

液/液界面双电层统计力学处理 ——MVN 模型分析

吴金添 陈声培 王 辉 苏文煨*

(厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室, 化学系, 厦门 361005)

摘要 应用巨正则系综统计法处理液/液界面(IT IES)双电层体系。根据MVN 模型, 假定溶液中离子可穿入界面内层(定向溶剂分子层), 由体系(内层)巨正则配分函数导出内层微分电容(C_1)统计表达式, 拟合计算 C_1 随该层表面电荷密度(σ)变化关系。理论同时表明, C_1 与 σ 涨落存在确定关系。

关键词 IT IES, 界面双电层, 内层微分电容, 统计力学, 巨正则系综

关于液/液界面(IT IES)双电层的微观结构, 根据Gavach对VN 模型所作的修正^[1], 认为两液界面当存在一个无电荷的定向溶剂分子层(内层或称紧密层), 整个界面双电层即由此定向溶剂分子层及其两侧各向体相延伸的两个分散层构成, 此即所谓之MVN 模型。但Girault等指出^[2], 水(W)/有机物(O)两相之间不存在明显分界面, 所谓内层实际上是两种溶液分子的混合层。而Sam ec^[3]等却确信两相之间必有明显分界面。上述两派同时认为, 在电场影响下, 溶液中离子有可能穿入界面内层。由于实验上尚不能直接观测两液界面上的微观构造信息, 而完备的理论模型当可较好诠释相应体系的宏观变化特性。我们试图应用统计力学方法分别对上述两种模型设想进行分析, 以期得出合理结论。本文首先讨论Sam ec一派支持的MVN 模型, 至于由Girault提出的混合溶剂层结构, 将另文报导。

1 MVN 模型的巨正则系综处理

图1示出按Sam ec观点描绘的MVN 模型结构大意, 其通过界面双电层电位降($\Delta^w \varphi$)及相应的双层微分电容(C)可依次表示为,

图1 MVN 模型示意

Fig. 1 Schematic representation of the double layer at W/O interface based on the MVN model

$$\Delta_0^w \varphi = \varphi(w) - \varphi(o) = \Delta \varphi + \varphi - \varphi \quad (1)$$

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_{d,o}} + \frac{1}{C_{d,w}} \quad (2)$$

以上, $\Delta \varphi$ 和 C_1 各表示界面内层电位降和内层微分电容。 C_d 乃相应的分散层电容。通常, C_d 多由 GC 理论或其他近似方法估算, 本文暂不考虑。而关于内层性质, 则实际所知甚少, 按一般实验分析, 其 $\Delta \varphi$ 仅约 0~50 mV。相应的 C_1 却将近 1 F/m^{2[4]}。与汞/水溶液界面相比, 其 $\Delta \varphi$ 甚小而 C_1 偏大。

若确认在电场影响下, 体相离子可穿入界面内层, 以 Q 表示系统(内层)正则配分函数, 可定义为^[5]:

$$Q = Q_0 \exp(\sigma^0 \cdot \Delta \varphi / kT) \cdot \exp(-V_p / kT) \quad (3)$$

σ^0 表示界面内层电荷密度(即层中正、负离子电荷代数)。 V_p 为系统(内层)中全部粒子相互作用能总和。 k 乃 Boltzmann 常数。 Q_0 之表达与模型的基本假设有关。式(3)同时设定了离子迁移方向, 即如图 1, $\Delta \varphi > 0$, 正离子自 W 相向 O 相迁移, 而负离子则自 O 相向 W 相迁移; $\Delta \varphi < 0$, 迁移方向反之。

以 N_j 和 μ_j 各代表处在界面内层 j 物种的粒子数及其化学势, 系统的巨正则配分函数可给出如下^[6,7]:

$$\Xi = \sum_{N_1, N_2, \dots} Q_0 \exp(\sigma^0 \Delta \varphi / kT) \exp(-V_p / kT) \exp\left(\sum_j N_j \alpha_j\right) \quad (4)$$

式中, $\alpha_j = \mu_j / kT$, 而粒子的品种(j)当包括 W 相的溶剂分子(N_1), O 相的溶剂分子(N_2)以及穿入到界面层的 W 相或 O 相的正、负离子。据图 1, 整个内层也可视为由 W 相一侧的和 O 相一侧的两个定向溶剂分子层(含少数插入离子)构成。在界面可极化电位窗内, 不发生离子相转移, 因而, 从溶液中穿入到此界面层的 W 体相离子仅能停留在左方一侧的溶剂层(W), 而 O(体)相离子亦仅许存在于右方一侧的溶剂层(O)。利用配分函数析因子性质, 可将式(4)表征整个界面内层的全配分函数解析为上述两定向溶剂分子层的巨正则配分函数之积, 即

$$\Xi = \Xi_{(w)} \cdot \Xi_{(o)} \quad (5)$$

对 W 相一侧溶剂层的 $\Xi_{(w)}$, 有

$$\Xi_{(w)} = \sum_{N_+, N_-, N_1} Q_{o(w)} \cdot \exp(\sigma^0 \cdot \Delta \varphi / kT) \exp(-V_{p(w)} / kT) \cdot \exp(N_1 \alpha + N_+ \alpha_+ + N_- \alpha_-) \quad (6)$$

此处, $Q_{o(w)}$ 即对应于 $\Xi_{(w)}$ 的正则配分函数。 σ^0 表示该溶剂层的‘表面电荷密度’, $V_{p(w)}$ 为该层粒子间相互作用能总和。若确认层中粒子形成单层排列, 参照二维似晶模式, 再假定层中各定向粒子完全随机排布, 则 $Q_{o(w)}$ 当可给出为:

$$Q_{o(w)} = \frac{N!}{N_1! N_+! N_-!} q_1^{N_1} \cdot q_+^{N_+} \cdot q_-^{N_-} \quad (7)$$

q_j 即自由 j 粒子配分函数, $N (= N_1 + N_+ + N_-)$ 相当于该层单位‘面积’有效格点数。

同理, 对 O 相一侧溶剂分子层, 亦可分别给出相应的 $\Xi_{(o)}$ 、 $Q_{o(o)}$ 等表达式。

设以 z_+ 、 z_- 各表示 W 相正、负离子价数, 则对式(6)之 σ^0 , 当可表示为:

$$\sigma^0 = N_+ z_+ e + N_- z_- e \quad (8)$$

因在界面可极化电位窗内, 界面两侧必然保持电中性, 亦即 W 相一侧的 σ^0 当被另一侧(O 相)含反号净电荷溶剂层的 σ^0 所中和(即 $\sigma^0 = -\sigma^0$)。由此可见, 仅须考虑 W 或 O 任一方溶剂层

的 $\sigma \sim \Delta \varphi$ 变化, 便可窥探整个界面内层的基本属性。

关于层中粒子相互作用势能, 原则上当包括该层全部的离子-离子、离子-偶极以及偶极-偶极乃至与邻层或体相中离子或偶极间的相互作用。其间交叉重叠, 错综复杂, 一般多作近似处理。本文采用平均场近似估算粒子间相互作用^[6]。现以 x 表示于上述的界面定向溶剂层(设为 w 相一侧)中, 对任一指定的中心粒子(j), 其周围粒子对 j 产生的平均力场, 以 $x_i = N_i/N$ 和 z 分别代表该层 i 粒子所占百分数和中心粒子 j 的有效配分数, 则可给出

$$X = \frac{1}{2} \cdot \frac{Z}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{12}d} \left\{ e(z_+x_+ + z_-x_-) \mp \frac{p_1}{d}x_1 \right\} \quad (9)$$

式中, $\epsilon_0 (= 8.85 \times 10^{-12} \text{ F/m})$ 即真空电容率, d 表示层中粒子平均有效直径, ϵ_{12} 可视作有关近似处理之校正系数, 其值当与相互接触的 w/o 两相界面组成, 特别是溶剂分子的性质以及离子间的相互作用有关。 p_1 为该层溶剂分子(设为 w)的永久偶极, 若以 ω 表示中心粒子(j)与其周围粒子的相互作用能, 则当 j 为正、负离子或溶剂分子(w)时, 分别有

$$\begin{aligned} \omega &= z_+eX = K(z_+e/d) \left\{ e(z_+x_+ + z_-x_-) - p_1x_1/d \right\} \\ \omega &= z_-eX = K(z_-e/d) \left\{ e(z_+x_+ + z_-x_-) + p_1x_1/d \right\} \\ \omega &= -K(p_1/d^2) \left\{ e(z_+x_+ - z_-x_-) - p_1x_1/d \right\} \end{aligned} \quad (10)$$

$K = Z/8\pi\epsilon_0\epsilon_{12}$, 上式隐含对离子-偶极, 仅考虑其相互吸引, 对偶极-偶极, 因既成定向排列, 故必互为排斥。显然, 式(6)中之 $V_{p(w)}$ 即等于该层的全部的 ω 之和,

$$V_{p(w)} = N_1\omega + N_+ \omega + N_- \omega \quad (11)$$

将式(8)、式(11)代入式(6), 经整理后可得

$$\begin{aligned} \Xi_{(w)} &= \sum_{N_+, N_-, N_1}^N \frac{N!}{N_j!} \left(q_j \exp(z_j e \Delta \varphi / kT) \cdot \exp(-\omega/kT) \cdot e^{\alpha_j} \right)^{N_j} \\ &= \left(\sum_j q_j \cdot e^{\alpha_j} \cdot \exp(z_j e \Delta \varphi / kT) \cdot \exp(-\omega/kT) \right)^N \end{aligned} \quad (12)$$

此处, 对溶剂分子, 指定 $z_1 = 0$, 如式, 即可分别求算系统各热力学量统计平均, 如

$$\begin{aligned} N_i &= \left(\frac{\partial \ln \Xi_{(w)}}{\partial \alpha_i} \right)_{T, \Delta \varphi, N} \\ &= N \frac{q_i \cdot e^{\alpha_i} \cdot \exp(z_i e \Delta \varphi / kT) \exp(-\omega/kT)}{q_j \cdot e^{\alpha_j} \cdot \exp(z_j e \Delta \varphi / kT) \exp(-\omega/kT)} \end{aligned} \quad (13)$$

$$\left(\frac{\partial \ln \Xi_{(w)}}{\partial \varphi} \right)_{T, \alpha_j, N} = \frac{e}{kT} \left(N_+ z_+ + N_- z_- \right) = \sigma^0 / kT \quad (14)$$

.....

2 内层微分电容(C_1)的统计表达式

由 σ 定义, 直接从式(8)即得

$$C_1 = \frac{\partial \sigma^0}{\partial \Delta \varphi} = e \left(z_+ \frac{\partial N_+}{\partial \Delta \varphi} + z_- \frac{\partial N_-}{\partial \Delta \varphi} \right) \quad (15)$$

而自式(13), 可分别导出

$$\frac{\partial N_+}{\partial \Delta \varphi} = \frac{N_+ z_+ e}{kT} \left(1 - x_+ - (z_-/z_+)x_- \right) + \frac{N_+}{kT} \left(x_j \frac{\partial \omega}{\partial \Delta \varphi} - \frac{\partial \omega}{\partial \Delta \varphi} \right) \quad (16)$$

$$\frac{\partial N_-}{\partial \Delta \varphi} = \frac{N_- z_- e}{kT} \left(1 - (z_+ / z_-) x_+ - x_- \right) + \frac{N_-}{kT} \left[\sum_j x_j \frac{\partial \omega}{\partial \Delta \varphi} - \frac{\partial \omega}{\partial \Delta \varphi} \right] \quad (17)$$

代入式(15), 立见

$$\begin{aligned} C_1 = & \frac{e^2}{kT} \left[z_+^2 N_+ (1 - x_+ - (z_- / z_+) x_-) + z_-^2 N_- (1 - (z_+ / z_-) x_+ - x_-) \right] \\ & + \frac{e}{kT} \left(z_+ N_+ + z_- N_- \right) \sum_j x_j \frac{\partial \omega}{\partial \Delta \varphi} \\ & - \frac{e}{kT} \left[z_+ N_+ \frac{\partial \omega}{\partial \Delta \varphi} + z_- N_- \frac{\partial \omega}{\partial \Delta \varphi} \right] \end{aligned} \quad (18)$$

又从式(10), 可导出

$$\begin{aligned} \frac{\partial \omega}{\partial \Delta \varphi} = & \frac{K z_+ e}{d} \left[z_+ e \frac{\partial x_+}{\partial \Delta \varphi} + z_- e \frac{\partial x_-}{\partial \Delta \varphi} - \frac{p_1}{d} \frac{\partial x_1}{\partial \Delta \varphi} \right] \\ \cong & \frac{K z_+ e^2}{N d} \left[z_+ \frac{\partial N_+}{\partial \Delta \varphi} + z_- \frac{\partial N_-}{\partial \Delta \varphi} \right] = (K z_+ e / N d) C_1 \end{aligned} \quad (19)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \omega}{\partial \Delta \varphi} = & \frac{K z_- e}{d} \left[z_+ e \frac{\partial x_+}{\partial \Delta \varphi} + z_- e \frac{\partial x_-}{\partial \Delta \varphi} + \frac{p_1}{d} \frac{\partial x_1}{\partial \Delta \varphi} \right] \\ \cong & \frac{K z_- e^2}{N d} \left[z_+ \frac{\partial N_+}{\partial \Delta \varphi} + z_- \frac{\partial N_-}{\partial \Delta \varphi} \right] = (K z_- e / N d) C_1 \end{aligned} \quad (20)$$

以上, 考虑到在 $\Delta \varphi$ 变化范围内, $x_1 (\cong 1)$ 实际变化很小, 可近似取 $\partial x_1 / \partial \Delta \varphi \cong 0$ 及 $\partial \omega / \partial \Delta \varphi \cong 0$, 从而, 进一步有

$$\sum_j x_j \frac{\partial \omega}{\partial \Delta \varphi} \cong x_+ \frac{\partial \omega}{\partial \Delta \varphi} + x_- \frac{\partial \omega}{\partial \Delta \varphi} = \frac{C_1 K e}{kT} (z_+ x_+ + z_- x_-) \quad (21)$$

将式(19)~ 式(21)代入式(18), 经整理后即成

$$\begin{aligned} C_1 = & \frac{e^2}{kT} [z_+^2 N_+ (1 - x_+ - (z_- / z_+) x_-) + z_-^2 N_- (1 - (z_+ / z_-) x_+ - x_-)] \\ & + \frac{C_1 K e^2}{kT d} [(z_+ x_+ + z_- x_-)^2 - (z_+^2 x_+ + z_-^2 x_-)] \end{aligned} \quad (22a)$$

或表示为

$$C_1 = \frac{(N e^2 / kT) [z_+^2 x_+ (1 - x_+ - (z_- / z_+) x_-) + z_-^2 x_- (1 - (z_+ / z_-) x_+ - x_-)]}{1 + (K e^2 / kT d) [(z_+^2 x_+ + z_-^2 x_-) - (z_+ x_+ + z_- x_-)^2]} \quad (22b)$$

若 $z_+ = |z_-| = z$, 则简化成

$$C_1 = \frac{(N z^2 e^2 / kT) [(x_+ + x_-) - (x_+ - x_-)^2]}{1 + (K z^2 e^2 / kT d) [(x_+ + x_-) - (x_+ - x_-)^2]} \quad (23)$$

3 模拟计算及结果讨论

欲从式(23)计算 $C_1 \sim \Delta \varphi$ 变化关系, 须先经由式(13)求取不同 $\Delta \varphi$ 下的 N_j 。但式(13)中, 直接给定各物种之 $q_j e^\phi$ 值殊有困难。对此, 可设想在给定的温度和极化电势下, 层中各物种皆与其体相(溶液)同类粒子达成热力学平衡, 有

$$\mu_j(\text{溶液体相}) \rightleftharpoons \mu_j(\text{界面溶剂层})$$

而对溶液中各组分, 如按离域系处理, 并以 (N_j) 表示单位体积 j 物种粒子数, 则有

$$(N_j) \cong q_j e^{\alpha_j} \quad (24)$$

再以 $C_{0,j}$ 表示 j 粒子相应的摩尔浓度, 于是有

$$C_{0,+} \quad C_{0,-} \quad C_{0,1} = (N_+) \quad (N_-) \quad (N_1) \cong q_+ e^{\alpha_+} \quad q_- e^{\alpha_-} \quad q_1 e^{\alpha_1} \quad (25)$$

从而, 式(13)亦被简化为

$$N_j = \frac{C_{0,j} \exp(z_j \Delta \varphi e / kT) \exp(-\omega / kT)}{C_{0,j} \exp(z_j \Delta \varphi e / kT) \exp(-\omega / kT)} \quad (26)$$

由此不难求算界面层上 N_j (或 x_j) 随 $\Delta \varphi$ 之变化, 并进而通过式(8)及式(23)描绘 $\sigma^i \sim \Delta \varphi$ 和 $C_1 \sim \Delta \varphi$ 曲线。图2、图3示出模拟水/硝基苯界面处理结果, 其中假定溶液相含 1-1 型电解质, 浓度 $C_{0,+} = C_{0,-} = 0.1 \text{ mol/L}$, 其他分子参数选值(见式(9))如下: $p_1 = 6.2 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$, $d = 4.0 \times 10^{-10} \text{ m}$, $\epsilon_2 = 20$, $Z = 6$

图2 由方程(13)模拟计算的水/硝基苯界面 $\sigma^i \sim \Delta \varphi$ 变化曲线

Fig 2 Fitting $\sigma^i \sim \Delta \varphi$ curve for the water/nitrobenzene interface calculated from the equation (13)

图3 模拟计算的水/硝基苯界面 $C_1 \sim \sigma^i$ 变化曲线

Fig 3 Fitting curve of the C_1 vs surface charge density (σ^i) for the water/nitrobenzene interface estimated from the equation (23)

由于实验上尚不能直接测定界面内层的 C_1 及其变化。一般的处理多借助 Gouy 模式分别计算界面两侧的分散层电容(即 $C_{d,w}$ 和 $C_{d,o}$), 然后由式(2)返算 C_1 ^[4], 有关结果在很大程度上决定于对分散层的精确求解。而按本文建立的 C_1 统计表达式, 则可直接根据界面两相的组成及其粒子性质计算 $C_1(\Delta \varphi)$ 变化关系。其结果所得即如图2、图3所示, 图中 $\sigma^i \sim \Delta \varphi$ 和 $C_1 \sim \sigma^i$ 的曲线形状以及相应的 C_1 计算值均与一般理论预测一致^[4]。由此而言, 由图1所设想的 MVN 模型结构当可认为大体合理。诚然, 有关本文计算关键在于分子参数的合理选择, 尤其是界面层中粒子间力的精确分析^[8], 式(9)或式(10)对 ω 之估算仅是粗略近似, 但就最终所得结果看, 采用平均场近似处理此类界面体系不失为一种比较简明的方法。更何况, 在实验上还难以提供更为直接的 C_1 信息情况下, 单纯追求分子间力的精细处理恐亦收效不著。

Statistical Mechanical Treatment For the Electrical Double Layer at Interfaces: Analysis of MVN Model

Wu Jintian Chen Shengpei Su Wenduan*

(State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surface
Department of Chemistry, Xiamen Univ., Xiamen, 361005, China)

Abstract A statistical mechanical treatment for electrical double layer at the interface between two immiscible electrolyte solution (ITIES) is presented by using grand canonical method based on the MVN model

For the MVN model, the ITIES was represented by that the two space charge regions are separated by an inner layer of the oriented solvent molecules. Assuming that the ions were allowed to penetrate into the solvent compact layer over some distance, then the grand canonical partition function of the inner layer at ITIES can be given. While the mean field approximation is employed to estimate the interactive potential energy of the system, including the dipole-dipole, dipole-ion and ion-ion interaction.

A relationship between the differential capacity and the surface charge fluctuation is shown, and the statistical expression of inner layer differential capacity (C_1) is derived. A fitting curve of the C_1 as a function of surface charge density (σ) at water/nitrobenzene interface is given, which is agreed with the generally theoretical inferences.

Key words ITIES, Electrical double layer, Inner layer differential capacity, Statistical mechanics grand canonical ensemble

References

- 1 Gavach C, Seta F, d Epenoux B. *J. Electroanal. Chem.*, 1977, 83: 225
- 2 Girault H. H. Electrochemistry at the interface between two immiscible electrolyte solution. *Electrochim Acta*, 1987, 32(3): 383~ 385
- 3 Samec Z. Electrical double layer at the interface between two immiscible electrolyte solution. *Chem. Rev.*, 1988, 88(4): 617~ 632
- 4 Samec Z, Marecek V, Homolka D. The double layer at the interface between two immiscible electrolyte solutions, Part II. *J. Electroanal. Chem.*, 1985, 187: 31~ 51
- 5 苏文焱. 系综原理. 厦门: 厦门大学出版社, 1991: 291
- 6 陈声培, 苏文焱. 电极/溶液界面单分子吸附层的巨正则系综统计处理. 厦门大学学报(自然科学版), 1995, 34(5): 747~ 751
- 7 Stafiej J. On statistical thermodynamics of ideal polarizable interface. *J. Electroanal. Chem.*, 1993, 351: 1~ 27
- 8 Torrie G. M., Valleau J. P. Double layer structure at the interface between two immiscible electrolyte solutions. *J. Electroanal. Chem.*, 1986, 206: 69~ 79