

Строение заряженных межфазных границ. Понятия, термодинамика и феноменология

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

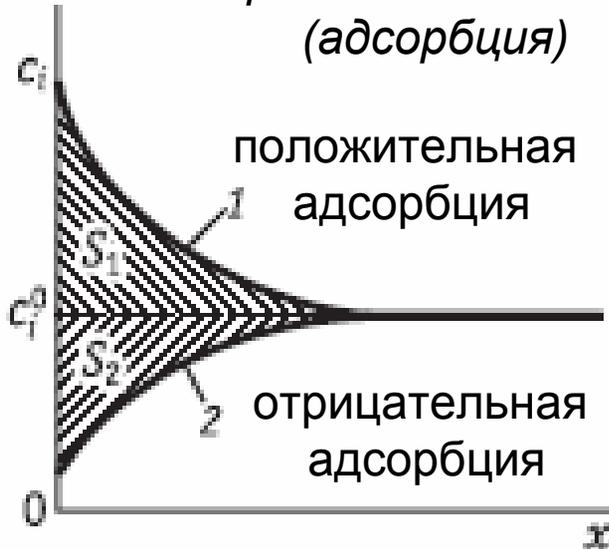
7.1 – 7.4 Адсорбция; пространственное разделение заряда; методы исследования заряженных границ

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

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

Электрокапиллярные явления

Уравнение Липпмана

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

Эксперимент

Капиллярный электрометр

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

Импеданс

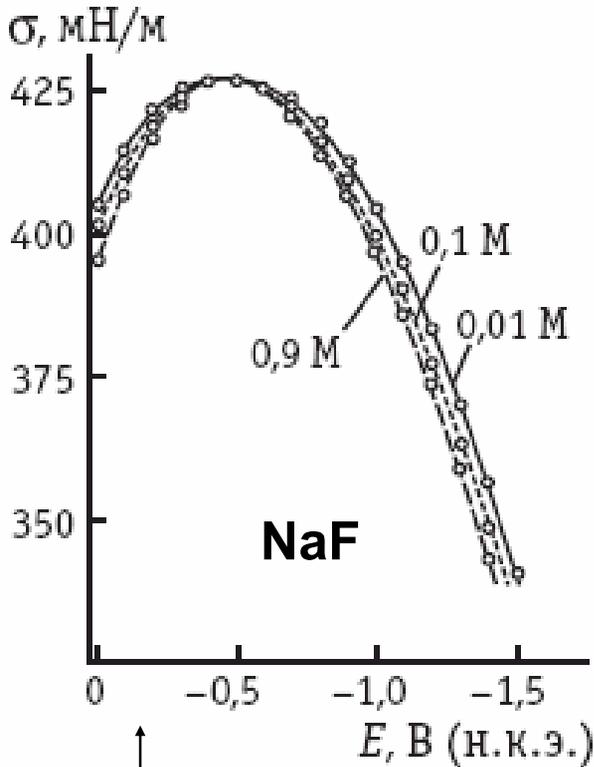
$$\frac{dU}{dt} = R \frac{dI}{dt} + \frac{I}{C};$$

Вольтамперометрия

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

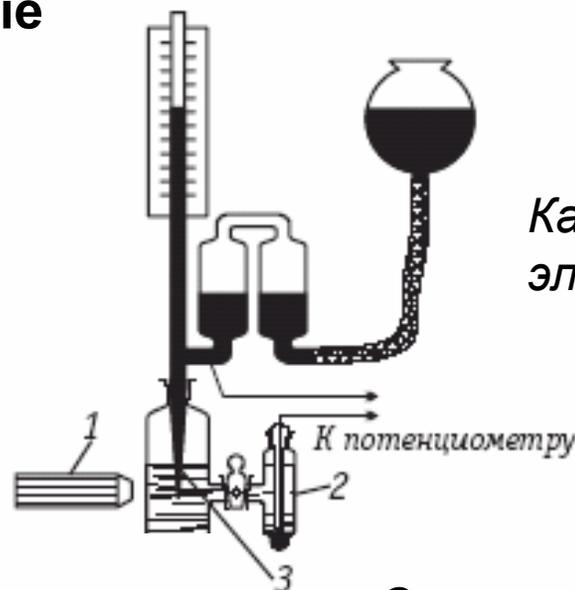
Электрокапиллярные кривые

7.3

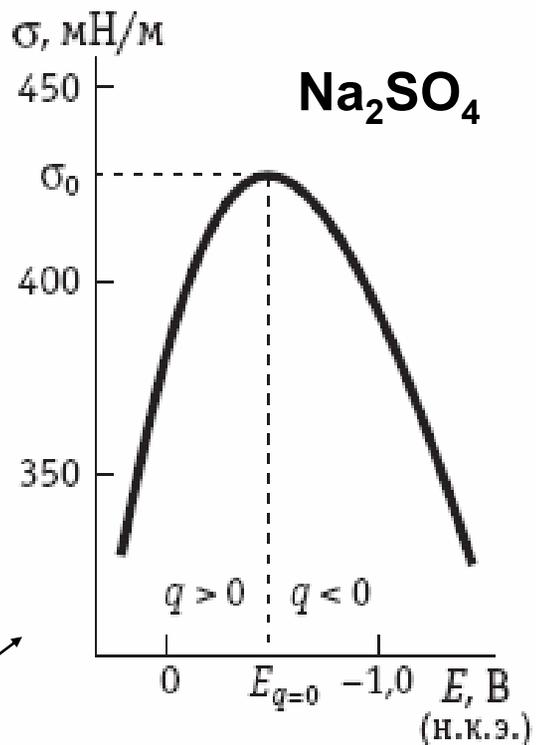


Снижение σ с ростом концентрации раствора (при постоянном E)

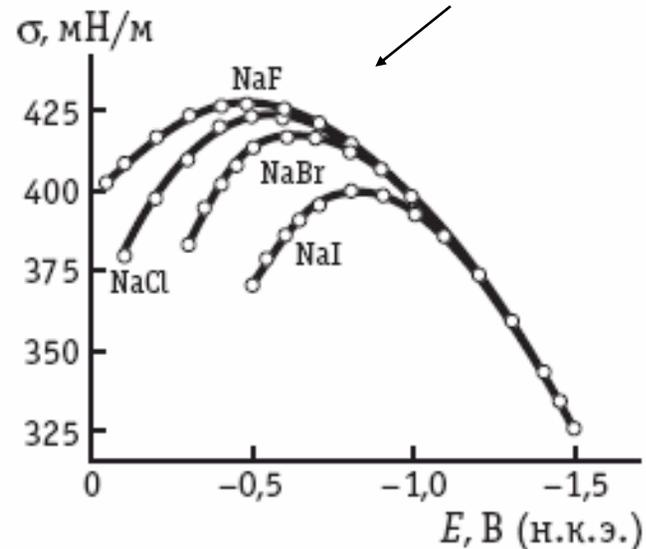
Асимметрия σ, E -кривых в несимметричном электролите



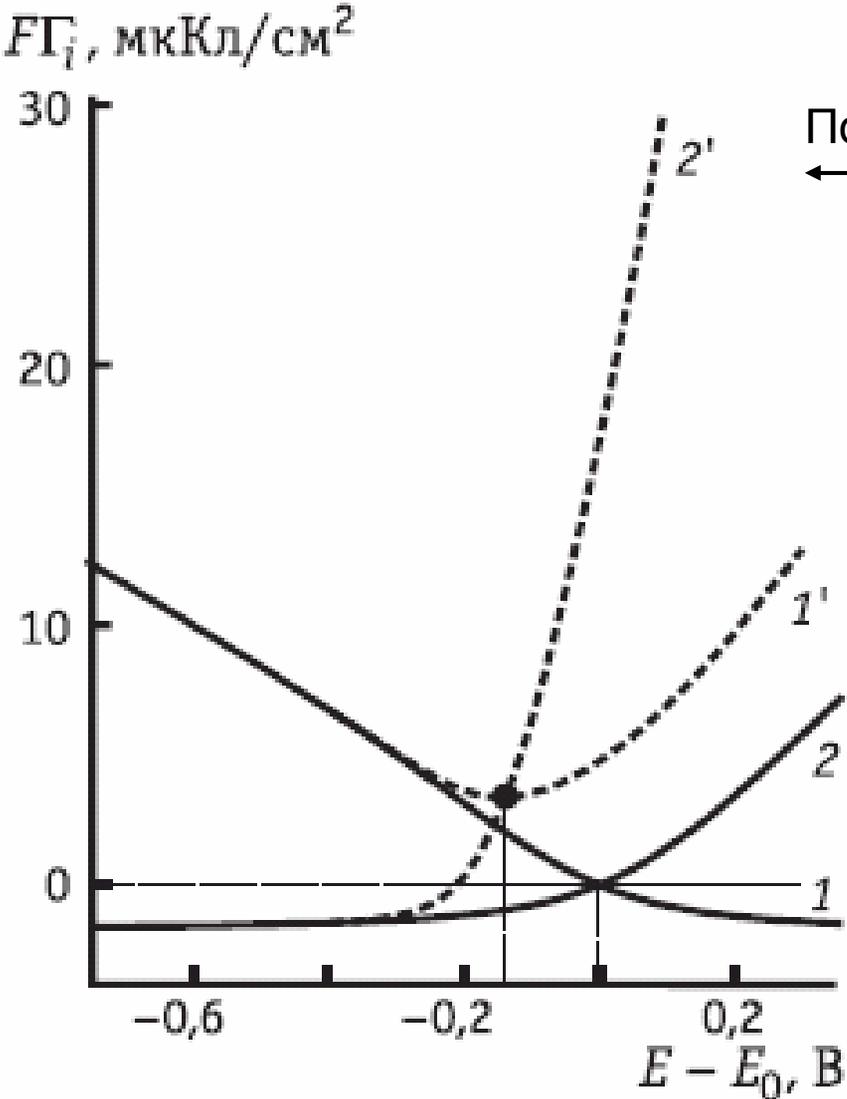
Капиллярный электрометр Гуи



Снижение σ при специфической адсорбции



Поверхностные избытки

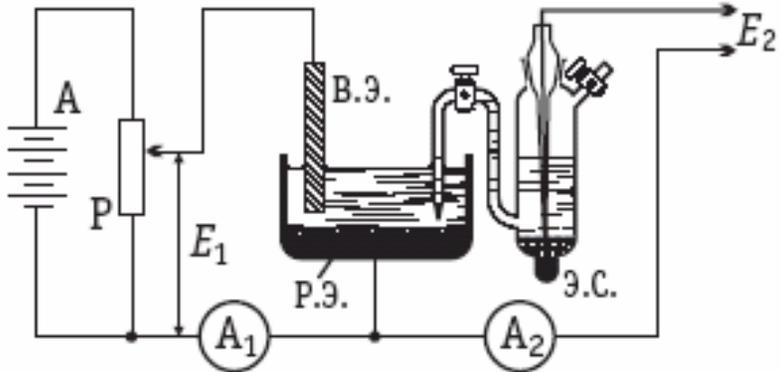


Поверхностно-активный электролит (1', 2')
← адсорбция аниона (кривая 2')

Поверхностно-неактивный электролит
← (1, 2)

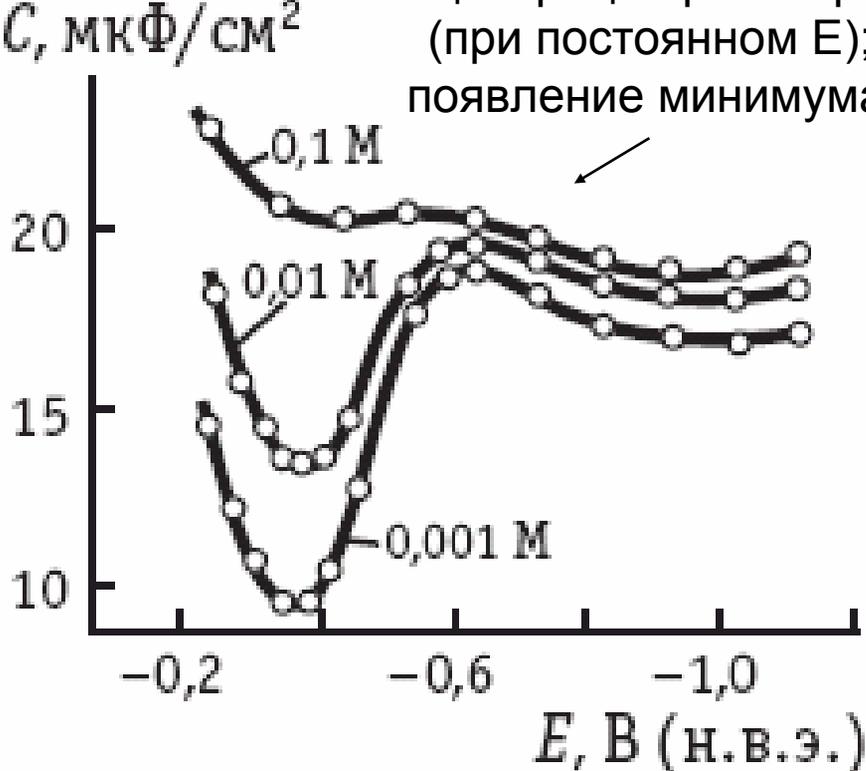
Потенциал относительно потенциала нулевого заряда (приведенная шкала)

7.4

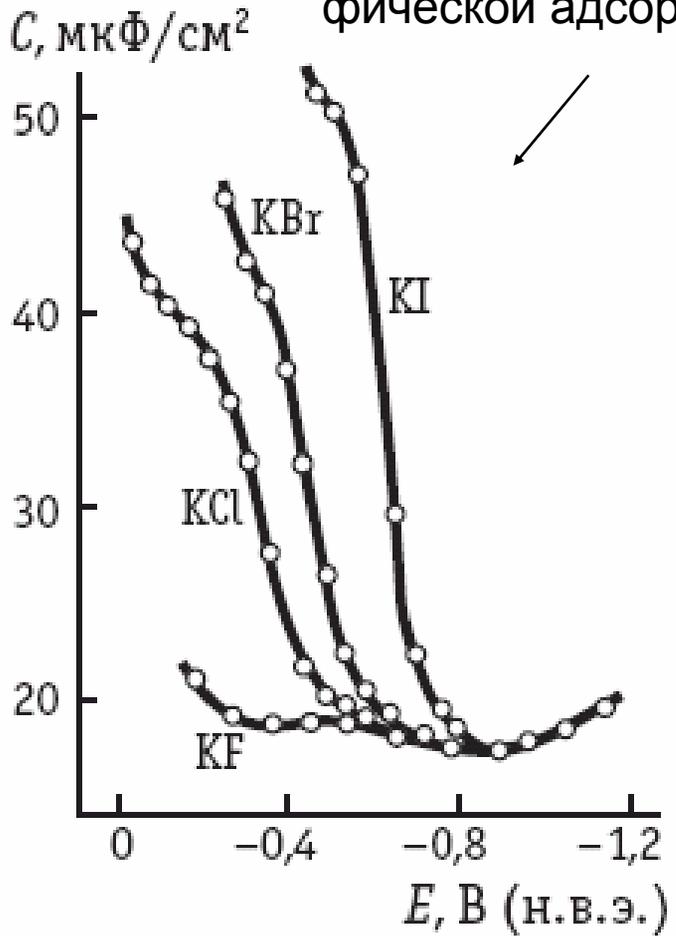


Кривые дифференциальной емкости

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



Рост C при специфической адсорбции



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

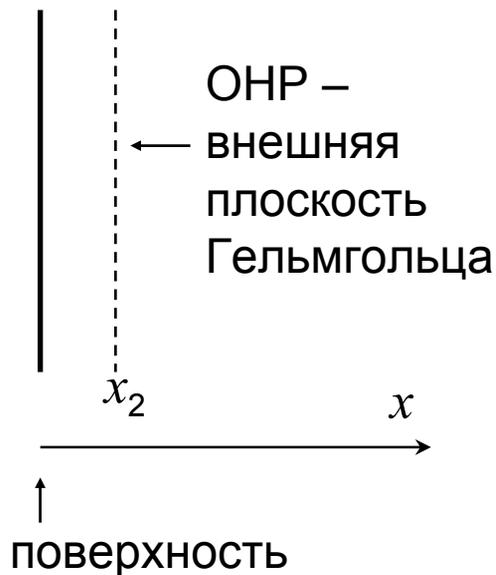
$$\frac{d^2 \varphi}{dx^2} = -\frac{2Fc}{\varepsilon_0 \varepsilon} \operatorname{sh}\left(\frac{F\varphi}{RT}\right)$$

Уравнение Пуассона

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

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

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

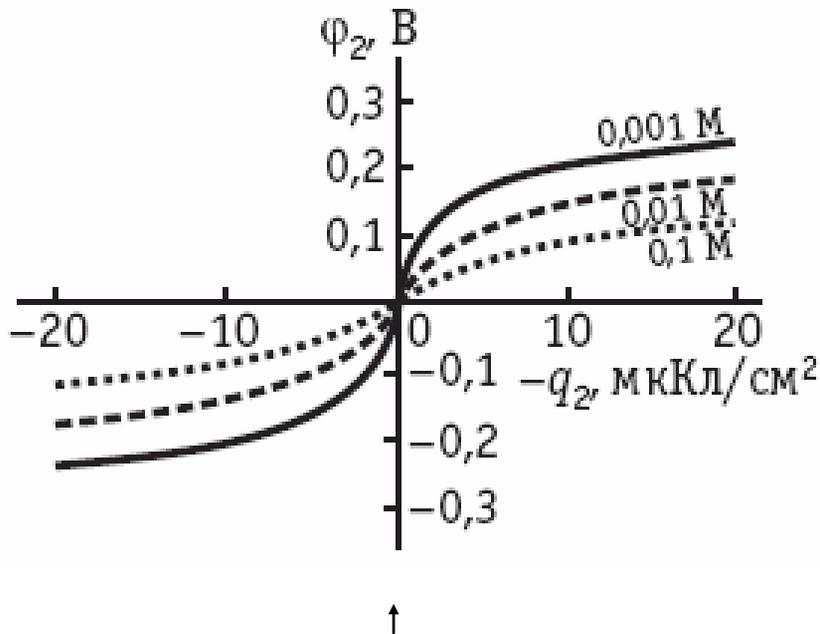


$$\varphi \approx \varphi_2 \exp(-\kappa x)$$

$$\kappa^{-1}$$

- 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

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