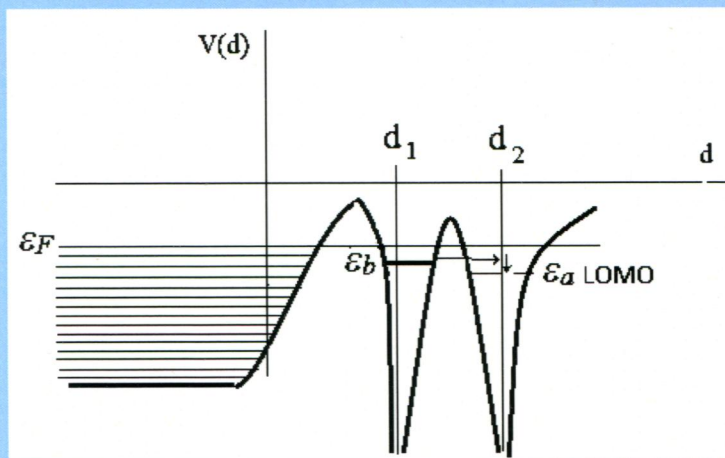


Р. Н. Куклин

УСТОЙЧИВОСТЬ АДСОРБЦИОННЫХ ФАЗ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ

РАЗМЕРНЫЕ КРИТЕРИИ НАНОЭЛЕКТРОХИМИИ



Р.Н. Куклин

**Устойчивость
адсорбционных фаз
в электролитах**

Размерные критерии наноэлектрохимии

Москва
ГЕОС
2015

УДК 541.13: 541.183: 541.57
ББК 24.57 + 24.58
К 52

Рецензент
В.И. Алхимов

Куклин Р.Н.

К 52 Устойчивость адсорбционных фаз в электролитах: Размерные критерии нанозлектрохимии. — М.: ГЕОС, 2015. — 440 с.
ISBN 978-5-89118-684-2

В книге содержатся результаты фундаментального исследования пределов устойчивости равновесных адсорбционных фаз на поляризуемой межфазной границе металл — раствор поверхностно-активного электролита и их связи с микроскопической структурой межфазной границы. Предложены унифицированные выражения функций состояния адсорбционных фаз (ионогенных и неионогенных поверхностно-активных веществ) на электроде, которые допускают рассмотрение ренормировки микроскопических корреляций в макроскопические уравнения состояний. Рассмотрены равновесные продольные флуктуации адсорбционного заполнения межфазной границы адсорбатом. Исследована физическая природа размерных эффектов в электрохимии и мультимасштабности критериев наносистем.

Для научных работников, занимающихся вопросами теоретической и прикладной электрохимии, физической химии, химической кинетики, преподавателей вузов, инженеров и аспирантов.

ББК 24.57 + 24.58

Kuklin R.N.

The stability of adsorption phases in electrolytes: Size criteria of Nano-electrochemistry. — М.: GEOS, 2015. — 440 p.

The monograph contains results of a fundamental research of limits of stability of the equilibrium adsorption phases at the polarized interface of metal — surface active electrolyte solution and their relationship with a microscopic structure of the interface. Unified expressions of functions of the state for adsorption phases (of ionic and nonionic surfactants) on the electrode have been offered, which allow consideration of the renormalization of microscopic correlations to the macroscopic equations of states. The equilibrium longitudinal fluctuations of adsorption filling of the interface by the adsorbate have been studied. Physical nature of the size effects in Electrochemistry and that multi-scale criterions of nano-systems have been explored.

For researchers dealing with the theoretical and applied electrochemistry, physical chemistry, chemical kinetics, university lecturers, engineers and graduate students.

ISBN 978-5-89118-684-2

© Куклин Р.Н., 2015
© ГЕОС, 2015

Оглавление

Предисловие	19
Annotation	25
Введение	35
Глава 1. Термодинамические свойства идеально поляризуемой границы металл — раствор электролита	51
1.1. Функции состояния межфазной границы	52
1.2. Энергетические принципы термодинамики межфазной границы	53
1.3. Энтропийные принципы термодинамики межфазной границы	56
1.4. Термодинамические потенциалы границы раздела фаз	57
1.5. Многообразие представлений термодинамического потенциала и преобразования Лежандра	61
1.6. Свойства преобразований Лежандра	62
1.7. Закон сохранения вещества	63
1.8. Термодинамика обратимого заряжения	65
1.9. Термодинамика равновесной поляризации границы	66
1.10. Уравнение капиллярности Гиббса	67
1.11. Электрокапиллярный эффект	69
1.12. Уравнение электрокапиллярности	69

1.13. Физические модели в теории межфазной границы	75
1.14. Дифференциальные характеристики второго порядка	82
1.15. Дифференциальная емкость межфазной границы	84
1.16. Экстремумы межфазного натяжения	90
1.17. Нулевой заряд межфазной границы	91
Резюме	93
Литература	93
Глава 2. Термодинамика обратимых химических процессов на межфазной границе	95
2.1. Химическое сродство реакции и степень химического превращения	95
2.2. Уравнения химической термодинамики	97
2.3. Уравнение капиллярности Гиббса–Дефея	101
2.4. Химическая термодинамика заряженных и поляризованных слоев	103
2.5. Скрытые переменные неравновесных адсорбционных фаз	105
2.6. Релаксация адсорбционных фаз к равновесному состоянию	106
Резюме	107
Литература	107
Глава 3. Термодинамика равновесных электроадсорбционных процессов на границе металл — раствор электролита	109
3.1. Специфическая адсорбция анионов на металлических электродах	110
3.2. Равновесные ионогенные адсорбционные фазы на электроде	111
3.3. Влияние ПАВ на поляризационные зависимости электродов	113
3.4. Уравнение состояния при специфической адсорбции ионогенных ПАВ	115
3.5. Ограничения стабильности адсорбционной фазы, бифуркационное многообразие	118

3.6. Поверхностное давление при специфической адсорбции анионов	120
3.7. Структура двойного электрического слоя при специфической адсорбции анионов	127
3.8. Область стабильности равновесной ионогенной адсорбционной фазы	130
3.9. Равновесные электроадсорбционные фазы неионогенных ПАВ	131
3.10. Термодинамика электроадсорбционных процессов	132
3.11. Влияние адсорбции неионогенных ПАВ на емкость двойного слоя	139
3.12. Многообразие состояний устойчивой неионогенной адсорбционной фазы	140
Резюме	142
Литература	143
Глава 4. Пределы устойчивости равновесных адсорбционных фаз	145
4.1. Термодинамическая устойчивость по Клаузиусу	148
4.2. Критерий устойчивости состояния межфазной границы по Гиббсу	150
4.3. Границы устойчивости ионогенных адсорбционных фаз	152
4.4. Границы устойчивости неионогенных адсорбционных фаз	154
4.5. Переходы смачивания при адсорбции органических веществ на металлическом электроде	156
Резюме	159
Литература	159
Глава 5. Квазитермодинамика неравновесных адсорбционных фаз	161
5.1. Свободная энергия границы металл–электролит в условиях частично нарушенного равновесия	163
5.2. Термодинамика слабонеравновесных электроадсорбционных процессов	165

5.3. Устойчивость адсорбционных состояний со скрытыми переменными	167
5.4. Пределы устойчивости неравновесной, неионогенной адсорбционной фазы	168
5.5. Уравнения спиnodальных состояний	169
5.6. Асимптотическое поведение функций состояния вблизи предела устойчивости	171
5.7. Устойчивость неравновесной ионогенной адсорбционной фазы	174
5.8. Релаксация систем к равновесию	177
Резюме	178
Литература	179
Глава 6. Геометрические аспекты представления решений уравнения Липпмана–Гиббса	181
6.1. Разложение решений уравнения Л–Г–Д по функциям различной аналитической природы	182
6.2. Внутренняя, внешняя и проективная геометрии поверхностного давления как функции термодинамических переменных	186
6.3. Полиномиальные аппроксимации представлений поверхностного давления	189
6.4. Особенности лагранжевых многообразий и фазовые переходы	194
6.5. Спинодаль как огибающая семейства решений уравнений состояния	194
Резюме	195
Литература	196
Глава 7. Уравнения соответственных состояний при специфической адсорбции ПАВ	197
7.1. Уравнение соответственных состояний при адсорбции неионогенных ПАВ	199
7.2. Функции и уравнения состояния равновесной адсорбционной фазы	201
7.3. Предел устойчивости равновесной адсорбционной фазы	204
7.4. Соответственные состояния	205

7.5. Дифференциальные характеристики межфазной границы	208
7.6. Асимптотические свойства функций $\pi(\mu, \varphi)$, $\Gamma(\varphi, \mu)$, $\sigma'(\mu, \varphi)$	208
7.7. Влияние природы ПАВ	211
7.8. Сингулярность емкостных коэффициентов	212
7.9. Уравнение соответственных состояний при специфической адсорбции ионогенных ПАВ	216
7.10. Эффективный электрохимический потенциал аниона	219
7.11. Равновесные поляризационные параметры межфазной границы	222
7.12. Концентрационное смещение ТНЗ	226
7.13. Аналогии с теорией среднего поля	228
Резюме	229
Литература	229
Глава 8. Флуктуации адсорбционного заполнения межфазной границы	231
8.1. Выбор независимой переменной	233
8.2. Эффективный адсорбционный потенциал	234
8.3. Флуктуации в гауссовом приближении	239
8.4. Корреляция продольных флуктуаций	242
8.5. Корреляция флуктуаций во времени	243
8.6. Флуктуации заполнения межфазной границы ионогенным ПАВ	243
8.7. Корреляция продольных флуктуаций при электроадсорбции органических веществ на электроде	245
8.8. Критические показатели	247
8.9. Масштабные параметры флуктуирующих полей	249
Резюме	251
Литература	251
Глава 9. Масштабные факторы в термодинамике ограниченных систем	253
9.1. Мультимасштабность мезоскопических систем	255
9.2. Континуальное описание межфазной границы	259

9.3. Функционалы поверхностных фаз	261
9.4. Стратификация поверхностных атомных слоев в металлических расплавах	266
9.5. Инверсия поверхностной активности интерметаллидов	267
9.6. Размерные эффекты в мезоскопических системах	268
9.7. Переходы смачивания на трехфазных границах	270
9.8. Электросмачивание	271
9.9. Пределы стабильности мезофаз	272
9.10. Мезоскопические эффекты зародышеобразования	273
9.11. Физические аспекты природы наносостояния	275
9.12. Размерная трансформация жесткой материи в мягкую	280
9.13. Размерные смещения химических равновесий	282
9.14. Критерии перехода мезосистем в наносостояние	283
9.15. Дерягинские силы	285
9.16. Природа размерных факторов в химии	286
Резюме	289
Литература	290
Глава 10. Аспекты микроскопической теории плотной части двойного электрического слоя границы металл–электролит	293
10.1. Эффекты частичного разряда специфически адсорбированных анионов	298
10.2. Частичный перенос заряда при адсорбции неионогенных ПАВ	301
10.3. Аспекты теории плотной части межфазного двойного электрического слоя с учетом частичного переноса заряда	303
10.4. Методологии описания реакционной способности в теории химической активности	307
10.5. Факторы локальной химической активности ПАВ в растворе	310
10.6. Факторы химической активности металлической поверхности	311

10.7. Параметры специфической связи галоидных ионов с металлической поверхностью	326
10.8. Параметризация электронных структур металла и сольватированных ионов из первооснов	330
10.9. Оценка величины частичного переноса заряда при специфической адсорбции аниона	334
10.10. Параметры адсорбционных состояний с частичным переносом заряда неионогенных ПАВ	340
10.11. Адсорбционные фазы на поверхности кристаллических электродов	343
10.12. Резонансные эффекты равновесных характеристик вблизи порога фарадеевского процесса	345
Резюме	347
Литература	348
Глава 11. Диссипативно-квантовая природа формирования адсорбционных фаз на электроде	351
11.1. Атом в молекуле, в среде и на межфазной границе	355
11.2. Межатомные химические связи и внутримолекулярные потенциальные барьеры	360
11.3. Диссипативно-квантовая природа специфических взаимодействий	377
11.4. Ассоциированные с адсорбцией электронные резонансы на металлической поверхности	381
11.5. Роль туннельных механизмов в диссипативных средах	410
11.6. Лиофильные свойства растворителя на поверхности металла как выражение донорной способности уединенных электронных пар активных функциональных групп органических соединений	411
Резюме	413
Литература	414

Глава 12. Устойчивость адсорбционных фаз по отношению к фарадеевским процессам	417
12.1. Потенциалы электрохимических реакций и природа сингулярностей электродных поляризационных зависимостей	418
12.2. Условия возникновения фарадеевского процесса на электроде	420
12.3. Роль межэлектронных взаимодействий	424
12.4. Резонансная модель туннельной проницаемости межфазного потенциального барьера	427
12.5. Туннельный ток вблизи порога фарадеевского процесса	428
12.6. Физическая интерпретация электрохимических эффектов	430
Резюме	433
Литература	434
Заключение	435
Conclusion	438