Лекция 4 (13.03.2019)

Строение заряженных межфазных границ. Идеально поляризуемый электрод.

Явления на межфазных границах:

- Адсорбция (положительная, отрицательная)
- Пространственное разделение заряда

Общий термодинамический подход

Методы исследования адсорбции

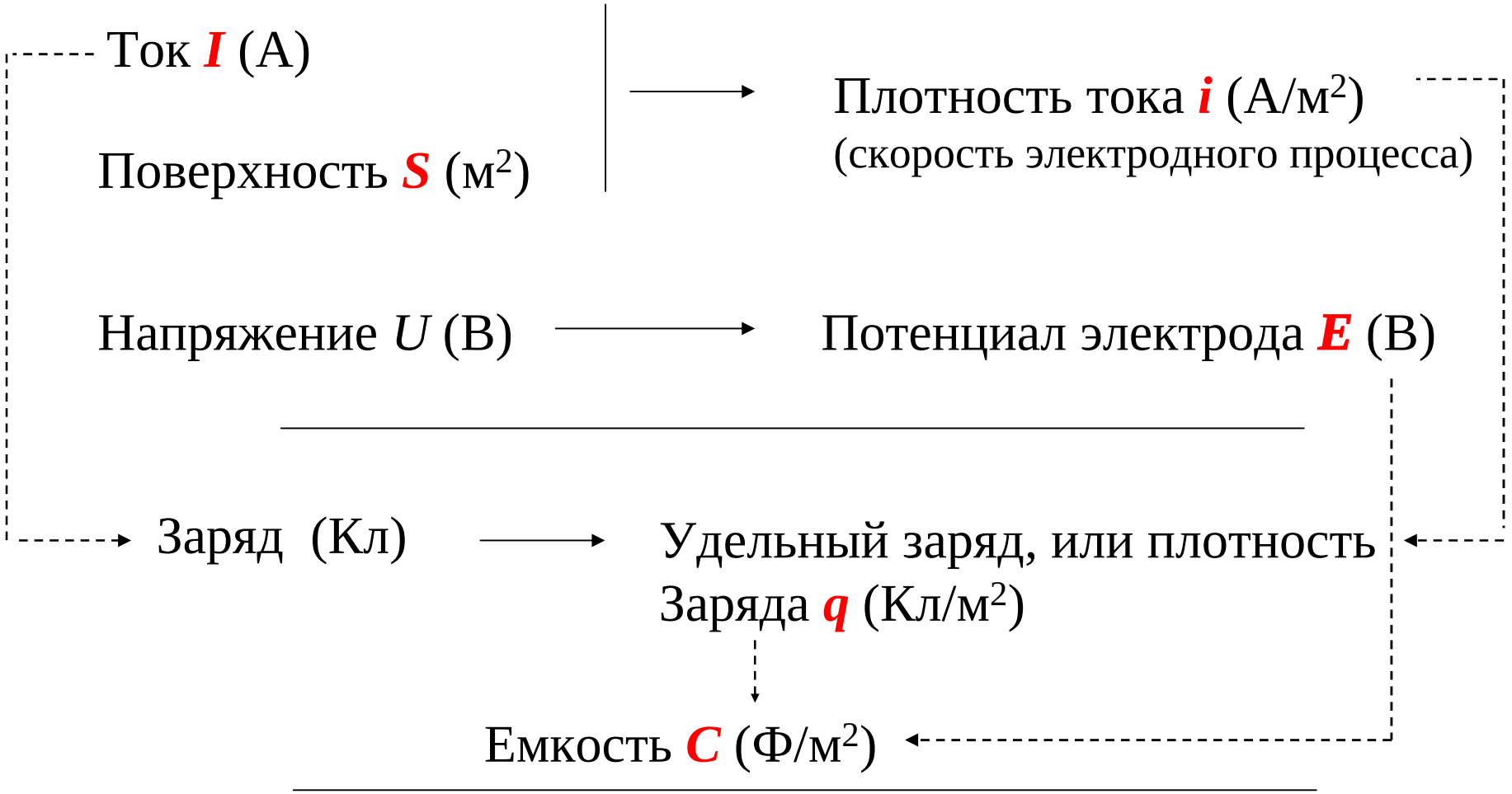
- электрокапиллярные кривые
- измерение дифференциальной емкости
- измерение заряда

Изотермы адсорбции

Модели заряженной межфазной границы

"Двойнослойные" конденсаторы

Важнейшие экспериментально измеряемые величины



Поверхностное (пограничное) натяжение ¥ (Н/м)

Поверхностный избыток (адсорбция) d (моль/м²)

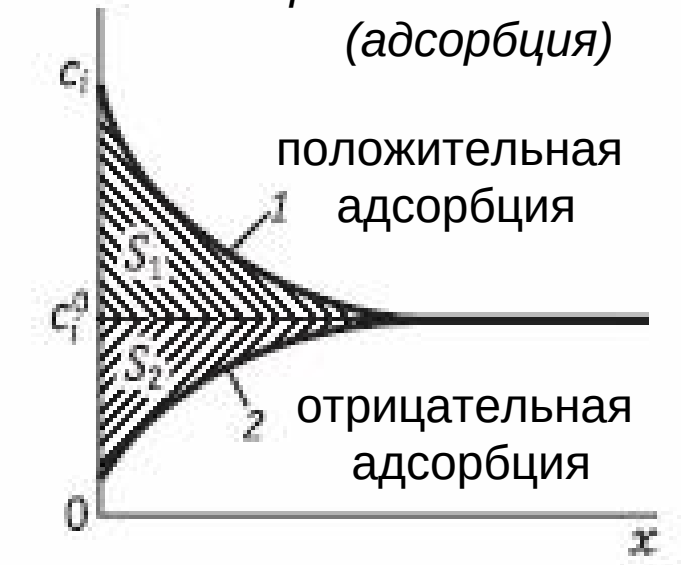
7.1 – 7.4 Адсорбция; пространственное разделение заряда; методы исследования заряженных границ

Уравнение Гиббса

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

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

$$¥ = \pm + \frac{d\pm}{d\ln s}$$

7.3 – 7.5

Электрокапиллярные явления

Уравнение Липпмана

$$d\pm = -qdE - \sum_i (\Gamma_i d\mu_i)$$

$$\left(\frac{\partial \pm}{\partial E}\right)_{a_i} = -q$$

Эксперимент

Капиллярный электрометр

$\pm, E;\ \pm, a_i$

$C, E;\ C, a_i$

Импеданс

$\longrightarrow$

$q, E;\ q, a_i$

$\Gamma_i, E;\ \Gamma_i, a_i$

Вольтамперометрия

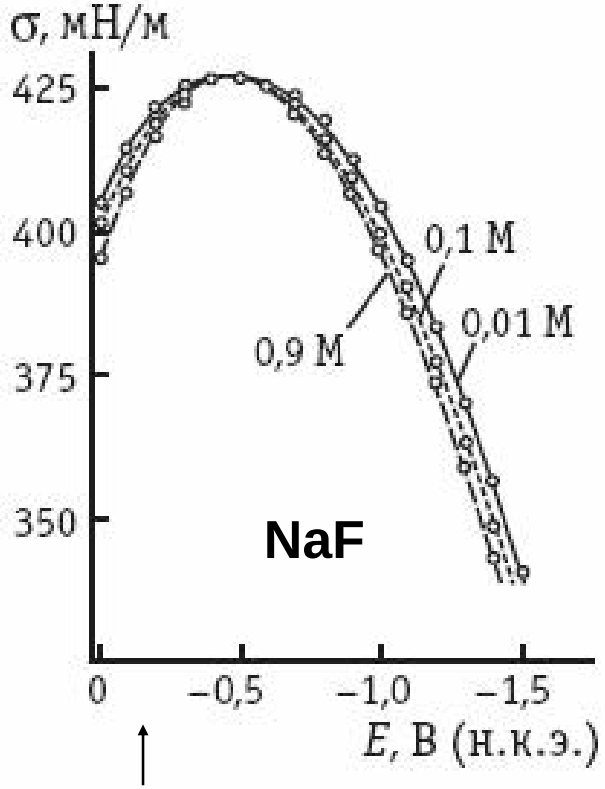
$$\frac{dU}{dt} = R\frac{dI}{dt} + \frac{I}{C};$$

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

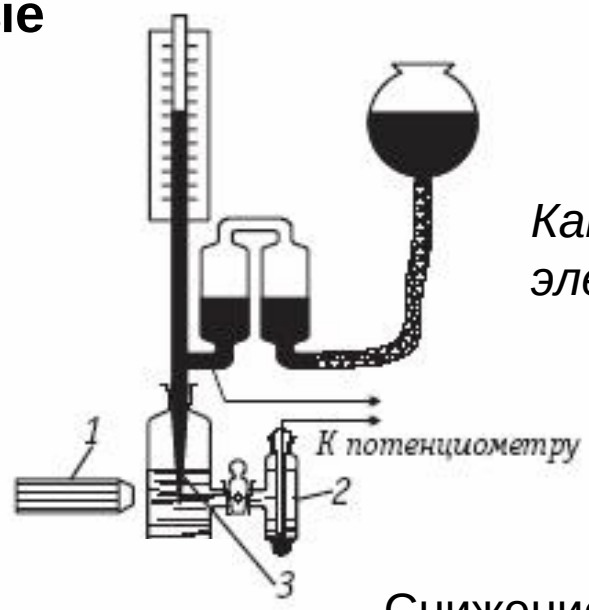
Скорость развертки, В/с

Электрокапиллярные кривые

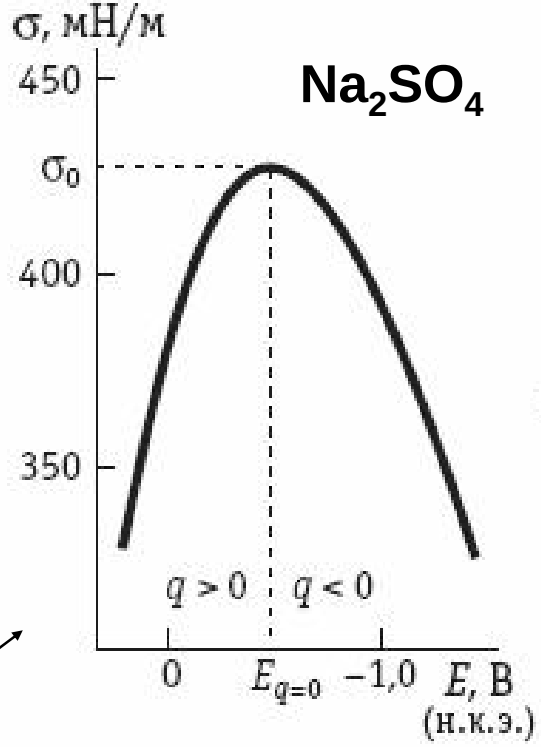
7.3



Снижение ± с ростом концентрации раствора (**при постоянном E**)

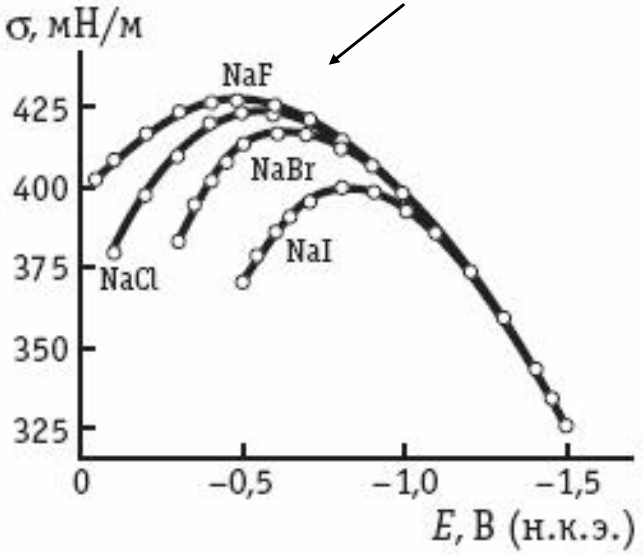


Капиллярный электрометр Гуи



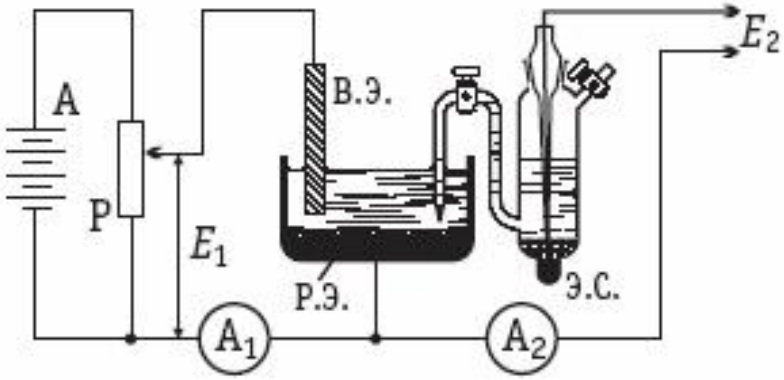
Асимметрия ±,E-кривых в несимметричном электролите

Снижение ± при специфической адсорбции

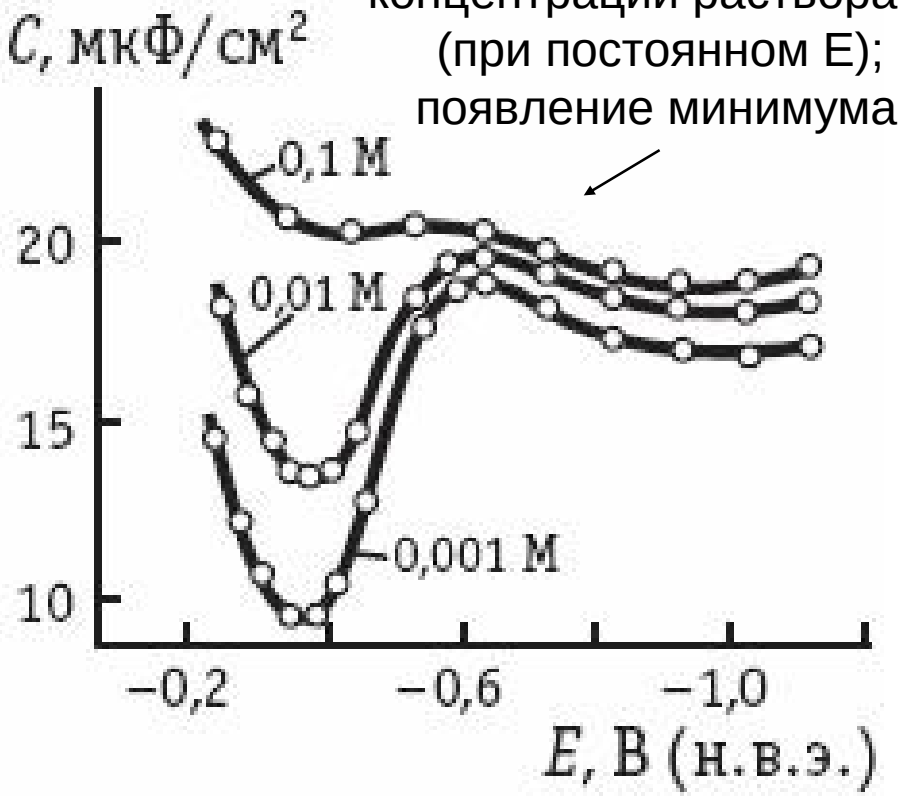


7.4

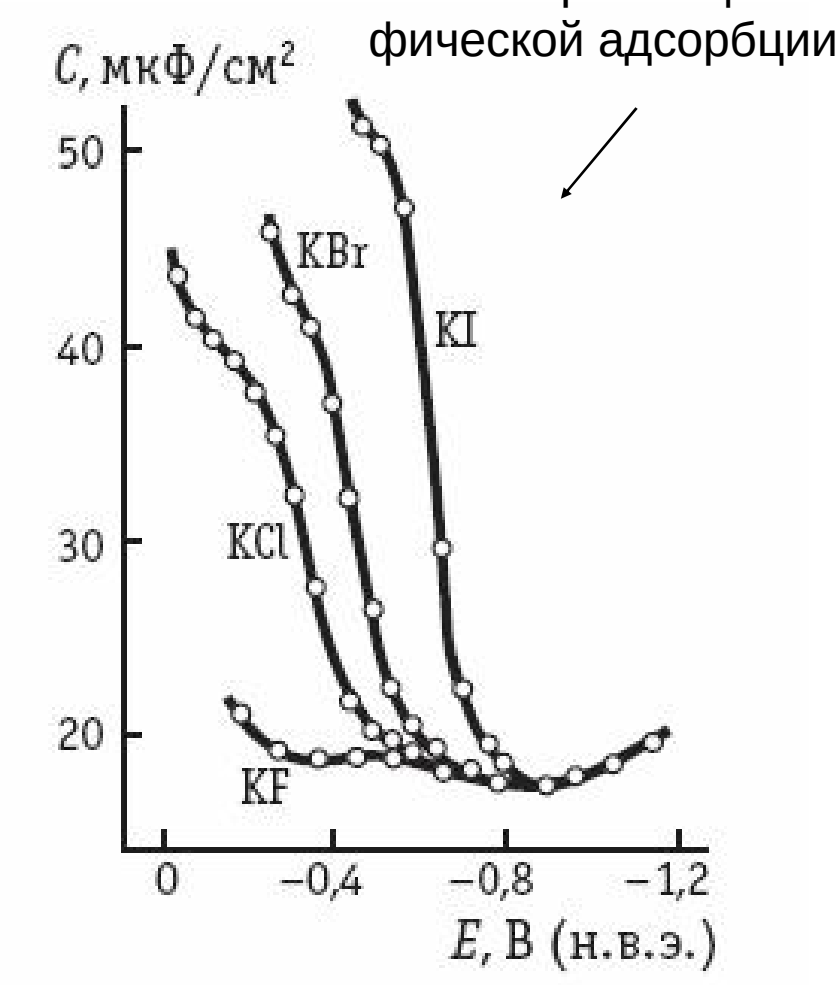
Кривые дифференциальной емкости



Снижение С при снижении концентрации раствора (при постоянном Е); появление минимума

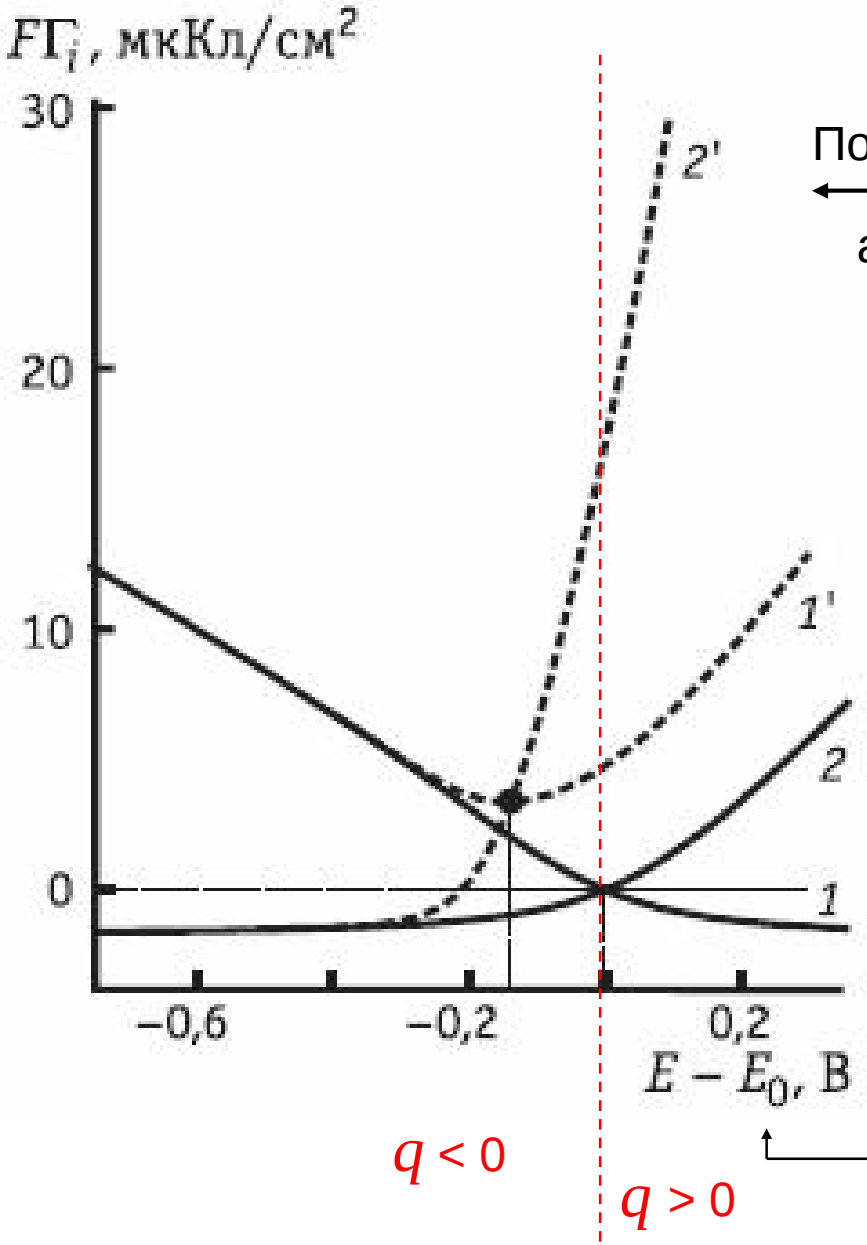


Рост С при специфической адсорбции



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)*

Изотермы адсорбции - феноменология

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

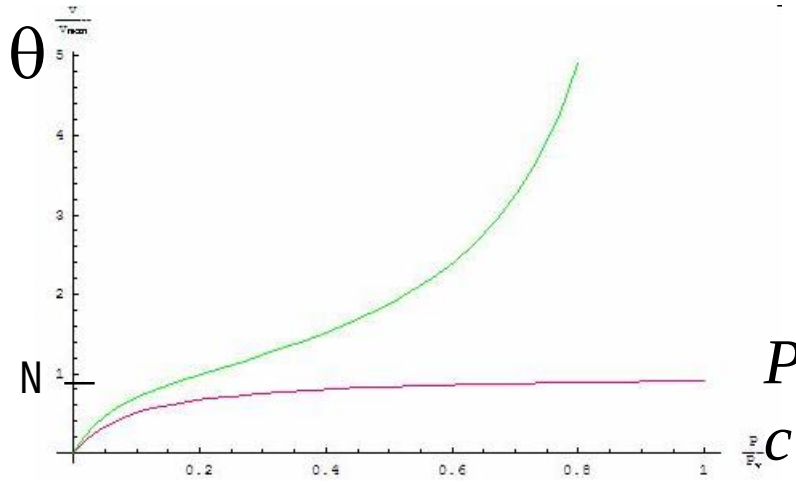
$$\Gamma = \Gamma_{max}\,\theta \quad \longleftarrow \quad \textit{Степень заполнения (безразмерная)}$$

Изотерма Лэнгмюра

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

Изотерма БЭТ

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



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

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

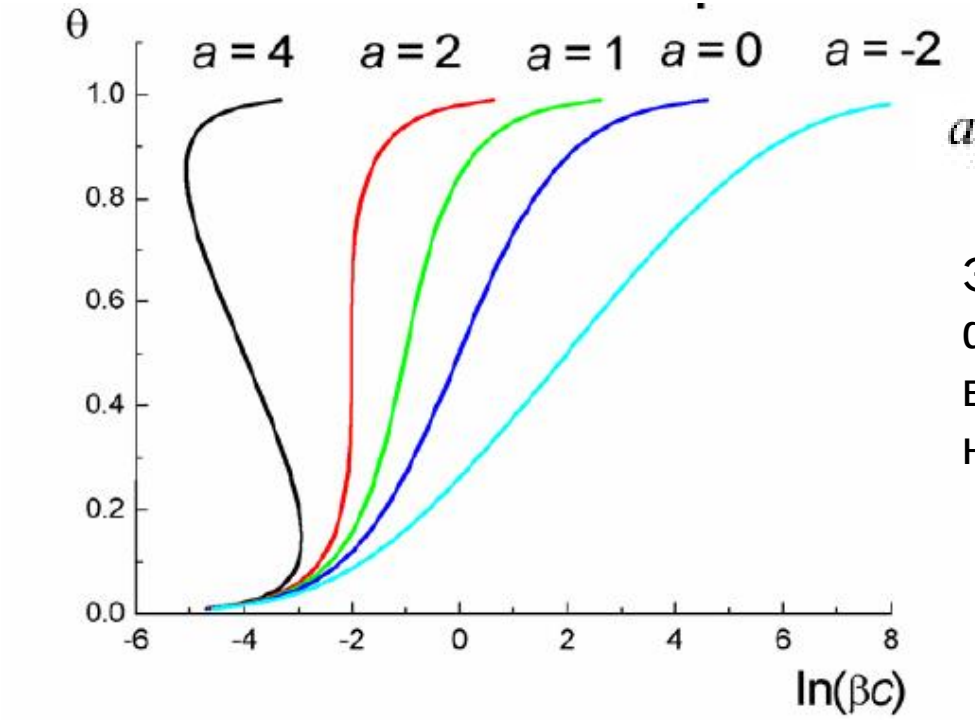
$$\Gamma = \Gamma_{max}\,\bar{}$$

Изотерма Фрумкина

Степень заполнения (безразмерная)

аттракционная постоянная

$$(E)c = \frac{\bar{}}{1-\bar{}} \exp(-2\bar{a}\,\bar{})$$

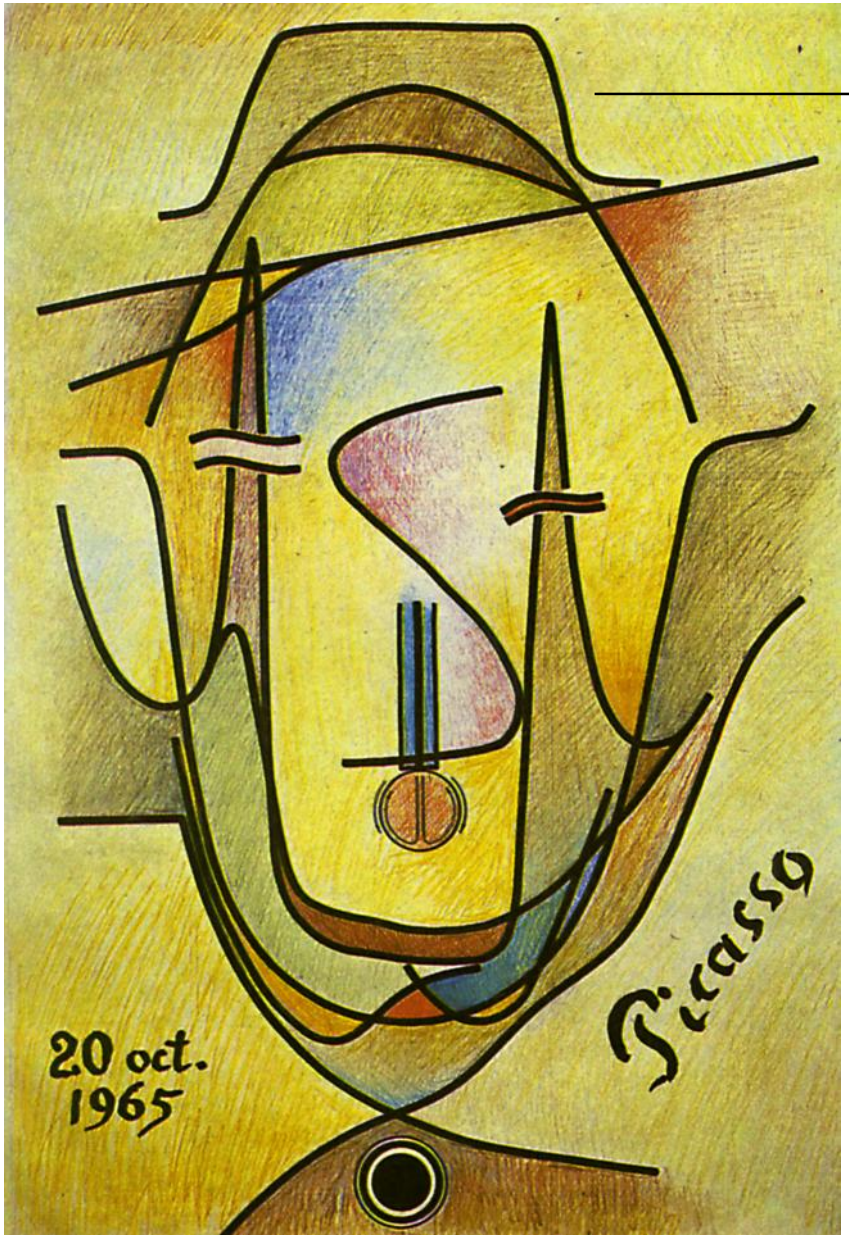


Внимание!

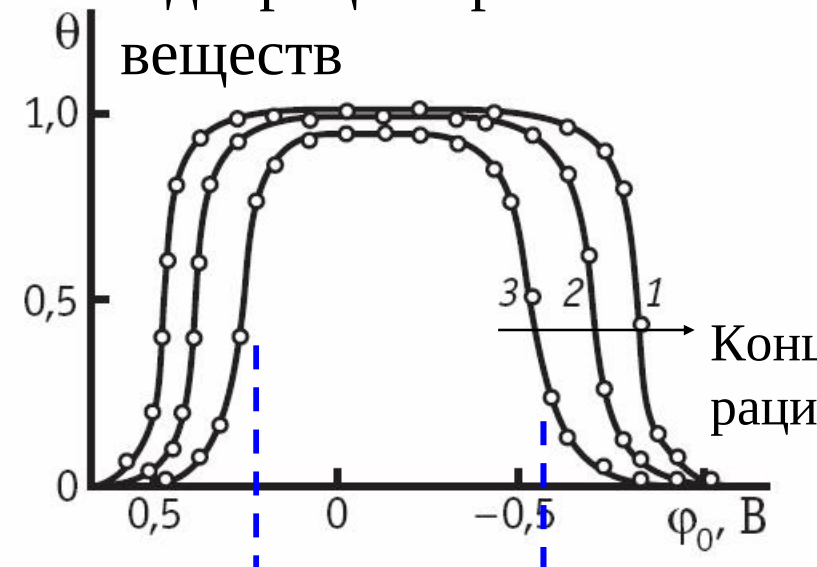
$$a_{H(a)} = \{\theta_{H(a)}/(1-\theta_{H(a)})\}\exp(g\theta_{H(a)})$$

Это просто другая форма записи (чаще в зарубежных источниках)

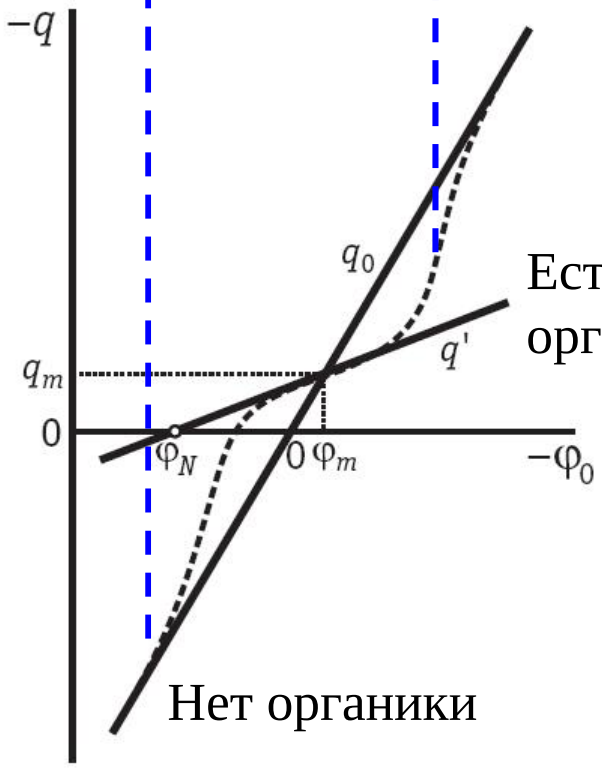
2a = -g



Адсорбция органических веществ



Концент-рация

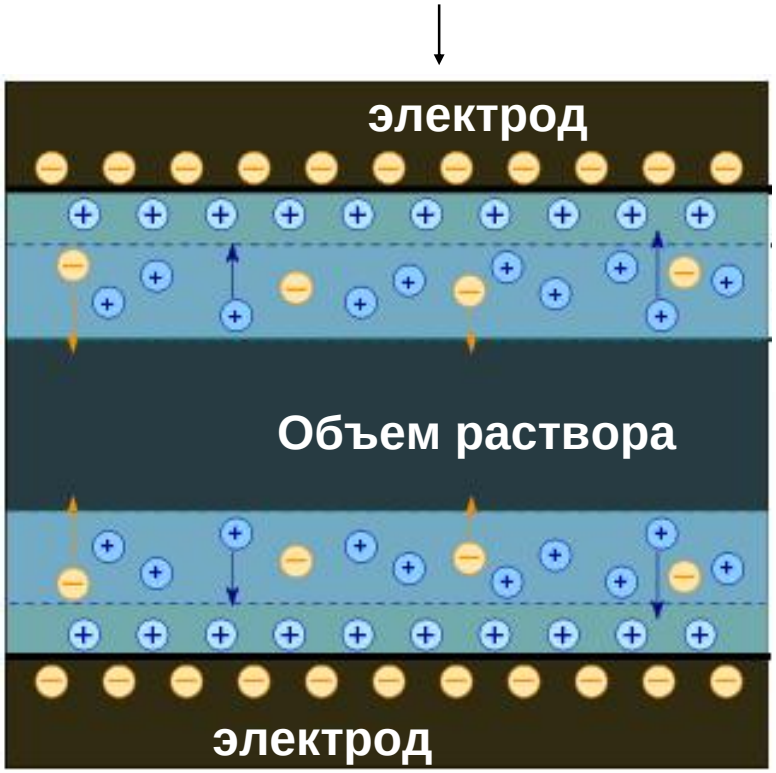


Есть органика

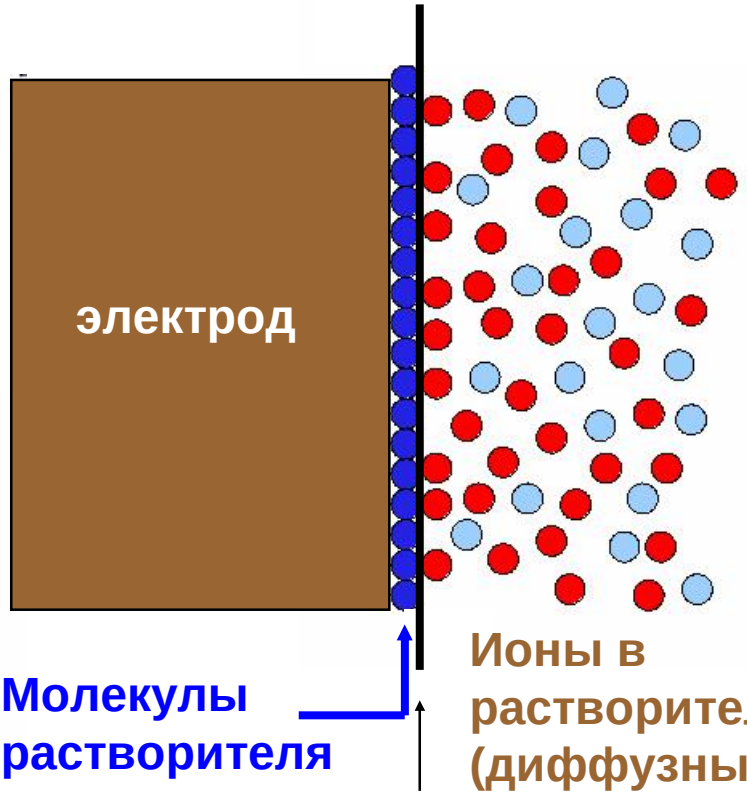
Нет органики

Строение межфазной границы (очень условно!)

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



СКОРЕЕ ТАКОЕ:



Outer Helmholz 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 <u>только вдоль нормали</u> к поверхности

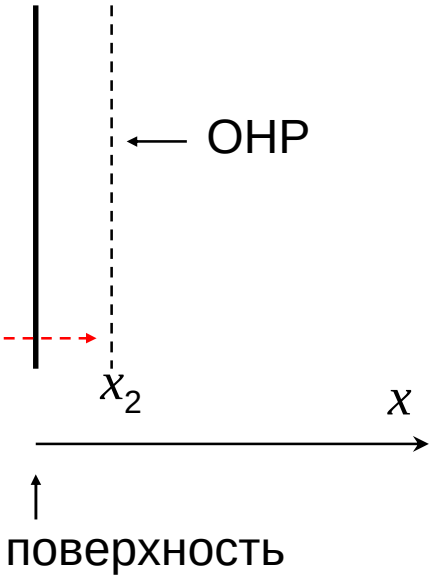
1,1-электролит

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

Уравнение Пуассона

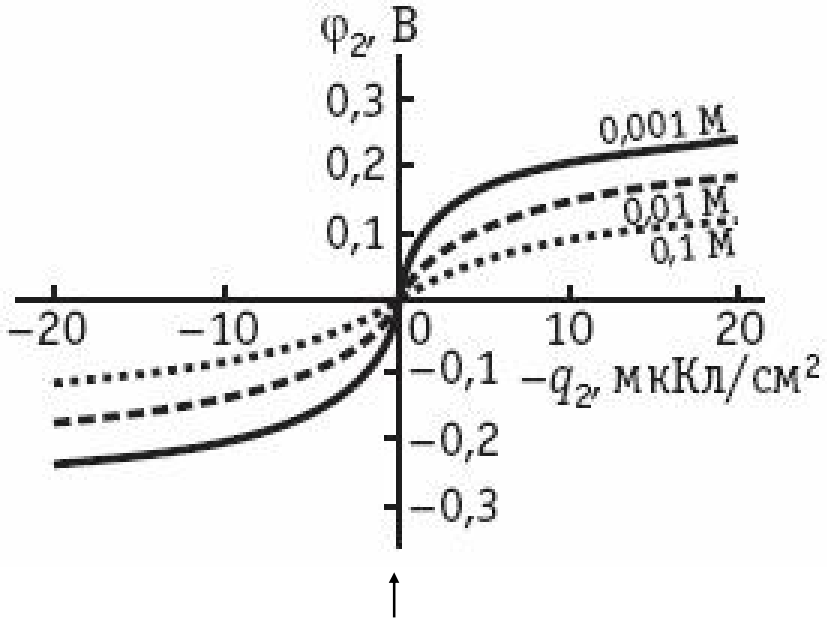
$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\varepsilon_0\varepsilon}$$

$$q = \int_{x_2}^{\infty} \rho\, dx \longrightarrow \boxed{q = -2\sqrt{2RT\varepsilon_0\varepsilon}\sqrt{c}\;\mathrm{sh}\left(\frac{F\varphi_2}{2RT}\right)}$$



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

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



Потенциал нулевого заряда

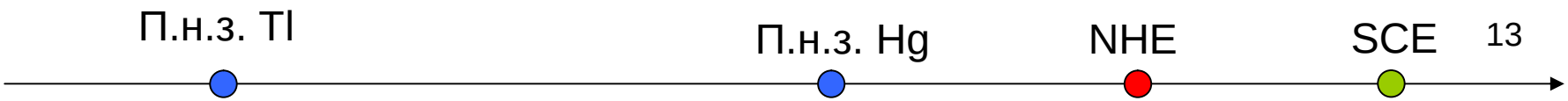
- потенциал на ОНР при постоянном заряде поверхности растет при снижении концентрации электролита

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

Разности потенциалов нулевого заряда металлов

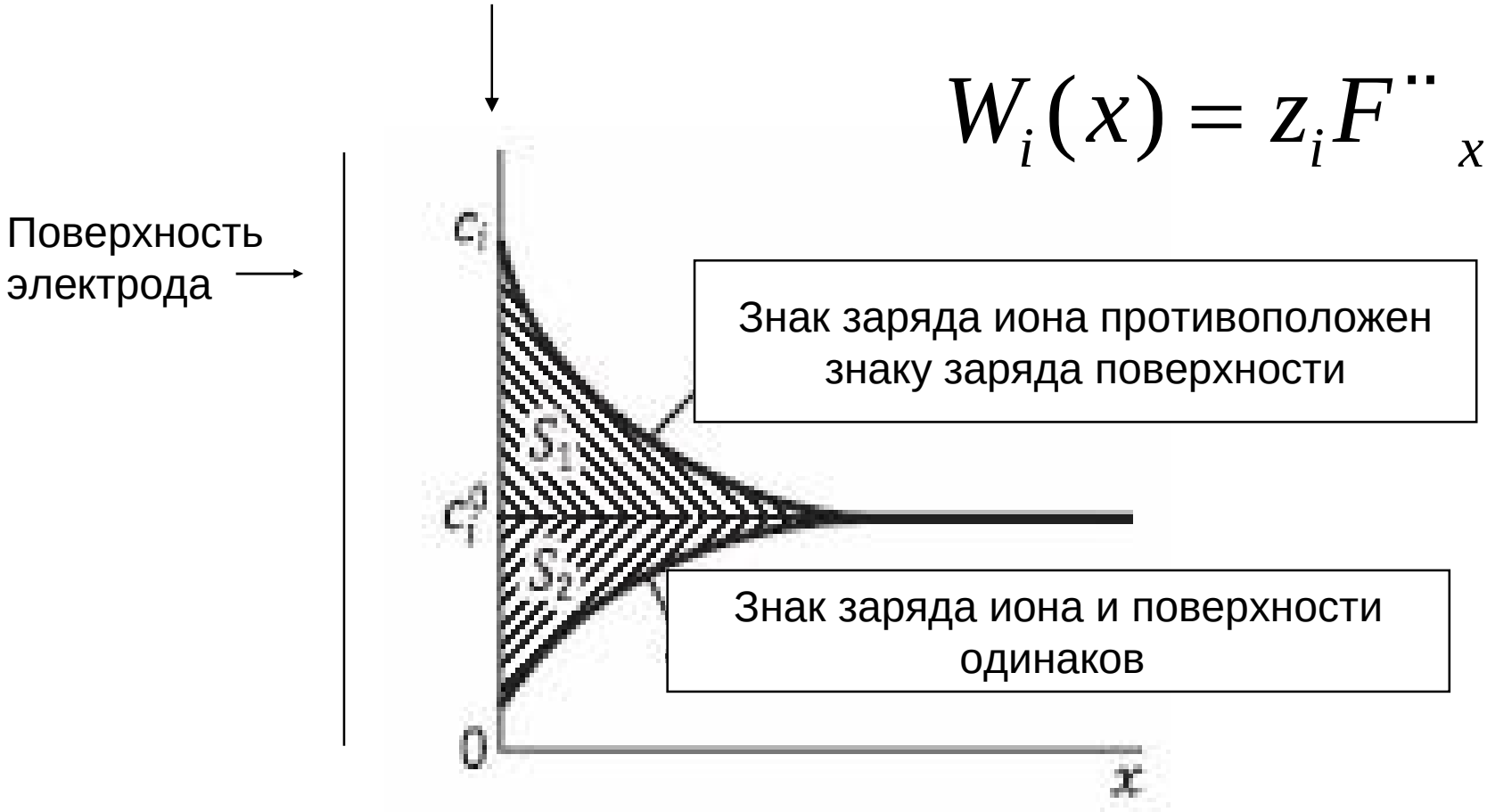
Металлы	$\Delta E_{q=0}$, В
Hg–Tl	0,52
Hg–Sn	0,23
Hg–Bi	0,19
Hg–Sb	−0,04
Hg–In	0,46
Hg–Pb	0,41
Hg–Cd	0,56
Hg–Ga	0,50

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



Расчет концентраций ионов на внешней плоскости Гельмгольца

$$W_i(x) = z_i F \varphi_x$$



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

7.11 – 7.14

Другие модельные представления о строении заряженной межфазной границы

Г.Гельмгольц, 1853 $C = ££_0 / d$

Теория диффузного слоя Гуи-Чапмена

О. Штерн, 1924

Учет собственного размера ионов

Грэм

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

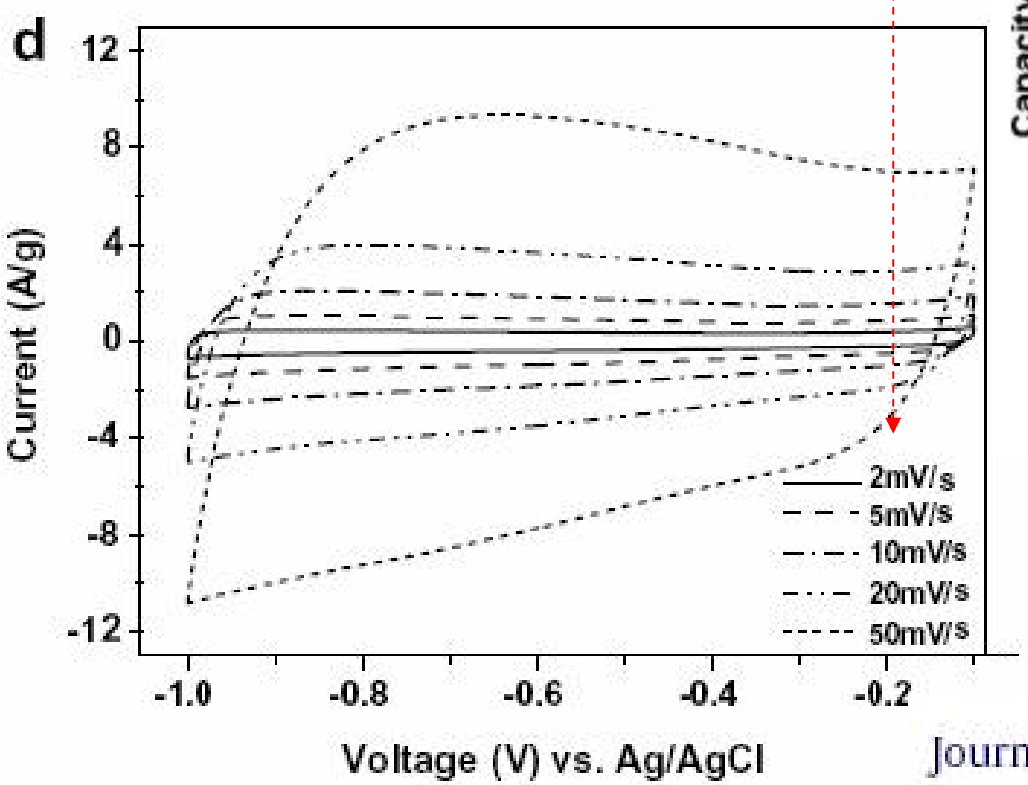
предполагается не зависящей от состава раствора

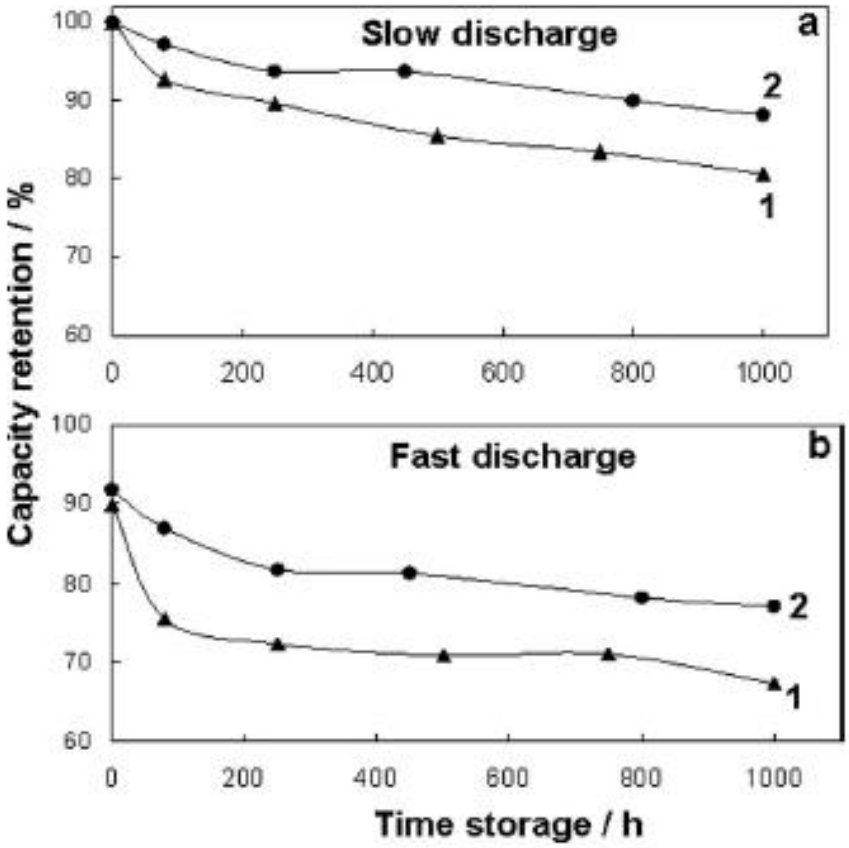
$$C_{дифф} = \frac{F}{2RT}\sqrt{4A^2c + q^2}$$

Аккумулирование заряда на межфазной границе («двойнослойные» конденсаторы)

Углеродные материалы: десятки и сотни Ф/г

Q = const ⟶ I ~ v





Обзор:

Journal of Power Sources 195 (2010) 7880–7903

Электролиты для углеродных «двойнослойных» конденсаторов

Organic electrolytes

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

Inorganic electrolytes

H_2SO_4
KOH
Na_2SO_4
NaCl
$Li{\cdot}PF_6$
$Li{\cdot}ClO_4$

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