

С. А. Варзин, С. А. Гуцев

РАСЧЁТ ТОЛЩИНЫ СЛОЯ ОБЪЁМНОГО ЗАРЯДА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ KCl И NaCl

Санкт-Петербургский государственный университет,
Российская Федерация, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7–9

Настоящая работа посвящена экспериментальному исследованию и теоретическому моделированию двойного электрического слоя в электролитах. Основная цель данной работы состоит в вычислении слоя пространственного заряда. Для этого уравнение Пуассона интегрировалось с учётом экранирования электродов ионами солей и молекулами воды. Расчёт толщины слоя пространственного заряда приведён для случая, когда учитываются экранирование ионами потенциала электродов и экранирование молекулами воды микропотенциала ионов. Показано, что быстрый рост электрического тока в растворе электролита начинается при потенциалах, когда толщина слоя объёмного заряда примерно равна асимптотическому значению. Предложен метод определения температуры ионов по измеренным вольт-амперным характеристикам (ВАХ) в электролите. Библиогр. 12 назв. Ил. 3. Табл. 1.

Ключевые слова: электролит, ионы, вольт-амперная характеристика, слой объёмного заряда, функция распределения, температура, концентрация.

Для цитирования: *Варзин С. А., Гуцев С. А.* Расчёт толщины слоя объёмного заряда в водных растворах KCl и NaCl // Вестник СПбГУ. Физика и химия. 2017. Т. 4 (62). Вып. 3. С. 268–277. <https://doi.org/10.21638/11701/spbu04.2017.304>

S. A. Varzin, S. A. Gutsev

THE SPACE CHARGE LAYER THICKNESS CALCULATION IN NaCl AND KCl WATER SOLUTIONS

St. Petersburg State University,
7–9, Universitetskaya nab., St. Petersburg, 199034, Russian Federation

This paper is devoted to experimental study and theoretical simulate of the electrical double layer in electrolytes. The primary aim of this paper is to calculation the space charge layer. For it the Poisson equation was integrated with taking into account the shielding of the electrodes with taking into account the electrodes shielding by salt ions and water molecules. The calculation of the thickness of the space charge layer is given for case when the shielding by the ions of the electrode potential and the water molecules of the micropotential ions are account of. Experimental voltage-current characteristics for the solutions of NaCl and of KCl are presented. It is shown that the rapid growth of electric current in the electrolyte solution starts at the potentials when the space charge layer thickness equal about to the asymptotic value. The method for determining ion temperature from the experimental voltage-current characteristics of the electrolyte solution was proposed. Refs 12. Figs 3. Tables 1.

Keywords: the electrolyte, ions, current-voltage characteristics, space charge layer, distribution function, temperature, concentration.

For citation: *Varzin S. A., Gutsev S. A.* The space charge layer thickness calculation in NaCl and KCl water solutions. *Vestnik SPbSU. Physics and Chemistry.* 2017. Vol. 4 (62), iss. 3. P. 268–277. <https://doi.org/10.21638/11701/spbu04.2017.304>

Введение. Уже на первых этапах изучения электростатики появляется понятие экранирования, или поляризации зарядов. Это явление настолько простое, что его и объяснять особо не нужно: в электрическом поле происходит разделение зарядов,

т. е. притягивающиеся частицы движутся к источнику поля, а отталкивающиеся — удаляются от него. Как часто бывает в физике, простое явление требует для своего описания очень сложный математический аппарат. А с ним возникает целый ряд идей, обладающих необычайной новизной. Всё сказанное относится к описанию слоя объёмного заряда. До настоящего момента в подавляющем большинстве теорий никак не использовалось явление экранирования зарядами потенциала электрода. Действительно, определение толщины двойного электрического слоя (ДЭС) тесно связано с теорией потенциала. Аналитическая модель потенциала φ в сферической геометрии сводится к вычислению интеграла

$$\varphi(r) = \int \frac{\rho}{R} dV,$$

где $\varphi(r)$ — потенциал системы зарядов; ρ — плотность распределения зарядов; R — расстояние от элемента объёма ΔV до точки измерения потенциала [1].

Основная трудность поиска его решения связана с априорной моделью распределения плотности заряда. Обычно применяются различные принципы симметрии для того, чтобы максимально упростить наше представление о распределении зарядов $\rho(r)$. При этом решение получают в «волновой зоне», где $R \gg r$. Такой подход не даёт основания для создания методики расчёта потенциала. Поэтому потенциал находят и используют по уравнению Пуассона. Для его решения часто применяют модель ДЭС или слоя объёмного заряда (СОЗ). Чем отличается ДЭС от СОЗ?

Согласно общепринятой теории ДЭС, представленной в различных источниках (например, [1–4]), двойной электрический слой возникает при контакте двух фаз, одна из которых является газообразной или жидкой. Стремление системы понизить поверхностную энергию приводит к особой ориентации частиц. Этот эффект обычно называют экранированием, или поляризацией. Вследствие такого распределения частиц контактирующие фазы приобретают заряды противоположного знака, но равного значения. Это приводит к образованию двойного электрического слоя [1]. Можно выделить три механизма образования ДЭС:

- 1) переход ионов из одной фазы в другую, т. е. поверхностная ионизация;
- 2) преимущественная адсорбция в межфазном слое ионов одного знака;
- 3) ориентирование полярных молекул в поверхностном слое. По этому механизму ДЭС образуется в случае, если вещества, составляющие фазы системы, не могут обмениваться зарядами.

Общепринятое строение ДЭС приведено на рис. 1.

В отсутствие теплового движения частиц строение двойного электрического слоя было бы подобно строению плоского конденсатора. Но, в отличие от идеального случая, ДЭС в реальных условиях имеет диффузное (размытое) строение. Согласно современной теории, структуру ДЭС составляют два слоя:

- 1) слой Гельмгольца, или адсорбционный слой, примыкающий непосредственно к межфазной поверхности. Этот слой имеет толщину δ , равную радиусу потенциал-определяющих ионов в несольватированном состоянии [2, 3];

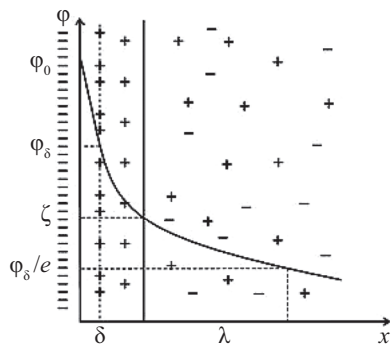


Рис. 1. Строение двойного электрического слоя:

φ_0 — потенциал, подаваемый на электрод; φ_δ — потенциал в слое объёмного заряда, находящийся на расстоянии радиуса иона, притягивающегося к электроду; ζ — потенциал Гельмгольца; λ — диффузный слой (слой Гуи); e — заряд электрона

2) диффузный слой, или слой Гуи, в котором находятся противоионы. Ему соответствует потенциал φ_δ , который имеет длину λ , которая зависит от свойств системы и может достигать больших значений. Толщину диффузного слоя λ обычно оценивают по формуле

$$\lambda = \sqrt{\frac{\epsilon kT}{4\pi n q^2}} = \sqrt{\epsilon} d, \quad (1)$$

где ϵ — диэлектрическая проницаемость растворителя; kT — тепловая энергия иона; n — концентрация заряженных частиц; $q = Ze$ — заряд иона.

Как видно из (1), толщина диффузионного слоя в $\sqrt{\epsilon}$ раз больше дебаевского радиуса. Поскольку для воды $\epsilon \approx 80$, то, согласно расчётам по (1), толщина диффузионного слоя в водных растворах составляет $\lambda \approx 9d$.

Первая теория строения ДЭС была развита Гельмгольцем и Перреном. В их представлении этот слой подобен плоскому конденсатору, внутренней обкладкой которого является поверхность электрода, а внешней — заряды, находящиеся в жидкости, на расстоянии порядка диаметра иона. То есть ДЭС — это расстояние между поверхностью электрода и воображаемой плоскостью, на которой распределены заряды. Эти плоскости отдалены друг от друга на диаметр иона, притягивающегося к данному электроду. Потенциал электрического поля $\varphi(r)$ внутри ДЭС в этом случае линейно уменьшается с увеличением расстояния от поверхности r .

Гуи и Чепмен предложили модель, учитывающую тепловое движение ионов обоих знаков [2]. Они образуют вблизи поверхности электрода диффузную ионную атмосферу. Электрический потенциал $\varphi(r)$ ДЭС с увеличением расстояния r в этом случае уменьшается нелинейно.

Предложенная Штерном [2] модель строения ДЭС объединяет ранние модели, учитывая как адсорбцию противоионов, так и их тепловое движение. Согласно этой модели, часть противоионов находится на расстояниях порядка диаметра иона от поверхности электрода, образуя так называемый слой Гельмгольца (адсорбционный слой противоионов), а другая часть образует диффузный слой (так называемый слой Гуи). Потенциал диффузной части двойного электрического слоя называют электрокинетическим потенциалом.

Таково состояние общепринятой теории ДЭС, которая представлена в Википедии, различных справочниках [2] и учебниках для студентов-химиков [3].

Надо отметить, что успехи квантовой механики нашли своё отражение и в электрохимии. Так, в середине XX в. Стокс и Робинсон через поправку к химическому потенциалу стали учитывать явление сольватации [3, 4], что позволило улучшить соответствие между экспериментальными параметрами и теоретическими оценками. А авторы работы [5] применяли в уравнении Пуассона линеаризованные функции распределения Ферми и Бозе.

Из наиболее передовых статей по теории ДЭС считают работу [6]. В ней авторы пытаются описать степень понижения поверхностной энергии системы, приводящей к особой ориентации частиц, которое они считают экранированием. Также в работе [6] уделяется большое внимание учёту конечного размера ионов. Однако, на наш взгляд, в работе нет чётко указанных физических факторов, которые приводили бы к глубокому пониманию процессов, происходящих в слое объёмного заряда при протекании электрического тока через электролит.

Таким образом, в настоящее время теория ДЭС опирается на макроскопический подход. Для подавляющего большинства процессов теоретическое описание проводит-

ся в рамках термодинамики, что вызывает массу вопросов и возражений. Теория СОЗ претендует на более полное аналитическое описание. Она позволяет найти функциональную зависимость $\varphi(r)$ в рамках кинетической теории и учитывают явления экранирования основных носителей — ионов, а также эффект сольватации молекул растворителя.

Целью данной работы является построение самосогласованной теории слоя объёмного заряда в водном растворе КСl, учитывающей влияние дипольного момента молекул воды.

Теоретическое описание слоя объёмного заряда. Рассмотрим частный случай уравнения Пуассона. Как известно [1–3, 5], коллоидная частица, помещённая в водный раствор электролита, приобретает положительный заряд. Возникающий при этом потенциал вызывает формирование СОЗ, окружающего частицу. Для определения толщины слоя объёмного заряда решают уравнение Пуассона [5]:

$$\operatorname{div} \operatorname{grad} \varphi = -4\pi n_0 q \left[\exp\left(-\frac{q\varphi}{kT}\right) - \exp\left(\frac{q\varphi}{kT}\right) \right], \quad (2)$$

где φ — потенциал электрода, n_0 — концентрация ионов за пределами СОЗ.

Уравнение (2) содержит две экспоненты с показателями разных знаков. Потенциал коллоидной частицы определяется равенством потоков ионов на её поверхность, при этом его значение определяется как

$$\varphi(r) = \frac{kT}{q} \int \frac{\sum D_+ \nabla n_+ + \sum D_- \nabla n_-}{\sum b_+ n_+ + \sum b_- n_-} dr, \quad (3)$$

где b_{\pm} и D_{\pm} — коэффициенты подвижностей и диффузии соответствующего сорта ионов.

Коэффициенты диффузии различного сорта заряженных частиц, как правило, близки по абсолютному значению. Из-за условия квазинейтральности концентрации ионов и их градиенты также совпадают. Тогда в числителе (3) стоит малая величина, а сам потенциал частицы составляет доли kT . Поэтому разложение экспоненты в уравнении (2) в линейный ряд является хорошим приближением. Интегрирование линеаризованного уравнения (2) приводит к решению

$$\varphi = \varphi_0 \exp(-r/d),$$

где φ_0 — потенциал на поверхности частицы; r — текущий радиус; d — длина дебаевского экранирования.

Такое приближённое представление уравнения (2) авторы работы [5] применяют для упрощения интегрирования и наглядности изучаемого явления. Если быть последовательными в рассуждениях, то для уравнения Пуассона (2) в электролите (при $0 < q\varphi/(kT) < 1$) следовало бы использовать функцию распределения (ФР) Ферми. Действительно, распределение Максвелла–Больцмана получается из квантовой статистики при условии $q\varphi/(kT) \gg 1$. Также есть основания предполагать, что в системе, состоящей из сильного неоднородного поля и системы заряженных частиц, возникают квантовые эффекты. Действительно, приложенный к электроду потенциал практически весь падает на толщине слоя. Размеры последней составляет доли микрона, соответственно, локальное поле у электрода сравнимо с внутриатомным полем. А оно описывается с помощью квантовой механики и, в частности, с использованием статистики Ферми [3–5]. Детальный разбор этой гипотезы не входит в рамки настоящей статьи.

Учёт квантовой ФР при решении уравнения Пуассона представляет особый интерес, поскольку интегрирование правой части уравнения (2) сводится к табличному интегрированию. С учётом сказанного перепишем (2) в виде

$$\operatorname{div} \operatorname{grad} \left(\frac{W}{kT} \right) = \frac{4\pi n q^2}{kT} c \left(\frac{1}{1 + \exp[W/(kT)]} - \frac{1}{1 + \exp[-W/(kT)]} \right), \quad (4)$$

где W — энергия системы; c — некоторая нормировочная постоянная ФР Ферми.

Поскольку мы хотим найти распределение $\varphi(r)$ внутри слоя объёмного заряда, проведём мультипольное разложение потенциала [1]. Для решения поставленной задачи ограничимся дипольным приближением:

$$W(r) = \varphi_0 \sum_i q_i - \nabla \varphi_0 \sum_i q_i r_i + \dots \quad (5)$$

Первый член разложения соответствует значению потенциала в начале координат. Совокупность зарядов имела бы такой потенциал, если бы все заряды находились в центре рассматриваемой системы, т. е. с хорошим приближением $\varphi_0 = \text{const}$. Второй член разложения (5) описывает потенциальную энергию, которой обладает дипольный момент системы зарядов. Поскольку формирование слоя объёмного заряда вызвано изменением дипольного момента системы, то в уравнение (4) подставляем второй член разложения (5). Этот приём позволяет перейти от системы независимых разноимённых зарядов к системе подвижных диполей, что позволяет понизить порядок дифференциального уравнения (4) [8]:

$$\frac{\partial}{\partial(x^2/2)} \left(\frac{\langle qx E \rangle}{kT} \right) = \frac{4\pi n q^2 c}{kT} \left(\frac{1}{1 + \exp(\langle \mathbf{pE} \rangle / (kT))} - \frac{1}{1 + \exp(-\langle \mathbf{pE} \rangle / (kT))} \right),$$

где выражение в угловых скобках является усреднённым скалярным произведением диполя на электрическое поле:

$$\langle \mathbf{pE} \rangle = pE \cos(\widehat{\mathbf{p}, \mathbf{E}}) = qx E \cos(\widehat{\mathbf{x}, \mathbf{E}}),$$

где x — расстояние между ионами разных знаков.

После несложных преобразований получаем

$$\frac{\partial}{\partial(x^2/2)} \left(\frac{2\langle \mathbf{pE} \rangle}{2kT} \right) = \frac{1}{d^2} \operatorname{th} \frac{\langle \mathbf{pE} \rangle}{2kT}. \quad (6)$$

Гиперболический тангенс в правой части уравнения Пуассона впервые использовали авторы работы [5], но чтобы упростить решение, они проводили её линеаризацию. Мы отказываемся от упрощающих предположений и интегрируем (6) в том виде, как оно есть.

Поскольку под знак дифференциала можно занести постоянную величину $qq\varphi_0/(kT)$, то уравнение (6) принимает вид

$$\left(\frac{h}{2d} \right)^2 - \left(\frac{h_1}{2d} \right)^2 = \ln \operatorname{ch} \frac{\varepsilon q \varphi}{2kT} - \ln \operatorname{ch} \frac{\varepsilon_1 q \varphi_1}{2kT},$$

где h — толщина слоя объёмного заряда.

На интервале от 0 до $1kT/q$ слоя нет (см. таблицу).

Расчёт толщины слоя в водном электролите с учётом экранирования

η	$L(\eta)$	$\varepsilon(\eta)$	$\varepsilon(\eta)\eta$	h/d
2	0,53328	0,98844	1,977	1,9884
3	0,6725	0,935	2,805	2,453
4	0,7353	0,8677	3,4708	2,744
5	0,769	0,8022	4,011	2,94
6	0,79142	0,7372	4,4232	3,1
7	0,8038	0,6874	4,818	3,234
8	0,8107	0,6419	5,1352	3,308
9	0,8208	0,6078	5,47	3,38
10	0,8263	0,576	5,755	3,42
12	0,836	0,5085	6,102	3,494
15	0,8454	0,4314	6,471	3,6
17	0,85	0,3912	6,6508	3,624
20	0,8546	0,3395	6,78977	3,71
25	0,8594	0,2847	7,173	3,771
28	0,862	0,257	7,198	3,808

Поэтому выберем такое значение аргумента, чтобы логарифм в правой части обращался в нуль. Тогда и в правой части вычитаемое также обращается в нуль, так как слой ещё не сформировался. С точки зрения физического смысла это означает, что дипольные молекулы воды эффективно экранируют малые потенциалы электродов. Окончательно получаем выражение

$$\left(\frac{h}{2d}\right)^2 = c \ln \operatorname{ch} \frac{\varepsilon\eta}{2}. \quad (7)$$

Таким образом, при удалении от поверхности электрода величина $\operatorname{sh}(\varepsilon\eta/2)$ экспоненциально убывает. Это предполагает, что толщина слоя объёмного заряда не превосходит $5,5d$, т. е. полученное решение согласуется с данными работ [6, 8, 9]. Следует отметить, что на расстоянии дебаевского радиуса потенциал падает в $e = 2,71828 \dots$ раз, что также находится в согласии с общепринятыми взглядами. Параметр $\varepsilon(\eta)$, описывающий экранирование электрода дипольными моментами среды в СОЗ, сам зависит от потенциала. То есть он учитывает изменяемые дипольные моменты, образуемые ионами обоих знаков, и постоянные дипольные моменты молекул воды. Найдём искомый параметр в предположении, что ионы экранируют потенциал электрода, а молекулы воды, находящиеся в слое объёмного заряда иона, — микропотенциал ионов [10]:

$$\varepsilon(\eta) = 1 - \frac{[p_i L(\eta)]^2 n_i}{kT} + \frac{[p_0 L_0(\eta)]^2 n_0}{3kT}, \quad (8)$$

где $L(\eta)$ — функция Ланжевена; индексы « i » и « 0 » относятся к ионам и к молекулам воды соответственно.

Коэффициент $1/3$ в третьем слагаемом уравнения (8) поставлен в предположении, что в явлении гидратации ионов участвует третья часть молекул воды раствора. Определение более точного значения этого коэффициента является отдельной задачей.

Температуру ионов и молекул электролита считаем одинаковой. После несложных преобразований с учётом масс ионов уравнение (8) можно записать как

$$\varepsilon(\eta) = 1 - \frac{[hL(\eta)]^2}{4\pi d^2} + \frac{[p_0 L_0(\eta)]^2 n_0}{3kT}, \quad (9)$$

где

$$L(\eta) = \operatorname{cth} \frac{\varepsilon q \varphi}{kT} - \frac{kT}{\varepsilon q \varphi} = \operatorname{cth}(\varepsilon \eta) - \frac{1}{\varepsilon \eta}. \quad (10)$$

Уравнения (7), (9), (10) образуют нелинейную систему, описывающую зависимость толщины слоя от потенциала электрода с учётом его экранирования. Расчёт такой зависимости приведён в таблице.

При $\eta = 1$ слой не возникает, поскольку и ионы, и молекулы воды эффективно экранируют потенциал электрода. Это означает, что слой формируется при потенциалах $\eta > 1$. Отметим, что при изменении $q\varphi/(kT)$ от 2 до 30 эффективный потенциал $\varepsilon(\eta)\eta$ меняется от 2 до $7,2kT$, толщина слоя $h(\eta)$ в этой модели не превосходит $3,8d$. При комнатной температуре этот потенциал равен 0,65–0,70 В, что хорошо согласуется с экспериментальными результатами, приведёнными ниже. Как видно из таблицы, все приведённые в ней значения быстро сходятся к конечному пределу. Отметим отличие данной модели СОЗ от результатов интегрирования (2). Авторы [5] находят толщину слоя $h \approx 6d$ при $q\varphi/(kT) \approx 0,1$. В представленной модели толщина слоя является функцией приложенного к электроду потенциала. Наш расчёт не только позволяет найти асимптотическое значение толщины СОЗ, которое составляет $(5,5 \div 6,0)d$, но и детально проследить функциональную зависимость $h(\varepsilon q\varphi/(kT))$.

Экспериментальные результаты. Сравним аналитический расчёт толщины слоя с формой ВАХ 1%-го раствора КСl, которая приведена на рис. 2. Измерения зависимости $I(\varphi)$ были проведены в кювете размерами $5,5 \times 5,5$ см. В качестве электродов были использованы никелевые пластинки площадью 10 и $0,022$ см² соответственно. Для измерения ВАХ была применена импульсная схема с большой скважностью измерительных импульсов: частота следования импульсов составляла 1 кГц, время измерительного импульса — 8 мкс. Такой подход позволил измерять кривые $I(\varphi)$ при малом электрическом токе. Это позволяло пренебречь электрохимическими явлениями, сопровождающими прохождение электрического тока через растворы солей. Минимум производной ВАХ позволяет определить потенциал пространства, который близок к нулю по оси потенциалов. Область малого тока по обе стороны минимума $I'(\varphi)$ соответствует интервалу напряжения, на котором происходит формирование положительного и отрицательного слоя объёмного заряда. Легко увидеть, что электрический ток резко возрастает при $\varphi \approx 0,6$ В = $24kT/q$. Согласно расчётам, при таком значении потенциала толщина слоя стремится к асимптотическому значению $h(\eta) \approx 4d$. Таким образом, вид электролитической ВАХ хорошо согласуется с результатами расчётов, приведёнными в таблице.

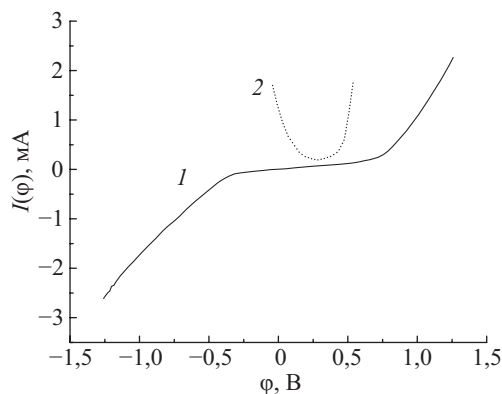


Рис. 2. Графики ВАХ 1%-го раствора электролита КСl (1) и первой производной ВАХ по потенциалу $I'(\varphi)$ (2); по производной ВАХ определяют потенциал пространства

На рис. 3 приведены зависимости ВАХ, измеренные в растворе NaCl. Для измерения зависимости $I(\varphi)$ в электролитах использовались ванночка размерами 10×15 см, в которую были погружены плоские электроды из ниобия. Один из электродов имел площадь 12 см^2 , второй — $1,2 \text{ см}^2$.

Как видно на рис. 3, с увеличением концентрации раствора область малого тока расширяется вдоль оси потенциалов. Согласно уравнению (8), рост концентрации ионов приводит к увеличению числа молекул, экранирующих ионы. Это приводит к уменьшению числа молекул воды, экранирующих потенциал электрода, что вызывает указанное «расползание» области малого тока вдоль оси напряжений.

Представленная теория слоя объёмного заряда тесно связана с важнейшим параметром среды, во многом определяющим её свойства. Этот параметр — температура ионов. Как в газоразрядной плазме, так и в электролитических средах сила электрического тока прямо пропорциональна концентрации заряженных частиц. Зависимость силы тока от температуры в указанных средах более сложная, поэтому её определение является более важным для обработки результатов.

Как известно, для двухзондовой методики зависимость для тока на зонд в электронной плазме [11] имеет вид:

$$I(U) = CnqvS \text{th} \frac{\varepsilon e \varphi}{2kT},$$

где C — константа, зависящая от геометрии зонда.

Это выражение можно представить как

$$I(U) = I_0 \text{th} \frac{\varepsilon e \varphi}{2kT}. \quad (11)$$

Такую же зависимость имеет электрический ток одиночного зонда в ион-ионной плазме [10]. Её свойства во многом напоминают сильно разбавленный электролит [8]. Тогда для определения температуры ионов в жидкой среде с учётом свойств гиперболических функций преобразуем (11) в приближённое уравнение:

$$\frac{kT}{q} \approx \frac{\varepsilon(\varphi_2)\varphi_2 - \varepsilon(\varphi_1)\varphi_1}{\ln[(I_0 + I_2)/(I_0 - I_1)]}. \quad (12)$$

По физическому смыслу величина I_0 должна соответствовать току диффузии ионов разных знаков в отсутствие электрического поля. Как видно из уравнения (3), тепловое движение ионов на изолированный электрод вызывает появление малого потенциала. Его легко найти на ВАХ, определяя минимум производной кривой $dI(\varphi)/d\varphi$ (рис. 2). Но поскольку ток на электрод при потенциале пространства незначителен, мы предлагаем несколько иную методику. Выберем на ветви одного знака $I(U)$ три равноотстоящих друг от друга точки $I_1(\varphi_1)$, $I_0(\varphi_0)$, $I_2(\varphi_2)$. По значению φ_1 , φ_2 из таблицы определяем значения $\varepsilon(\varphi_1)$ и $\varepsilon(\varphi_2)$ и подставляем их в уравнение (12). Согласно данным таблицы

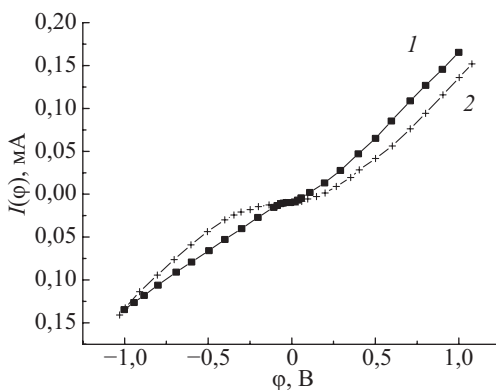


Рис. 3. ВАХ в растворе NaCl разной концентрации: 1 — 0,8%; 2 — 1,3%

и выражению (12), в области малых потенциалов $q\varphi/(kT) < 8$ значение kT/q составляет 383 К, что на 30% больше реального значения температуры. Далее, используя (12) и (11), можно вычислить концентрацию ионов, находящихся в растворе. Хотя надо отметить, что найденные таким образом две величины фактически определяются из одного уравнения (11). Это является некорректным подходом. Для устранения этого недостатка можно предложить определение параметров kT и n из кривых $I(\varphi)$ и $I'(\varphi)$. Впрочем, мы хотели показать принципиальную возможность теоретически вычислять упомянутые параметры по электролитическим ВАХ. Детальная разработка методик, уточнение формул и расчётных параметров представляется делом ближайшей перспективы.

Заключение. Учёт эффекта экранирования приводит к самосогласованной системе нелинейных уравнений (7), (9), (10), описывающих взаимодействие зарядов и электрического поля. Фактически интегрирование дифференциального уравнения в частных производных (4) здесь сводится к одномерному решению, поскольку вклад угловой части учитывается функцией Ланжевена. Сходимость всех величин из таблицы позволяет утверждать, что толщина слоя асимптотически приближается к пяти-шести дебаевским радиусам, а эффективный потенциал $\varepsilon(\eta)\theta$ не превосходит $(7 \div 9)kT/q$. Последнее означает, что в слое Гельмгольца толщиной δ концентрация отталкивающихся ионов составляет

$$n = n_0 \exp(-\varepsilon\eta).$$

Таким образом, в этом слое содержится значительное число ионов того же знака, что и потенциал электрода. Следовательно, взаимодействием ионов в слое толщиной δ пренебрегать нельзя. А этим, в свою очередь, оправдывается применение квантовой статистики. Использование уравнения (8) предполагает, что с точки зрения электричества раствор содержит невзаимодействующие среды: первая состоит из ионов, образующих растяжимые диполи; вторую формируют нерастяжимые диполи молекул воды. Оценки показывают, что рассчитанная толщина слоя (см. табл. 1) завышена на 10–15% [12]. Благодаря решению системы уравнений (7), (9), (10) можно вычислить электрическое поле и другие параметры внутри СОЗ. Использование табличных данных, а также уравнений (11) и (12) позволяет с приемлемой точностью определить температуру ионов в растворе. Отметим, что в газоразрядной плазме температуру заряженных частиц измеряют косвенным образом (с помощью спектрометрии или прочих косвенных диагностических методов), что иногда приводит к неверным и спорным результатам [8]. В электролитах и температуру, и концентрацию ионов определяют прямыми измерениями: с помощью термометра и весов. Результаты, представленные в работе, позволяют вычислять толщину слоя при различных потенциалах, измерять температуру ионов и их концентрацию, а также при помощи функции Ланжевена определять степень упорядоченности ионов и молекул растворителя в СОЗ.

Литература

1. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика: в 10 т. Т. 2. Теория поля: 5-е изд. М.: Наука, 1988. 512 с.
2. Боргман И. И. Электрический двойной слой // Энциклопедический словарь Брокгауза и Ефрона: в 86 т. (82 т. и 4 доп.). СПб., 1890–1907.
3. Блюм Г., Бокрис Дж. О. М. Расплавленные электролиты // Новые проблемы современной электрохимии: сб. статей. М., 1962. С. 173–183.
4. Stokes R. H., Robinson R. A. Ionic hydration and activity in electrolyte solutions // J. Am. Chem. Soc. 1948. Vol. 70. P. 1870–1878.
5. Dutta M., Bagchi S. N. On the distribution of ions in solutions of strong electrolytes // Indian J. Phys. 1950. Vol. 24, iss. 61. P. 48.

6. Bohinc K., Kralj-Iglic V., Iglic A. Thickness of electrical double layer. Effect of ion size // *Electrochimica Acta*. 2001. Vol. 46. P. 3033–3040.
7. Фейман Р., Лейтон Р., Сэндс М. Фейнмановские лекции по физике: в 9 т. Т. 5. Электричество и магнетизм. М.: Мир, 1977. 302 с.
8. Гуцев С. А. Некоторые особенности зондовых измерений в распадающейся плазме гелия и кислорода // *Вестник СПбГУ. Серия 4. Физика*. 2013. Вып. 3. С. 16–26.
9. Сивухин Д. К. Общий курс физики: в 5 т. Т. 3. Электричество. М.: Наука, 1977. 688 с.
10. Гуцев С. А. Измерение температуры ионов из ВАХ электролитов // *Инж.-физич. журн.* 2017. № 5. С. 1–8.
11. Райзер Ю. П. Физика газового разряда. Москва: Интеллект, 2009. 736 с.
12. Астафьев А. М., Гуцев С. А., Косых Н. Б. Изучение пылевых структур в стратифицированном положительном столбе неона // *Инж.-физич. журн.* 2016. Т. 89, № 6. С. 1580–1590.

References

1. Landau L. D., Lifshits E. M. *Teoreticheskaya fizika: v 10 t. T. 2. Teoriya polia. 5-e izd.* [Theoretical physics, in 10 volumes. Vol. 2. Field theory. 5th ed.]. Moscow, Nauka Publ., 1988. 512 p. (In Russian)
2. Borgman I. I. Elektricheski dvoimoi sloi [Electric double layer]. *Brockhaus and Efron encyclopedic dictionary in 86 volumes [Entsiklopedicheski slovar' Brokgauza i Efrona v 86 t.]*. Saint Petersburg, 1890–1907. (In Russian)
3. Blium G., Bokris Dzh. O. M. Rasplavlennye elektrolity [The melted electrolytes]. *Novye problemy sovremennoi elektrokhemii: sb. statei [New problems of modern electrochemistry. Collected papers]*. Moscow, 1962, pp. 173–183.
4. Stokes R. H., Robinson R. A. Ionic hydration and activity in electrolyte solutions. *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, vol. 70, pp. 1870–1878.
5. Dutta M., Bagchi S. N. On the distribution of ions in solutions of strong electrolytes. *Indian J. Phys.*, 1950, vol. 24, iss. 61, p. 48.
6. Bohinc K., Kralj-Iglic V., Iglic A. Thickness of electrical double layer. Effect of ion size. *Electrochimica Acta*, 2001, vol. 46, pp. 3033–3040.
7. Feiman R., Leiton R., Sends M. *Feinmanovskie leksiä po fizike: v 9 t. T. 5. Elektrichestvo i magnetizm [Feinman lectures on physics, in 9 volumes. Vol. 5. Electricity and magnetism]*. Moscow, Mir Publ., 1977. 302 p. (In Russian)
8. Gutsev S. A. Nekotorye osobennosti zondovykh izmerenii v raspadaishcheisia plazme geliia i kisloroda [On the probe measurements in helium and oxygen plasma afterglow]. *Vestnik St. Petersburg University. Series 4. Physics. Chemistry*, 2013, iss. 3, pp. 16–26. (In Russian)
9. Sivukhin D. K. *Obshchii kurs fiziki: v 5 t. T. 3. Elektrichestvo [General course of physics, in 5 volumes. Vol. 3. Electricity]*. Moscow, Nauka Publ., 1977. 688 p. (In Russian)
10. Gutsev S. A. Izmerenie temperatury ionov iz VAKh elektrolitov [Measurement of temperature of ions from voltage-current characteristics of electrolytes]. *Inzh.-fizich. zhurn. [Journal of Engineering Physics and Thermophysics]*, 2017, no 5, pp. 1–8. (In Russian)
11. Raizer Iu. P. *Fizika gazovogo razriada [Physics of the gas discharge]*. Moscow, Intellect, 1992. (In Russian)
12. Astaf'ev A. M., Gutsev S. A., Kosykh N. B. Izuchenie pylevykh struktur v stratifitsirovannom polozhitel'nom stolbe neona [Studying of dust structures in the stratified positive column of neon]. *Inzh.-fizich. zhurn. [Journal of Engineering Physics and Thermophysics]*, 2016, vol. 89, no 6, pp. 1580–1590. (In Russian)

Статья поступила в редакцию 3 мая 2017 г.

Контактная информация

Варзин Сергей Александрович — доктор медицинских наук, профессор; e-mail: drvarzin@mail.ru
 Гуцев Сергей Анатольевич — кандидат физико-математических наук; e-mail: gsa_ges@mail.ru

Varzin S. A. — Doctor of Medicine, Professor; e-mail: drvarzin@mail.ru

Gutsev S. A. — PhD; e-mail: gsa.ges@mail.ru