \varphi_d + 4,44$ (где 4,44 В — абсолютный потенциал стандартного водородного электрода).

Среднее значение потенциала пика «десорбции» *n*-амилового спирта на приведенных металлах составляет 3,3 В; среднее значение плотности поверхностного заряда (третья строка таблицы), соответствующего этому пику, — 9,15 мКл/см², что свидетельствует об отсутствии влияния природы металла на процесс появления пика на вольтамперной кривой. Очевидно, что этот максимум на $C - \varphi$ зависимости отвечает одному и тому же отклику взаимодействия свободного электрона металла с молекулой адсорбата. Теперь, поскольку обнаружилась аналогия с явлениями туннелирования, появляется возможность изучения электронной эмиссии и кинетических параметров на межфазной границе металл–раствор электролита, используя методы измерения дифференциальной емкости двойного слоя, которые значительно менее трудоемки, чем методы туннельной спектроскопии.

3.3. Электрическая проводимость растворов

Электропроводность растворов электролитов, одно из самых общих свойств, является едва ли не наиболее хорошо и подробно изученным свойством. Сравнительно большая точность и легкость ее изучения давно привлекли внимание многочисленных исследователей, накопивших громадный экспериментальный материал. Однако несмотря на это, до сих пор некоторые явления, связанные с электропроводностью, остаются непонятными и необъясненными теорией. Даже чрезвычайно сложная в математическом отношении современная теория электропроводности [34–38] дает количественные соотношения, применимые лишь в области наиболее разбавленных растворов.

Несмотря на то, что к настоящему времени опубликовано множество монографий и обзоров, посвященных этому вопросу, полной определенности проблема электрической проводимости в растворах так и не получила. Не удастся описать с единых позиций концентрационную зависимость электропроводности в широком диапазоне концентраций, не совсем ясен механизм переноса электрической энергии в растворе, существуют разные подходы к интерпретации проводимости сильных и слабых электролитов.

Здесь мы не будем заниматься выяснением физической картины этих явлений, а проанализируем лишь некоторые факты того громадного материала по электропроводности, который накоплен к настоящему времени.

В основе экспериментального исследования явлений электропроводности лежит измерение величины удельного сопротивления раствора ρ , связанного с удельной электропроводностью

$$\kappa = \frac{1}{\rho} \left| \text{Ом}^{-1} \times \text{см}^{-1} \right|. \quad (3.26)$$

Удельная электропроводность является функцией природы электролита, его концентрации, природы растворителя и температуры. В широком диапазоне концентраций удельная электропроводность проходит через максимум практически для всех электролитов. В разбавленных растворах (при концентрации $c \leq 10^{-2} - 10^{-1}$ моль/л) наблюдается полное единообразие — удельная электропроводность почти линейна по концентрации.

Однако в концентрированных растворах, особенно в неводных растворах, такого единообразия не наблюдается. На начальном этапе исследований в области электрической проводимости растворов широко применялось правило Нернста – Томсона: диссоциирующая сила растворителя тем больше, чем больше его диэлектрическая проницаемость. Однако введение диэлектрической проницаемости в закон Кулона встречает существенное возражение — в микроскопическом объеме нельзя применять макроскопическую величину диэлектрической проницаемости. На очень большом опытном материале показано [39 – 42], что при соответствующем подборе компонентов раствора можно для любого растворителя (с малой или большой величиной диэлектрической проницаемости) найти такое вещество, которое образует с этим растворителем проводящий раствор. Некоторые из типичных сильных электролитов (например галогеноводородные кислоты) совершенно не диссоциируют на ионы при растворении в HF; другие (большинство солей) вступают в реакции двойного обмена и, следовательно, не могут быть растворены как таковые в HF; третьи (кислоты) хотя и образуют с фтороводородной кислотой проводящие растворы, схема их диссоциации отличается от схемы в водных растворах. Эти экспериментальные факты обнаруживают слабость основных постулатов теории диссоциации и ионного переноса заряда.

Для удобства сравнения проводимости различных веществ было введено понятие эквивалентной электропроводности

$$\lambda = \frac{\kappa}{c}.$$

Здесь c измеряется в г-экв/мл. Считается, что эквивалентная электропроводность λ при разбавлении раствора может только возрастать и при бесконечном разбавлении стремится к некоторой постоянной величине λ_{∞} и что именно λ_{∞} характеризует способность данного электролита проводить электрический ток. Поэтому анализу как правило подвергается

эквивалентная электропроводность λ_{∞} . Кольрауш предложил эмпирические правила

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{\infty}^{+} + \lambda_{\infty}^{-}. \quad (3.27)$$

Здесь λ_{∞}^{+} и λ_{∞}^{-} соответственно электропроводность катиона и аниона и

$$\lambda = \lambda_{\infty} - A\sqrt{c}, \quad (3.28)$$

которые в большинстве случаев качественно удовлетворительно описывают концентрационную зависимость λ как в водных, так и в неводных растворах в пределах концентраций $10^{-3} - 10^{-5}$ моль/л. Однако эти уравнения вступают в противоречие с другими независимыми экспериментальными фактами. Например измерение магнитной восприимчивости не подтверждает правила (3.27). Закон квадратного корня (3.28) не согласуется с теорией Аррениуса и законом разбавления Оствальда, поскольку из (3.28) следует, что $d\lambda/dc)^{1/2} = A = \text{const}$, в то время как из гипотезы диссоциации $d\lambda/dc)^{1/2} \neq \text{const}$. Несмотря на это эмпирическое уравнение (3.28) многократно модифицировалось с целью расширения пределов его применимости, что привело к существенному усложнению уравнений за счет введения эмпирических коэффициентов, связанных с размерами частиц раствора, диэлектрической проницаемостью и т. д. Эти уравнения позволяют описать электропроводность растворов в более широком диапазоне концентраций. Однако аномальную электропроводность, проявляющуюся в некоторых растворах ни одно из этих уравнений не способно отобразить.

В концепции ионной проводимости вязкость среды является одним из определяющих факторов, поскольку, исходя из гидродинамических соображений, движение любой частицы в вязкой среде обусловлено сопротивлением трения. Вязкость η и электропроводность λ связаны между собой уравнением Вальдена

$$\lambda_0 \eta_0 = \text{const}. \quad (3.29)$$

На рис. 3.12 представлены зависимости $\lambda_0 \eta_0$ для растворов KF и KCl в водных растворах неэлектролитов. Из рисунка следует, что несмотря на примерно равные подвижности ионов K^{+} , F^{-} и Cl^{-} поведение этих солей совершенно различное в разных по своей природе смесях растворителей, и постоянство $\lambda_0 \eta_0$ для них не сохраняется.

Количественную характеристику температурной зависимости обычно выражают в виде эмпирического уравнения Аррениуса

$$\lambda = A \exp(-E/RT), \quad (3.30)$$

где A — константа, E — энергия активации электропроводности, лежащая в пределах 2–8 ккал/моль (0, 1–0, 3 эВ). Так для водных растворов KCl в области от 0 до 25°С энергия активации по данным [44] постоянна и равна 3,8 ккал/моль (0,17 эВ). В справочной литературе приводятся значения $\frac{1}{\kappa} \frac{d\kappa}{dT}$ удельной электропроводности.

Практически для всех электролитов в области комнатной температуры $\frac{1}{\kappa} \frac{d\kappa}{dT} \approx 0,02 - 0,025$ (энергия активации электропроводности, соответствующая этой величине $\frac{1}{\kappa} \frac{d\kappa}{dT}$ при 25°C составляет $3,5 - 4,5$ ккал/моль [45].

Отметим здесь, что энергия активации самодиффузии воды в водных

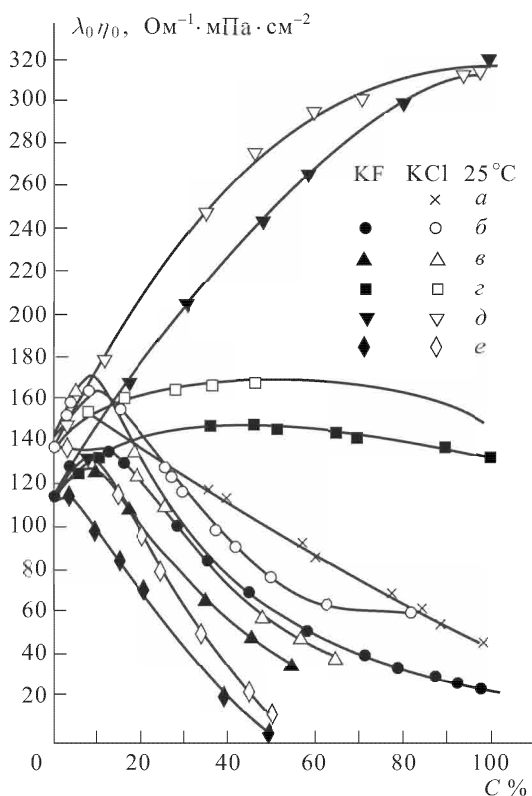


Рис. 3.12. Произведение $\lambda_0 \eta_0$ в смесях воды с неэлектролитами: а) метанол, б) этанол, в) *n*-пропанол, г) этиленгликоль, д) глицерин, е) диоксан [43]

растворах составляет такую же величину [46]. Равенство энергетики транспортных свойств двух совершенно разных процессов, а также постоянство энергии активации электропроводности для самых разнообразных по природе и валентности электролитов показывает, что механизм этих процессов по существу одинаков — образование вакансий в растворителе с последующим перескоком в них соседних молекул или процессы переориентации.

Очевидно, что не последнюю роль в процессах переноса электрической энергии в растворах играют структурные особенности растворителя. Так из тщательных измерений зависимости $\kappa(T)$ в [47] показано, что для хлоридов щелочных металлов энергия активации электропроводности зависит от температуры, причем по сложному закону. В качестве примера такой зависимости на рис. 3.13 приведена зависимость $E = E(T)$ для водных растворов KCl.

Особо отметим, что такая сложная зависимость объясняется не изменением подвижности ионов или вязкости растворителя, а структурными особенностями воды.

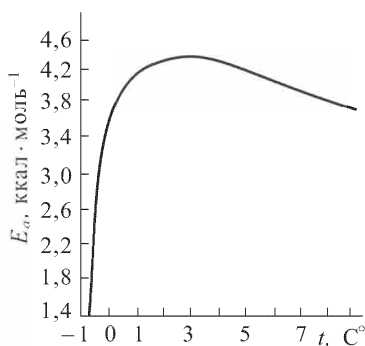


Рис. 3.13. Энергия активации электропроводности водного раствора 0,1 М KCl как функция температуры

Максимум энергии активации приходится на температуру $\sim 4^\circ\text{C}$ и совпадает с максимумом плотности жидкости. При температурах ниже 4°C вода имеет рыхлую тридимитоподобную структуру с многочисленными пустотами, характерными для льда. Нагревание выше 4°C приводит к появлению более компактной кварцеподобной структуры. В менее плотной структуре воды энергия образования вакансий ниже, чем в кварцеподобной структуре. Это обуславливает снижение энергии активации проводимости, соизмеримой с энергией разрыва водородных связей. При температуре, соответствующей максимальной плотности воды, не

обнаружено влияния природы исследованных электролитов на энергию активации электропроводности.

Существующие подходы к интерпретации электропроводности электролитов в основном касаются только чрезвычайно разбавленных растворов. В основе практически всех теоретических положений лежит одна и та же физическая картина, описываемая моделью Дебая – Хюккеля, а именно: полная диссоциация молекул растворенного вещества на ионы и наличие вокруг каждого иона так называемой «ионной атмосферы». Наличие ионной атмосферы является причиной возникновения потенциальной энергии, вызывающей отклонения от законов идеальных систем. Если раствор находится в неравновесном состоянии (например на него действует внешнее электрическое поле), то возникают силы, стремящиеся разрушить ионную атмосферу и в традиционных представлениях служащие причиной возникновения релаксационного и электрофоретического эффектов или электрических флуктуаций, которые называют соответственно эффектами Вина и Фалькенхагена [46]. Эти эффекты должны являться причиной возникновения специфических электрохимических шумов. Однако обработка экспериментальных данных исследования нерегулярных сигналов электрохимических систем с исключенными

фарадеевскими процессами (т. е. отсутствием электродных реакций на границе раздела металл—среда) показывают, что эти системы подчиняются общим термодинамическим и статистическим закономерностям, устанавливающим связь между среднеквадратичной флуктуацией тока (или напряжения) и величиной проводимости (теорема Найквиста [48]). Зависимость $\langle V^2/\Delta\nu \rangle$ от сопротивления проводника R приведена на рис. 3.14.

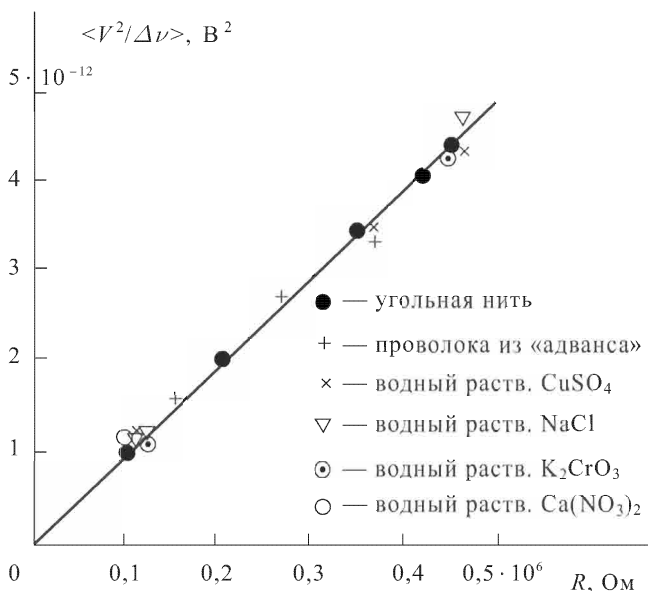


Рис. 3.14. Зависимость $\langle V^2/\Delta\nu \rangle$ от R для различных проводников, в том числе для электролитов [49]

Из приведенных данных следует, что характер шумов в металлических проводниках и растворах электролитов совпадает. Подтверждение теоремы Найквиста для проводимости в водных растворах при исключении «дробового шума», возникающего вследствие шунтирования фарадеевских флуктуаций емкостью ДЭС, было получено также в [50]. (Теория этих вопросов подробно разобрана в [51]).

Исследования электропроводности осуществляют, как правило, в переменных полях. Рассмотрим действие электрического поля, меняющееся во времени, которое подобно полю конденсатора, помещенного в цепь переменного тока.

Если поляризация вещества изменяется во времени, возникает электрический ток, связанный с движением зарядов. Это движение образует ток проводимости с определенной плотностью $\mathbf{J}$:

$$\mathbf{J} = \rho \mathbf{v} = Nq(ds/dt) = N(d\mathbf{p}/dt) = d\mathbf{P}/dt. \quad (3.31)$$

Связь между скоростью изменения поляризации и плотностью тока $\mathbf{J} = d\mathbf{P}/dt$ не зависит от особенностей модели. Изменяющаяся поляризация является током проводимости; различие между этим и другими токами не существенно. Разумеется, такой ток является источником магнитного поля.

Единственное различие между плотностью «обыкновенного» (сквозного) тока проводимости и плотностью тока $d\mathbf{P}/dt$ состоит в том, что первая относится к движущимся свободным зарядам, а вторая — к связанным. Существует довольно очевидное практическое различие — нельзя получить стационарный ток связанных зарядов, который никогда бы не изменялся. Обычно предпочитают разделять ток свободных и связанных зарядов, обозначая через $\mathbf{J}$ только плотность тока свободных зарядов. Тогда, включая в уравнение Максвелла все токи, необходимо написать его в следующем виде:

$$\operatorname{rot} \mathbf{B} = (1/c)(d\mathbf{E}/dt + 4\pi d\mathbf{P}/dt + 4\pi \mathbf{J}). \quad (3.32)$$

Здесь $d\mathbf{E}/dt$ — плотность тока смещения в вакууме, $d\mathbf{P}/dt$ плотность тока связанных зарядов и $\mathbf{J}$ — плотность тока свободных зарядов («сквозной ток»).

Величину $d\mathbf{E}/dt + 4\pi d\mathbf{P}/dt = d\mathbf{D}/dt$ обычно называют током смещения. В действительности часть его, содержащая $d\mathbf{P}/dt$ представляет также ток проводимости, т. е. реальные заряды в движении. Единственной частью полной плотности тока, не отвечающей простому движению зарядов, является часть $d\mathbf{E}/dt$, а именно истинный ток смещения в вакууме. Токи связанных $d\mathbf{P}/dt$ и свободных зарядов $\mathbf{J}$ определяются макроскопическим полем $\mathbf{E}$, которое представляет собой макроскопически наблюдаемую величину. Это поле может зависеть только от распределения зарядов, а не от того, какой способ описания этого распределения избран. Любой произвол в разделении зарядов на свободные и связанные сказывается на значениях плотности тока свободных зарядов $\mathbf{J}$ и на $d\mathbf{P}/dt$. В теории Максвелла токи смещения и токи проводимости совершенно эквивалентны, и полная плотность тока равна сумме плотностей тока смещения $\mathbf{j}_{\text{см}}$ и тока проводимости $\mathbf{j}$:

$$\mathbf{J}_{\text{пл}} = \mathbf{j}_{\text{см}} + \mathbf{j}. \quad (3.33)$$

Другими словами, токи проводимости и токи смещения являются равноправными возбудителями магнитного поля и

$$\operatorname{rot} \mathbf{H} = (4\pi/c)\mathbf{j}_{\text{пл}}, \quad (3.34)$$

из которого следует, что

$$\operatorname{div} \mathbf{j}_{\text{пл}} = \operatorname{div} \mathbf{j}_{\text{см}} + \operatorname{div} \mathbf{j} = 0. \quad (3.35)$$

Таким образом поле полного тока должно быть лишено истоков и стоков. И если в цепь включен конденсатор (каковым и является двойной

электрический слой на границе раздела металл – среда), то величина тока смещения равна силе тока в подводящих к нему проводах, т. е. току проводимости [52]. Таким образом задача определения тока смещения в пространстве между пластинами конденсатора, т. е. в двойном слое значительно упрощается. Достаточно корректно учесть все этапы прохождения тока по металлу и переход через поверхность раздела металл – среда, и мы получим количественную характеристику тока в пространстве между обкладками двойного слоя.

Но сначала на качественном уровне проследим за механизмом передачи энергии в объеме диэлектрика.

Рассмотрим поляризацию такого кристалла как лед. Его кристаллическая решетка трехмерна, но на рис. 3.15 она изображена двумерной.

На рис. 3.15 легко можно узнать молекулы H_2O , так как около каждого

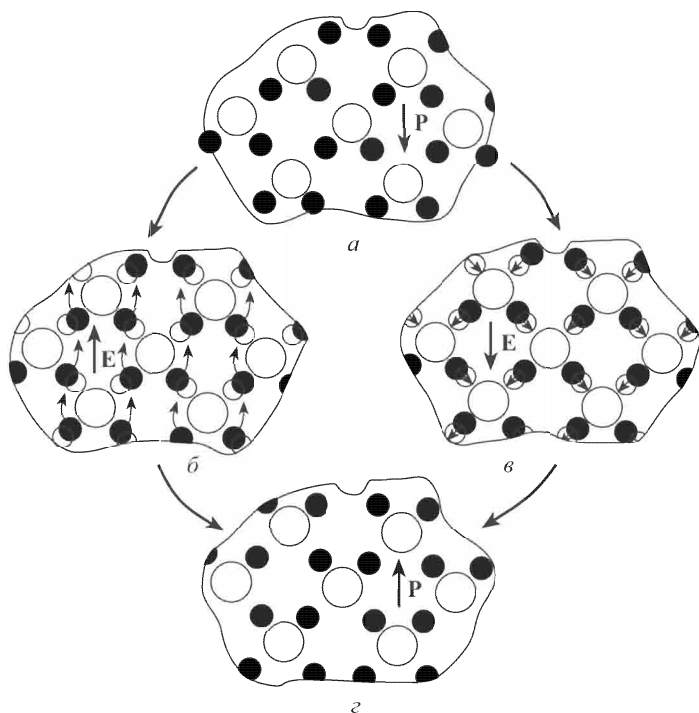


Рис. 3.15. Схематическое изображение кристаллической решетки льда. Решетку поляризованных молекулярных групп (а) можно превратить в решетку с противоположно поляризованными группами (г) двумя способами (б) или (в)

атома кислорода расположены два атома Н. На рисунке изображен поляризованный кристалл. Вектор $\mathbf{P}$ направлен вниз, потому что на кислородном конце молекулы воды имеет место избыток отрицательных зарядов.

Черные шарики на рисунке изображают положительные заряды. Предположим теперь, что внутреннее состояние кристалла каким-то образом изменилось и стало таким, как показано на рис. 3.15, *з*, который представляет собой микроскопический разрез той же области. Диполи здесь перевернуты и, вектор поляризации в кристалле направлен вверх.

Изменение внутреннего состояния кристалла может быть достигнуто двумя существенно разными способами, показанными на рис. 3.15, *б*, *в*. На рис. 3.15, *б* приложено электрическое поле E , направленное кверху и перемещающее вверх положительные концы молекул, т. е. «переворачивающее» каждую молекулу. В этом случае имеет место чистое движение положительных зарядов вверх; возникающий при этом ток будет выражаться величиной dP/dt .

На рис. 3.15, *в* изображен совершенно другой процесс, в котором электрическое поле направлено вниз; оно заставляет атомы водорода изменить положение. Каждый из них перемещается к ближайшему атому О вниз. (В реальном кристалле все это происходит проще, потому что атом Н, расположенный между двумя атомами О, до некоторой степени притягивается обоими, обеспечивая водородную связь, которая скрепляет кристалл.) Конечная конфигурация имеет точно такой же вид. Все диполи перевернуты, но движение положительных зарядов теперь направлено вниз. Если бы в этом процессе участвовал ток, который мы могли бы включить в правую часть уравнения (3.32), то необходимо было бы вставить ту же величину, что и прежде (dP/dt) соответствующую току, направленному вверх; но мы должны прибавить более сильный ток проводимости J , направленный вниз и соответствующий движению каждого заряда вниз на расстояние, равное одному периоду решетки d . Разность будет равна реальному току, возникающему благодаря смещению положительного заряда вниз на расстояние d .

Заметим, что в каждом случае полный ток течет в направлении приложенного электрического поля. Точно такие же явления наблюдаются и в жидкой воде с единственной разницей, которая связывается с нарушениями в «квазикристаллической» структуре воды вследствие теплового движения частиц.

Чтобы быть уверенными в том, что происходит в действительности: переворачивание молекулы сверху вниз или перемещение протонов необходимо достаточно хорошо знать микроскопическую структуру. Однако из этого рассмотрения можно сделать следующий простой вывод: полный ток проводимости определяется действительным микроскопическим движением всех зарядов, как свободных, так и связанных [52].

3.4. Естественная (самостоятельная) проводимость

Если тщательно очищенную и высушенную жидкость поместить в постоянное электрическое поле (такой величины, которая не допускала бы электролиза), то после приложения напряжения ток быстро уменьшается

до некоторой минимальной величины. Этот процесс часто называют электроочисткой [53], так как проводимость жидкости, находящейся в электрическом поле, уменьшается иногда на несколько порядков величины. После очистки жидкость не возвращается к начальному состоянию, если только ее не загрязнить; не обнаруживаются также явления поляризации электродов.

Скорость спадения тока и его конечное значение показывают, достаточно ли хорошо очищена жидкость. Механизм электроочистки еще точно не известен. Обычно считается, что образец жидкости, взятый непосредственно после дистилляции, может содержать следы электролитических загрязнений, пузырьки воздуха и кислорода и пузырьки паров самой жидкости. При электроочистке происходят следующие возможные процессы:

- 1) удаление следов электролитических загрязнений;
- 2) исчезновение пузырьков газа в жидкости, главным образом воздуха и кислорода;
- 3) исчезновение пузырьков газа, адсорбированного на поверхности электродов;
- 4) удаление случайных носителей электрических зарядов (свободных электронов и ионов), накопившихся в жидкости до очистки;
- 5) возможное упорядочение молекул жидкости в квазикристаллическую пространственную решетку и постепенный переход жидкости из состояния донорного полупроводника p -типа в состояние изолятора.

В плохо очищенной жидкости первый из перечисленных процессов идет очень медленно и, как правило, не дает положительных результатов. Процессы 2, 3 и 4 приводят к быстрому и необратимому уменьшению проводимости. Последний (5) процесс является скорее гипотетическим.

Согласно теории Форстера [54] самостоятельная проводимость складывается из электронной проводимости и проводимости, вызванной возбужденными молекулами. Свободные электроны перескакивают от молекулы к молекуле, задерживаясь у каждой на короткое время (так называемый ловушечный механизм проводимости). Молекулы, находящиеся на самом низшем уровне «возбуждения», существуют в определенном количестве в жидкости даже при комнатной температуре. При столкновении таких молекул друг с другом может возникнуть пара ионов. Форстер показал, что во многих случаях можно связать энергию активации проводимости с энергией возбуждения молекул.

Причинами естественной проводимости могут быть также следующие явления:

- а) эмиссия электронов из катода под действием приложенного поля (с учетом снижения работы выхода электрона из металла в диэлектрик);
- б) следы электролитических примесей в жидкости;
- в) диссоциация молекул посторонних веществ;
- г) диссоциация молекул жидкости под действием электрического поля;
- д) ионизация в результате воздействия излучения радиоактивных загрязнений, находящихся на стенках сосуда и в воздухе;

е) ионизация космическими лучами;

ж) тепловые процессы, протекающие так же, как в электронных полупроводниках.

Каждая из этих причин может играть определенную роль в соответствующих условиях; например, эмиссия электронов из катода легко обнаруживается. В жидкостях высшей степени очистки с естественной проводимостью порядка $10^{-19} - 10^{-20} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ можно наблюдать влияние космического излучения. Этот эффект проявляется даже при экранировании измерительного сосуда толстыми стенками из олова (до 15 см). Воздействием космического излучения можно объяснить тот факт, что в различных исследованиях достигается одна и та же наименьшая проводимость $10^{-19} - 10^{-20} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Дальнейшее ее уменьшение удается получить только с помощью экранирования очень толстыми оловянными стенками.

Эмиссия свободных электронов в жидкость дает возможность исследовать ряд явлений, связанных с проводимостью и пробоем жидких диэлектриков. Это может быть осуществлено несколькими способами: а) фотоэффектом, б) термоэмиссией из нагретого электрода, в) холодной эмиссией электронов из катода, г) нанесением β -излучающего вещества на один из электродов. Изучение температурной зависимости самостоятельной проводимости чистых жидкостей показало линейную зависимость логарифма тока от обратной температуры. Вычисленная из этих данных энергия активации электропроводности для многих исследованных углеводородов [53] составляет так же как и в водных растворах электролитов величину порядка 3 ккал/моль, что позволяет сделать предположение о независимости самостоятельной проводимости от структуры жидкости. Правда, существуют и другие мнения о механизме проводимости. Поскольку многие явления в жидких и твердых диэлектриках обнаруживают большое сходство, поэтому теория, разработанная для твердых диэлектриков может быть применима и для жидких диэлектриков. В кристаллических структурах большое влияние оказывают различного рода примеси, создающие своеобразные «ловушки», энергетические уровни которых располагаются в промежутке между валентной зоной и зоной проводимости кристалла. Переход электрона, положим, с валентного уровня на промежуточный значительно облегчается, что и служит причиной увеличения проводимости «загрязненных» кристаллов [53]. Точной теории подвижности заряженных частиц в жидких диэлектриках, а тем более в смесях или растворах, до сих пор нет.

3.5. Перенос электрического заряда

Рассмотрим движение тока по замкнутому контуру из металла, в разрыв которого помещен электролит такого же сечения. Величина этого тока будет лимитироваться той частью контура, который имеет наибольшее сопротивление (очевидно, что это — граница раздела фаз, где реализуется

излом вектора напряженности электрического поля). Запишем величину плотности электрического тока j , вызванного током электронов, текущего по контуру, на основании (3.14) в виде

$$j = j_0 \exp(-\Delta W/k_B T). \quad (3.36)$$

Здесь по (3.14)

$$j_0 = AT^2 \exp\left(-\frac{2\hbar k_F}{\sqrt{2m(W_{eq} - e\eta)}} + \frac{e\eta}{k_B T}\right) \approx \text{const},$$

поскольку измерение электрической проводимости производится при очень малых отклонениях потенциала измерительных электродов от равновесия ($\sim 3-10$ мВ), а $\exp(-1/\sqrt{2m(W_{eq} - k_B T \ln c_{\text{соль}})})$ практически не меняется при изменении концентрации в довольно широких пределах; $\Delta W = W_{eq} - k_B T \ln c_{\text{соль}}$ — энергетический барьер, который должен быть преодолен эмиттированным из металла электроном, чтобы оказаться в объеме раствора; W_{eq} — энергия активации электрической проводимости, представляющая разность работы выхода электрона из металла в раствор $W_t^{M/S}$ и дном зоны проводимости («глубиной» потенциальной ямы в жидкости, определяемой химическим потенциалом электрона в растворе $\mu_e^S = \mu_e^0 + k_B T \ln c_{\text{соль}}$ (см. (2.27)).

Прологарифмировав закон Ома с учетом (3.36), получим простую зависимость величины удельной (экспериментально измеряемой) электропроводности от концентрации (активности) раствора электролита в виде:

$$\ln \kappa = \ln \text{const} - \frac{W_{eq}}{k_B T} - \ln E + \ln c_{\text{соль}} = \text{const} + \ln c_{\text{соль}}. \quad (3.37)$$

Из выражения (3.37) следует, что логарифмическая зависимость удельной электропроводности от концентрации раствора электролита (для разбавленных растворов активность можно заменить концентрацией) является линейной функцией с тангенсом наклона равным единице.

Прямолинейная зависимость $\ln \kappa$ от $\ln c$ непосредственно вытекает из широко применяемых эмпирических законов электрохимии — уравнений Нернста и Таффеля. Запишем закон Ома в логарифмической форме

$$\ln j = \ln \kappa + \ln E. \quad (3.38)$$

При постоянстве напряженности электрического поля (а именно этого и добиваются в экспериментах по измерению κ) продифференцируем обе части (3.38) по $d \ln c_{\text{соль}}$

$$\frac{d \ln \kappa}{d \ln c_{\text{соль}}} = \frac{d \ln j}{d \eta} \frac{d \eta}{d \ln c_{\text{соль}}} = \frac{e}{k_B T} \frac{k_B T}{e} = 1, \quad (3.39)$$

так как из уравнения Таффеля $\frac{d \ln j}{d \eta} = \frac{e}{k_B T}$, а из уравнения Нернста $\frac{d \eta}{d \ln c_{\text{соль}}} = \frac{k_B T}{e}$.

Сопоставление с экспериментальными данными (см. [55]) указывает на то, что зависимость (3.37) является прямолинейной (с коэффициентом регрессии 0,99) в области концентраций меньше 1,0 моль/л практически для всех электролитов независимо от их валентности и природы растворителя (см. рис. 3.16 и 3.17). Поскольку эта линейная

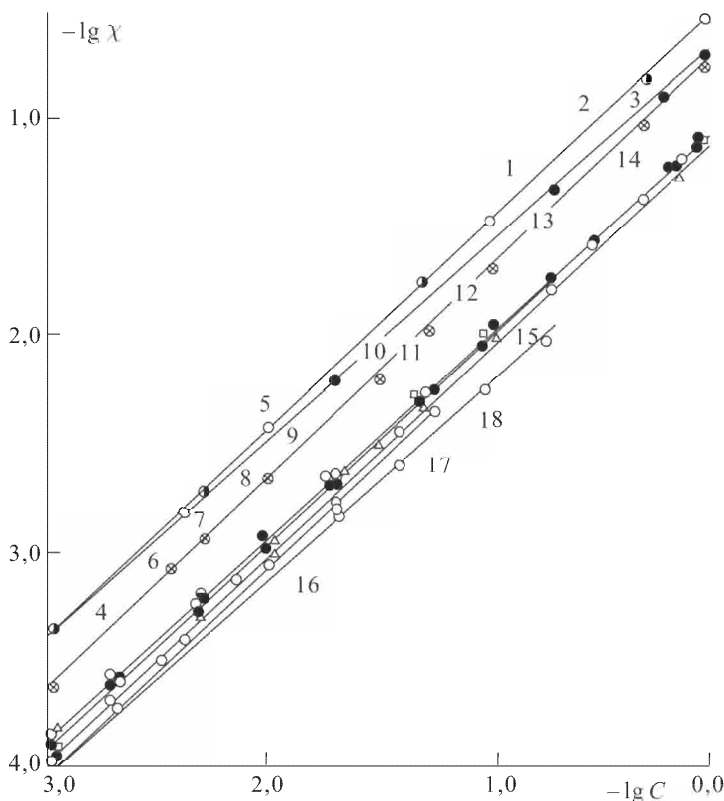


Рис. 3.16. Зависимость $\lg \kappa$ от $\lg c_{\text{соль}}$ в водных растворах. 1 — HCl; 2 — HNO_3 ; 3 — H_2SO_4 ; 4 — KF; 5 — KOH; 6 — NaCl; 7 — NH_4Cl ; 8 — LiCl; 9 — KNO_3 ; 10 — KCNS; 11 — KI; 12 — Na_2SO_4 ; 13 — CuCl_2 ; 14 — $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; 15 — KClO_4 ; 16 — NaNO_3 ; 17 — CuSO_4 ; 18 — ZnSO_4 [44]

зависимость простирается вплоть до электропроводности чистого растворителя (для воды $\kappa_{\text{H}_2\text{O}} = 6,3 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$), следует думать, что механизм электрической проводимости в растворах электролитов по мере укрепления концентрации не меняется. А так как проводимость чистых жидкостей никак нельзя объяснить переносом заряда ионами, то естественно напрашивается вывод о том, что и в растворах электролитов механизм проводимости подобен механизму проводимости чистых

жидкостей. Независимость $d \lg \kappa / d \lg c$ от природы электролита в водных растворах (рис. 3.16) и одной и той же соли $(C_2H_5)_4NI$ в разных растворителях (рис. 3.17), а также примерно одинаковый наклон зависимости $\Delta \lg \kappa / \Delta(1/T)$ в них не дает серьезного основания связывать

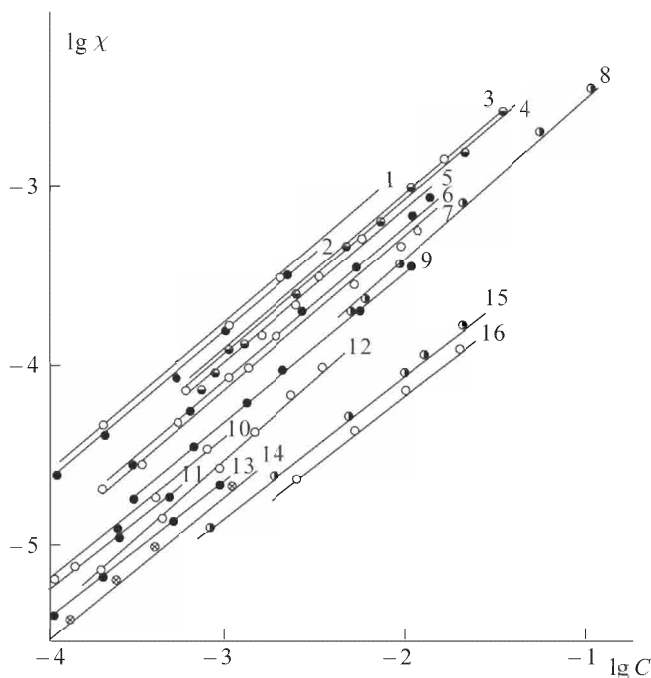


Рис. 3.17. Зависимость $\lg \kappa (C_2H_5)_4NI$ от $\lg c$ в неводных растворителях: 1 — ацетонитрил, 2 — ацетон, 3 — пропионитрил, 4 — метанол, 5 — вода, 6 — метилроданид, 7 — ацетилбромид, 8 — метилформамид, 9 — эпихлоргидрин, 10 — этанол, 11 — хлористый метил, 12 — диметилсульфоксид, 13 — этиленхлорид, 14 — *n*-пропанол, 15 — метиленхлорид, 16 — пропиональдегид

электрическую проводимость в растворах электролитов с теориями ионного переноса заряда, поскольку каждая из них так или иначе опирается на модель «ионной атмосферы» Дебая. Приведенная выше полуфеноменологическая теория электропроводности основана на фундаментальных законах квантовой механики и представляет собой значительно большую эвристическую ценность.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В представленной книге рассмотрены лишь некоторые проблемы контактных явлений металл – раствор электролита, позволяющие произвести следующие выводы.

1. Расширение пространства термодинамических переменных путем заимствования их из статистической физики в виде $\sum PdE$ позволило применить метод термодинамических потенциалов Гиббса и записать соотношения между макроскопическими (поверхностное натяжение, потенциал, заряд и др.) и микроскопическими (молекулярными) параметрами сосуществующих фаз.

2. Электронно-статистическая модель двойного электрического слоя, использующая теорию неоднородного электронного газа металла, дает возможность с единых позиций описать механизм возникновения скачка потенциала, а также такие характеристики ДЭС, как емкость и поверхностное натяжение в достаточно хорошем согласии с экспериментом. Показано, что предпочтение из поляризационного и электронного вкладов в энергию ДЭС должно быть отдано второму. Однако решение вопроса о вкладе поляризационных мод не доведено до логического завершения и осуществлено лишь на качественном уровне. Необходим анализ взаимодействий на микроскопическом количественном уровне.

3. Формализм электростатических представлений межфазных границ, как наиболее простой, раскрывает основные параметры, влияющие на свойства этих границ и побуждает обратить внимание на некоторые факторы, связанные с общими электрическими свойствами поверхности и исчезающие при создании молекулярных моделей.

4. Неравновесные свойства поверхности раздела металл – раствор электролита, исследованные на примере наиболее хорошо изученной системы ртуть – раствор в общих чертах можно сформулировать в виде:

а). Явление перенапряжения реакции выделения водорода достаточно полно описывается уравнениями автоэлектронной эмиссии электронов с учетом туннелирования через потенциальный барьер в виде ДЭС, позволяющими произвести расчет таких важных характеристик кинетики электродных реакций, как токи обмена, энергии активации процесса.

б). Системный анализ экспериментальных данных по электропроводности растворов электролитов дает основание полагать, что перенос электрической энергии в растворе реализуется по двум каналам: свободными зарядами (сквозные токи) и движением связанных зарядов через явления поляризации (токи смещения).

Естественно, что не все вопросы, затронутые в книге, получили достаточное теоретическое обоснование. Однако важно, что они возникли, и есть предварительные подходы к их решению.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Глава 1

1. *Grahame D.C., Whitney R.B.* // J. Am. Chem. Soc. 1942. V. 64. P. 1548.
2. *Guggenheim E.A.* Thermodynamics.— North Holland Publ.Co. Amsterdam, 1977.
3. *Гиббс Дж. В.* Термодинамика. Статистическая механика. — М.: Наука, 1982. 484 с.
4. *Lenard A.* // Wied. Ann. 1892. V. 46. P. 584.
5. *McTaggart N.* // Phil. Mag. 1914. V. [6]27. P. 287. Alty m. Proc.Roy Soc. 1924. V. 110. P. 316.
6. *Фрумкин А. Н.* Сб. работ физ. хим. ин-та им. Л. Я. Карпова. 1924. Вып.2, с.1060. *Фрумкин А. Н., Иофа Х. А., Герович* // ЖФХ. 1956. Т. 30. С. 1455.
7. *Эйнштейн А.* Физика и реальность. — М.: Наука, 1965. 359 с.
8. *Гегузин Я. Е.* Капля. — М.: Наука, 1973. 160 с.
9. *Jaccard C.* Physics of Snow and Ice. // International conference on low temperature. Sapporo. Japan. 1966. P. 14.
10. *Тамм И. Е.* Основы теории электричества. — М.: Наука, 1961. 326 с.
11. *Парселл Э.* Электричество и магнетизм. — М.: Наука, 1975. 439 с.
12. *Русанов А. И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления. — Л.: Химия, Ленинградское отделение. 1967. 388 с.
13. *Сычев В. В.* Дифференциальные уравнения термодинамики. — М.: Наука. Т. 1, 1981. 193 с.
14. *Сычев В. В.* Дифференциальные уравнения термодинамики. — М.: Наука. Т. 2, 1981. 203 с.
15. *Фрелих Г.* Теория диэлектриков — М.: Из-во ин. лит-ры, 1960. 251 с.
16. *Браун В.* Диэлектрики. — М.: Из-во ин. лит-ры, 1963. 326 с.
17. *Вонсовский С. В.* Магнетизм. — М.: Наука, 1972. 1032 с.
18. *Пэйн Р.* // В кн. Электрохимия металлов в неводных растворах. — М.: Мир, 1974. С. 82–155.
19. Термодинамические характеристики неводных растворов. Справочник. / Под ред. Г. М. Полторацкого. — Л.: Химия, 1984. 302 с.
20. *Bewig R.E., Naval U.S.* // Reasearch Laboratory Report. 1958. P. 5096.
21. *Фрумкин А. Н.* // Труды хим. ин-та им. Л. Я. Карпова. 1925. Вып. 4. С. 73.
22. *Фрумкин А. Н.* Потенциалы нулевого заряда. — М.: Наука. 1979. 259 с.
23. *Trasatti S.* // Electrochim. and Electrochem. eng. 1977. V. 10. P. 213–321.
24. *Адамсон А.* Физическая химия поверхности. — М.: Мир. 1979. 568 с.
25. *Киттель Ч.* Статистическая термодинамика. — М.: Наука, 1977. 336 с.
26. *Handbuch der allgemeinen Chemie. Elektromotorische Kräfte. Erste Teil.* Ed. R. Kremann, R. Müller.—Leipzig. Akadem. Verlagsgesellschaft. 1930. 892 p.
27. *Дорфман Я. Г.* Диамагнетизм и химическая связь. — М.: Из-во физ. мат. лит-ры, 1961. 231 с.
28. Ионоселективные электроды. / Под ред. Р. Дарста. — М.: Мир, 1972. 430 с.
29. *Сенда М., Кокучиши Т., Осака Т., Какутани Т.* Электрокапиллярность и строение двойного электрического слоя на границе раздела масло–вода. // Электрохимия. Итоги науки и техники ВИНТИ АН СССР. 1988. С. 131.

30. Kokiuchi T., Senda M. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1983. V. 56. P. 1758.
31. Салем Р. Р. // ЖФХ. 1988. Т. LXII. № 6. 1582.
32. Смирнов Н. В., Степанов В. П. Физическая химия. Современные проблемы. — М.: Химия, 1985. С. 138–179.
33. Майзлиз Р. С., Твердовский И. П., Фрумкин А. Н. // Журн. физ. хим. 1954. Т. 18. С. 87.
34. Салем Р. Р. // Журн. физ. хим. 1975. Т. 39. С. 2043
35. Lawrence J., Parsons R. // Trans. Farad. Soc. 1968. V. 64. P. 751.
36. Lawrence J., Parsons R. // Ibid. 1968. V. 64. P. 1656.
37. Салем Р. Р., Шароваришников А. Ф. // Электрохимия. 1973. Т. 9. С. 1016.
38. Mine S., Jastrzebska J. // J. Electrochem. Soc. 1960. V. 107. P. 135.
39. Дамаскин Б. Б. // В кн. Двойной слой и электродная кинетика. — М.: Наука, 1981. С. 7–81.
40. Фрумкин А. Н. // Z. Elektrochem. 1923. V. 103. P. 43
41. Wolff G., von Stackelberg M. // Collect. Czechoslov. Chem. Comm. 1965. V. 30. P. 3989
42. Trasatti S. // Colloid Surf. 1980. V. 1. P. 173.
43. Паст В., Пальм У. и др. // Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. Материалы симпозиума. Тарту. 1968. С. 114.
44. Grahame D.C. // Chem.Revs. 1947. V. 41. P. 411.
45. Grahame D.C. // J. Am. Chem. Soc. 1958. V. 80. P. 4201.

Глава 2

1. Drude P. // Ann. Phys. 1900. V. 1. P. 566.
2. Gouy G. // J. phys. Radium. 1910. V. 9. P. 457.
3. Chapman D.L. // Phil. Mag. 1913. V. 25. P. 475.
4. Helmholtz H. // Wied. Ann. 1879. V. 7. P. 337.
5. Yeager E. // Surface Sci. 1980. V. 101. P. 1.
6. Frenkel J.I. // Phil Mag. 1917. V. 33. № 196. P. 297.
7. Rice O.K. // Phys. Rev. 1928. V. 31. P. 1051.
8. Ку克林 Р. Н. // Электрохимия. 1976. Т. 14. С. 380.
9. Салем Р. Р. // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. С. 212.
10. Badiali J.P., Goodisman J.J. // J. Electroanal. Chem. 1978. V. 91. P. 151.
11. Kornyshev A.A., Vorotyntsev M.A. // Surface Sci. 1980. V. 101. P. 23.
12. Martynov G.A., Salem R.R. Electrical Double Layer at a Metal-dilute Electrolyte Solution Interface. — Berlin. Heidelberg. — New York.: Springer-Verlag. 1983, 176 p.
13. Martynov G.A., Salem R.R. // J. Canad. Chem. 1984. V. 64. P. 1148.
14. Мартынов Г. А., Салем Р. Р. // Электрохимия. 1983. Т. 19. С. 1060.
15. Мартынов Г. А., Салем Р. Р. // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. С. 567.
16. Theory of the inhomogeneous electron gas. / Ed. S. Lundqvist and N. H. March. — Plenum Press. New York and London, 1983.
17. Ухов В. Ф., Кобелева Р. Н., Дедков Г. В., Темроков А. И. Электронно-статистическая теория металлов и ионных кристаллов. — М.: Наука, 1982. 160 с.
18. Grahame D.C. // J. Electrochem. Soc. 1951. V. 98. P. 3.
19. Stern O. // Z. Elektrochem. 1924. Bd. 30. P. 508.
20. Тамм И. Е. Основы теории электричества. — М.: Наука, 1976. 616 с.
21. Хорицки Д., Тоя Т. Поверхностные явления в твердых телах. / Под ред. Н. Грина — М.: Мир, 1972. С. 11.

22. *Horiuti J., Toja T.* Solid State Surface Science.— Ed.m.Green. Marcel Dekker. New York, 1969.
23. *Parsons R.* // J. Electroanal. Chem. 1975. V. 59. P. 229.
24. *Fawcett W.R., Levine S., de Nobriga R.M., Mc Donald A.C.* // J. Electroanal. Chem. 1980. V. 8. P. 163.
25. *Bockris J. O' M., Devanathan M.A.V., Muller K.* // Proc. Roy. Soc. London. 1963. V. A-274. P. 55.
26. *Levine S., Bell G.M., Smith A.L.* // J. Phys. Chem. 1969. V. 73. P. 3534.
27. *Damaskin B.B., Frumkin A.N.* // Electrochem. Acta. 1974. V. 19. P. 173.
28. *Дамаскин Б. Б., Пальм У. В., Сальве М. Д.* // Электрохимия. 1976. Т. 12. С. 232.
29. *Ольдхем К. Б., Парсонс Р.* // Электрохимия. 1977. Т. 13. С. 866.
30. *Fawcett W.R.* // J. Phys.Chem. 1978. V. 82. P. 1385.
31. *Борковская З., Фоссетт В. Р.* // Электрохимия. 1980. Т. 16. С. 1692.
32. *Bokris J.O' M., Habib M.A.* // J. Electroanal. Chem. 1975. V. 65. P. 473.
33. *Fawcett W.R., Ikeda B.H., Sollak J.B.* // J. Canad. Chem. 1979. V. 57. P. 2268.
34. *Фрумкин А. И.* // Успехи химии. 1946. Т. 15. С. 385.
35. *Эришлер В. А.* // Успехи химии. 1952. Т. 21. С. 237.
36. *Фрумкин А. И.* Потенциалы нулевого заряда. — М.: Наука, 1979. 259 с.
37. *Пальм У. В.* // Автореф. дис. д-ра хим. наук.— М., 1974.
38. *Rayne R.* // J.Phys. Chem. 1967. V. 71. P. 1546.
39. *Карпачев С. В., Страмберг А. Г.* // Журн. физ. химии. 1944. Т. 18. С. 47.
40. *Будевский Е., Витанов Т., Севастьянов Э. С., Панов А.* // Электрохимия. 1969. Т. 5. С. 90.
41. *Андрусев М. М., Эришлер А. Б., Тедорадзе Г. А.* // Электрохимия. 1970. Т. 6. С. 1163.
42. *Хейфец В. Я., Красиков Б. С.* // ДАН СССР. 1956. Т. 109. С. 586.
43. *Бартенев В. Я., Севастьянов Э. С., Лейкус Д. И.* // Электрохимия. 1969. Т. 5. С. 149–1502.
44. *Hampson H.A., Latham R.J.* // J.Electroanal. Chem. 1971. V. 34. P. 57.
45. *Григорьев Н. В., Булавка В. А.* // Электрохимия. 1976. Т. 12. С. 1103.
46. *Фрумкин А. И., Поляновская Н. С., Григорьев Н. Б.* // ДАН СССР. 1964. Т. 157. С. 1455.
47. *Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Цирлина Г. А.* Электрохимия. — М.: Химия, 2001. 623 с.
48. *Bagotskaja I.A.* 37 Meeting. Vilnius. 1986. V. 3. P. 224.
49. *Smith J.R.* // Phys. Rev. 1969. V.181. № 2. P. 522–529.
50. *Воротынцев М. А., Корнышев А. А.* // Электрохимия. 1984. Т. 20. Вып. 1. С. 3–47.
51. Теория неоднородного электронного газа. / Под ред. С. Лундквиста и Н. Марча. — М.: Мир, 1987. 400 с.
52. *Задумкин С. Н.* // ФММ. 1962. Т. 13. С. 24.
53. *Ухов В. Ф., Кобелева Н. А., Куклин Р. И.* // Электрохимия. 1996. Т. 32. № 5. С. 663–667.
54. *Киттель Ч.* Введение в физику твердого тела. — М.: Наука, 1978. 791 с.
55. *Блейкмор Дж.* Введение в физику твердого тела. — М.: Мир, 1988. 608 с.
56. *Партенский М. Б.* Успехи физ. наук. 1979. Т. 128. С. 69.
57. *Ашкрофт Н., Мермин Н.* Физика твердого тела. — М.: Мир, 1973. 399 с.
58. *Grahame D.C.* // Chem. Phys. Rev. 1947. V. 41. P. 441.
59. *Бродский А. М., Гуревич Ю. Я., Плесков Ю. В.* Фотоэлектрохимия полупроводников. — М.: Наука, 1983. 312 с.

60. Харт Э., Анбар М. Гидратированный электрон. — М.: Атоимздат, 1973. 280 с.
61. Пикаев А. К. Сольватированный электрон в радиационной химии. — М.: Наука, 1969. 457 с.
62. Grahame D.C. // J. Am. Chem. Soc. 1957. V. 790. P. 2093.
63. Некрасова Н. В. Автореф. канд. дисс. — М.: ИЭЛАН СССР, 1990.
64. Феттер К. Электорохимическая кинетика. — М.: Химия, 1967. С. 64. Comission on Electrochemistry. P. 418–428. The absolute electrode potential an explanatory note. (Recommendations 1986).
65. Салем Р. Р // Защита металлов. 2002. Т. 38. С. 341.
66. Соколов Ю. М., Тедорадзе Г. А., Аракелян В. А. // Электрохимия. 1973. Т. 9. № 4. С. 554.
67. Delahay P., de Levie R., Giviliam A.M. // Electrochim. Acta. 1966. V. 11. P. 1141.
68. Takachashi K., Tamamushi R. // Electrochim. Acta. 1971. V. 16. P. 875.
69. Ariel M., Nemirovsky J. // Electrochim. Acta. 1972. V. 17. P. 1977.
70. Джапаридзе Дж. И., Чагелашвили В. И. // Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. Тарту. 1975. Т. 4. С. 16.

Глава 3

1. Харт Э., Анбар М. Гидратированный электрон. — М.: Атомиздат, 1973. 280 с.
2. Пикаев А. К. Сольватированный электрон в радиационной химии. — М.: Наука, 1969. 457 с.
3. Блейкмор Дж. Физика твердого тела. — М.: Мир, 1988. 608 с.
4. Зандберг Э. Я., Ионов Н. И. Поверхностная ионизация. — М.: Наука, 1967. 431 с.
5. Gamow G. // Zs. Phys. 1928. V. 51. P. 204.
6. Schuldiner S., Hoare J. // J. Phys. Chem. 1957. V. 61. P. 705.
7. Легран А., Левина С. Д. // Журн. физ. хим. 1947. Т. 21. С. 581.
8. Луковцев П. Д., Левина С. Д., Фрумкин А. Н. // Acta.physicochim. URSS. 1919. V. 11. P. 21.
9. Tafel J. // Z. phys. Chem. 1905. V. 50. P. 641.
10. Antonion A.A., Wetmore F.E. // Canad J. Chem. 1959. V. 28. P. 229.
11. Pentland N., Bockris J.O.M., Sheldon E. // J. Electrochem. 1956. V. 60. P. 182.
12. Муртазаев А. И. // Журн. физ. хим. 1949. Т. 23. С. 1247.
13. Сабо К., Багоцкая Н. А. // Докл. АН СССР. 1963. Т. 149. С. 139.
14. Jonic M., Stewart L.C., Posey F. // J. Electrochem. Soc. 1965. V. 106. P. 328.
15. Conway B.E. // Proc. Roy. SocA. 1960. V. 256. P. 128.
16. Иофа З. А. // Журн. физ. хим. 1945. Т. 19. С. 117.
17. Бокрис Дж. Некоторые проблемы современной электрохимии. — М.: ИЛ, 1958. С. 229.
18. Hackerman L.A., Hall C.D. // J. Electrochem. Soc. 1954. V. 31. P. 659.
19. Bockris J.O.M. Attmar I.A. // J. Phys. Chem. 1957. V. 61. P. 870.
20. Ротинян А. Л., Федотьев Н. П. // Журн. физ. хим. 1957. Т. 31. С. 1259.
21. Феттер К. Электрохимическая кинетика. — М.: Химия, 1967. 856 с.
22. Уолмсли Д. // В кн. Физика поверхности: колебательная спектроскопия. — М.: Мир, 1984. 267 с.
23. Эсаки Л. // В кн. Туннельные явления в твердых телах — М.: Мир, 1969. 421 с.
24. Джеклевик Р. К. Там же.
25. Кристалик Л. И. Электродные реакции. Механизм элементарного акта. — М.: Наука, 1982. 224 с.

26. Bockris J.O.M., Watson R.G.H. // J. Chem. Phys. 1952. V. 49. P. 70
27. Левина С. Д., Заринский В. А. // Acta physicochim. URSS. 1937. V. 7. P. 485.
28. Справочник по электрохимии. / Под ред. А. М. Сухотина. — Л.: Химия, 1981. 486 с.
29. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. — М.: Наука, 1978. 791 с.
30. Мартынов Г. А., Салем Р. Р. Защита металлов. 1985. Т. 21. № 2. 221 с.
31. Зандберг Э. Я., Ионов Н. И. Поверхностная ионизация. — М.: Наука, 1967. 431 с.
32. Уолмсли Д. // В кн. Физика поверхности: колебательная спектроскопия. — М.: Мир, 1984. 267 с.
33. Jehring H. Electrosorptionsanalyse mit der Wechselstrompolarographie. — Berlin. Acad. Verlag, 1974. 367 p.
34. Фрумкин А. И. Потенциалы нулевого заряда. — М.: Наука, 1979. 259 с.
35. Pits E. // Proc. Roy. Soc. 1952. V. 217A. P. 43.
36. Fuoss R.M., Onsager L., Skinner J.E. // J. Phys. Chem. 1965. V. 69. P. 2581.
37. Quint J., Viillard A. // J. Solut. Chem. 1978. V. 7. P. 533.
38. Chen M.S. // Ibid. 1979. V. 8. P. 509.
39. Сафонова Л. П., Колкер Ф. М. // Успехи химии. 1992, Т. 61, В. 9, С. 1745.
40. Фиалков Ю. Я., Житомирский Ф. Н., Тарасенко А. М. Физическая химия неводных растворов. — Л.: Химия, 1973. 376 с.
41. Плотников В. А. Исследование по электрохимии неводных растворов. — Киев, 1908. // Z. elektrochem. 1913. V. 19. P. 211.
42. Усанович М. И. Исследования в области теории растворов и теории кислот и оснований. — Алма-Ата. Наука, 1970. 363 с.
43. Walden P. Elektrochemie nichtwassriger Losungen. — Leipzig, 1924.
44. Мищенко К. П., Полторацкий Г. М. Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов. — Л.: Химия, 1968. 351 с.
45. Краткий справочник химика. — М.: Науч.-тех. изд-во хим. лит., 1963. 619 с.
46. Справочник по электрохимии. / Под ред. А. М. Сухотина — Л., Химия, 1984. 488 с.
47. Эрдеи-Груз Т. Явления переноса в водных растворах. — М.: Мир. 1976. 592 с.
48. Horne R.A., Johnson D.E. // J. Chem. Phys. 1966. V. 45. P. 21.
49. Nyquist H. // Phys. Rev. 1928. V. 32. P. 110
50. Johnson J.B. // Phys. Rev. 1928. V. 32. P. 97
51. Троцкий В. С., Любина А. Г., Золотов А. В. // Ж. эксперим. и теор. физ. 1953. Т. 25. С. 455.
52. Тягай В. А. // Электрохимия. 1974. Т. 10. В. 1. С. 3.
53. Э. Парселл. Электричество и магнетизм. Том 2. — М.: Наука, 1975. 439 с.
54. Forster E. // J. Chem. Phys. 1962. V. 37. P. 1062; 1964. V. 40. P. 86.
55. Адамчевский И. Электрическая проводимость жидких диэлектриков. — Л.: Энергия, 1972. 295 с.
56. Forster E. // J. Chem. Phys. 1962. V. 37. P. 1021; 1964. V. 40. P. 86.
57. Landolt-Bernstein // Eigenschaften der materie in ihren aggregatzustanden. 7 Teil. Springer-Verlag. — Berlin. Gottingen. Heidelberg, 1960.

CONTENTS

Preface	4
Chapter 1. The Equilibrium Phenomena	6
1.1. Thermodynamics of the Interface	6
1.2. Contact of an Individual Liquid with Inert Gas	12
1.3. Contact of Two Immiscible Liquids	15
1.4. Contact of Metal with Liquid	19
1.5. The shift in the e. c. m. potential Literature	28
Chapter 2. The Electronic Theory of Double Layer	31
2.1. Helmholtz – Gouy – Stern – Grahame Model	32
2.2. Potential of Zero Charge	34
2.3. Electron Work Function and Solvated Electron	38
2.4. Chemical Potential of Electron	46
2.5. Electron Reactivity	48
2.6. Electronic Model of the Double Electric Layer (DEL)	49
2.7. DEL Capacity	59
2.8. Surface Energy Literature	63
Chapter 3. The Nonequilibrium Phenomena	65
3.1. The Theory of Hydrogen Overvoltage	65
3.2. The Tunnel Phenomena in Electrochemistry	79
3.3. Electric Conductivity of Solutions	84
3.4. Natural (Independent) Conductivity	92
3.5. Electric Charge Transfer	94
Conclusion	98
References	99

Salem R. R. The Theory of Double Layer.

The original theoretical work devoted to the most important section in electrochemistry — double electric layer. It is laconic enough, consecutive and incontradictory in disclosure of the phenomenological theory of interfaces phenomena that includes the space of thermodynamic variables of the fundamental ratio of Gibbs complemented by consideration of processes of polarization of contacting phases. The mathematical formalism of these phenomena on interface is developed: liquid–gas, liquid–liquid, metal–liquid. Quantitative mechanical and electrical characteristics of these borders equilibrium (in the form of electrocapillary equations, surface and interface potential drop, capacitance of double layer, shift in the p.z.c. potential, etc.). The quantum-statistical model of the double electric layer is developed, the new concept of electrode reactions of hydrogen overvoltage and charge transfer in electroconductivity is offered. This book opens a new scientific field which has great possibilities for the further development and perfection and can unite between thermodynamics (classical and inequilibrium) and quantum statistics of the superficial phenomena. It is intended for students, post-graduate students and lecturers engaged in the problems of electrochemistry, physical and colloid chemistry, chemistry of surface phenomena and adjacent disciplines.