

Лекция 5 (07.03.2018)

Строение заряженных межфазных границ. Идеально поляризуемый электрод.

Явления на межфазных границах:

- Адсорбция (положительная, отрицательная)
- Пространственное разделение заряда

Общий термодинамический подход

Методы исследования адсорбции

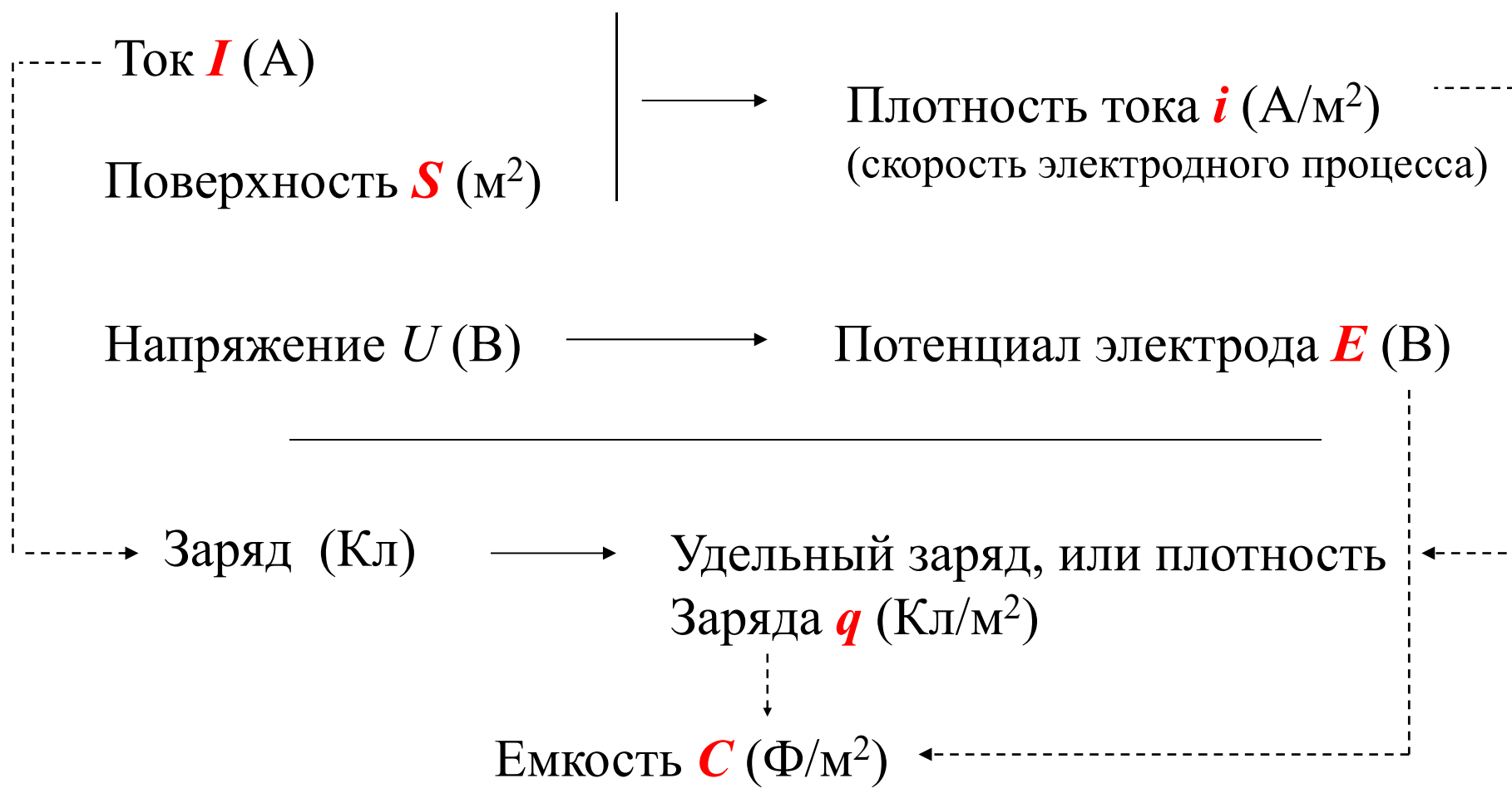
- электрокапиллярные кривые
- измерение дифференциальной емкости
- измерение заряда

Изотермы адсорбции

Модели заряженной межфазной границы

"Двойнослойные" конденсаторы

Важнейшие экспериментально измеряемые величины



Поверхностное (пограничное) натяжение γ (Н/м)

Поверхностный избыток (адсорбция) Γ (моль/м²)

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

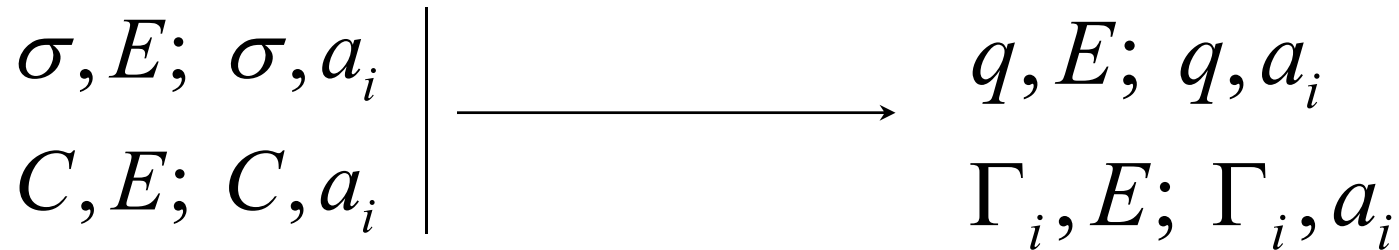
Электрокапиллярные явления

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

Вольтамперометрия

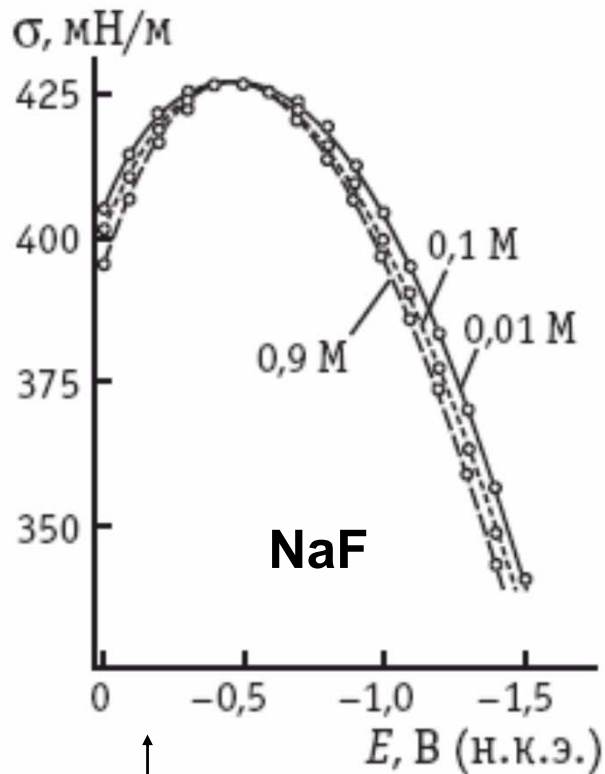
$$\frac{dU}{dt} = R \frac{dI}{dt} + \frac{I}{C};$$

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

↑
Скорость развортки, В/с ⁴

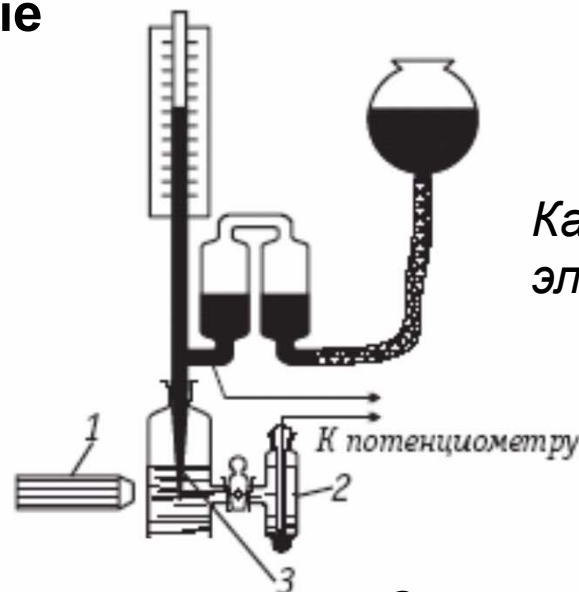
Электрокапиллярные кривые

7.3

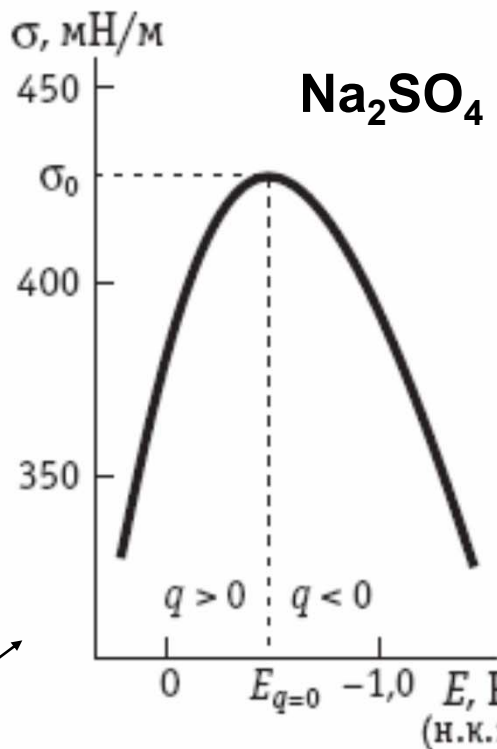


Снижение σ с ростом концентрации раствора (при постоянном E)

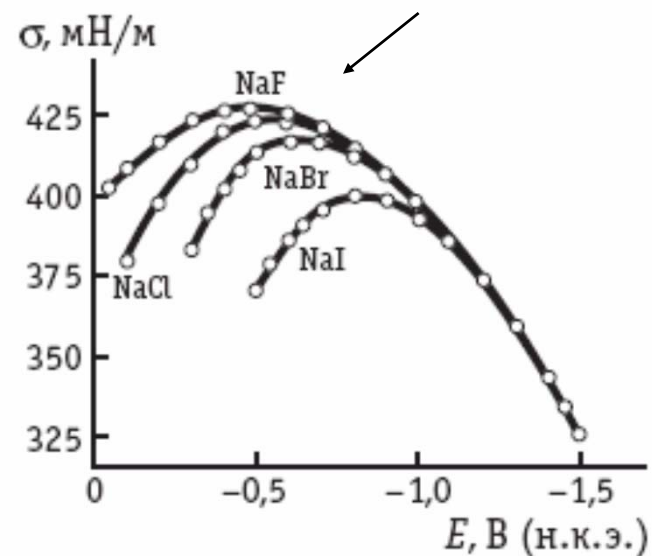
Асимметрия σ, E -кривых в несимметричном электролите



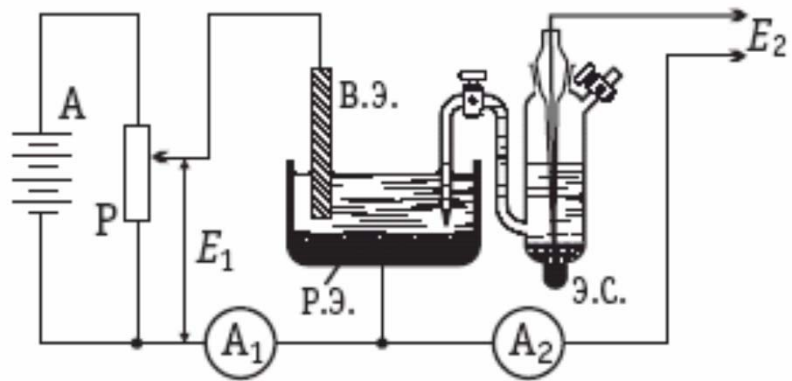
Капиллярный электрометр Гуи



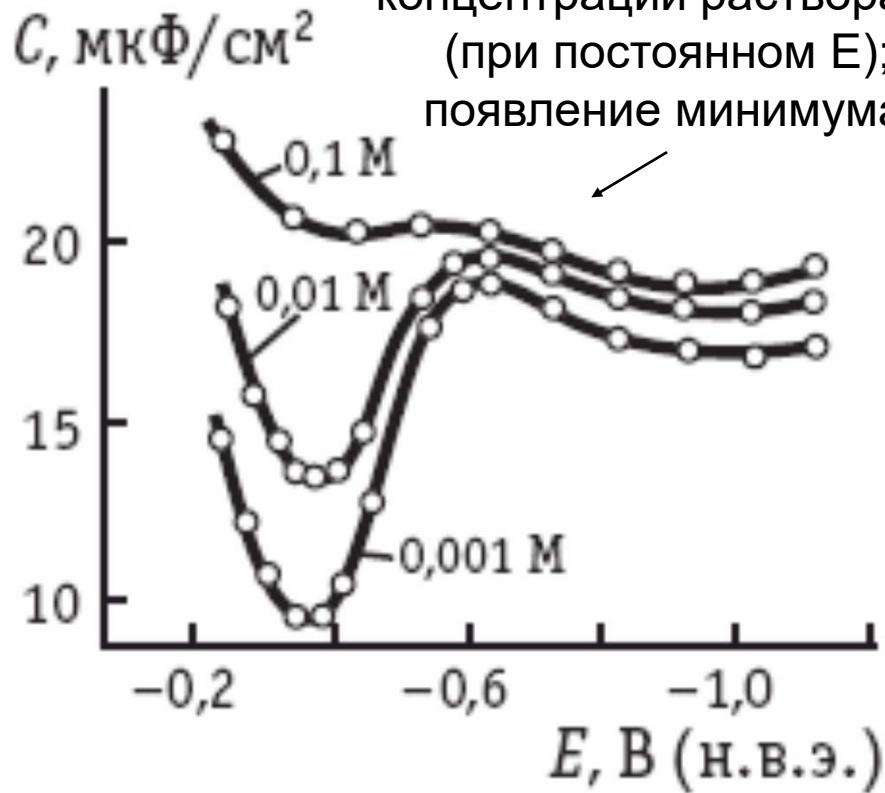
Снижение σ при специфической адсорбции



7.4

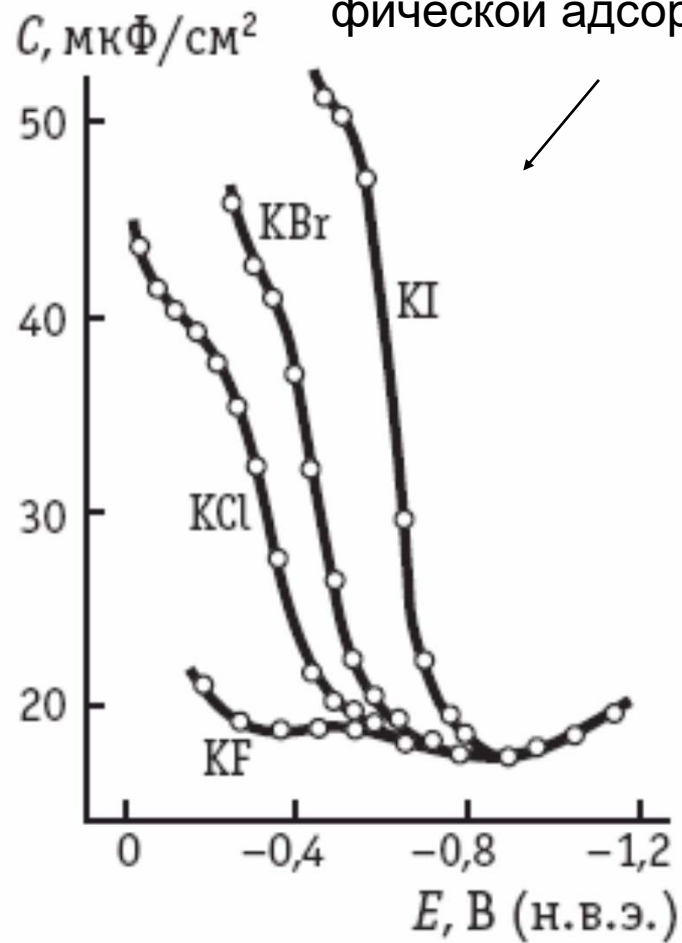


Снижение C при снижении концентрации раствора (при постоянном E); появление минимума



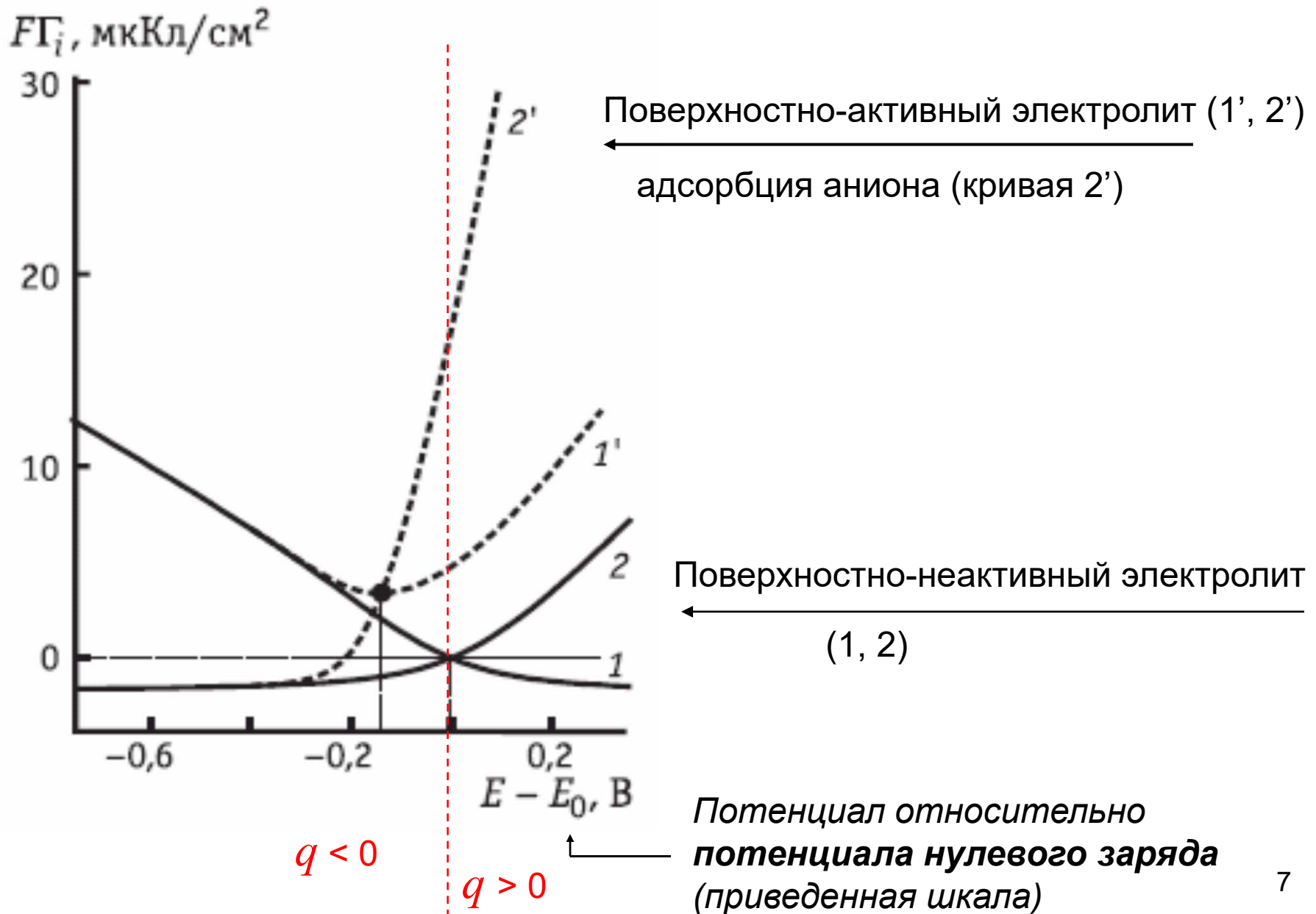
Кривые дифференциальной емкости

Рост C при специфической адсорбции



7.2, 7.3

Поверхностные избытки



Изотермы адсорбции - феноменология

См. С.Л.Киперман, Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций, М., Наука, 1964, глава III.

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \theta \quad \leftarrow \text{Степень заполнения (безразмерная)}$$

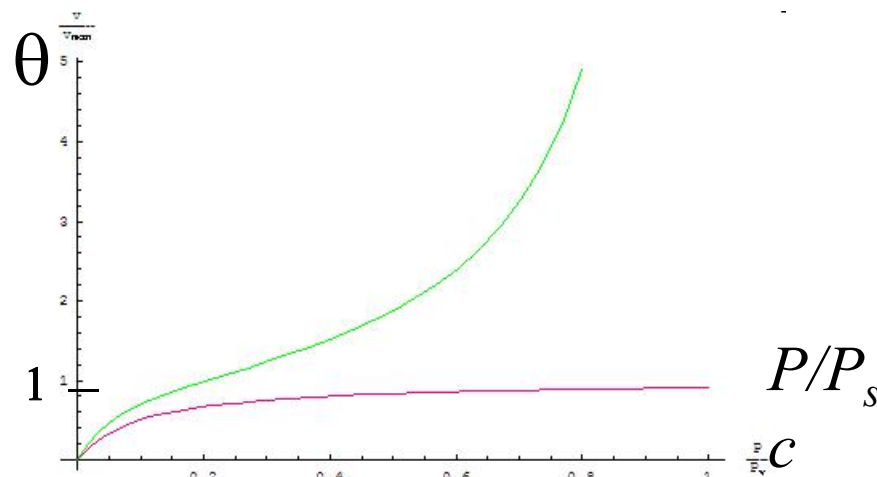
Изотерма Лэнгмюра

$$\theta = \frac{Kc}{1 + Kc}$$

Изотерма БЭТ

S. Brunauer, P. H. Emmett,
E. Teller,
J. Am. Chem. Soc.,
1938, 60, 309)

$$A = A_m \frac{k \frac{P}{P_s}}{\left(1 - \frac{P}{P_s}\right) \left[1 + (k-1) \frac{P}{P_s}\right]}$$



Полислойная адсорбция из газовой фазы
(P – давление, P_s – давление насыщенного пара)

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

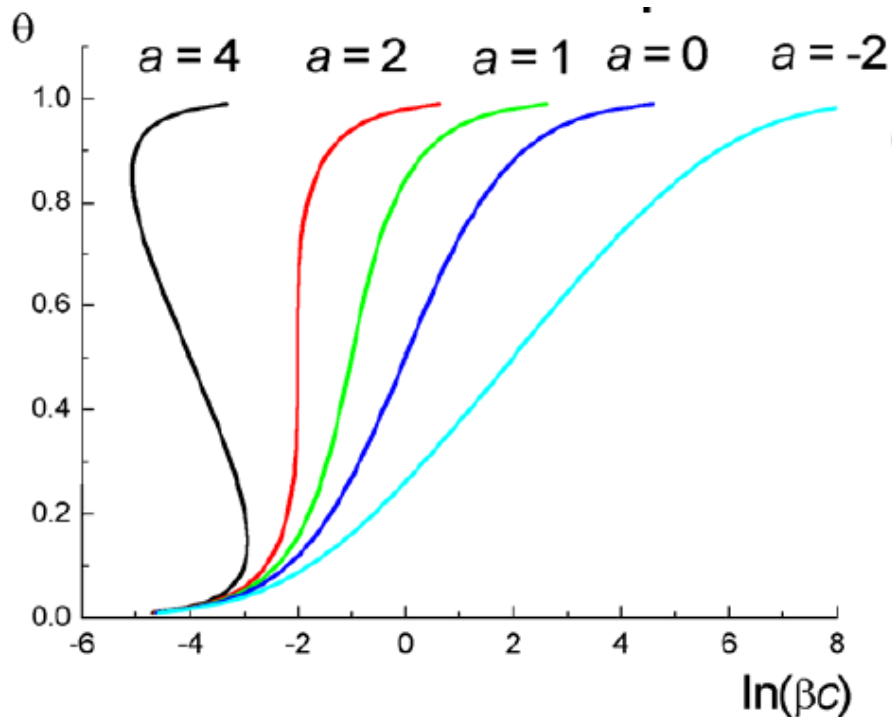


Степень заполнения
(безразмерная)

Изотерма Фрумкина

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

аттракционная постоянная



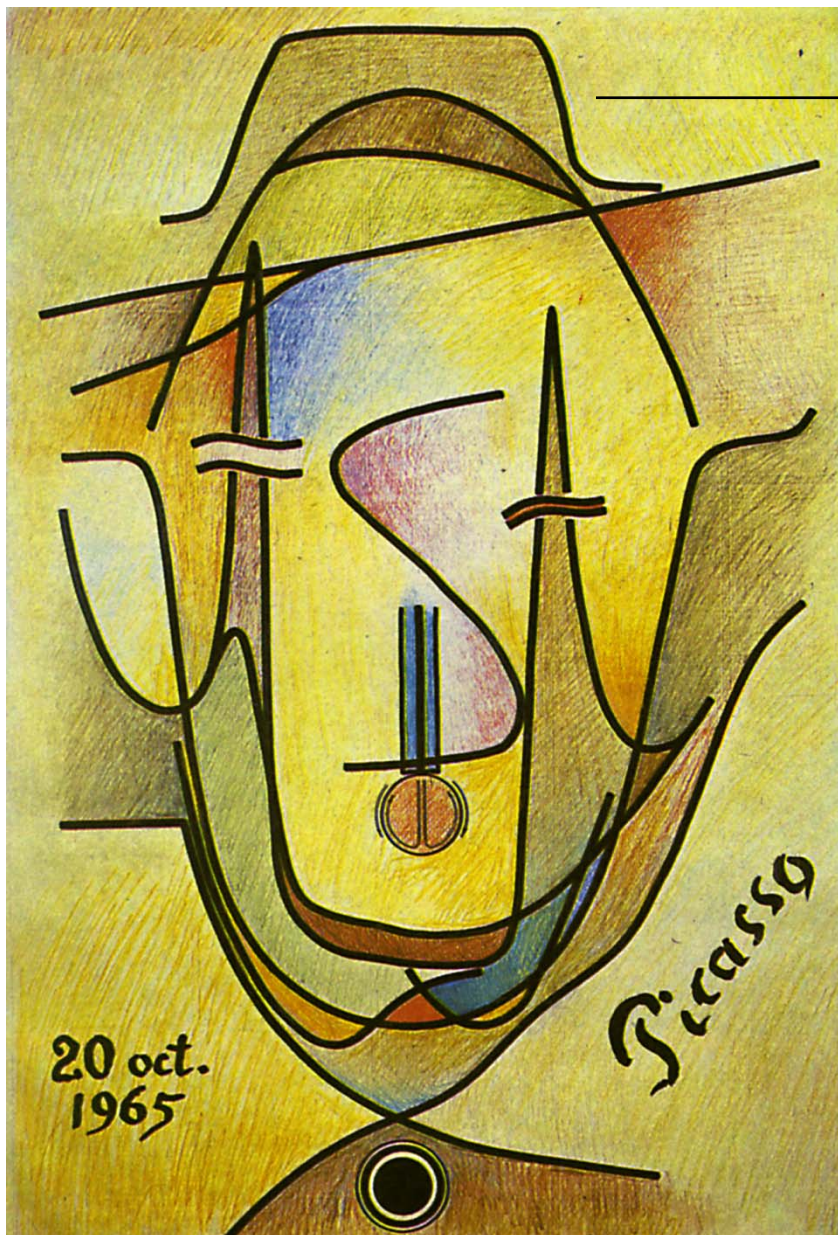
Внимание!

$$a_{H(a)} = \left\{ \frac{\theta_{H(a)}}{1 - \theta_{H(a)}} \right\} \exp(g\theta_{H(a)})$$

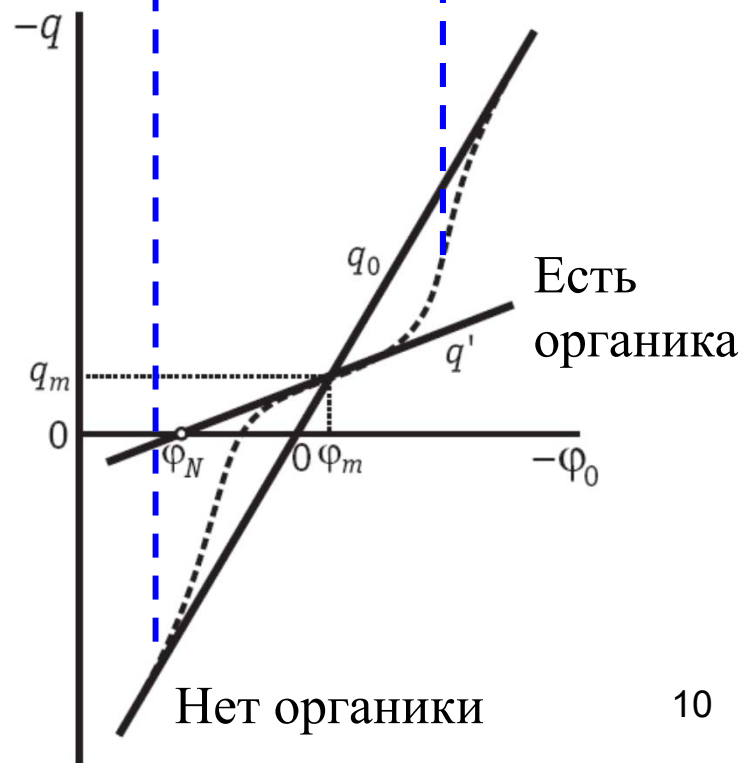
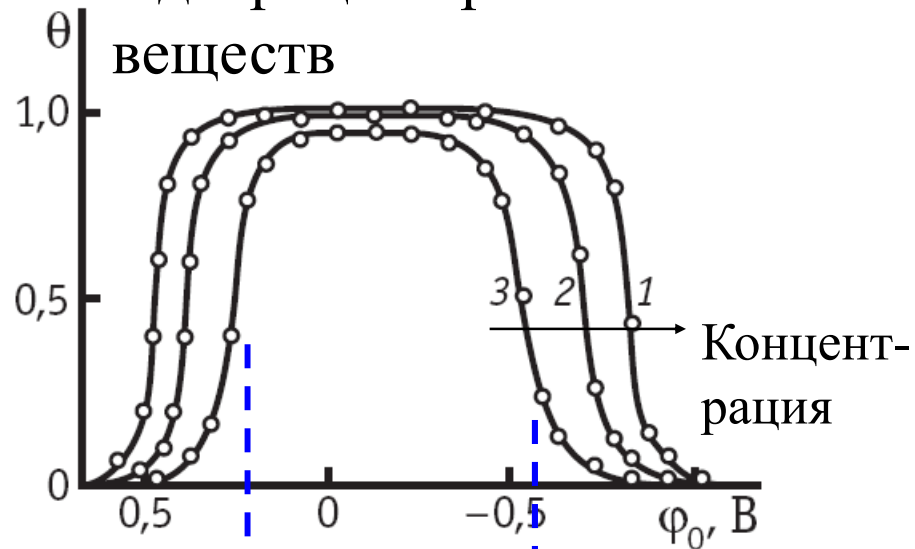
Это просто другая
форма записи (чаще
в зарубежных источ-
никах)



$$2a = -g$$

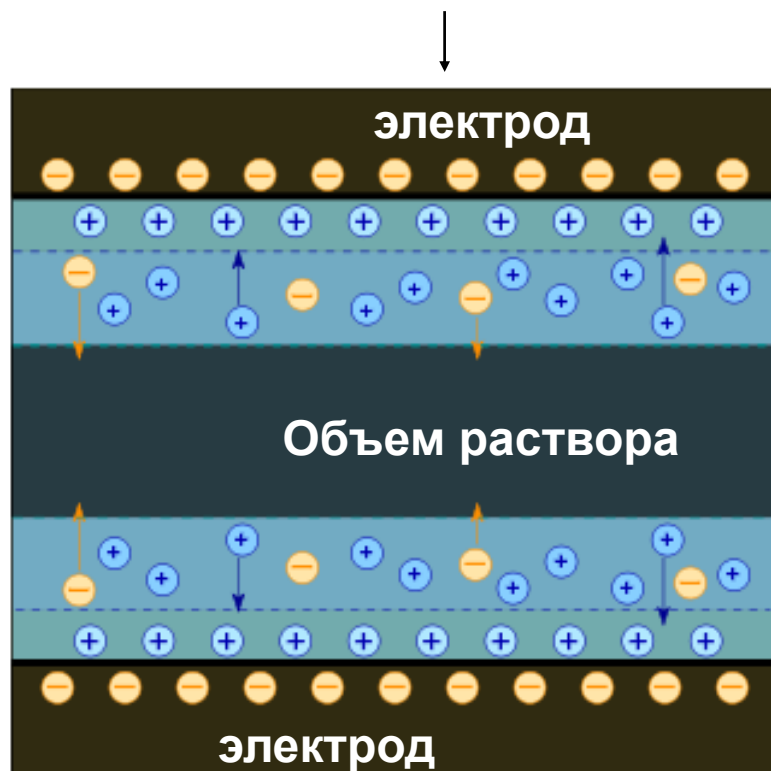


Адсорбция органических веществ

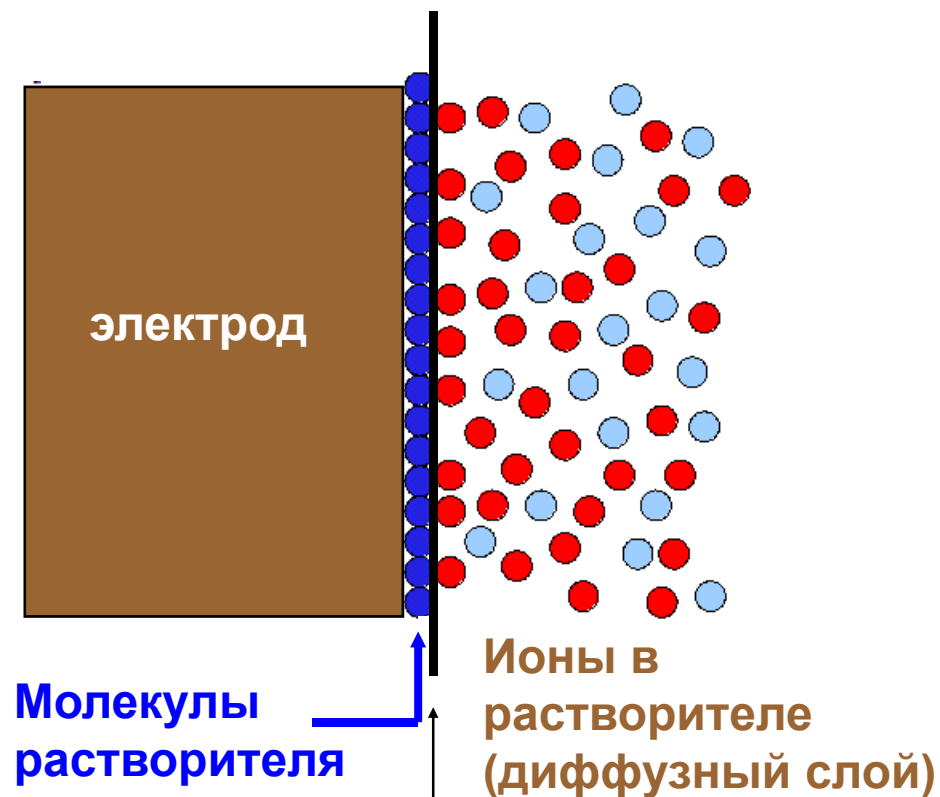


Строение межфазной границы (очень условно!)

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

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.Гуи, 1910,

Д.Чапмен, 1913:

Точное решение для случая изменения поля только вдоль нормали к поверхности

1,1-электролит

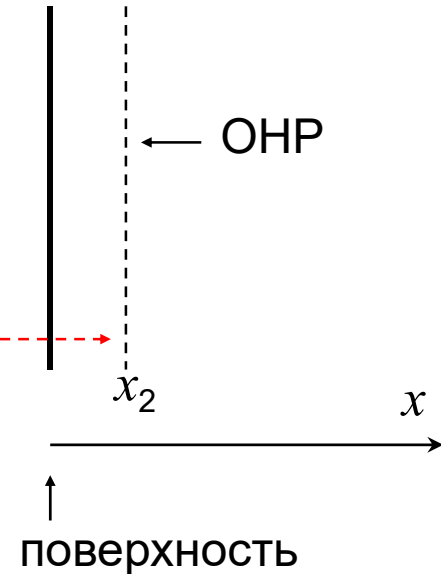
$$\frac{d^2 \varphi}{dx^2} = -\frac{2Fc}{\varepsilon_0 \varepsilon} \operatorname{sh}\left(\frac{F\varphi}{RT}\right)$$

Уравнение Пуассона

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

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

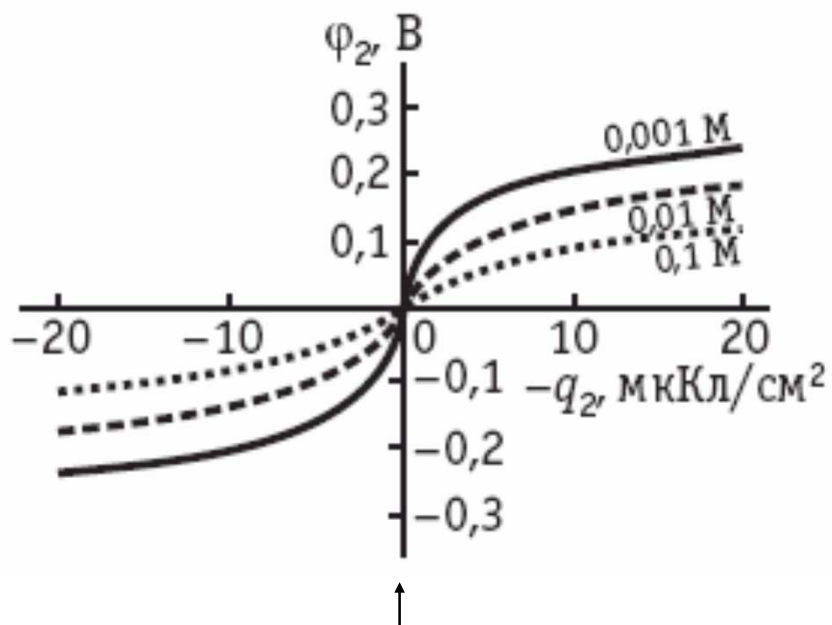
$$q = -2\sqrt{2RT\varepsilon_0\varepsilon}\sqrt{c} \operatorname{sh}\left(\frac{F\varphi_2}{2RT}\right)$$



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

κ^{-1} - обратная дебаевская длина (радиус ионной атмосферы)

Разности потенциалов нулевого заряда металлов



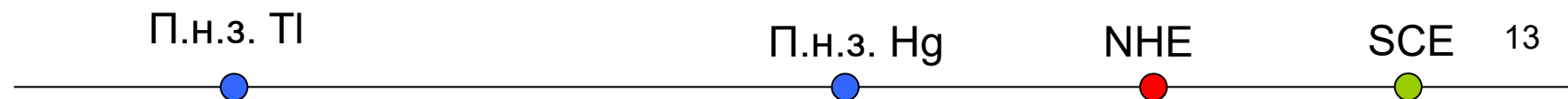
↑
Потенциал нулевого заряда

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

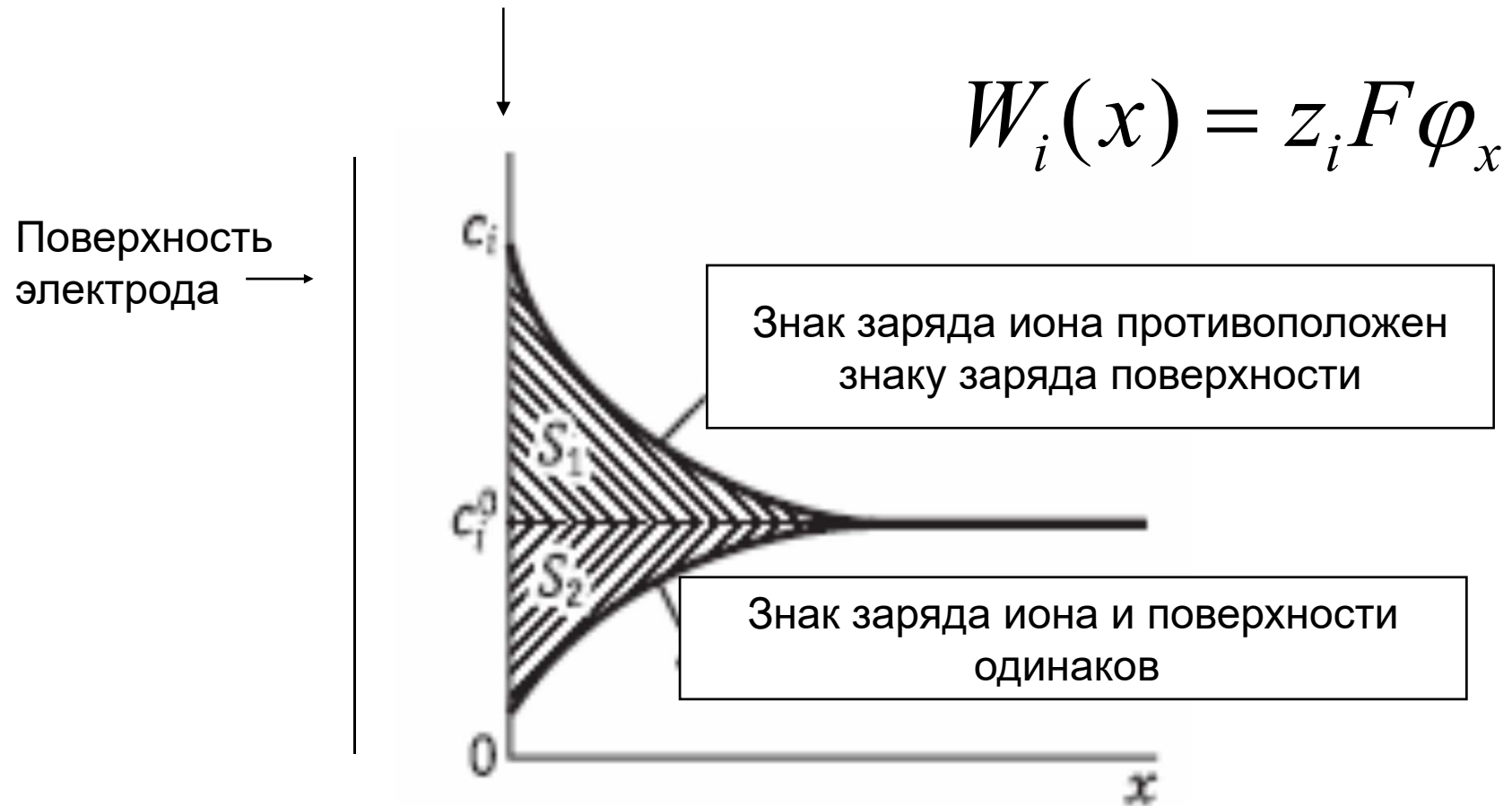
-спад потенциала при удалении от ОНР тем круче, чем выше концентрация электролита

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

«Приведенная» шкала потенциалов – 0 при п.н.з.



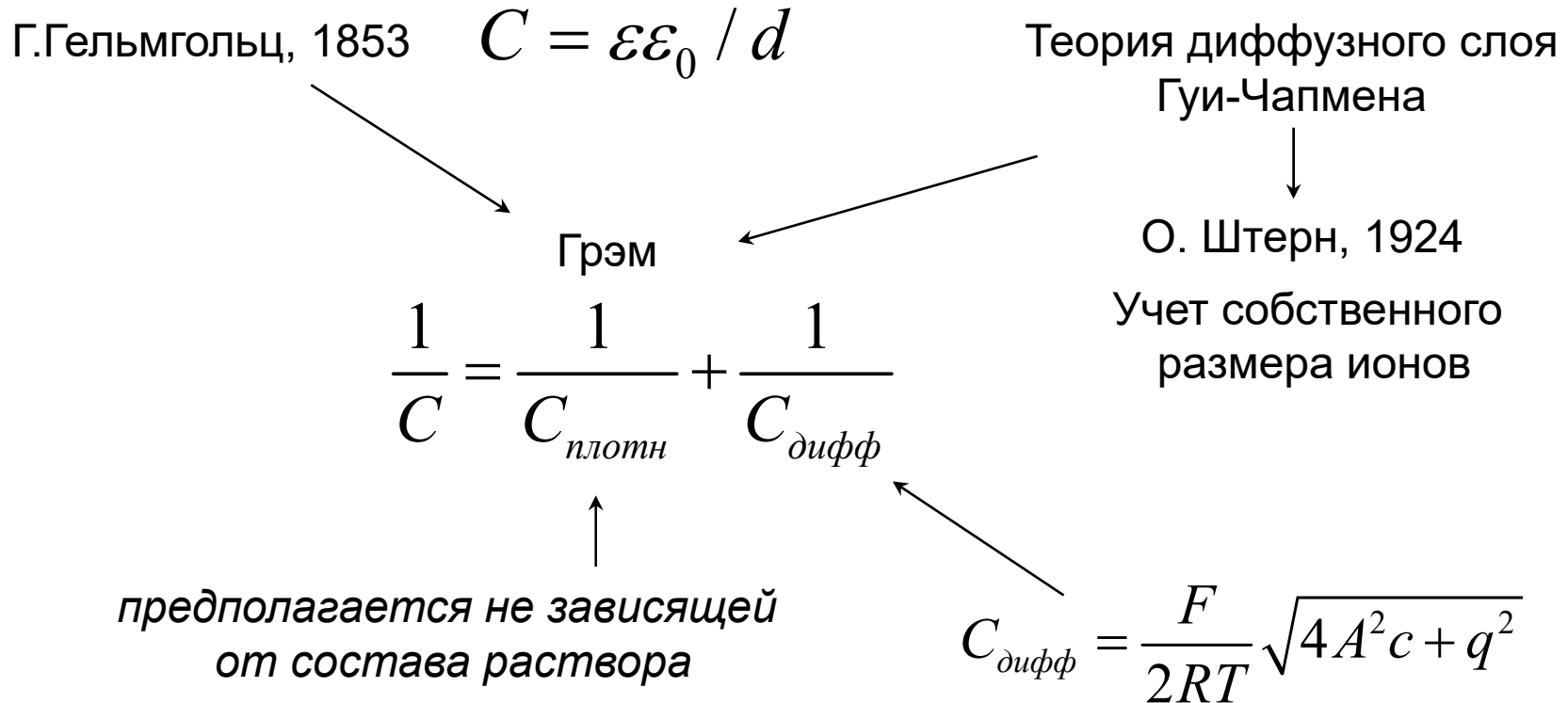
Расчет концентраций ионов на внешней плоскости Гельмгольца



$$W_i(0) = z_i F \varphi_2 \quad c_i = c_i^0 \exp\left(-\frac{W_i}{RT}\right)$$

7.11 – 7.14

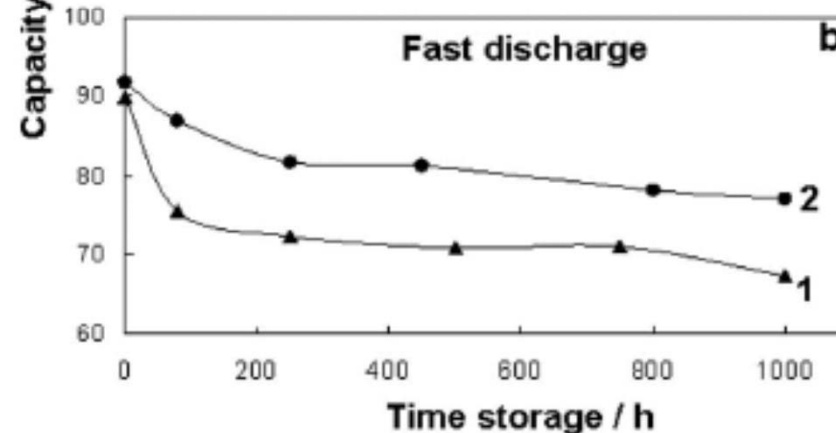
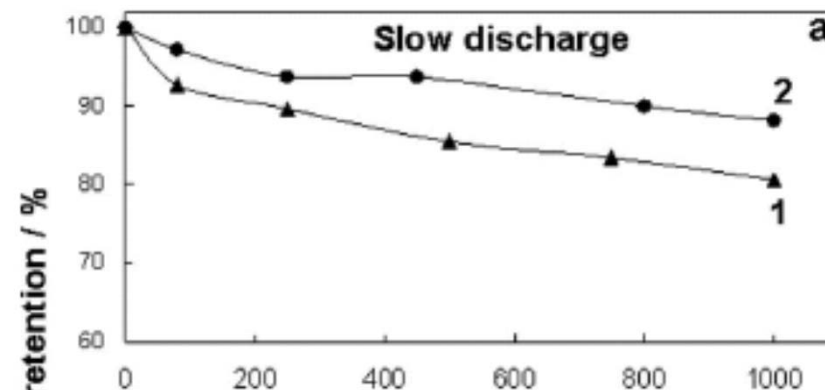
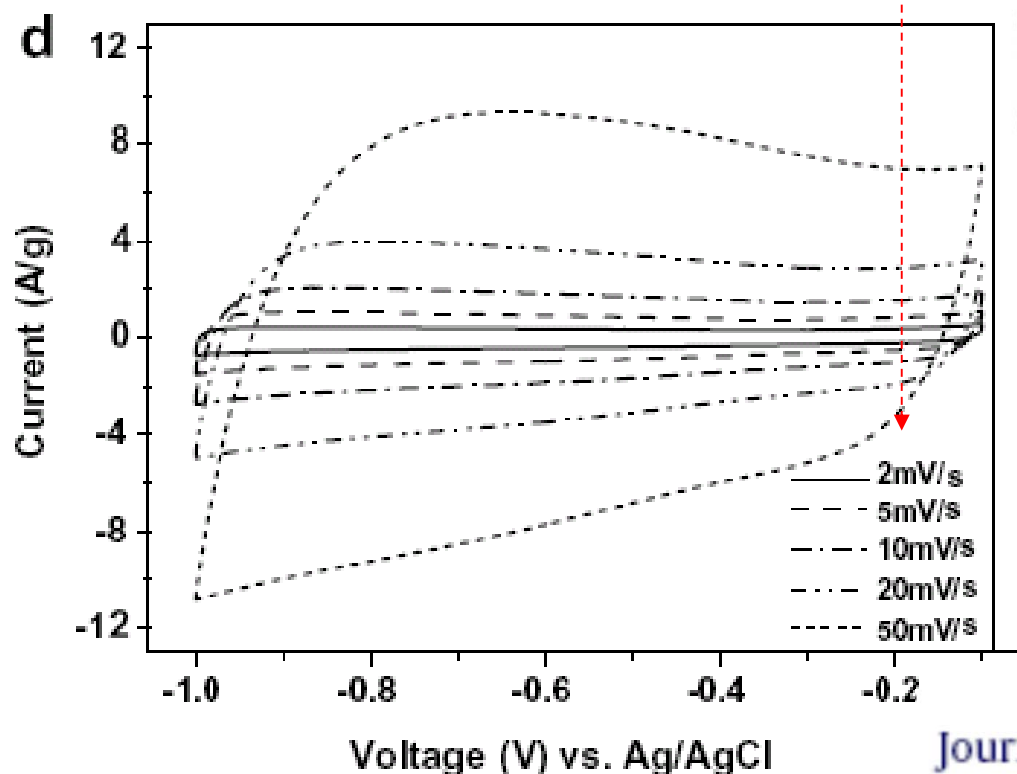
Другие модельные представления о строении
заряженной межфазной границы



Аккумуляция заряда на межфазной границе («двойнослойные» конденсаторы)

Углеродные материалы: десятки и сотни Ф/г

$$Q = \text{const} \longrightarrow I \sim v$$



Обзор:

Электролиты для углеродных «двойнослойных» конденсаторов

Organic electrolytes

- $(C_2H_5)_4N \cdot BF_4$ (TEA⁺BF₄⁻)
- $(C_2H_5)_3(CH_3)N \cdot BF_4$ (TEMA⁺BF₄⁻)
- $(C_2H_5)_4P \cdot BF_4$ (TEP⁺BF₄⁻)
- $(C_4H_9)_4N \cdot BF_4$ (TBA⁺BF₄⁻)
- $(C_6H_{13})_4N \cdot BF_4$ (THA⁺BF₄⁻)
- $(C_2H_5)_4N \cdot CF_3SO_3$
- $(C_2H_5)_4N \cdot (CF_3SO_2)_2N$ (TEA⁺TFSI⁻)

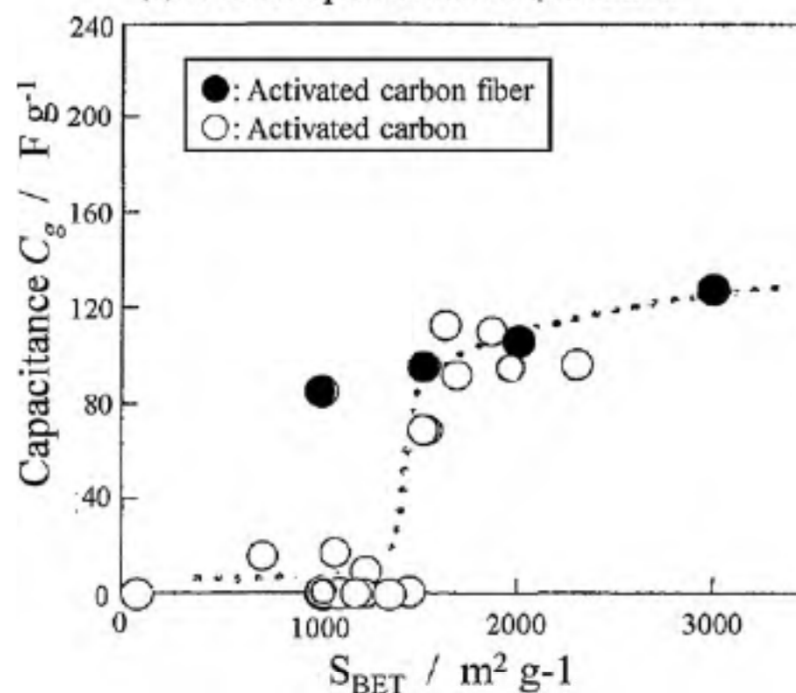
Inorganic electrolytes

- H₂SO₄
- KOH
- Na₂SO₄
- NaCl
- Li-PF₆
- Li-ClO₄

Solvents

- Acetonitrile (AN)
- γ-Butyrolactone (GBL)
- Dimethyl ketone (DMK)
- Propylene carbonate (PC)
- Water

(a) In non-aqueous LiClO₄ solution



(b) In H₂SO₄ aqueous solution

