

# Строение заряженных межфазных границ. Понятия, термодинамика, феноменология, методы исследования

Явления на межфазных границах:

- Адсорбция (положительная, отрицательная)
- Пространственное разделение заряда

Общий термодинамический подход

Методы исследования адсорбции

- электрокапиллярные кривые
- измерение дифференциальной емкости
- измерение заряда

Изотермы адсорбции

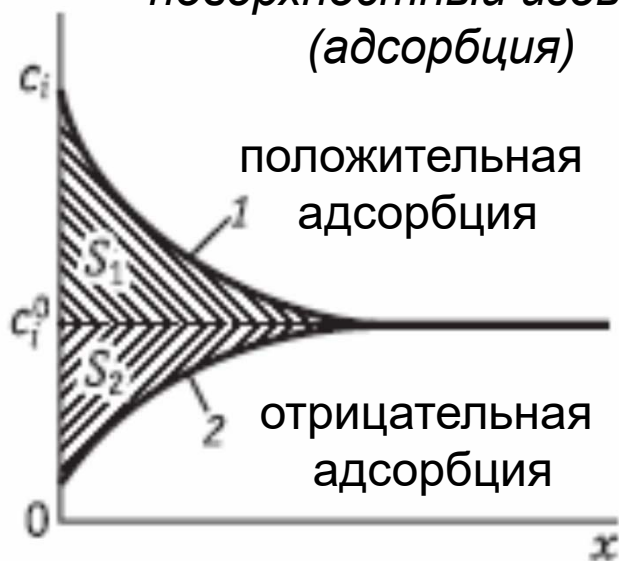
**7.1 – 7.4** Адсорбция; пространственное разделение заряда; методы исследования заряженных границ

Уравнение Гиббса

$$d\sigma = -\sum_i (\Gamma_i d\mu_i)$$

↑  
Обратимая  
поверхностная  
работа

↑  
поверхностный избыток  
(адсорбция)



А.Н.Фрумкин, 1927:

потенциал нулевого заряда ( $q = 0$ )

$$q = -F \sum_i (z_i \Gamma_i)$$

Емкость двойного электрического слоя

$$C = \frac{dq}{dE}$$

Пограничное натяжение

$$\gamma = \sigma + \frac{d\sigma}{d \ln s}$$

**7.3 – 7.5**

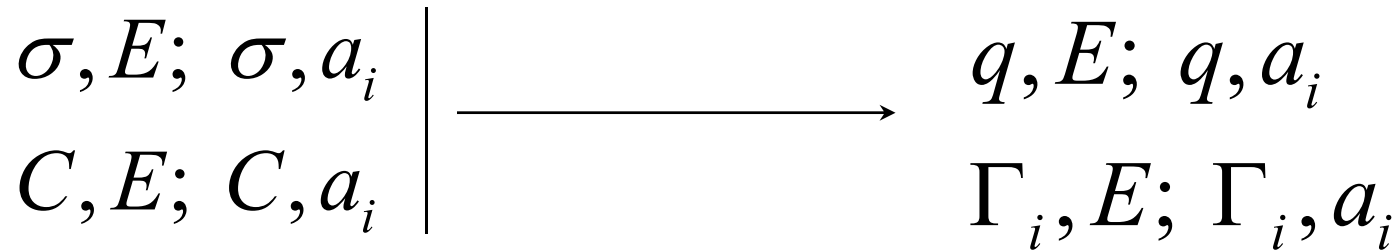
Электрокапиллярные явления

Уравнение Липпмана

$$d\sigma = -q dE - \sum_i (\Gamma_i d\mu_i) \qquad \left( \frac{\partial \sigma}{\partial E} \right)_{a_i} = -q$$

Эксперимент

Капиллярный электрометр



Импеданс

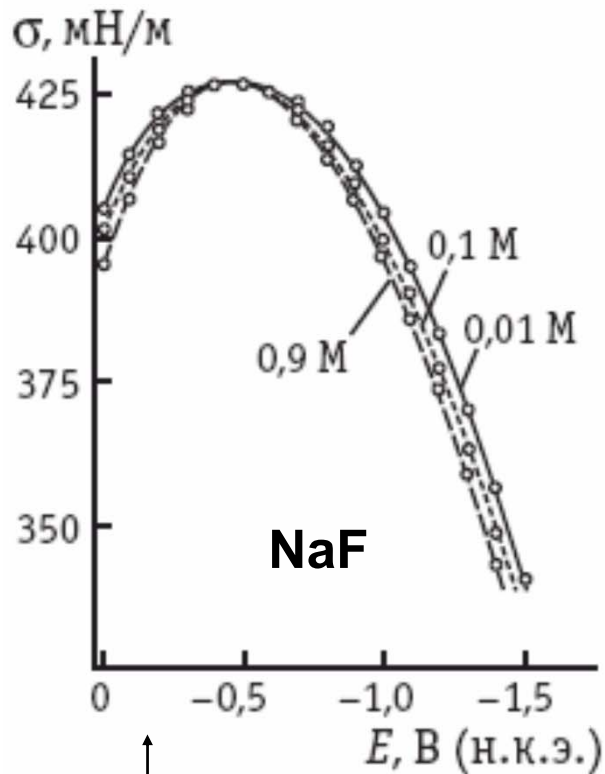
$$\frac{dU}{dt} = R \frac{dI}{dt} + \frac{I}{C};$$

$$\frac{dE}{dt} = \frac{dU}{dt} - R \frac{dI}{dt} = v = const$$

Вольтамперометрия

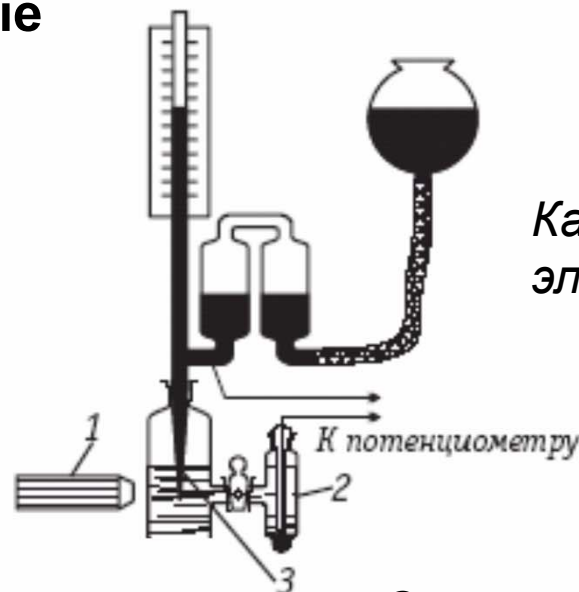
# Электрокапиллярные кривые

7.3

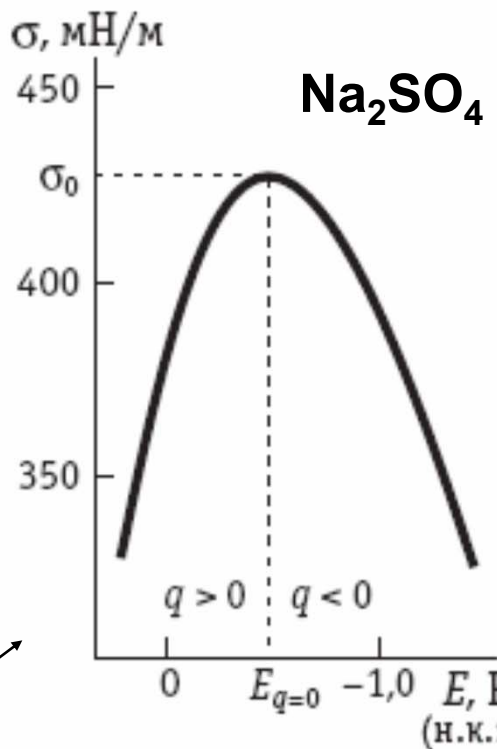


↑  
Снижение  $\sigma$  с ростом концентрации раствора (при постоянном  $E$ )

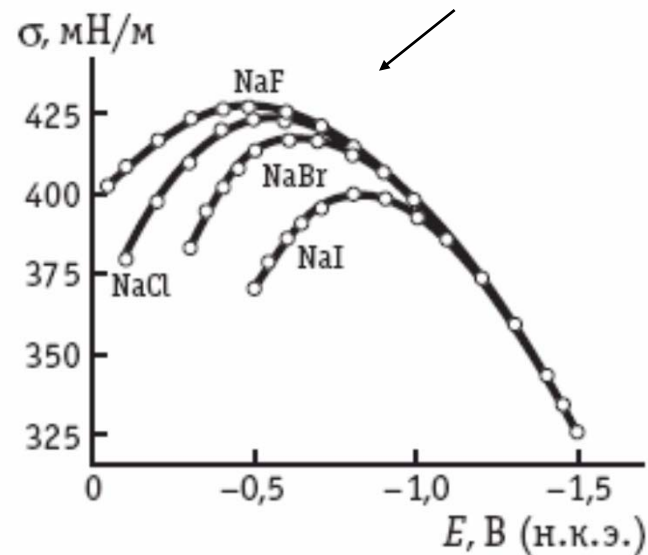
↗  
Асимметрия  $\sigma, E$ -кривых в несимметричном электролите



Капиллярный электрометр Гуи

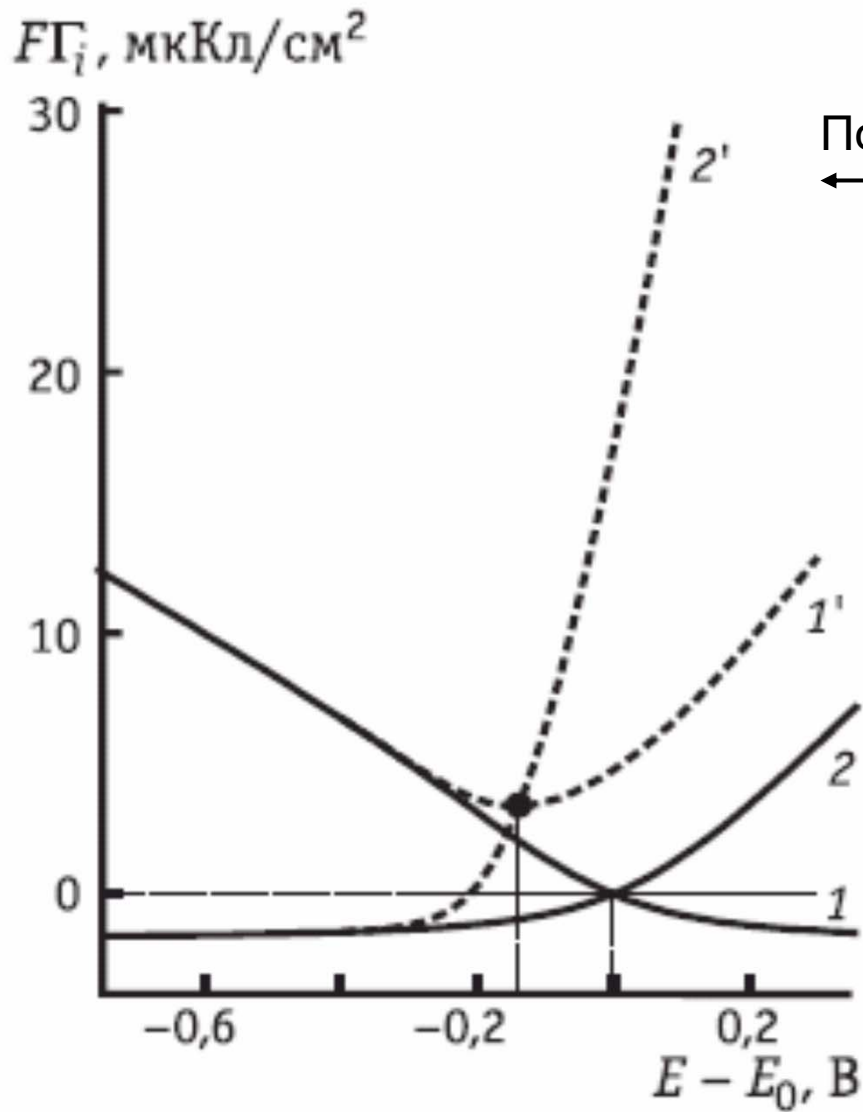


↘  
Снижение  $\sigma$  при специфической адсорбции



7.2, 7.3

Поверхностные избытки

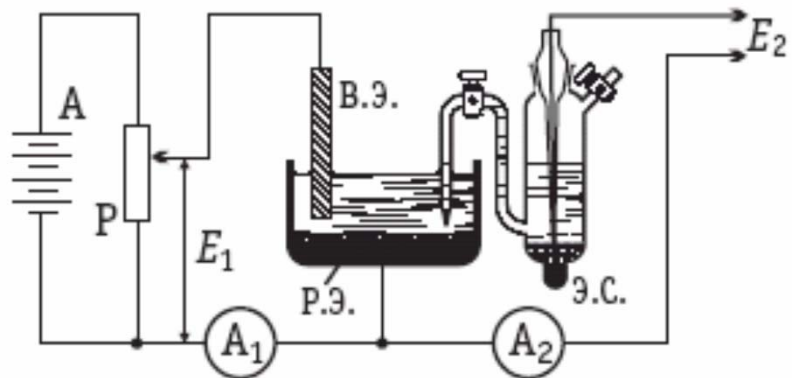


← Поверхностно-активный электролит (1', 2')  
← адсорбция аниона (кривая 2')

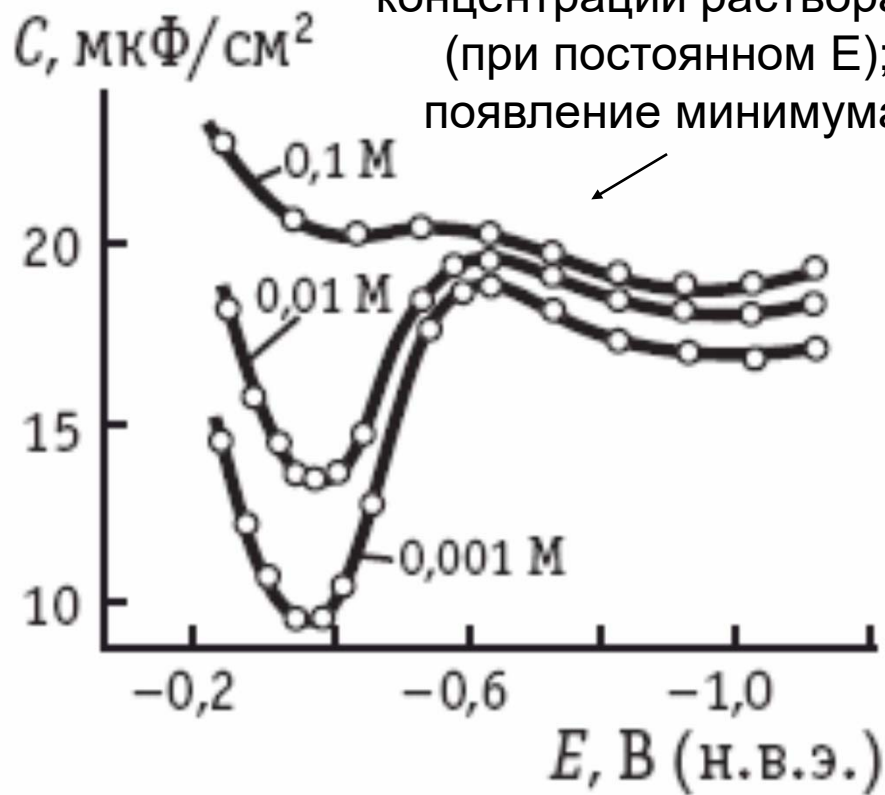
← Поверхностно-неактивный электролит  
(1, 2)

*Потенциал относительно потенциала нулевого заряда (приведенная шкала)*

7.4

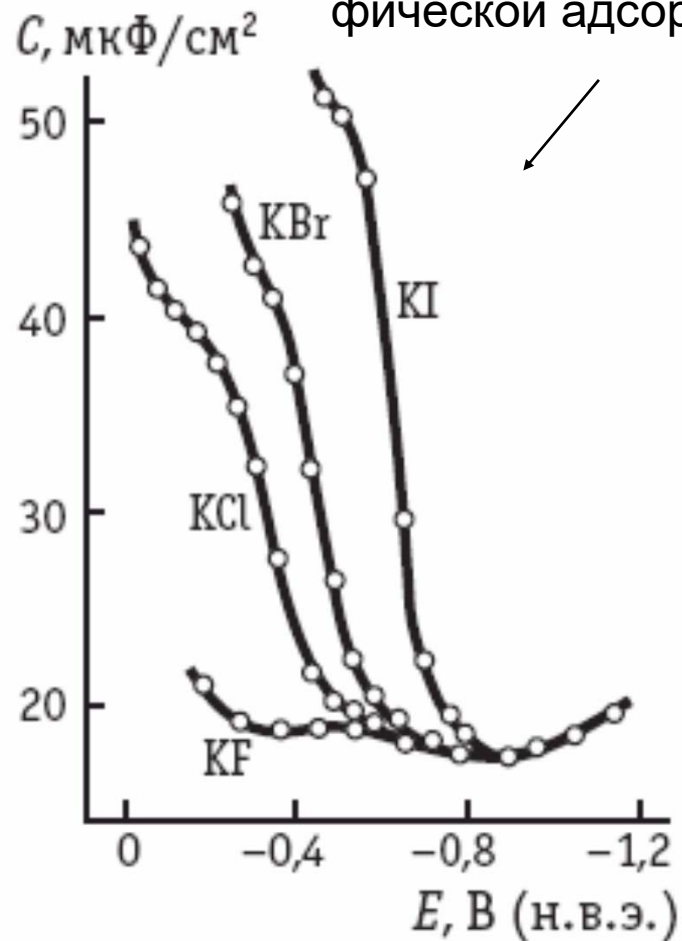


Снижение  $C$  при снижении концентрации раствора (при постоянном  $E$ ); появление минимума



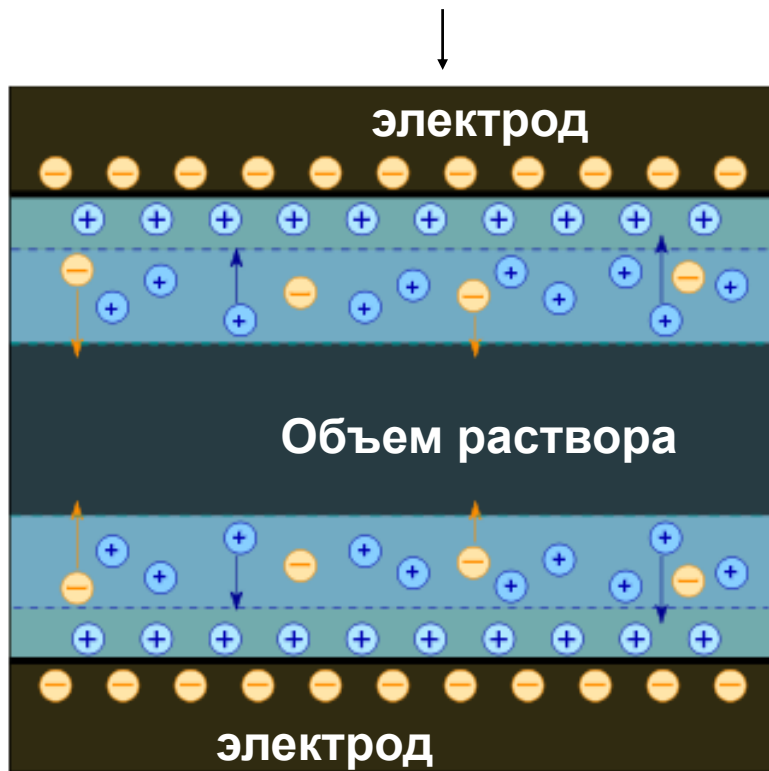
Кривые дифференциальной емкости

Рост  $C$  при специфической адсорбции

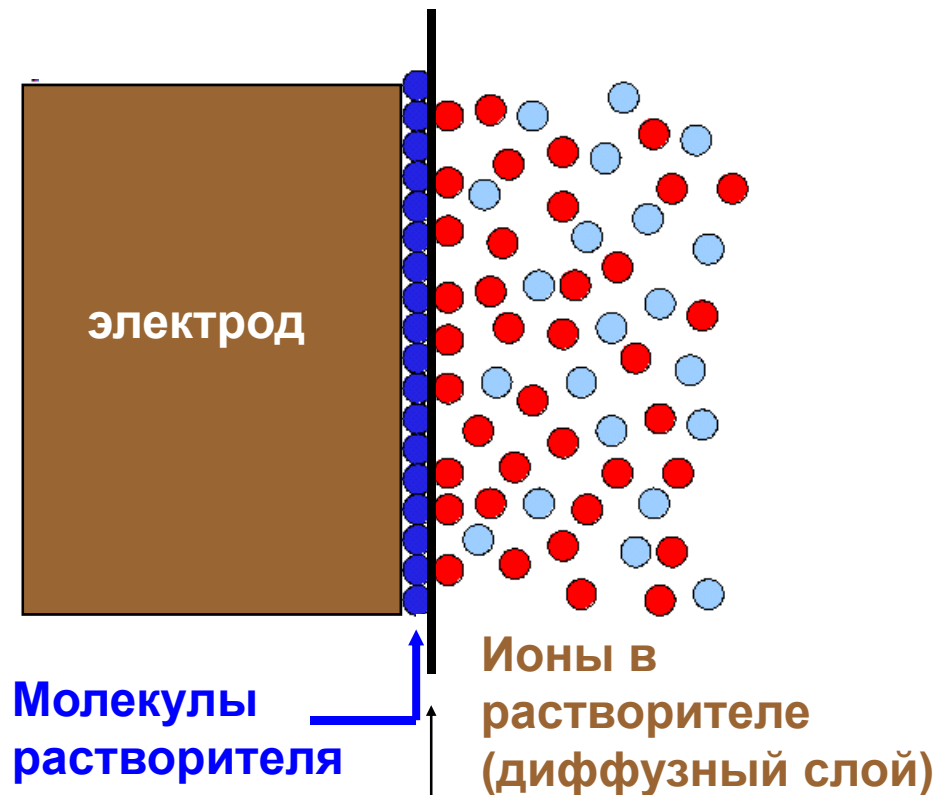


# Строение межфазной границы (очень условно!)

**НЕ ТАКОЕ** (формально тут нарисован «двойной электрический слой»):



**СКОРЕЕ ТАКОЕ:**



Outer Helmholtz Plane (OHP) –  
внешняя плоскость Гельмгольца

**(но бывает и куда более сложное)**

**7.11 – 7.12**

# Модельные представления о строении заряженной межфазной границы

Распределение потенциала в диффузном слое

Уравнение Пуассона-Больцмана

$$\frac{d^2 \varphi}{dx^2} = -\frac{F}{\varepsilon_0 \varepsilon} \sum_i c_i^{(0)} z_i \exp\left(-\frac{z_i F \varphi(x)}{RT}\right)$$

**Ж.Гуй, 1910,**

**Д.Чапмен, 1913:**

Точное решение для случая изменения поля только вдоль нормали к поверхности

1,1-электролит

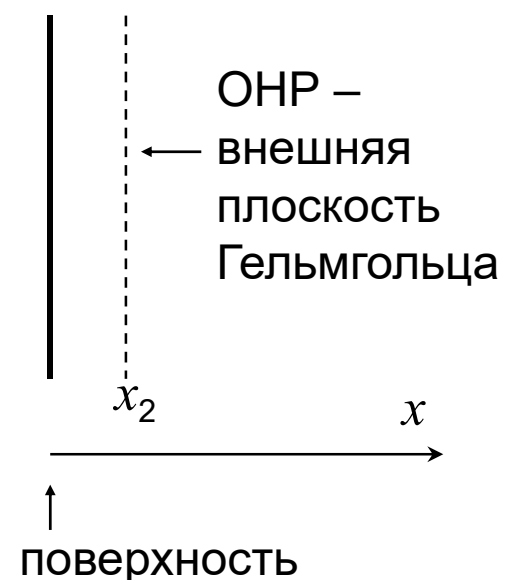
Уравнение Пуассона

$$\frac{d^2 \varphi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\varepsilon_0 \varepsilon}$$

$$\frac{d^2 \varphi}{dx^2} = -\frac{2Fc}{\varepsilon_0 \varepsilon} \operatorname{sh}\left(\frac{F\varphi}{RT}\right)$$

$$q = \int_{x_2}^{\infty} \rho dx$$

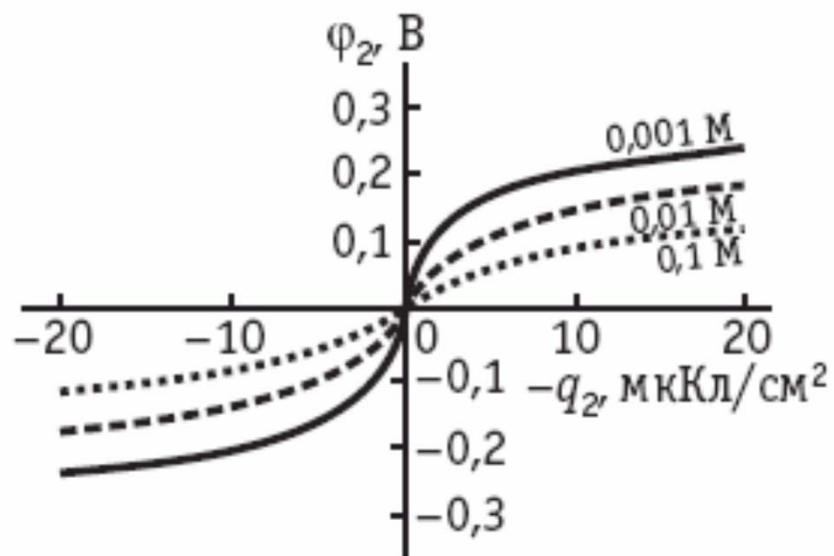
$$q = -2\sqrt{2RT\varepsilon_0\varepsilon}\sqrt{c} \operatorname{sh}\left(\frac{F\varphi_2}{2RT}\right)$$



$$\varphi \approx \varphi_2 \exp(-\kappa x)$$

$\kappa^{-1}$  - обратная дебаевская длина (радиус ионной атмосферы)





↑

*Потенциал нулевого заряда*

- потенциал на ОНР при постоянном заряде поверхности растет при снижении концентрации электролита

-спад потенциала при удалении от ОНР тем круче, чем выше концентрация электролита

## Разности потенциалов нулевого заряда металлов

| Металлы | $\Delta E_{q=0}$ , В |
|---------|----------------------|
| Hg-Tl   | 0,52                 |
| Hg-Sn   | 0,23                 |
| Hg-Bi   | 0,19                 |
| Hg-Sb   | -0,04                |
| Hg-In   | 0,46                 |
| Hg-Pb   | 0,41                 |
| Hg-Cd   | 0,56                 |
| Hg-Ga   | 0,50                 |

7.11 – 7.14

## Модельные представления о строении заряженной межфазной границы

Г.Гельмгольц, 1853  $C = \varepsilon\varepsilon_0 / d$

Теория диффузного слоя  
Гуи-Чапмена

О. Штерн, 1924

Учет собственного  
размера ионов

Грэм

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{\text{плотн}}} + \frac{1}{C_{\text{дифф}}}$$

*предполагается не зависящей  
от состава раствора*

$$C_{\text{дифф}} = \frac{F}{2RT} \sqrt{4A^2c + q^2}$$

**Изотерма Фрумкина**

$$\Gamma = \Gamma_{\text{max}} \theta$$

$$\beta(E)c = \frac{\theta}{1-\theta} \exp(-2a\theta)$$

*аттракционная постоянная*

