

Лекция 5 (05.05.2015)

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



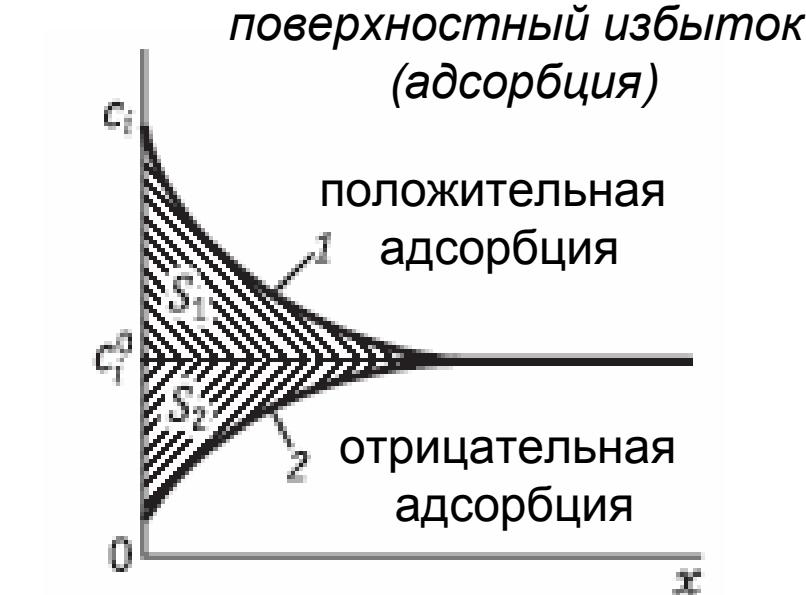
7.1 – 7.4

Адсорбция; пространственное разделение заряда; методы исследования заряженных границ

Уравнение Гиббса

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

↑
Обратимая
поверхностная
работа



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

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

Электрокапиллярные явления

Уравнение Липпмана

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

Эксперимент

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

Капиллярный электрометр

$$\begin{array}{c|c} \sigma, E; \sigma, a_i & q, E; q, a_i \\ C, E; C, a_i & \Gamma_i, E; \Gamma_i, a_i \end{array}$$

Импеданс

Вольтамперометрия

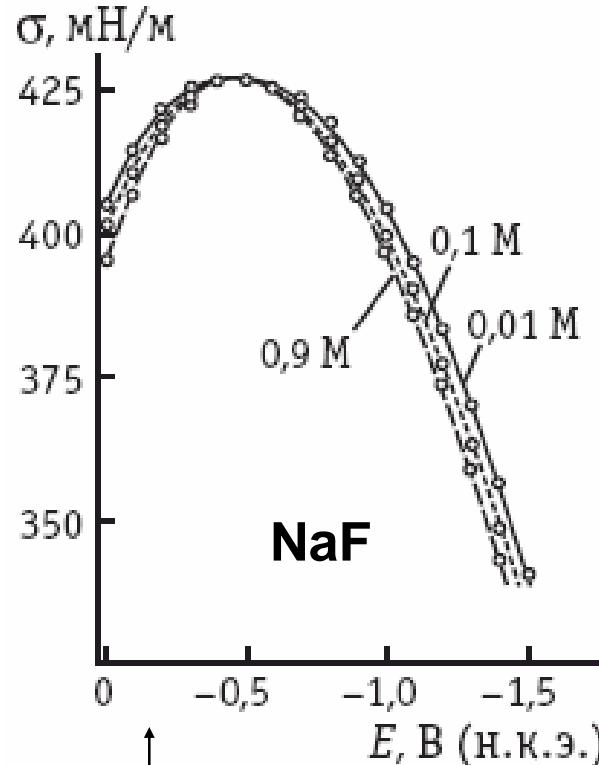
$$\frac{dU}{dt} = R \frac{dI}{dt} + \frac{I}{C};$$

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

Скорость развертки, В/с ⁴

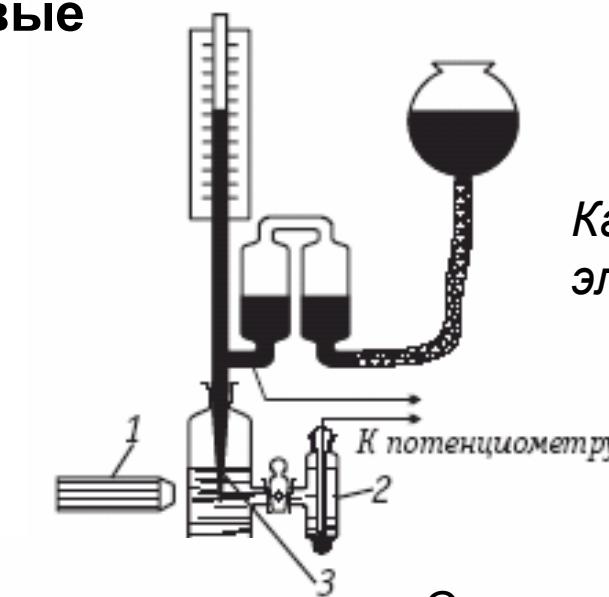
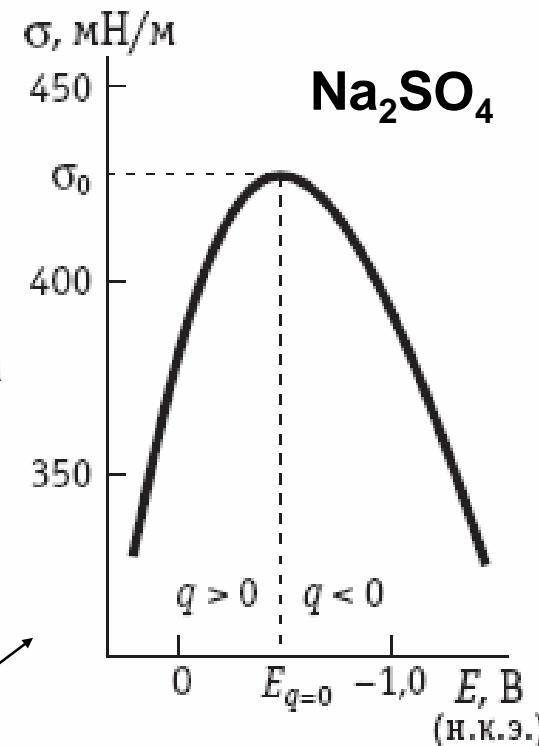
Электрокапиллярные кривые

7.3



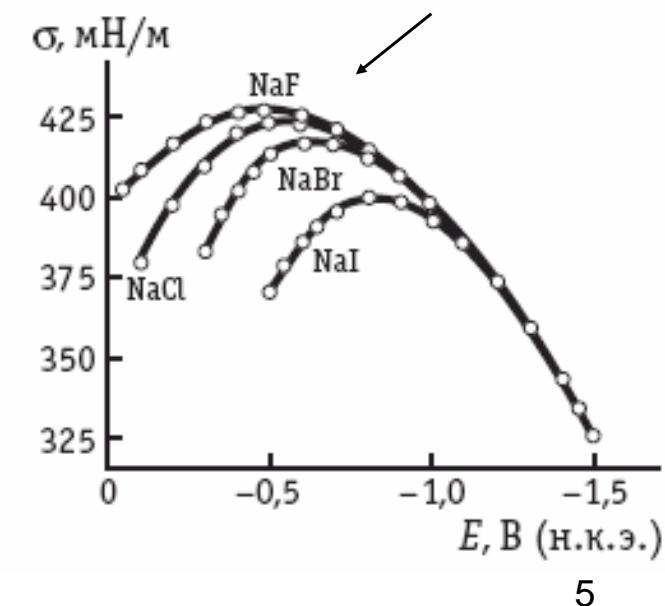
Снижение σ с ростом концентрации раствора (при постоянном E)

Асимметрия σ, E -кривых в несимметричном электролите

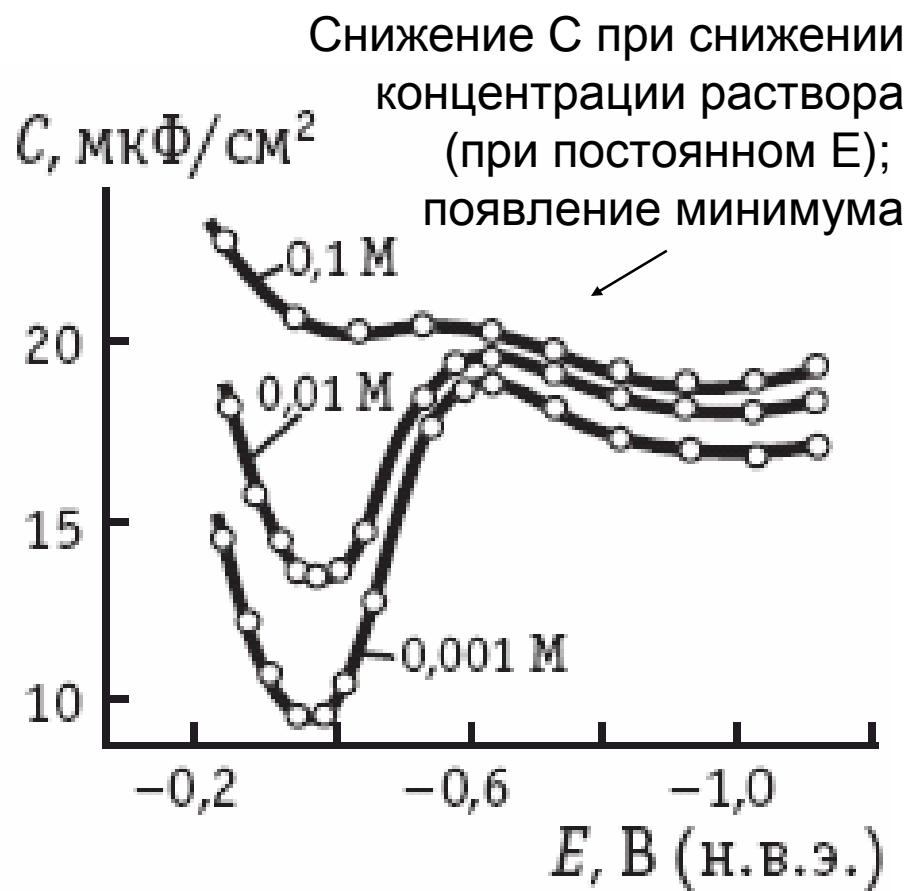
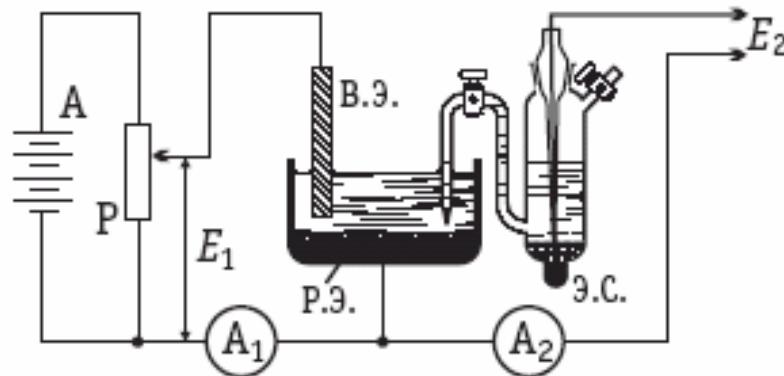


Капиллярный электрометр Гуи

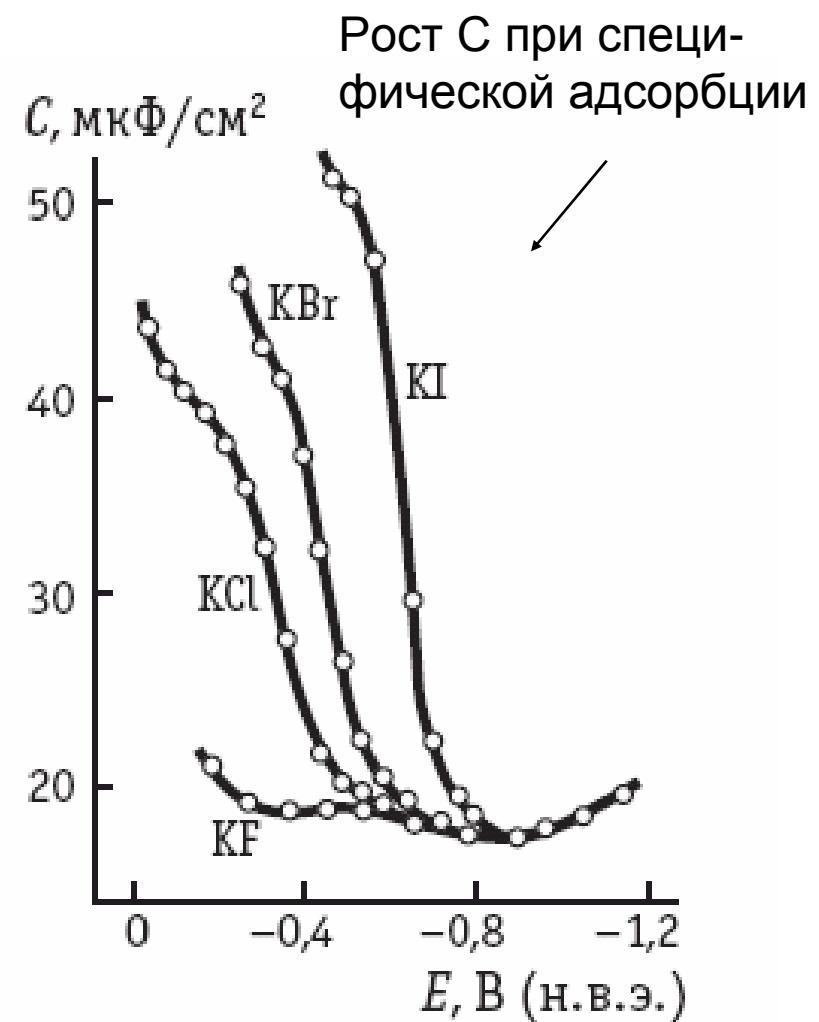
Снижение σ при специфической адсорбции



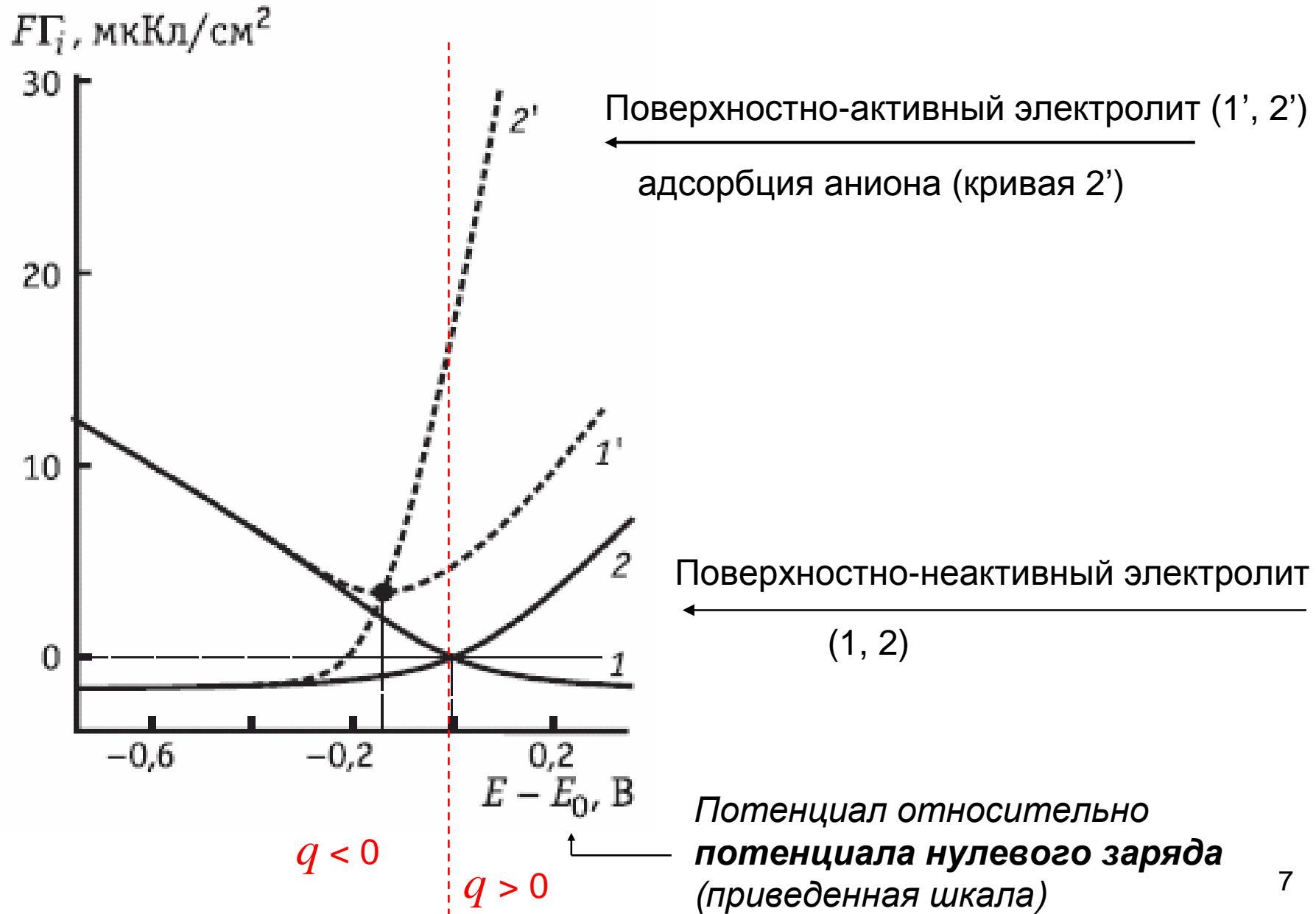
7.4



Кривые дифференциальной емкости



Поверхностные избытки



Изотермы адсорбции - феноменология

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

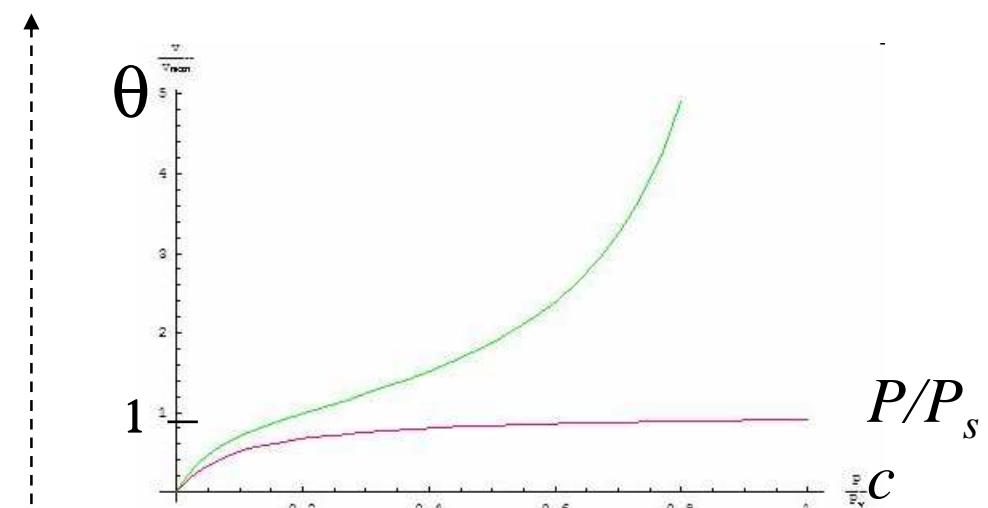
$$\Gamma = \Gamma_{\max} \theta \quad \longleftarrow \text{Степень заполнения (безразмерная)}$$

Изотерма Лэнгмюра

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

Изотерма БЭТ

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



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

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

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

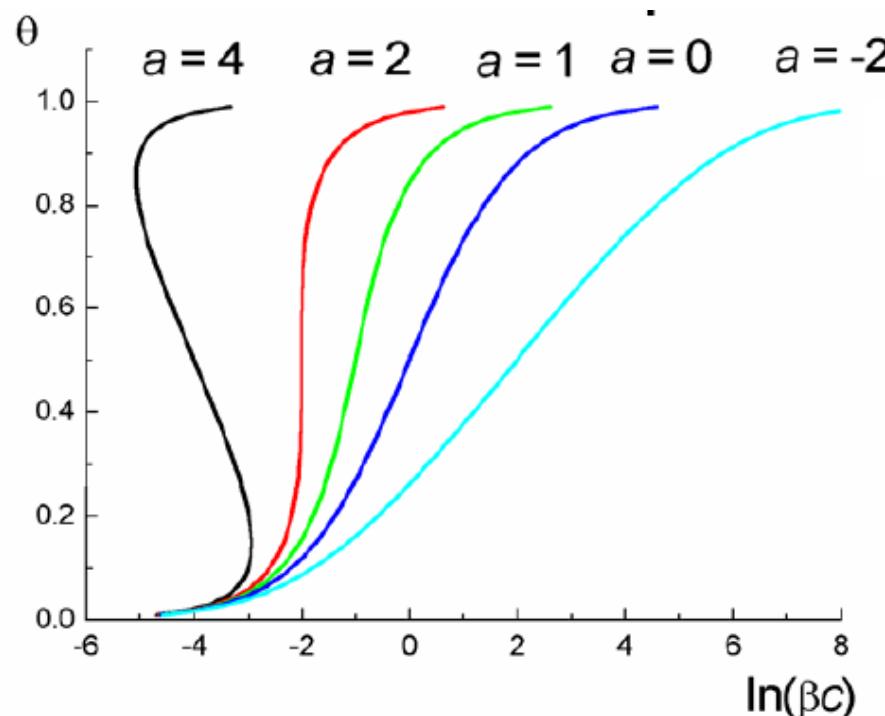
↑

*Степень заполнения
(безразмерная)*

Изотерма Фрумкина

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

аттракционная постоянная



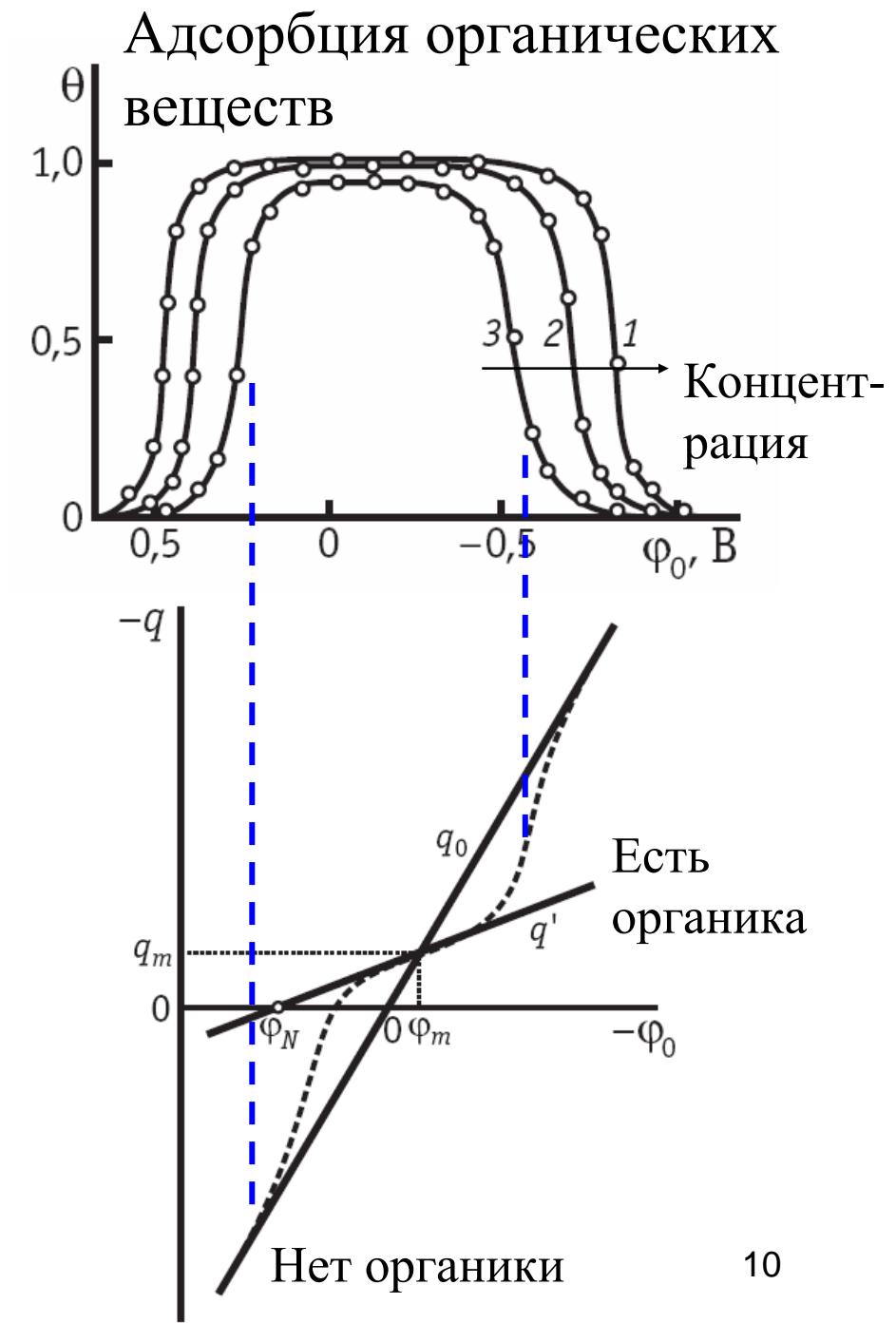
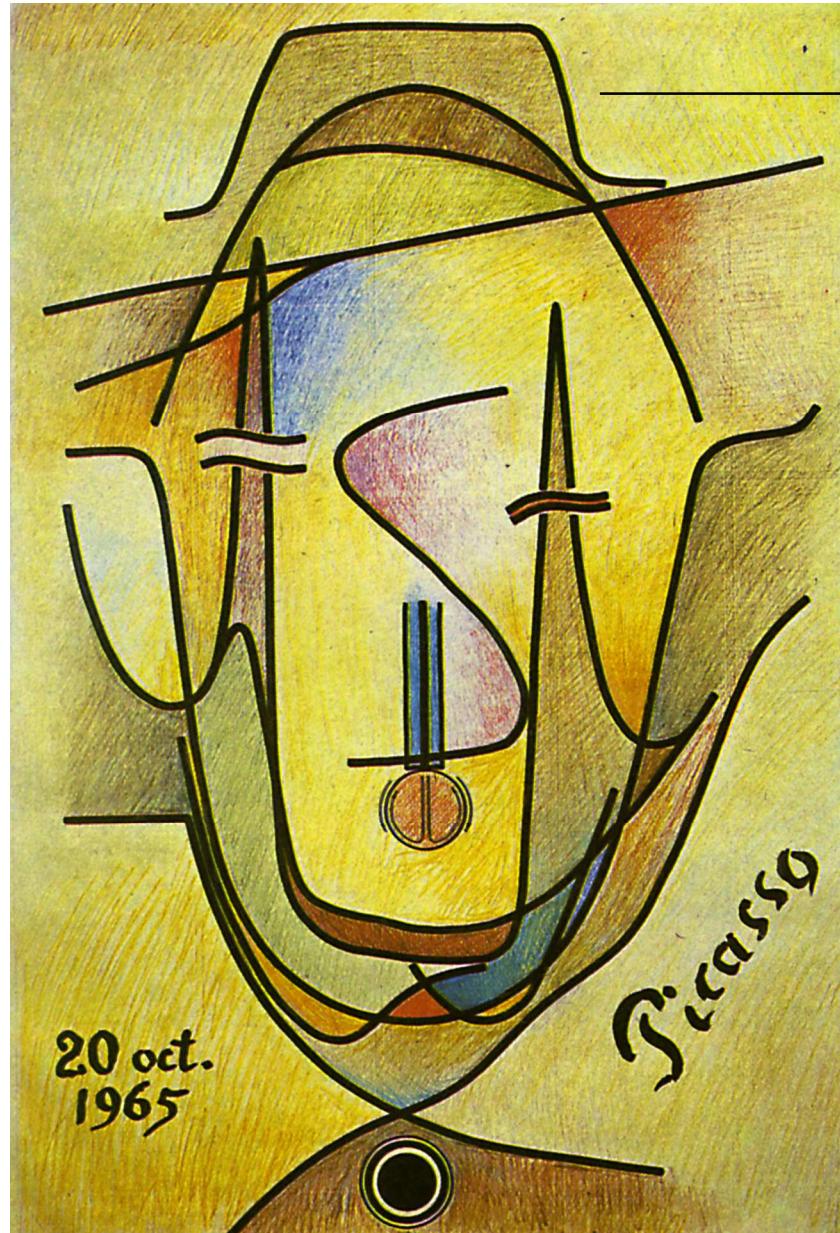
Внимание!

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

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

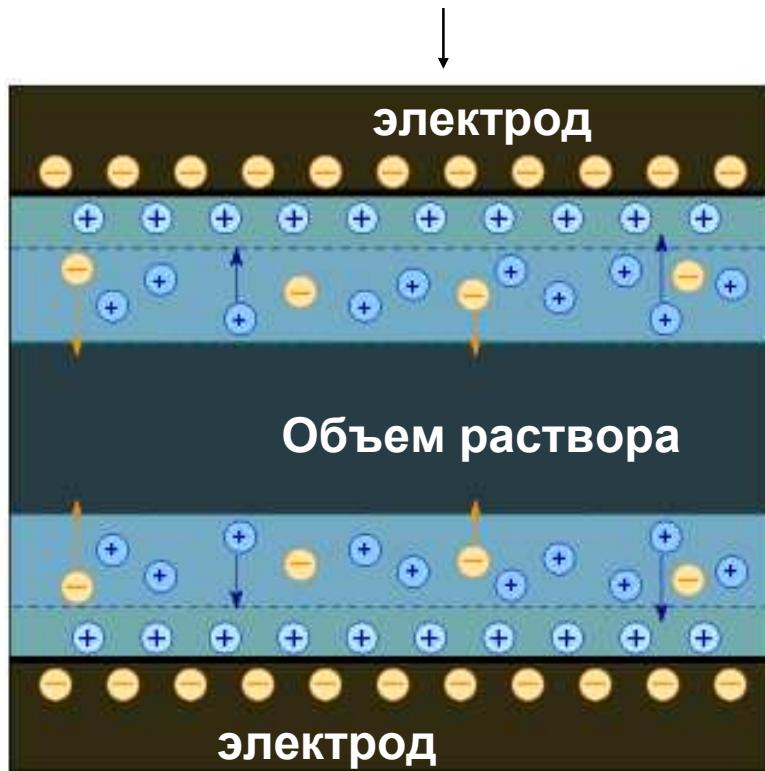
↑

$2a = -g$

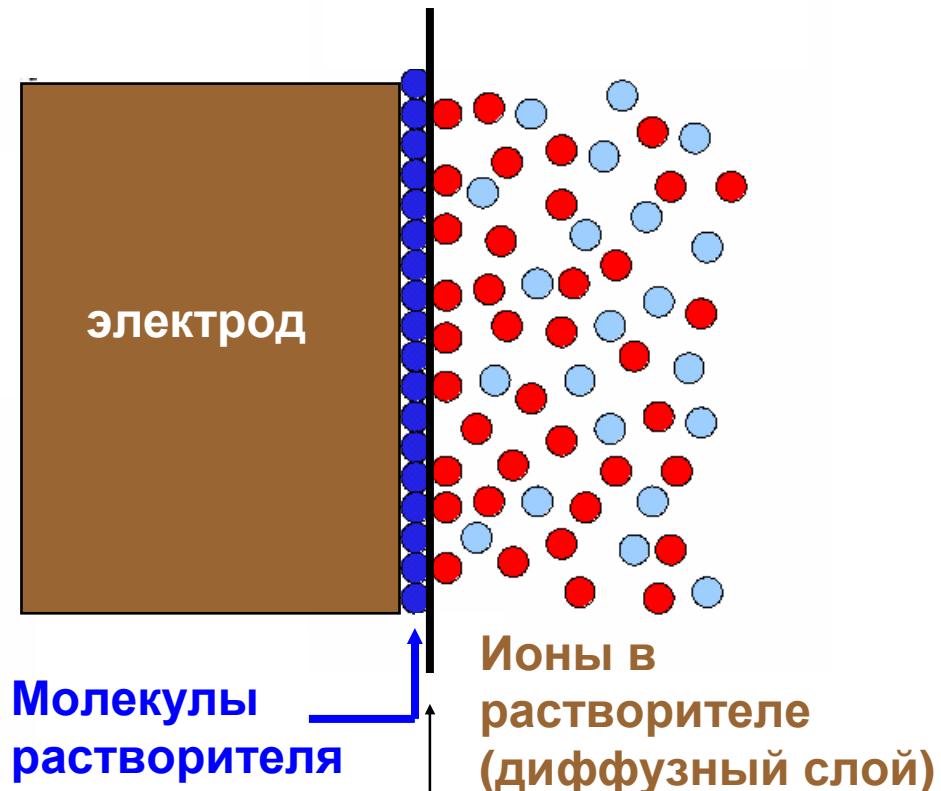


Строение межфазной границы (очень условно!)

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



СКОРЕЕ ТАКОЕ:



(но бывает и куда более сложное)

Распределение потенциала в диффузном слое

Уравнение Пуассона-Больцмана

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{F}{\epsilon_0 \epsilon} \sum_i c_i^{(0)} z_i \exp\left(-\frac{z_i F \phi(x)}{RT}\right)$$

Ж.Гуй, 1910,
Д.Чапмен, 1913:
Точное решение для случая
изменения поля только вдоль
нормали к поверхности

1,1-электролит

Уравнение Пуассона

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\epsilon_0 \epsilon}$$

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

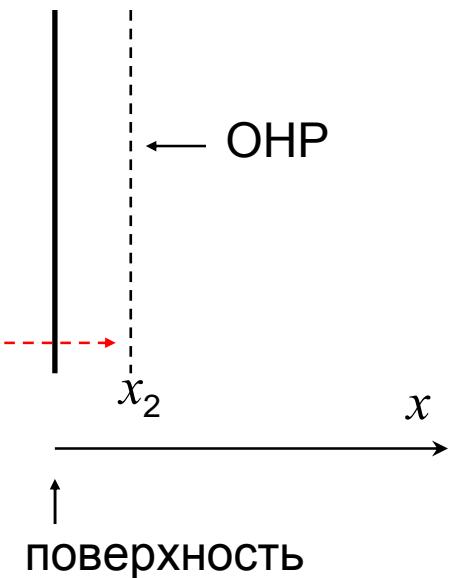
$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{2Fc}{\epsilon_0 \epsilon} \operatorname{sh}\left(\frac{F\phi}{RT}\right)$$

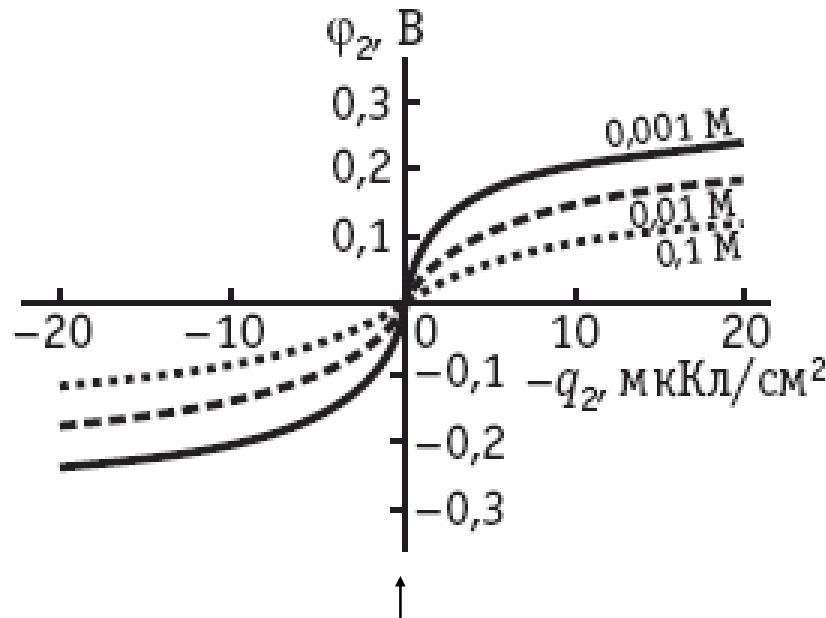
$$q = -2\sqrt{2RT\epsilon_0\epsilon} \sqrt{c} \operatorname{sh}\left(\frac{F\phi_2}{2RT}\right)$$

$$\phi \approx \phi_2 \exp(-Kx)$$

$$K^{-1}$$

- 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.

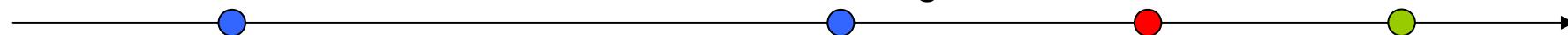
П.н.з. Tl

П.н.з. Hg

NHE

SCE

13



Другие модельные представления о строении заряженной межфазной границы

Г.Гельмгольц, 1853

$$C = \epsilon \epsilon_0 / d$$

Теория диффузного слоя
Гуи-Чапмена

О. Штерн, 1924

Учет собственного
размера ионов

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

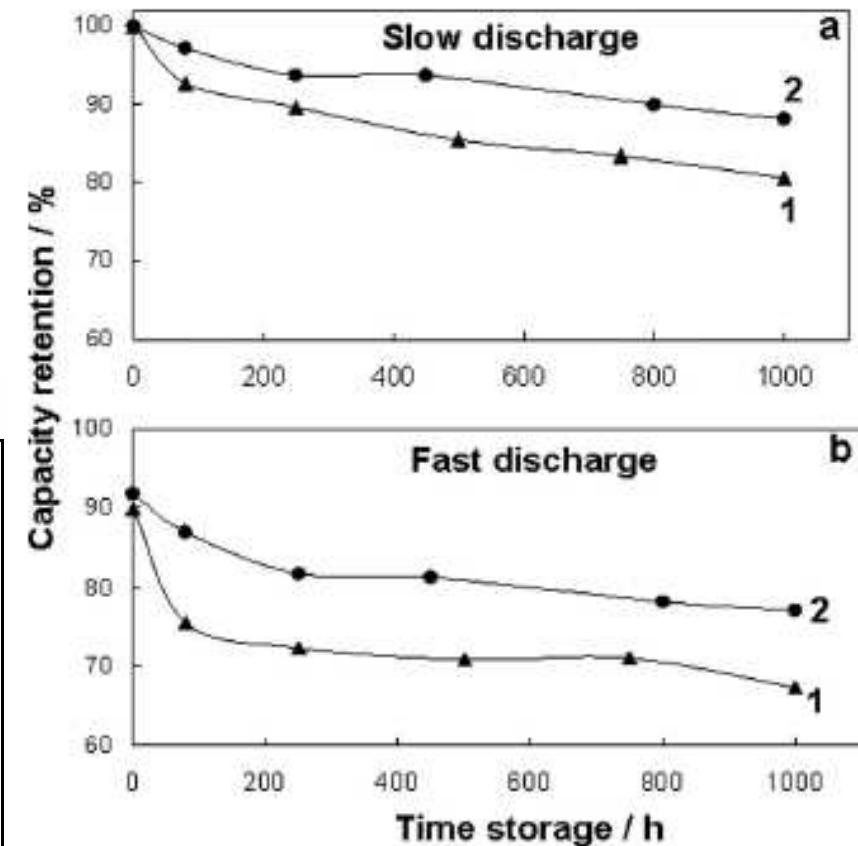
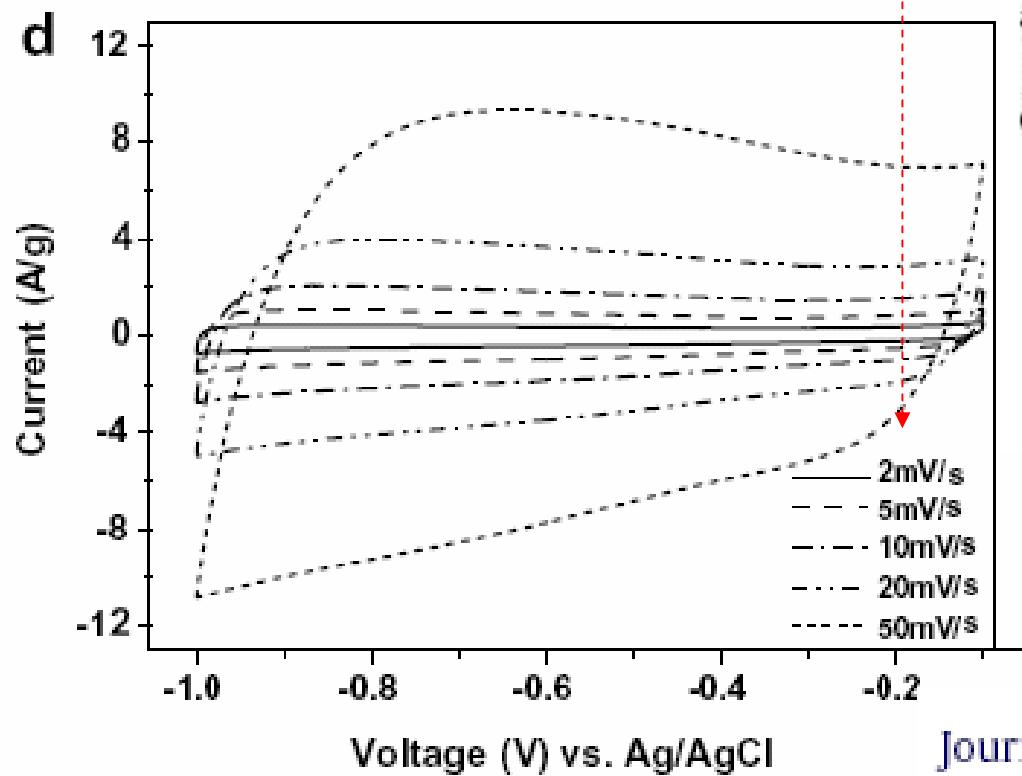
*предполагается не зависящей
от состава раствора*

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

Аккумулирование заряда на межфазной границе ('двойнослойные' конденсаторы)

Углеродные материалы: десятки и
сотни Ф/г

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



Обзор:

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 $^-$)

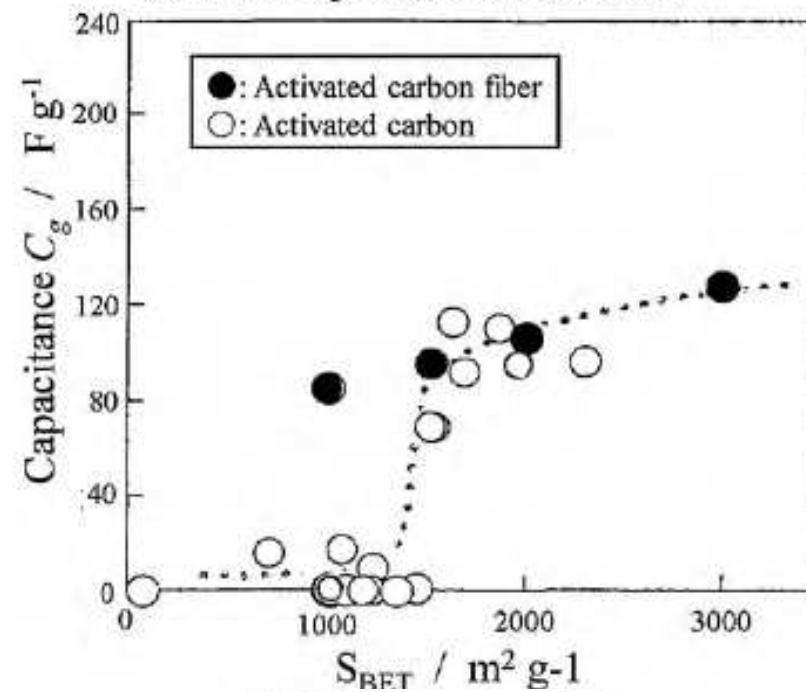
Inorganic electrolytes

- 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

