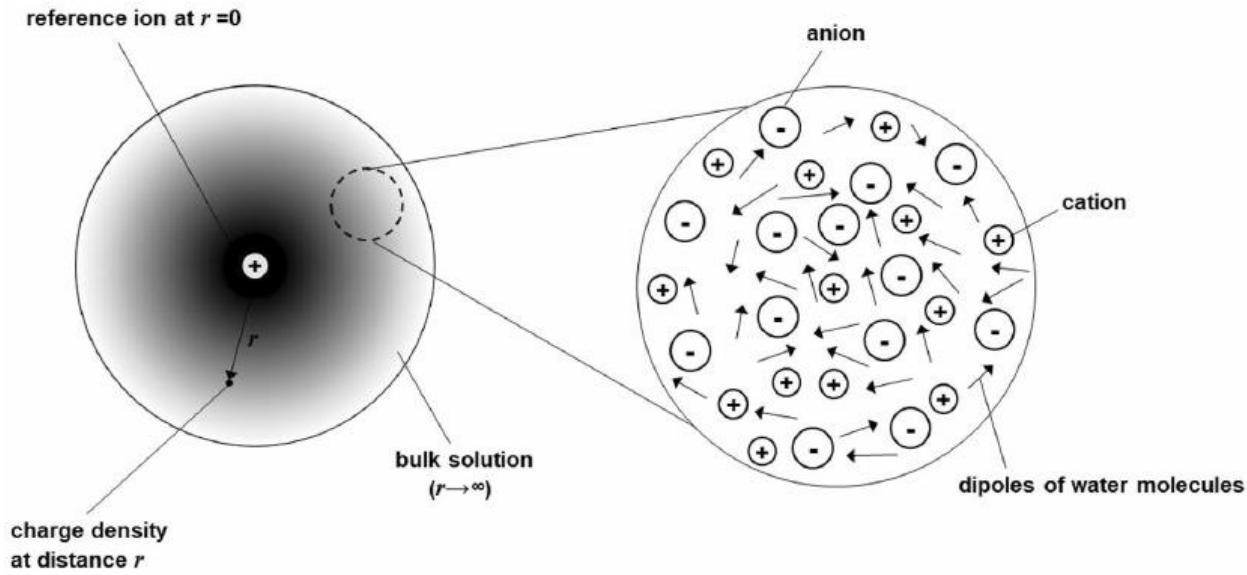




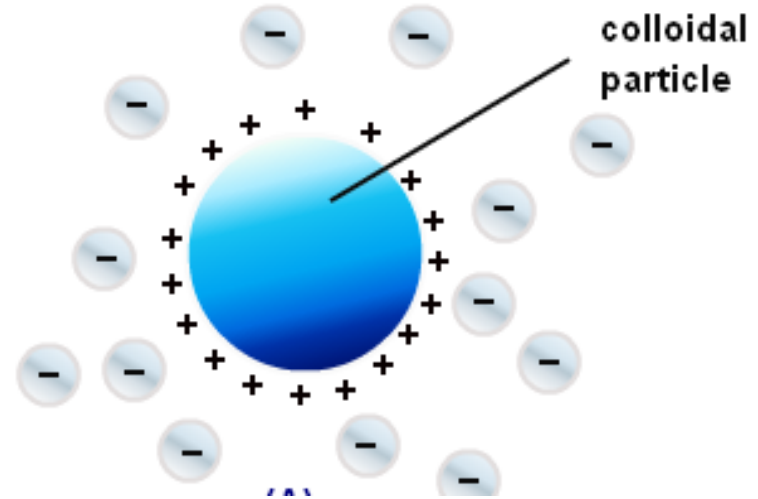
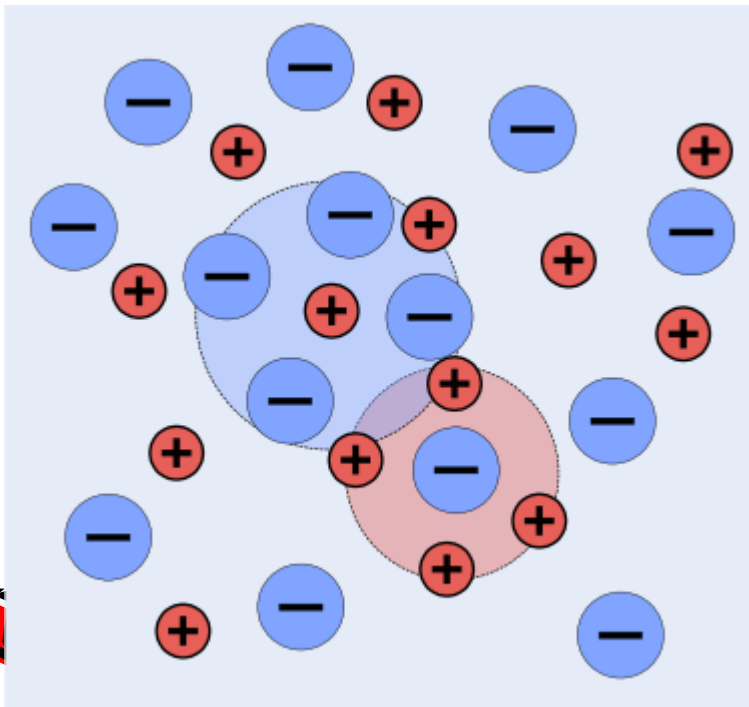
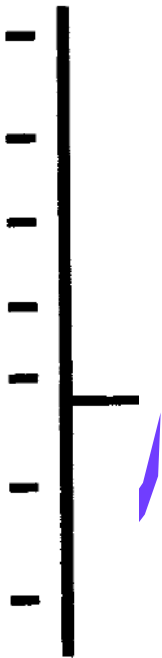
CHM_E_B6 (και GCHM_C661) Αιωρήματα & Γαλακτώματα



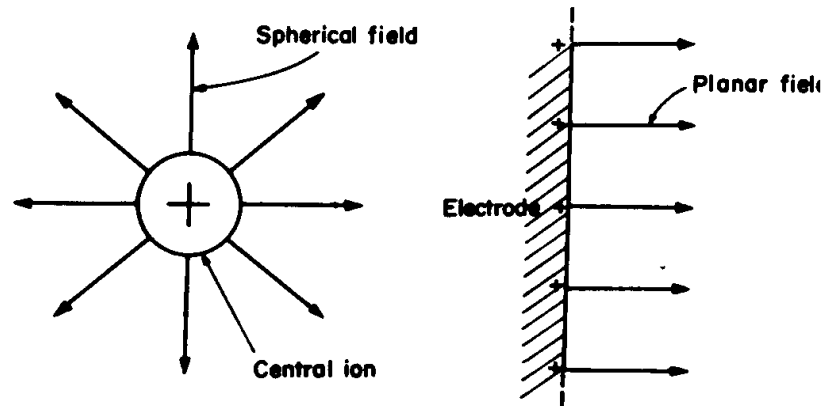
Εαρινό εξάμηνο Ακ. Έτους 2023-4
Μάθημα 6ο



metal



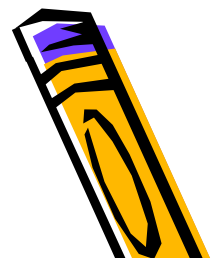
Θεωρία Debye-Hückel: πρόβλημα
αλληλεπίδρασης ιόντος-ιόντος
ΗΔΣ: Αλληλεπίδραση ιόντος- ηλεκτροδίου
Διαφορά: Γεωμετρία



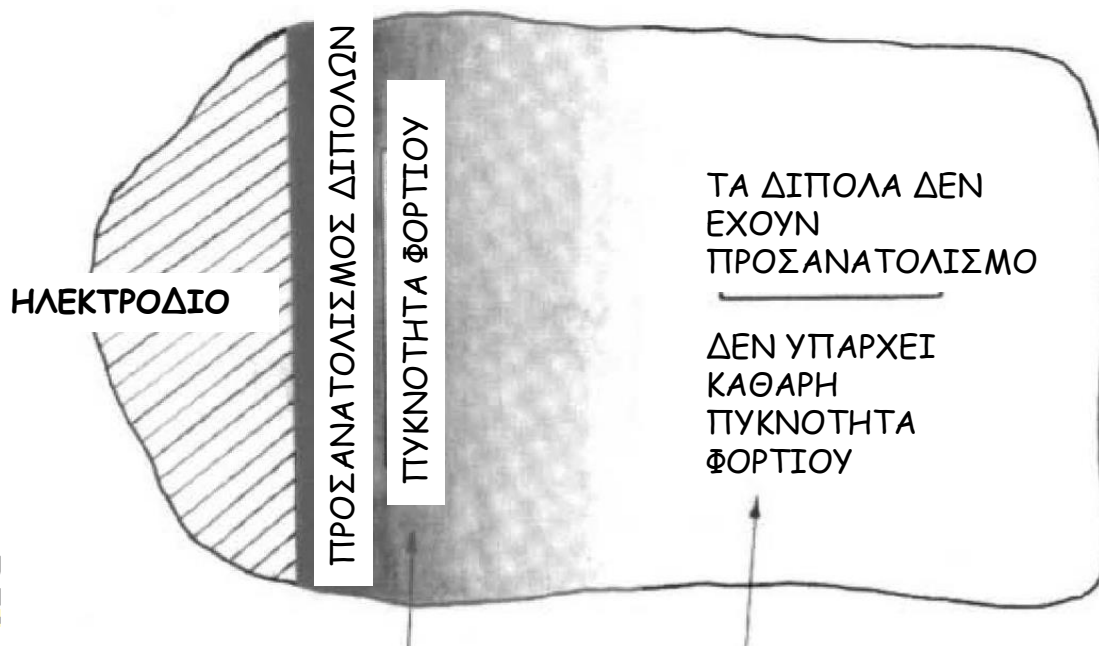
Ιστορική σημείωση: Η θεωρία της διάχυτης διπλοστιβάδας παρουσιάσθηκε ανεξάρτητα από τους Gouy & Charman το 1910, 23 χρόνια πριν την θεωρία Debye-Hückel



Ένα ηλεκτρόδιο, είναι το αντίστοιχο ενός γιγαντιαίου κεντρικού ιόντος



Κατ' αναλογία προς τη διαταραχή την οποία δημιουργεί η παρουσία ενός ιόντος στο νερό, του οποίου τα δίπολα βρίσκονται σε τυχαίο προσανατολισμό, η παρουσία ενός ηλεκτροδίου στο νερό, έχει ως συνέπεια την αναδιάταξη των σωματιδίων (μόρια, ιόντα) στη γειτονία του, κατά τρόπο ώστε να αποκτηθεί μια δομή εξισορροπημένη.



Περιοχή διαφασικής επιφάνειας

Εσωτερικό του διαλύματος





Και οι δύο πλευρές της διαφασικής επιφάνειας αποκτούν ηλεκτρικό φορτίο: Η Ηλεκτρική Διπλή Στιβάδα ή η Διπλή Ιοντοστιβάδα

Εφόσον η φάση του ηλεκτρολύτη, από το ένα μέρος της διαφασικής περιοχής φορτίζεται ηλεκτρικά (περίσσεια ηλεκτρικού φορτίου), στη διεπιφάνεια, εφαρμόζεται ένα ηλεκτρικό πεδίο, το οποίο «αντιλαμβάνονται» όλα τα σωματίδια τα οποία είναι φορτισμένα.

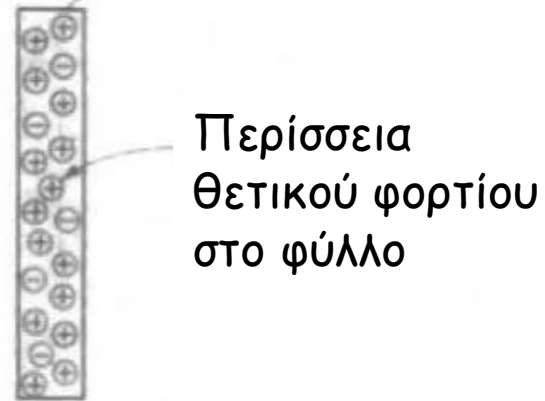
Ωστόσο, και η άλλη φάση (το ηλεκτρόδιο) αποτελείται από φορτισμένα σωματίδια. Τα φορτία δε της φάσης αυτής «αποκρίνονται» στο πεδίο, το οποίο δημιουργείται λόγω της φόρτισης στην επιφάνεια του ηλεκτρολύτη, με τρόπο, ο οποίος εξαρτάται από το κατά πόσο η φάση αυτή είναι αγωγός, ημιαγωγός ή μονωτής. Σε κάθε περίπτωση, υπάρχει απόκριση!

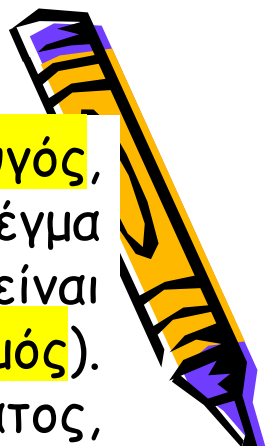


Περιοχή διαφασικής επιφάνειας



(b)





Αν υποθεθεί, ότι η δεύτερη φάση είναι ένας **μεταλλικός αγωγός**, δηλ. ένα **ηλεκτρόδιο**. Αυτό αποτελείται από τρισδιάστατο πλέγμα στο οποίο διατάσσονται τα ιόντα του μετάλλου, τα οποία είναι βυθισμένα σε νέφος ευκίνητων ηλεκτρονίων (**μεταλλικός δεσμός**). Τα θετικά φορτισμένα ιόντα του μεταλλικού πλέγματος, «αισθάνονται» το ηλεκτρικό πεδίο το οποίο οφείλεται στην παρουσία περίσσειας φορτίου, στο όριο του ηλεκτρολύτη, αλλά είναι δύσκολη η μετακίνησή τους.

Σε αντίθεση όμως με τα δυσκίνητα αυτά ιόντα του μετάλλου, τα **ελεύθερα ηλεκτρόνια** κινούνται με ευκολία, προκειμένου να αποκριθούν στο ηλεκτρικό πεδίο το οποίο δημιουργείται λόγω της φόρτισης από τη μεριά του ηλεκτρολυτικού διαλύματος, στη διαφασική επιφάνεια. Τα ηλεκτρόνια κινούνται προς ή μακριά από τη διαφασική επιφάνεια, ανάλογα με τη διεύθυνση του ηλεκτρικού πεδίου. **Με τον τρόπο αυτό, δημιουργείται στο μέταλλο φορτίο εξ επαγωγής**, το οποίο είναι ίσο και αντίθετο προς το φορτίο της πλευράς του ηλεκτρολύτη.

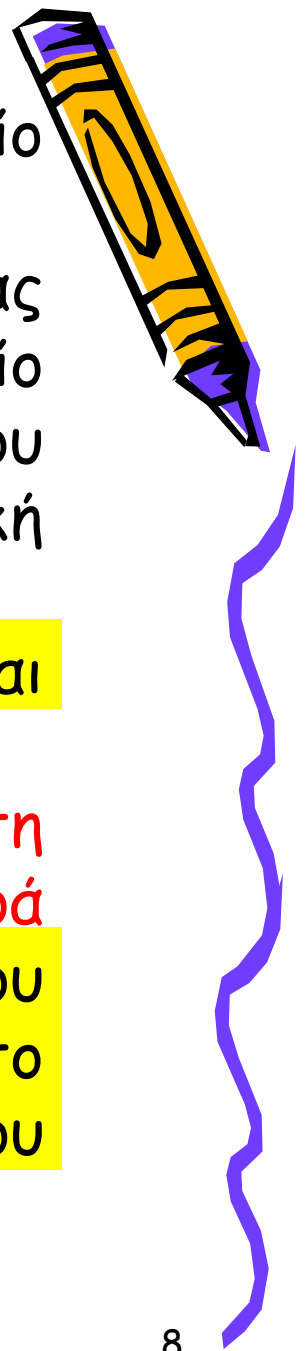




Λόγω της επαγωγής από το δημιουργούμενο πεδίο λαμβάνει χώρα:

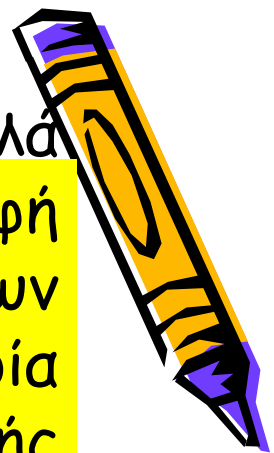
Διαχωρισμός φορτίου μεταξύ διαφασικής επιφάνειας ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη. Καθαρό φορτίο ορισμένου προσήμου στην πλευρά του ηλεκτροδίου και αντίθετου προσήμου φορτίο στη διαφασική επιφάνεια στην πλευρά του ηλεκτρολύτη.

Η διαφασική επιφάνεια, **ΕΝ ΣΥΝΟΛΩ**, είναι ηλεκτρικά ουδέτερη.

Κατά το διαχωρισμό ηλεκτρικών φορτίων, στη διαφασική επιφάνεια, αναπτύσσεται διαφορά δυναμικού. Οι ηλεκτρικές δυνάμεις, μεταξύ μετάλλου και ηλεκτρολυτικού διαλύματος, συνιστούν το ηλεκτρικό πεδίο στη διαφασική επιφάνεια μετάλλου ηλεκτρολύτη



- 
- Η διεπιφάνεια **συνολικά** είναι ηλεκτρικώς ουδέτερη
 - Κατά τον διαχωρισμό των φορτίων αναπτύσσεται διαφορά δυναμικού στην διεπιφάνεια
 - Οι ηλεκτρικές δυνάμεις μεταξύ μετάλλου και διαλύματος συνιστούν το ηλεκτροστατικό δυναμικό του ορίου των φάσεων ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη
 - Παρόλο που οι διαφορές δυναμικού στις διεπιφάνειες δεν είναι μεγάλες (περ. 1 V) οι διαστάσεις της διεπιφάνειας είναι μικρές (της τάξεως των 10\AA με αποτέλεσμα η βαθμίδα του πεδίου να είναι τεράστια (της τάξης των $10^7 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$)
 - Η σημασία του τεράστιου αυτού πεδίου στη διαφασική επιφάνεια μεταξύ μετάλλου/ηλεκτρολύτη κατά μια έννοια είναι η πεμπτουσία της ηλεκτροχημείας
- 



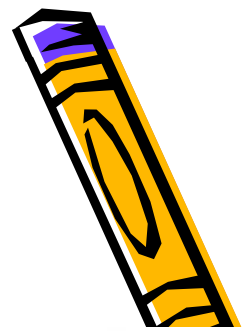
Ο όρος «**ηλεκτρική διπλή στιβάδα**," ή απλά «**διπλοστιβάδα**," χρησιμοποιείται για την περιγραφή της διάταξης των φορτίων και των προσανατολισμένων διπόλων, τα οποία συναποτελούν την περιοχή της διαφασικής επιφάνειας, στο όριο της φάσης του ηλεκτρολύτη.

Οι όροι είναι παραδοσιακοί και προέρχονται από τα πρώτα στάδια της κατανόησης της δομής της διαφασικής επιφάνειας, κατά τα οποία εθεωρείτο ότι αποτελούσαν από δύο στιβάδες, ή επίπεδα φορτίου, το ένα θετικό και το άλλο αρνητικό.

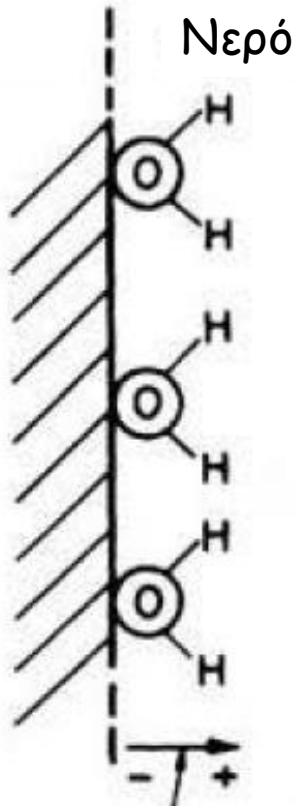
Σήμερα είναι γνωστό, ότι η εικόνα είναι περιπλοκότερη, ωστόσο ο όρος «διπλοστιβάδα» υποδηλώνει διαφασική επιφάνεια με ηλεκτρικό



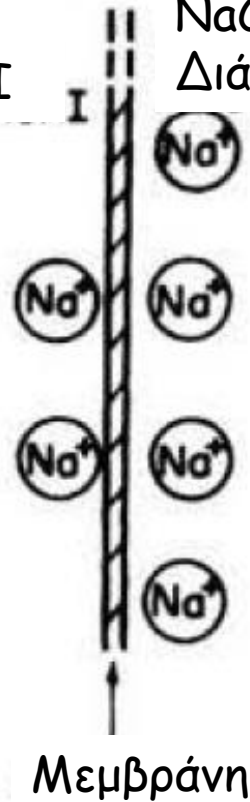
Παραδείγματα ηλεκτρικά φορτισμένων διαφασικών επιφανειών



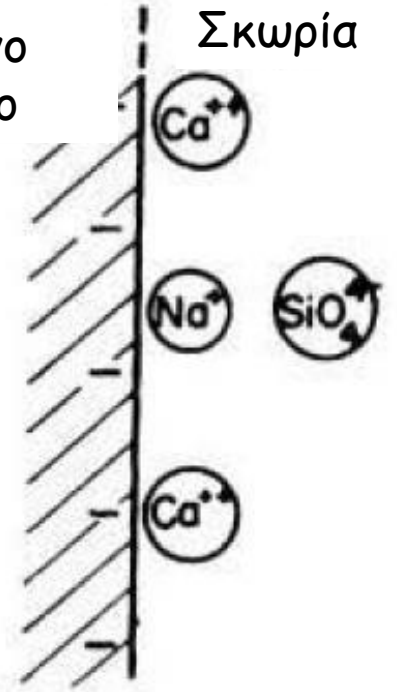
Βενζόλιο



NaCl
Διάλυμα I



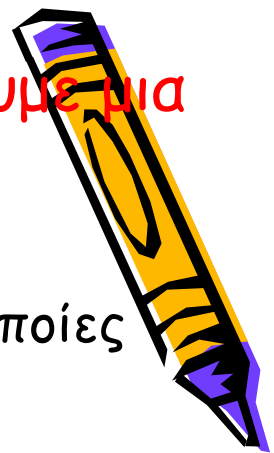
Τηγμένο
μέταλλο



Προσανατολισμένα δίπολα



Τι πρέπει να γνωρίζουμε προκειμένου να κατανοήσουμε μια φορτισμένη ηλεκτρική διπλοστιβάδα;



Η διπλοστιβάδα, σχηματίζεται στο όριο μεταξύ δύο φάσεων, οι οποίες περιέχουν φορτισμένα είδη και περιλαμβάνει δύο θεμελιώδη χαρακτηριστικά: **Το ηλεκτρικό φορτίο και τη δομή.**

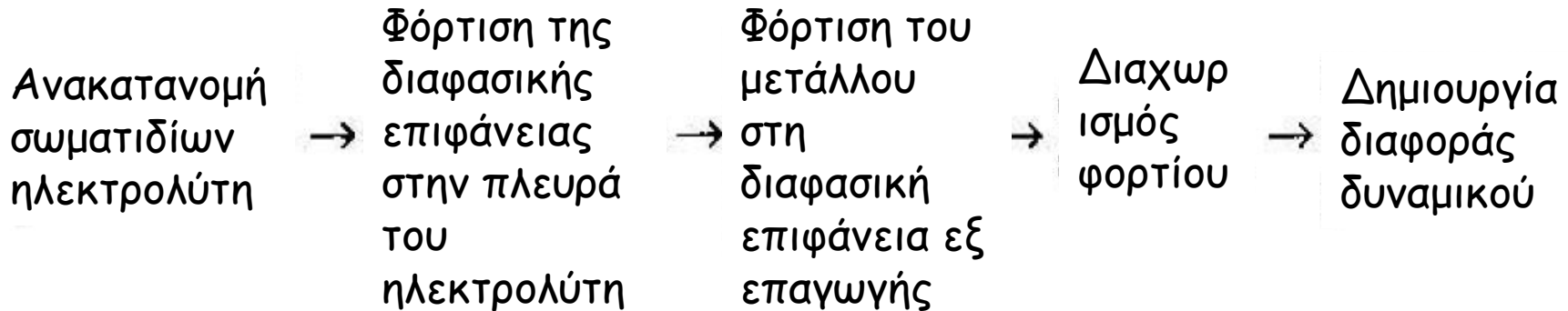
Το ηλεκτρικό φορτίο, αφορά στο μέγεθος της περίσσειας του ηλεκτρικού φορτίου σε κάθε μια από τις δύο φάσεις (Υπόψη, ότι η συνολική περίσσεια φορτίου στη μια φάση είναι ίση και αντίθετη με την αντίστοιχη στην άλλη φάση. Επίσης, αφορά στη μεταβολή του δυναμικού συναρτήσει της αποστάσεως από τη διαφασική επιφάνεια.

Η δομή, αναφέρεται στη γνώση του τρόπου 'διάταξης των φορτισμένων σωματιδίων κάθε φάσης (ιόντα, ηλεκτρόνια, δίπολα, ουδέτερα μόρια) στη διαφασική επιφάνεια, έτσι ώστε η διαφασική επιφάνεια να αποκτήσει ηλεκτρικό φορτίο.

Τα δύο χαρακτηριστικά αυτά συνδέονται μεταξύ τους. Το φορτίο ή η διαφορά δυναμικού είναι χαρακτηριστική της δομής και αντιστρόφως.



Βήματα κατά το σχηματισμό ηλεκτρικά φορτισμένης διπλοστιβάδας

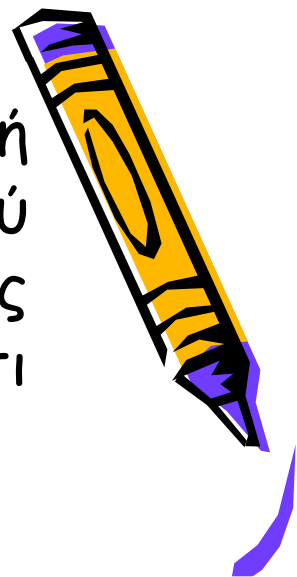


18 April 2024

Αιωρήματα Γαλακτώματα/Χημεία
Κολλοειδών Συστημάτων

13

Σε συστήματα, στα οποία η μία φάση (π.χ. μέταλλο ή ηλεκτρόδιο) συνδέεται με εξωτερική πηγή ηλεκτρικού φορτίου, ο σχηματισμός ηλεκτρικά φορτισμένης διπλοστιβάδας, είναι δυνατό να θεωρηθεί ότι λαμβάνει χώρα με τον ακόλουθο τρόπο:



Ροή ηλεκτρονίων από εξωτερική πηγή προς τη μία φάση (π.χ. μέταλλο)



Φόρτιση της μιας φάσης



Ανακατανομή των σωματιδίων του ηλεκτρολύτη στη διαφανική επιφάνεια



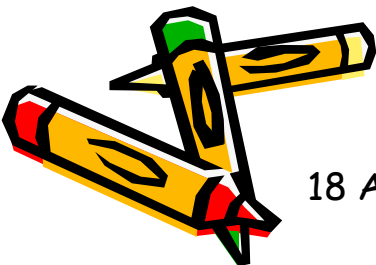
Δημιουργία ηλεκτρικού φορτίου από την πλευρά του ηλεκτρολύτη



Διαχωρισμός φορτίων στη διαφανική επιφάνεια

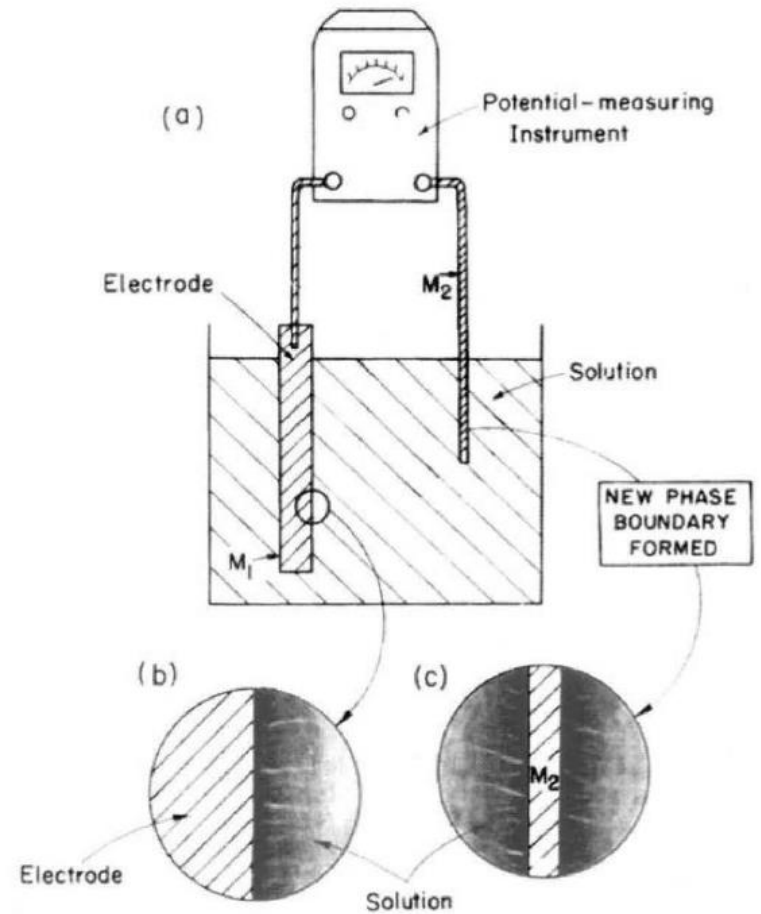


Ανάπτυξη διαφοράς δυναμικού στη διαφανική επιφάνεια



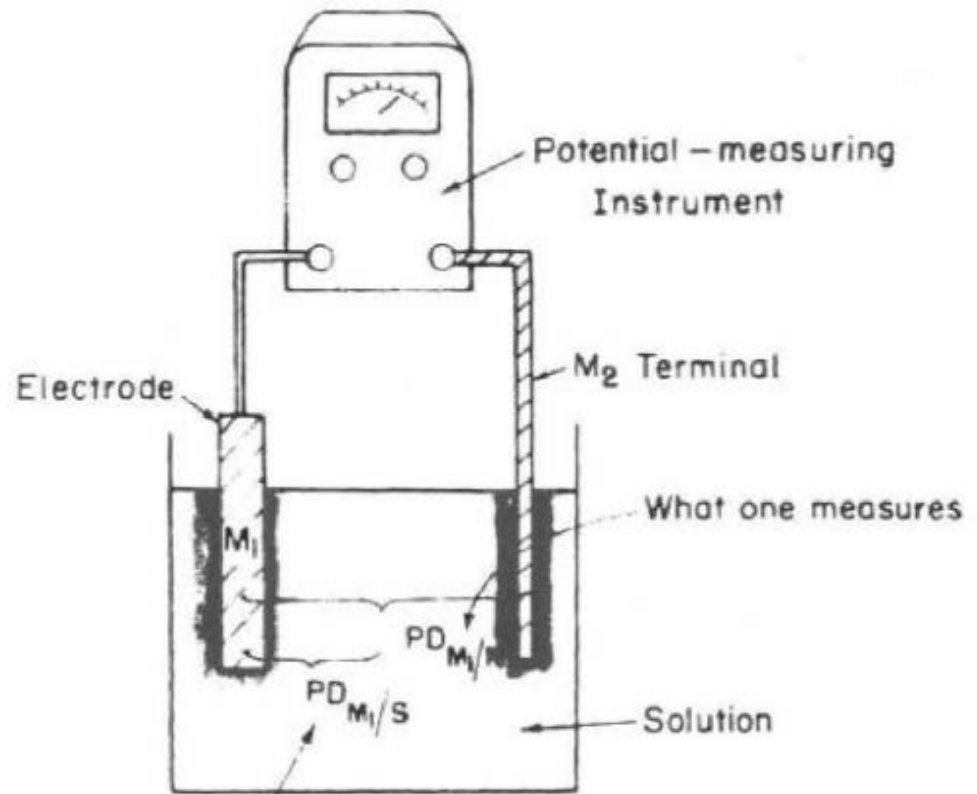
Η διαφορά δυναμικού στις φορτισμένες διπλοστιβάδες

Πώς μπορούμε να μετρήσουμε τη διαφορά δυναμικού σε μια διαφασική επιφάνεια μετάλλου/διαλύματος;; Είναι δυνατό να γίνει με μετρητικές διατάξεις διαφοράς δυναμικού :ποτενσιόμετρα, ηλεκτρόμετρα κ.τ.λ. Σε όλα αυτά τα όργανα, δύο ακροδέκτες συνδέονται στα δύο σημεία, μεταξύ των οποίων μετρείται η διαφορά δυναμικού. Ο ένας ακροδέκτης πάει στο μέταλλο αλλά ο άλλος; Θ πρέπει να πάει στην άλλη φάση, που όμως είναι ο ηλεκτρολύτης, στον οποίο πρέπει να εμβαπτισθεί.



Οι ακροδέκτες πρέπει να είναι αδρανείς «παρατηρητές» και να μην εισάγουν στο σύστημα πρόσθετες διαφορές δυναμικού. Κάτι τέτοιο, όμως δεν είναι δυνατό, διότι η εισαγωγή ενός δεύτερου μετάλλου στην ηλεκτρολύτη, M_2 , έχει ως συνέπεια τη δημιουργία μιας πρόσθετης διαφοράς δυναμικού, λόγω της διαφασικής επιφάνειας M_2 /διαλύματος (M_2/S)

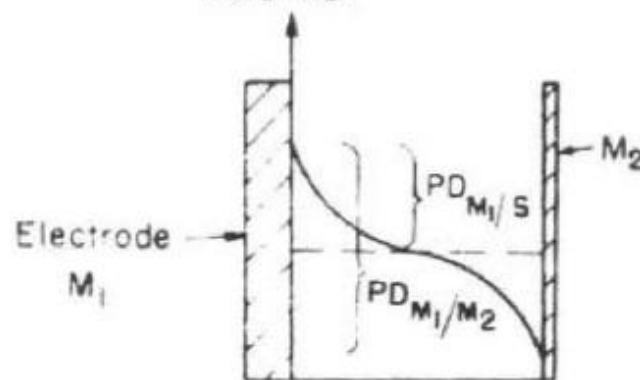
(a)



What one seeks to measure

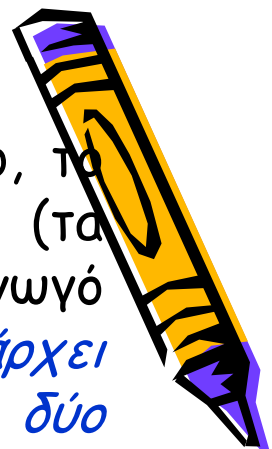
Potential

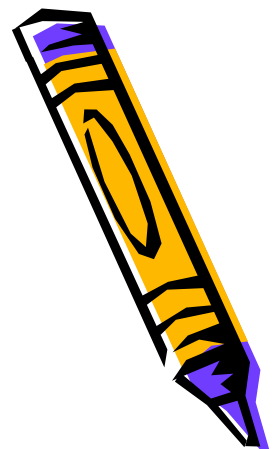
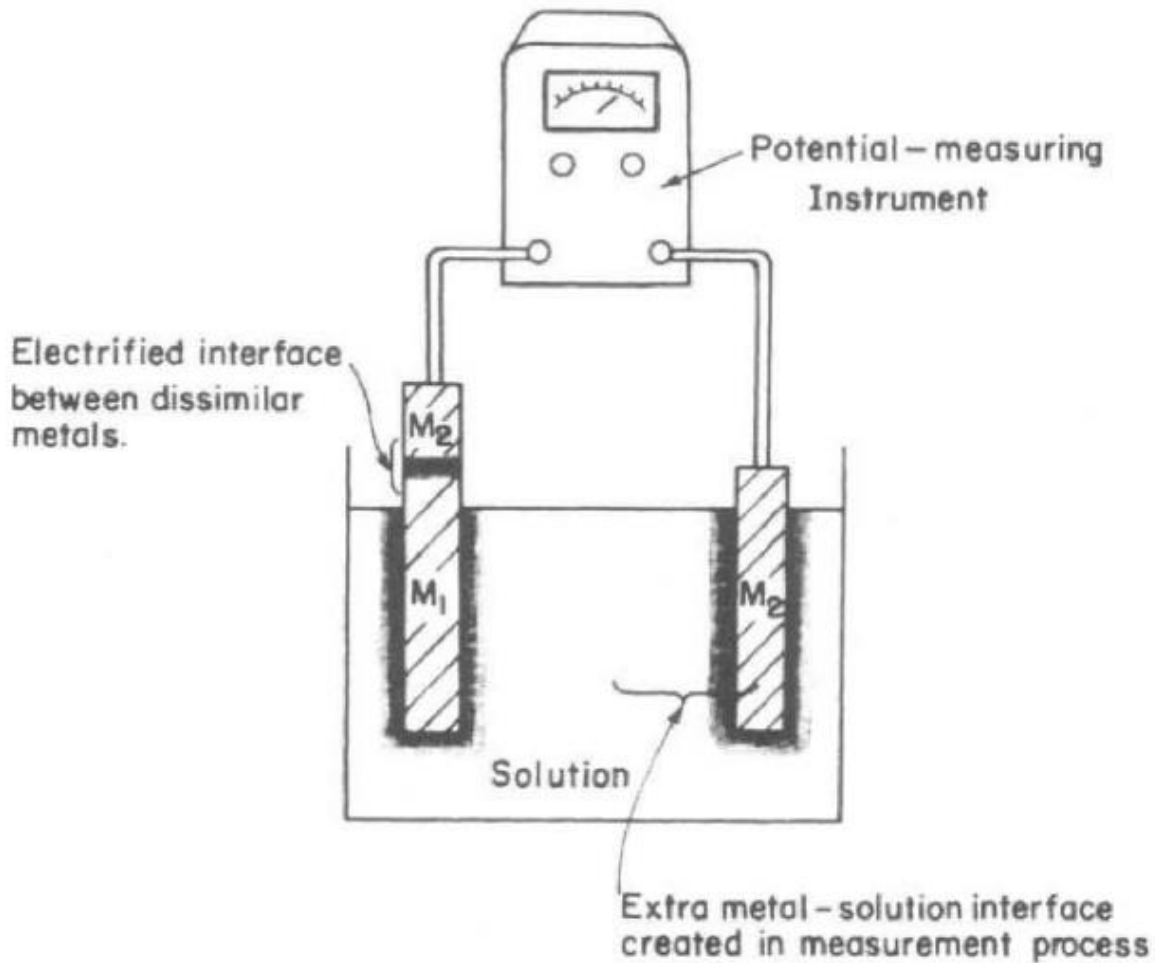
(b)



Το σύστημα αυτό μέτρησης είναι ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο, το οποίο αποτελείται από δύο ηλεκτρονιακούς αγωγούς (τα ηλεκτρόδια) τα οποία είναι εμβαπτισμένα σε ένα ιοντικό αγωγό (ηλεκτρολύτης). *Η μόνη δυνατότητα μέτρησης, η οποία υπάρχει αναφέρεται στη μέτρηση της διαφοράς δυναμικού μεταξύ δύο διαφασικών επιφανειών ή ενός στοιχείου και όχι η διαφορά δυναμικού στη διαφασική επιφάνεια μετάλλου -ηλεκτρολύτη.*

Στο στοιχείο του σχήματος της προηγούμενης διαφάνειας, το οποίο δημιουργείται, λόγω του τρόπου μέτρησης είναι μάλλον ειδική περίπτωση επειδή το μέταλλο M1 (της υπό μελέτη διαφασικής επιφάνειας ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη) ταυτίζεται με το μέταλλο M2 (τα καλώδια σύνδεσης με το όργανο μέτρησης). Γενικά όμως, τα μέταλλα M1 και M2 είναι διαφορετικά π.χ. λευκόχρυσος και χαλκός. Το σημείο επαφής χαλκού και λευκοχρύσου όμως εισάγει και νέα διαφασική επιφάνεια και επομένως μια πρόσφατη διαφορά δυναμικού επαφής

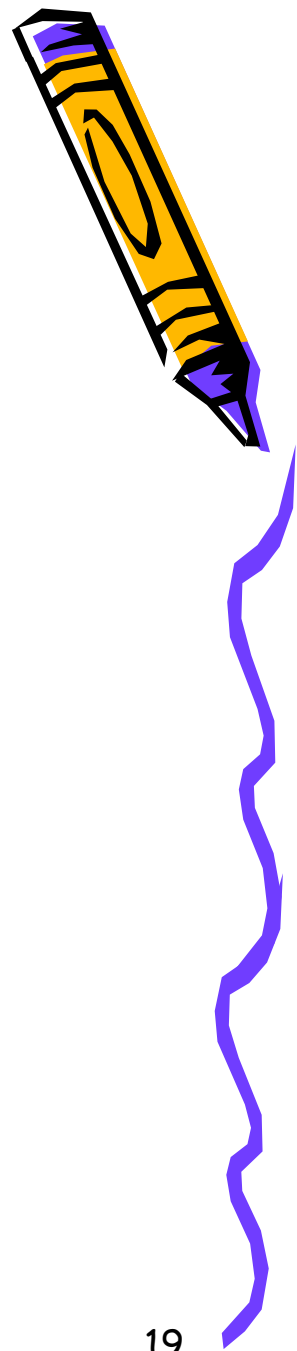
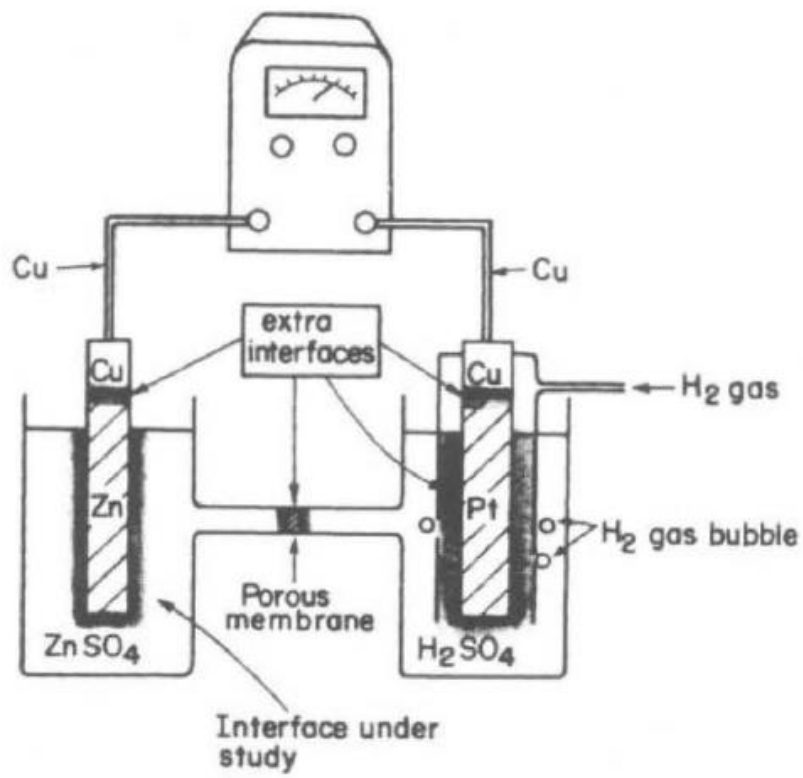




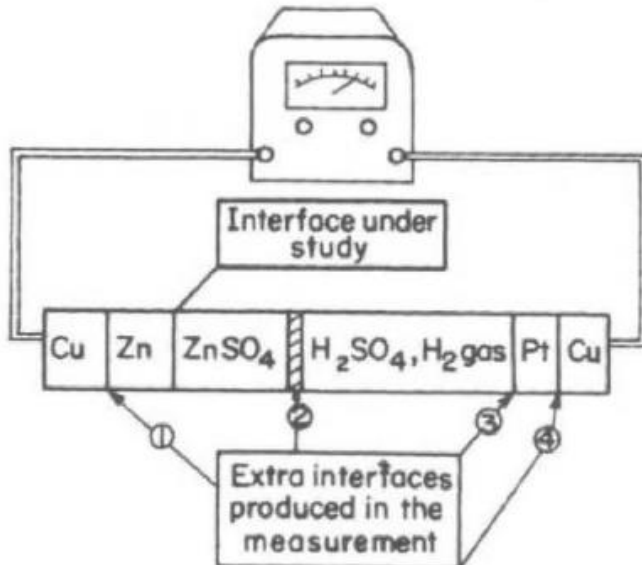
Γενικά, για οσεσδήποτε
 νέα διαφασικές επιφάνειες
 εισάγονται είναι

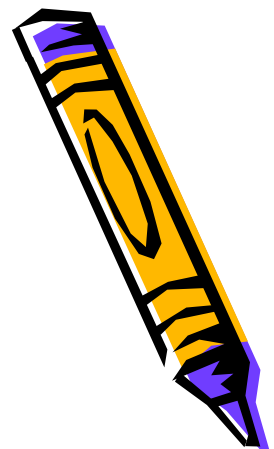
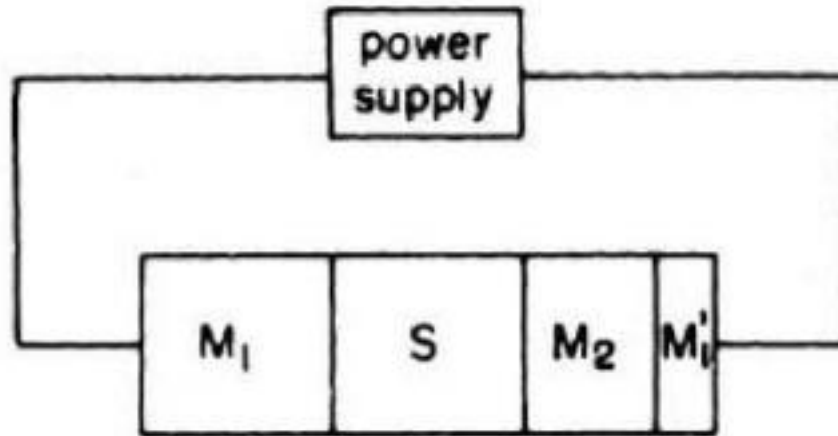
$$V = PD_{M_1/S} + \sum_{i=1}^n PD_i$$

(a)



(b)





Στοιχείο αποτελούμενο από δύο μέταλλα, M_1 και M_2 σε επαφή με διάλυμα S . Το μέταλλο M_1 είναι της αυτής σύστασης με το M_1 .

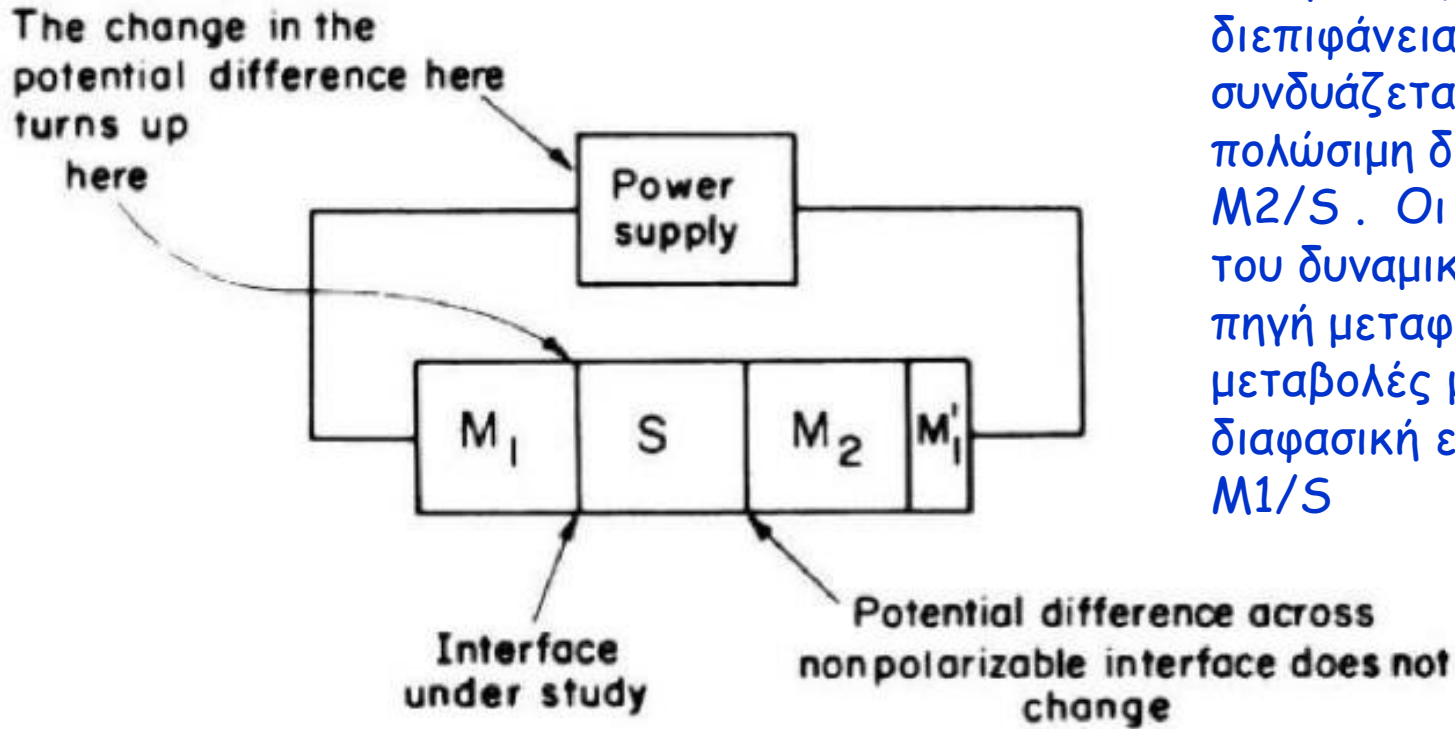
$$V = PD_{M_1/S} + \sum_{i=1}^2 PD$$

$$= PD_{M_1/S} + PD_{S/M_2} + PD_{M_2/M_1}$$

Διαφαίνεται αδυναμία μέτρησης του δυναμικού στη διαφασική επιφάνεια μετάλλου ηλεκτρολύτη με τις συνήθεις διατάξεις μέτρησης του δυναμικού



Στοιχείο στο οποίο η υπό μελέτη διεπιφάνεια M_1/S συνδυάζεται με μια μη πολώσιμη διεπιφάνεια M_2/S . Οι μεταβολές του δυναμικού στην πηγή μεταφέρονται ως μεταβολές μόνο στη διαφασική επιφάνεια M_1/S



Σύμφωνα με 2ο Νόμο Kirchoff

$$PD_{M_1/S} + PD_{S/M_2} + PD_{M_2/M_1'} + PD_{M_1'/M_1} = 0$$

$$PD_{M_1/S} + PD_{S/M_2} + PD_{M_2/M_1'} = -PD_{M_1'/M_1} = V$$

ή



Εφαρμόζοντας μια μεταβολή του δυναμικού δV , έχουμε

$$\delta V = \delta PD_{M_1/S} - \delta PD_{M_2/S} + \delta PD_{M_2/M_1}$$

Δηλαδή, η μεταβολή δυναμικού, η οποία εφαρμόσθηκε μεταφέρθηκε ως μεταβολή σε όλες τις διαφασικές επιφάνειες

Αν υποτεθεί, ότι η μία διεπιφάνεια, η M_2/S είναι μη πολώσιμη, δηλαδή μια διεπιφάνεια στην οποία ΔEN μεταβάλλεται η διαφορά δυναμικού, εκτός και επιβληθεί μια πολύ μεγάλη διαφορά δυναμικού. Στην περίπτωση αυτή, για επιβολή πολύ μικρών διαφορών δυναμικού από την εξωτερική πηγή, το δυναμικό μεταξύ των δύο άκρων της διεπιφάνειας δεν θα διαφοροποιηθεί σημαντικά από την τιμή της, δηλ.,

$$\delta PD_{M_2/S} = 0$$



Με ποιο τρόπο ανθίσταται στις μεταβολές δυναμικού μια μη πολώσιμη επιφάνεια;

Η μεταβολή του δυναμικού σε μια διεπιφάνεια, εξαρτάται από το διαχωρισμό των φορτίων ή την κατανομή τους στη διεπιφάνεια. Το δυναμικό της διεπιφάνειας, είναι δυνατό να αλλάξει μόνο αν μεταβληθεί το μέγεθος του φορτίου σε κάθε πλευρά της διεπιφάνειας.

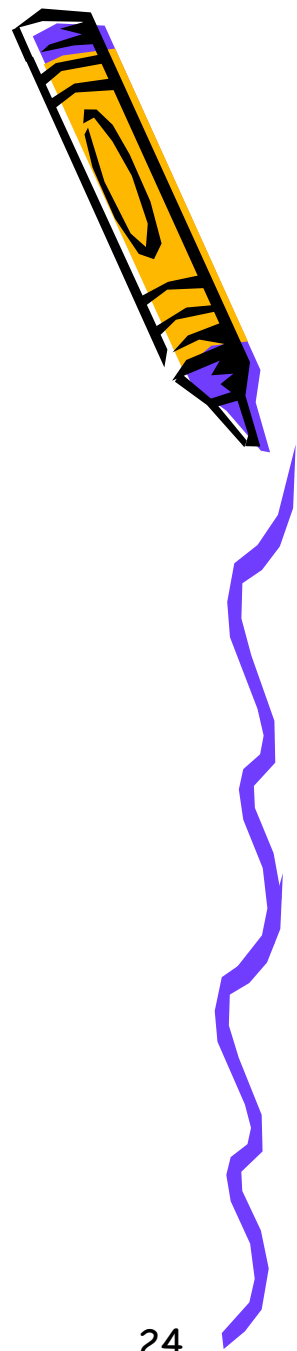
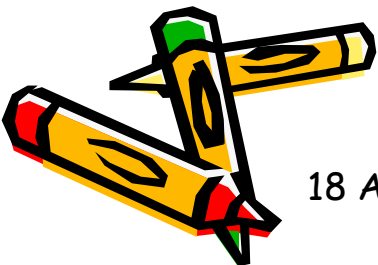
Αν υποθέσουμε, ότι το φορτίο το οποίο παρέχεται από εξωτερική πηγή πηγαίνει κατ' ευθείαν στη διεπιφάνεια. Στην περίπτωση αυτή επέρχεται διαχωρισμός φορτίων και η διαφορά δυναμικού $PD_{M_2/S}$ παραμένει σταθερά. Η διεπιφάνεια, παρουσιάζει αντίσταση στη μεταβολή του φορτίου της. Όσο ευκολότερη είναι η διαρροή των φορτίων από τη διεπιφάνεια, τόσο αποτελεσματικότερα η διεπιφάνεια ανθίσταται σε μεταβολές της διαφοράς δυναμικού. Δηλαδή, όσο ευκολότερη είναι η διαρροή των φορτίων από τη διεπιφάνεια, τόσο μεγαλύτερη η αντίστασή της σε μεταβολές του δυναμικού.

Η διαφορά δυναμικού, λόγω επαφής δύο μετάλλων, εξαρτάται από τη σύσταση των μετάλλων και δεν επηρεάζεται από τη διαφορά δυναμικού στα άκρα του στοιχείου, οπότε

$$\delta PD_{M_2/M_1'} = 0$$

Συνδυασμός της υπο μελέτη διαφασικής επιφάνειας M_1/S με μια διεπιφάνεια η οποία ανθίσταται στις μεταβολές του δυναμικού (δηλαδή με μια **μη πολώσιμη** διεπιφάνεια), έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό ηλεκτροχημικού συστήματος ή στοιχείου, τέτοιου ώστε όλες οι μεταβολές του δυναμικού που επιβάλλονται, εντοπίζονται μόνο στην υπό μελέτη διεπιφάνεια. Με τον τρόπο αυτό είναι δυνατή η μεταβολή του δυναμικού σε μια διεπιφάνεια, οπότε:

$$\delta V \approx \delta PD_{M_1/S}$$



Το σκεπτικό που αναπτύχθηκε ισχύει υπό την προϋπόθεση ότι η διεπιφάνεια M1/S είναι πολώσιμη.

Η απαίτηση του τροφοδοτικού είναι ότι η συνολική μεταβολή δυναμικού μεταβάλλει το δυναμικό της διεπιφάνειας κατά δV . Για να γίνει όμως κάτι τέτοιο θα πρέπει η μια διεπιφάνεια να είναι απολύτως μη πολώσιμη και η άλλη τελείως πολώσιμη. Αν και οι δύο διεπιφάνειες εμφανίζουν μερική πολωσιμότητα, η διαφορά δυναμικού στα άκρα τους θα μεταβάλλεται και στο πείραμα δεν είναι δυνατό να αποδοθεί η μετρούμενη μεταβολή σε συγκεκριμένη διεπιφάνεια.



Οι (ακραίες) περιπτώσεις των ιδανικά μη πολώσιμων και πολώσιμων διεπιφανειών



Οι μη πολώσιμες και οι πολώσιμες διεπιφάνειες, είναι φαντασία, ή είναι δυνατό να παρασκευασθούν και να χρησιμοποιηθούν για μετρήσεις;

Πράγματι, αυτών των ειδών οι διεπιφάνειες είναι πραγματικές και έχουν χρησιμοποιηθεί για μετρήσεις σε μελέτες της ηλεκτρικής διπλοστιβάδας.

Οπωσδήποτε, **δεν υπάρχουν ιδανικά μη πολώσιμες ή ιδανικά πολώσιμες διεπιφάνειες**, δηλ., το δυναμικό των μη πολώσιμων διεπιφανειών μεταβάλλεται σε κάποιο βαθμό και οι πολώσιμες διεπιφάνειες πάλι σε κάποιο βαθμό εμφανίζουν αντίσταση στις μεταβολές αυτές. Η διάκριση μεταξύ τους αφορά στο βαθμό μάλλον (της πολωσιμότητας) παρά στο είδος τους.

Τι είναι εκείνο που κάνει μια διεπιφάνεια πολώσιμη; Με άλλα λόγια, τι είναι εκείνο, το οποίο κάνει μια διεπιφάνεια να είναι δεκτική σε μεταβολές του δυναμικού; Η ερώτηση αυτή είναι δυνατό να απαντηθεί με όρους ταχυτήτων μεταφοράς των φορτίων στη διεπιφάνεια (ηλεκτροδική-electrodics)

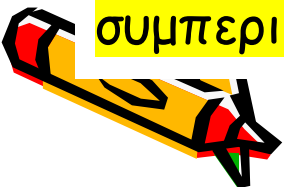




Επί του παρόντος, ας προσπαθήσουμε να το αντιληφθούμε με τη βοήθεια ενός αναλόγου ηλεκτρικού κυκλώματος.

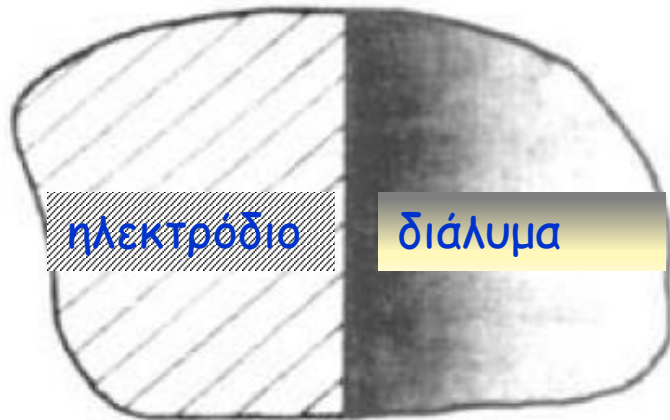
Η συμπεριφορά της **διεπιφάνειας ηλεκτρολύτη/μετάλλου** είναι δυνατό να συγκριθεί με την αντίστοιχη **ενός πυκνωτή και μιας αντίστασης συνδεδεμένων εν παραλλήλω** (σχήμα επόμενης διαφάνειας)

Το κύκλωμα, το οποίο αποτελείται από ηλεκτρικά στοιχεία τα οποία προσομοιώνουν την ηλεκτρική συμπεριφορά μιας ηλεκτρικά φορτισμένης διεπιφάνειας, είναι γνωστό ως **ισοδύναμο κύκλωμα**. Προκειμένου να γίνει κατανοητή η διαφορά μεταξύ μιας μη πολώσιμης από μια πολώσιμη επιφάνεια με τη βοήθεια μοντέλου, το οποίο περιλαμβάνει πυκνωτή και αντίσταση συνδεδεμένα εν παραλλήλω, ας δούμε τι συμβαίνει όταν το σύστημα πυκνωτής-αντίσταση συνδέονται με μια πηγή τάσης. Αν η αντίσταση είναι πολύ υψηλή τότε ο πυκνωτής φορτίζεται μέχρι την τιμή της διαφοράς δυναμικού το οποίο δίνει η πηγή. **Αυτή η συμπεριφορά, αντιστοιχεί στην πολώσιμη διεπιφάνεια**. Αν πάλι η αντίσταση, η παράλληλη προς τον πυκνωτή είναι χαμηλή, οποιαδήποτε προσπάθεια μεταβολής της τάσης στα άκρα του πυκνωτή, αντισταθμίζεται από τη διαρροή φορτίου μέσω της χαμηλής αντίστασης. **Αυτή είναι και η συμπεριφορά της μη πολώσιμης διεπιφάνειας.**

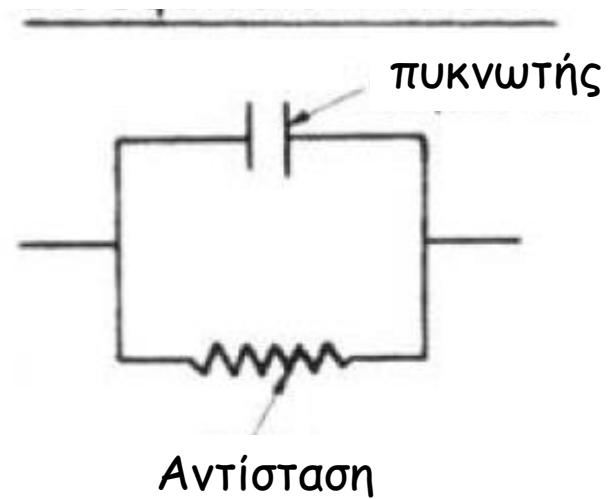




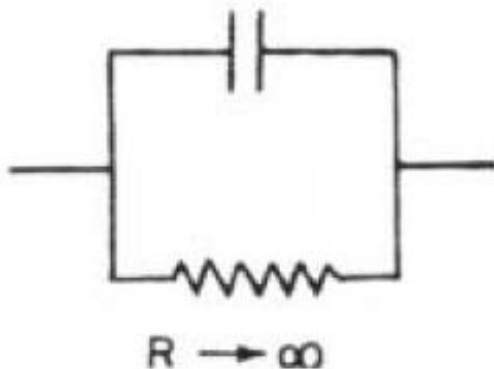
(a) Η φορτισμένη ηλεκτρική διπλοστιβάδα



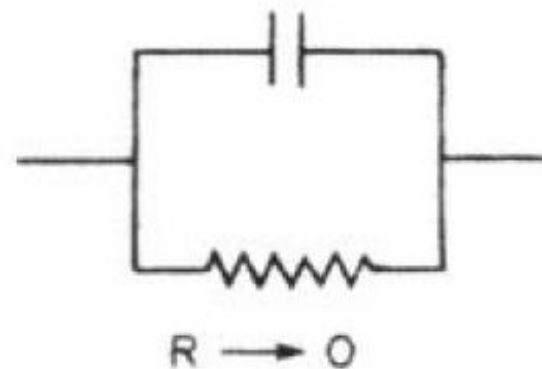
Το ισοδύναμο της κύκλωμα



(b) Ισοδύναμο κύκλωμα ιδανικά πολώσιμης επιφάνειας



Ισοδύναμο κύκλωμα ιδανικά μη πολώσιμης επιφάνειας



Δημιουργία κλίμακας για τις σχετικές διαφορές δυναμικού



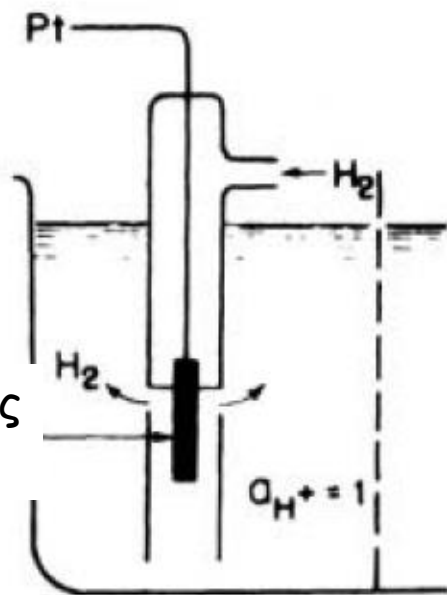
Το βασικό χαρακτηριστικό μιας μη πολώσιμης διεπιφάνειας, είναι το ότι η διαφορά δυναμικού στα άκρα της παραμένει σταθερή καθώς μεταβάλλεται το δυναμικό το οποίο εφαρμόζεται σε ένα στοιχείο, το οποίο περιέχει το μη πολώσιμο ηλεκτρόδιο.

Το χαρακτηριστικό αυτό γνώρισμα των μη πολώσιμων διεπιφανειών αξιοποιήθηκε για την ανάπτυξη κλίμακας σχετικών διαφορών δυναμικού στις διεπιφάνειες.

Έστω λοιπόν ότι θέλουμε να μετρήσουμε το δυναμικό $PD_{M1/S}$ συνδέοντας το ηλεκτρόδιο M_1 με ένα άλλο. Υποθέτουμε ακόμα, ότι το είδος του δεύτερου ηλεκτροδίου είναι πάντοτε το ίδιο (οπότε τα αλγεβρικά αθροίσματα των δυναμικών που συνδέονται με το στοιχείο αυτό είναι τα ίδια). Στην περίπτωση αυτή, οι μετρήσεις του δυναμικού ενός στοιχείου στο οποίο το ένα (το ίδιο) ηλεκτρόδιο και το αντίστοιχο του διάλυμα είναι παρόντα πάντοτε και το άλλο ηλεκτρόδιο (M_1) καθώς και το διάλυμά του μεταβάλλονται, αντιστοιχούν σαφώς στην μεταβολή του δυναμικού της διεπιφάνειας, $PD_{M1/S}$. Με τον τρόπο αυτό γίνονται οι μετρήσεις της σχετικής διαφοράς δυναμικού $PD_{M1/S}$ όταν μεταβάλλονται τα M_1 ή το S (ή και τα δύο).




Κατά σύμβαση, χρησιμοποιείται ένα ηλεκτρόδιο, το δυναμικό του οποίου καθορίζεται από την αντίδραση ανταλλαγής H^+ μεταξύ διαλύματος και αερίου H_2 , στο ηλεκτρολυτικό μέσω μιας μη πολώσιμης διεπιφάνειας, στην οποία λαμβάνει χώρα η ανταλλαγή ηλεκτρονίων μεταξύ των H^+ και H_2 σύμφωνα με την αντίδραση $2H^+(aq) + 2e \rightarrow H_2(g)$. Το ηλεκτρόδιο αυτό, είναι γνωστό ως **αντιστρεπτό ηλεκτρόδιο υδρογόνου (RHE)**. Το ηλεκτρόδιο αυτό, συνεισφέρει στο δυναμικό του στοιχείου σταθερή ποσότητα εφόσον η ενεργότητα των ιόντων υδρογόνου στο διάλυμα και η αντίστοιχη πίεση ισορροπίας του αερίου παραμένουν σταθερές. Οι τιμές που έχουν επιλεγεί είναι για την ενεργότητα η μονάδα και η πίεση ίση με 1 atm.



Κανονικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου, μη πολώσιμο

Επιλευκοχρυσωμένος λευκόχρυσος





Τα δυναμικά των ηλεκτροδίων, μετρούνται με συνδυασμό τους σε ένα στοιχείο, με το δεύτερο ηλεκτρόδιο να είναι ένα σταθερό ηλεκτρόδιο. Το σταθερό δεύτερο επιλογής, είναι το ηλεκτρόδιο υδρογόνου. Στην περίπτωση αυτή τα μετρούμενα δυναμικά, είναι γνωστά ως *σχετικά δυναμικά ηλεκτροδίων* ή *δυναμικά ηλεκτροδίων στην κλίμακα του κανονικού ηλεκτροδίου υδρογόνου*.

Δηλαδή με μια αυθαίρετη σύμβαση, τα δυναμικά των στοιχείων αυτών, δεν ονομάζονται δυναμικά στοιχείων αλλά *σχετικά δυναμικά ηλεκτροδίων* και σε πολλές περιπτώσεις παραλείπεται το «σχετικά».



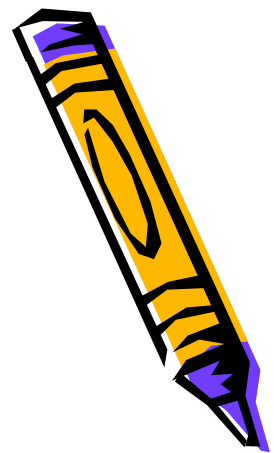
Τα επιφανειακά δυναμικά. Δομή της Ηλεκτρικής Διπλοστιβάδας



- Πριν εξετάσουμε την δομή της ηλεκτρικής διπλοστιβάδας η οποία αναπτύσσεται στην διαφασική επιφάνεια κολλοειδών υγρής φάσης διασποράς είναι απαραίτητη η γνώση των διαφόρων **ειδών δυναμικού**.
- Η ύπαρξη **εσωτερικού** και **εξωτερικού** επιφανειακού δυναμικού, είχε ήδη αναγνωρισθεί από τον E. Lange.
- **Lange** : Ο ορισμός του ηλεκτροστατικού δυναμικού σε ένα σημείο είναι αυστηρός μόνο στην περίπτωση που η μεταφορά του φορτίου γίνεται εις το κενό. Στην περίπτωση όμως, κατά την οποία η μεταφορά του φορτίου γίνεται σε μια φάση, τότε απαιτείται και ένας φορέας φορτίου (π.χ. ιόν) για την μεταφορά. **Δηλαδή δεν αρκεί μόνον το ηλεκτρικό αλλά χρειάζεται και χημικό έργο το οποίο περιλαμβάνει δυνάμεις van der Waals, ανταλλαγής κτλ.**



Η διπλή ιοντοστιβάδα (ηλεκτρική διπλοστιβάδα)



Κοινά σημεία με την θεωρία Debye-Hückel

Πρόβλημα: Κατανομή των φορτίων με αντίθετο πρόσημο γύρω από το κεντρικό ιόν

ΗΔΣ: Κατανομή φορτίων κοντά στην περιοχή του ηλεκτροδίου

Debye-Hückel: πρόβλημα αλληλεπίδρασης ιόντος-ιόντος



Όταν μια επιφάνεια με ομοιόμορφη κατανομή πυκνότητας φορτίου βρεθεί σε επαφή με ηλεκτρολυτικό διάλυμα θα προκαλέσει μια συγκεκριμένη, **μη τυχαία κατανομή των φορτίων του διαλύματος, σχηματίζοντας διπλοστιβάδα**

Η παρουσία φορτίου είναι υπεύθυνη για την δημιουργία ηλεκτροστατικού πεδίου στη φάση του διαλύματος

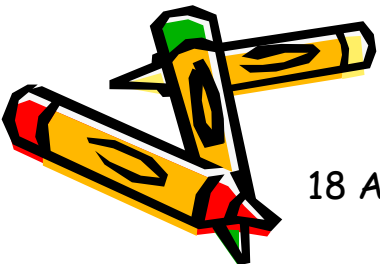
Το δυναμικό φ_0 , εντός του πεδίου αυτού αλλά στην επιφάνεια είναι το δυναμικό Γαίναρι του διαλύματος στο σημείο αυτό και δεν περιλαμβάνει το χ^0

Η εξίσωση Poisson (νόμος Coulomb για μεγάλο αριθμό φορτίων) συσχετίζει την βαθμίδα του πεδίου με την πυκνότητα φορτίου σε οποιοδήποτε σημείο εντός του μέσου

$$\Delta\varphi = -\frac{\rho}{\epsilon_0}$$

όπου

$$\Delta\varphi = \nabla^2\varphi = \frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\varphi}{\partial z^2}$$



Δυναμικό Επιφάνειας



Simeon-Denis Poisson
1781-1840

Η κατανομή των κατιόντων
Πρέπει να ερμηνεύει το τι
ισχύει για όλα τα είδη, i

Εξίσωση Poisson-Boltzman

$$\frac{n_+}{n_o} = e^{\frac{-zF\psi_x}{RT}}$$

$$-\epsilon\epsilon_o \left(\frac{d^2\psi}{dx^2} \right) = \sum_i z_i F C_i^* e^{-\frac{z_i\psi_x F}{RT}}$$

Διηλεκτρική σταθερά διαλύματος

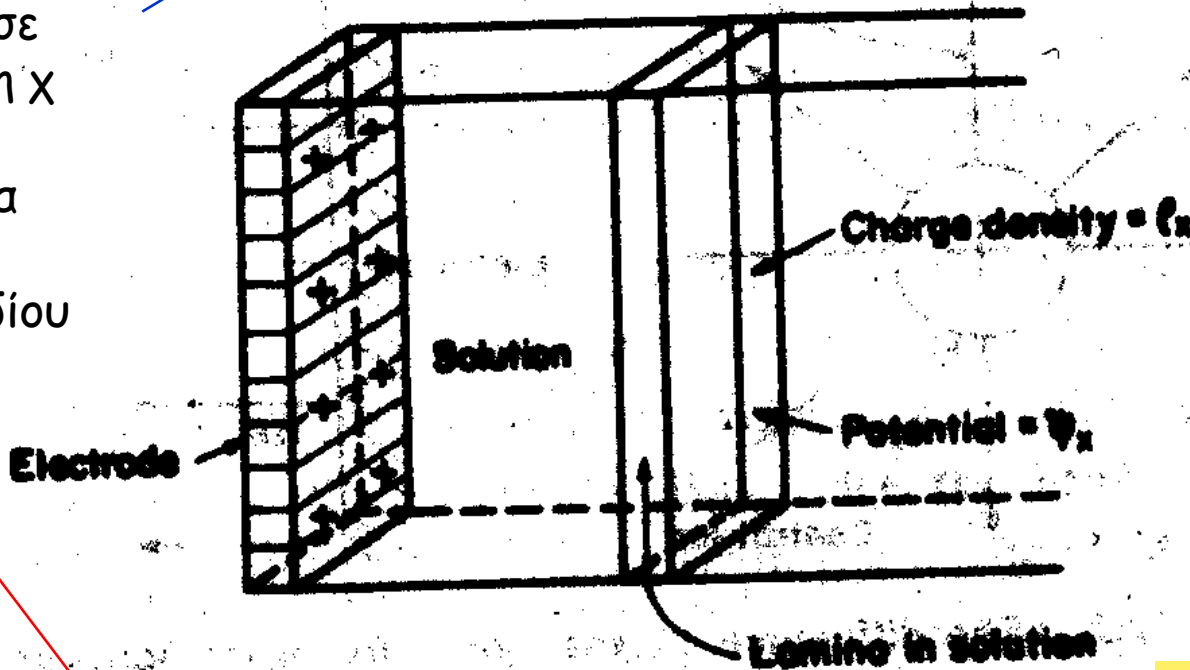
Διαπερατότητα κενού

Το φορτίο πλησίον του ηλεκτροδίου
Εξαρτάται από το δυναμικό της
επιφάνειας και ολοκληρώνεται ως προς
την απόσταση από την επιφάνεια - και
καθορίζει το δραστικό δυναμικό της
επιφάνειας

$$\rho_x = -\frac{\epsilon}{4\pi} \frac{d^2\psi_x}{dx^2}$$

Εξίσωση Poisson

Πυκνότητα φορτίου σε απόσταση x από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου



Εξίσωση Boltzmann

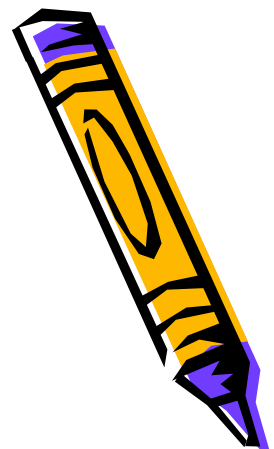
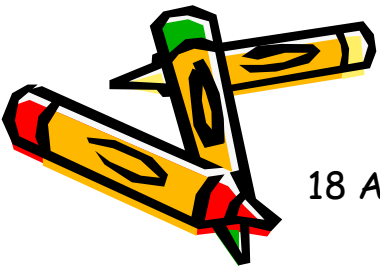
$$\rho_x = \sum_i n_i z_i e_0 = \sum_i n_i^0 z_i e_0 e^{-z_i e_0 \Psi_x / kT}$$

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = -\frac{4\pi}{\epsilon} \sum_i n_i^0 z_i e_0 e^{-z_i e_0 \Psi_x / kT}$$

Εξίσωση

Poisson-Boltzmann

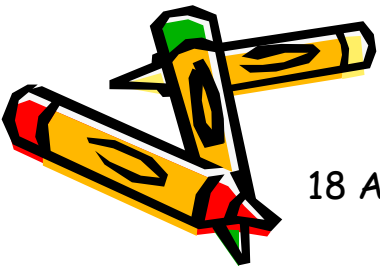
18 April



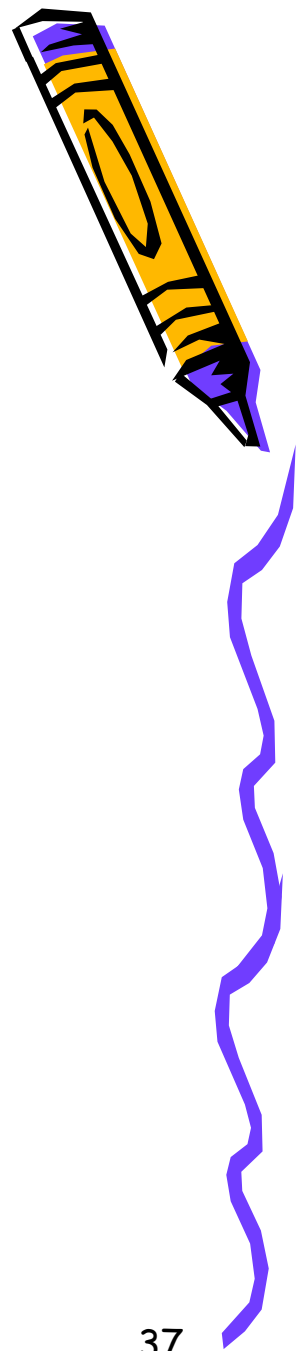
Στο σημείο αυτό στην θεωρία των αλληλεπιδράσεων Ιόντος-ιόντος έγινε γραμμικοποίηση της για μικρές Τιμές του δυναμικού. Στην περίπτωση του ηλεκτροδίου Κάτι τέτοιο δεν είναι δυνατό αλλά γίνεται η ακριβής Λύση της εξίσωσης Poisson-Boltzmann

Μετασχηματισμός:

$$\begin{aligned}\frac{1}{2} \frac{d}{d\Psi} \left(\frac{d\Psi}{dx} \right)^2 &= \frac{1}{2} 2 \left(\frac{d}{d\Psi} \frac{d\Psi}{dx} \right) \frac{d\Psi}{dx} \\ &= \left(\frac{dx}{d\Psi} \frac{d}{dx} \frac{d\Psi}{dx} \right) \frac{d\Psi}{dx} \\ &= \frac{d^2\Psi}{dx^2}\end{aligned}$$



18 April 2024



Οπότε η ταυτότητα:

$$\frac{1}{2} \frac{d}{d\Psi} \left(\frac{d\Psi}{dx} \right)^2 = \frac{d^2\Psi}{dx^2}$$

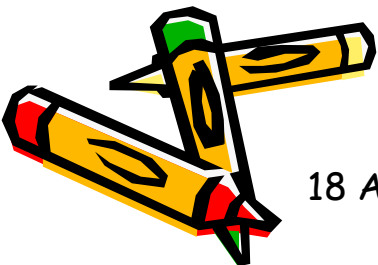
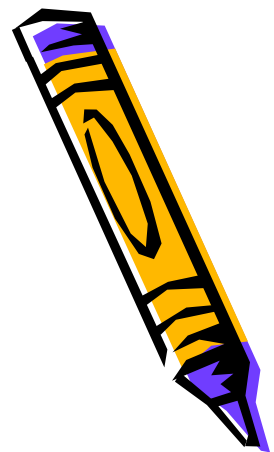
Με αντικατάσταση στη διαφορική εξίσωση δίνει:

$$\frac{d}{d\Psi} \left(\frac{d\Psi}{dx} \right)^2 = -\frac{8\pi}{\epsilon} \sum_i n_i^0 z_i e_0 e^{-z_i e_0 \Psi_x / kT}$$

Η οποία με αναδιάταξη γίνεται:

$$d \left(\frac{d\Psi}{dx} \right)^2 = -\frac{8\pi}{\epsilon} \sum_i n_i^0 z_i e_0 e^{-z_i e_0 \Psi_x / kT} d\Psi$$

18 April 2024



Και με ολοκλήρωση:

$$\begin{aligned}\left(\frac{d\Psi}{dx}\right)^2 &= \frac{8\pi}{\epsilon} \int \sum_i n_i^0 z_i e_0 e^{-z_i e_0 \Psi_x / kT} d\Psi \\ &= \frac{8\pi}{\epsilon} \sum_i \frac{n_i^0 z_i e_0 e^{-z_i e_0 \Psi_x / kT}}{(-z_i e_0 / kT)} + \text{Σταθερά} \\ &= \frac{8\pi kT}{\epsilon} \sum_i n_i^0 e^{-z_i e_0 \Psi_x / kT} + \text{Σταθερά}\end{aligned}$$

Σε μεγάλη απόσταση, $x \rightarrow \infty$, $\Psi_{x \rightarrow \infty} = 0$ και $d\Psi/dx = 0$. Υπό τις συνθήκες αυτές:

$$\text{Σταθερά} = -\frac{8\pi kT}{\epsilon} \sum_i n_i^0$$

18 April 2024

Και με την εισαγωγή της σταθεράς ολοκληρώσεως:

$$\left(\frac{d\Psi}{dx}\right)^2 = \frac{8\pi kT}{\varepsilon} \sum n_i^0 (e^{-z_i e_0 \Psi_x / kT} - 1)$$

Για z:z ηλεκτρολύτες, $|z_+| = |z_-|$ και $n_+^0 = n_-^0 = n^0$ και

$$\begin{aligned} \left(\frac{d\Psi}{dx}\right)^2 &= \frac{8\pi kT}{\varepsilon} \sum n^0 (e^{-z_i e_0 \Psi_x / kT} - 1) \\ &= \frac{8\pi kT}{\varepsilon} n^0 \left(e^{z_i e_0 \Psi_x / kT} - 1 + e^{-z_i e_0 \Psi_x / kT} - 1 \right) \\ &= \frac{8\pi kT}{\varepsilon} n^0 \left[e^{z_i e_0 \Psi_x / kT} - 2(e^{z_i e_0 \Psi_x / 2kT})(e^{-z_i e_0 \Psi_x / 2kT}) + e^{-z_i e_0 \Psi_x / kT} \right] \\ &= \frac{8\pi kT}{\varepsilon} n^0 (e^{z_i e_0 \Psi_x / 2kT} - e^{-z_i e_0 \Psi_x / 2kT})^2 \end{aligned}$$



Αλλά: $e^{+x} - e^{-x} = 2 \sinh x$

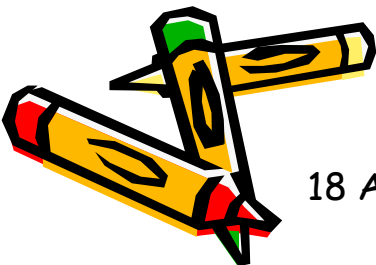
οπότε

$$\left(\frac{d\Psi}{dx}\right)^2 = \frac{32\pi kT n^0}{\epsilon} \sinh^2 \frac{ze_0\Psi_x}{2kT}$$

Το πεδίο στο διάλυμα $d\Psi/dx$ -ρίζες και στα δύο μέλη (+,-)?

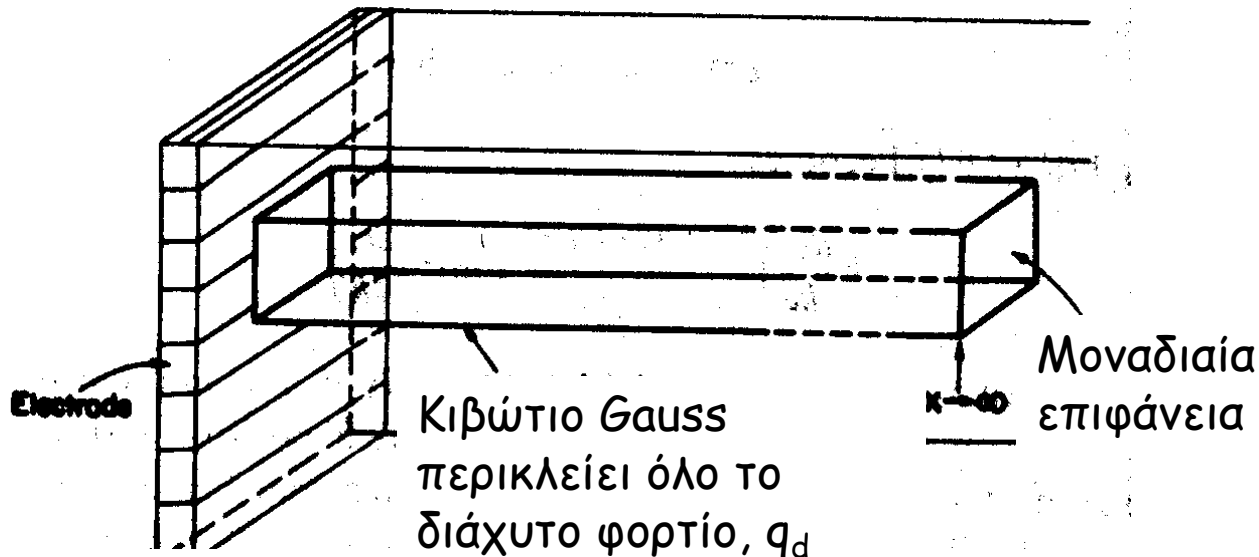
Για $\Psi > 0$ $d\Psi/dx < 0$ (θετικά φορτισμένο ηλεκτρόδιο)
Για $\Psi < 0$, $d\Psi/dx > 0$ (αρνητικά φορτισμένο ηλεκτρόδιο)
Άρα μόνο η αρνητική ρίζα έχει φυσική σημασία:

$$\frac{d\Psi}{dx} = - \left(\frac{32\pi kT n^0}{\epsilon} \right)^{\frac{1}{2}} \sinh \frac{ze_0\Psi_x}{2kT}$$



Για τον υπολογισμό του διάχυτου φορτίου, q_d , το κιβώτιο Gauss που επιλέγεται είναι επιφανείας 1, και έχει βάθος στο διάλυμα, $x \rightarrow \infty$ όπου Ψ_x και $d\Psi/dx=0$

Η άλλη πλευρά του κιβωτίου είναι σε απόσταση $x=0$ από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου



Στο μοντέλο Gouy-Chapman η υπόθεση είναι αντίστοιχη των σημειακών φορτίων, δηλαδή τα φορτία υπολογίζονται μέχρι την επιφάνεια του ηλεκτροδίου:

$$q_d = -2 \left(\frac{\epsilon n^0 kT}{2\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \sinh \frac{ze_0 \Psi_0}{2kT}$$

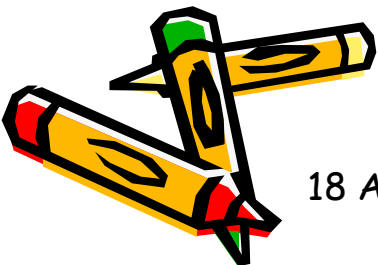
Ψ_0 το δυναμικό σε $x=0$ (επιφάνεια) με $\Psi_\infty=0$

$$\sinh \frac{ze_0 \Psi_x}{2kT} \approx \frac{ze_0 \Psi_x}{2kT}$$

Βαθμίδα πεδίου

$$\frac{d\Psi_x}{dx} \approx - \left(\frac{32n^0 \pi kT}{\epsilon} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{ze_0 \Psi_x}{2kT}$$

$$\approx - \left(\frac{8\pi n^0 (ze_0)^2}{\epsilon kT} \right)^{\frac{1}{2}} \Psi_x$$



18 April 2024



Η ποσότητα μέσα στην παρένθεση είναι το γνωστό κ^2 της Θεωρίας Debye-Hückel, οπότε:

$$\frac{d\Psi}{dx} = -\kappa\Psi$$

ή με ολοκλήρωση:

$$\ln\Psi_x = -\kappa x + \text{σταθερά}$$

Συνοριακή συνθήκη: $x \rightarrow 0, \Psi_x \rightarrow \Psi_0$ οπότε

$$\Psi_x = \Psi_0 e^{-\kappa x}$$



$$-\varepsilon\varepsilon_0 \left(\frac{d^2\psi}{dx^2} \right) = \sum_i z_i F C_i^* e^{\frac{-z_i\psi_x F}{RT}}$$



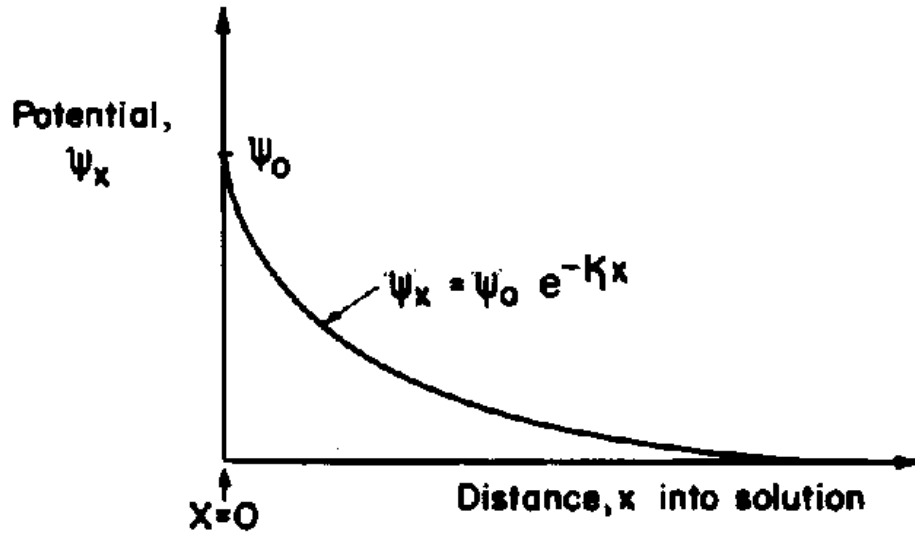
Η λύση της εξίσωσης Poisson-Boltzman είναι απλή για χαμηλές τιμές του δυναμικού

$$\left| \frac{ze\psi_0}{kT} \right| \ll 1 \quad \left| \psi_0 \right| < 50mV$$

$$\psi_x = \psi_0 e^{-\kappa x}$$

Το δυναμικό είναι φθίνουσα συνάρτηση της απόστασης από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου





Στο μοντέλο D-H η εικόνα ήταν: φορτίο και σε απόσταση κ^{-1} ένα άλλο φορτίο (ίσο και αντίθετο) αυτό του νέφους

Το ανάλογο για την τοποθέτηση του φορτίου q_d απέναντι από τη φορτισμένη επιφάνεια=πυκνωτής με παράλληλες πλάκες

Η διαφορά δυναμικού στις πλάκες πυκνωτή φορτίου q και σε απόσταση d μεταξύ τους είναι:

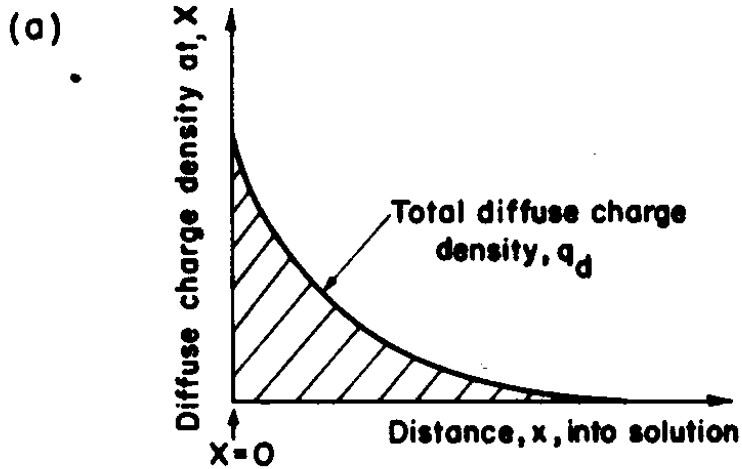


Για $\kappa=1/x$ ή $x=1/\kappa$ προκύπτει ότι:

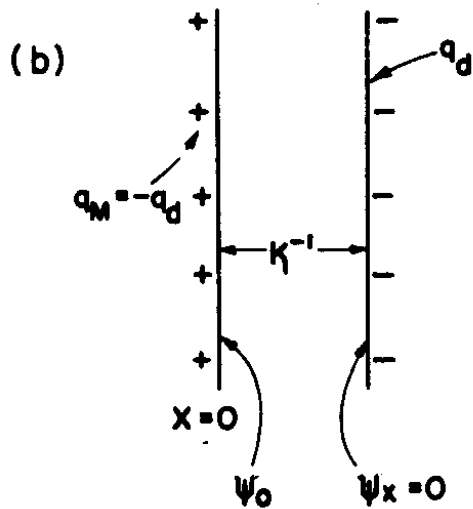
$$\psi_x = \psi_0 e^{-1} = \psi_0 (0.367)$$

Το μήκος DEBYE $x=1/\kappa$

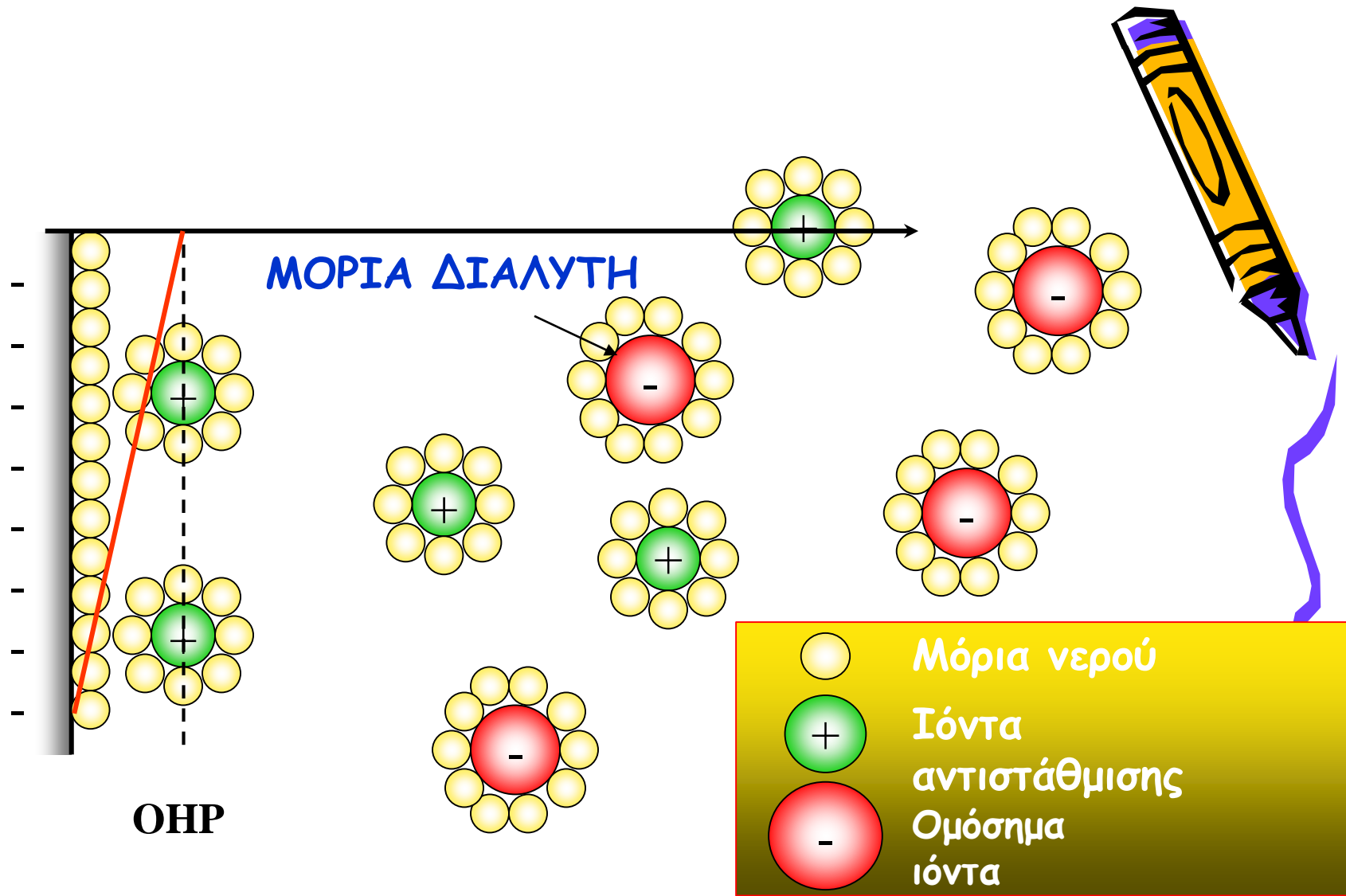





$$\Delta V = \Psi_0$$

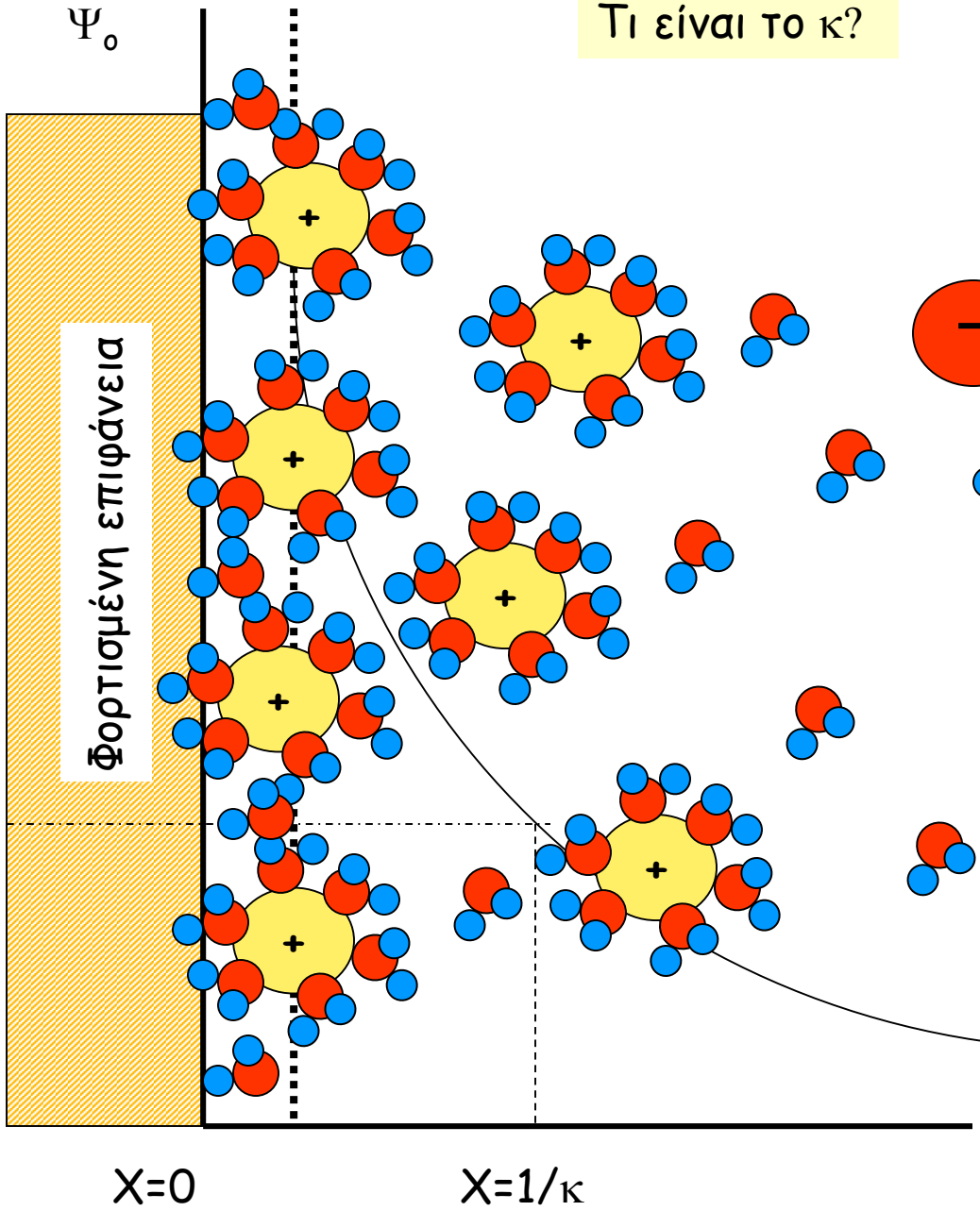


Η περιοχή του διάχυτου φορτίου (a) μπορεί να εξομοιωθεί με ένα φύλλο φορτίου ίσου προς q_d τοποθετημένου σε απόσταση κ^{-1} από το επίπεδο σε $x=0$




 Helmholtz (πριν 100+ χρόνια) πρότεινε ότι το φορτίο της επιφάνειας αντισταθμίζεται από μια στιβάδα ιόντων αντιθέτου φορτίου

Τι είναι το κ ?

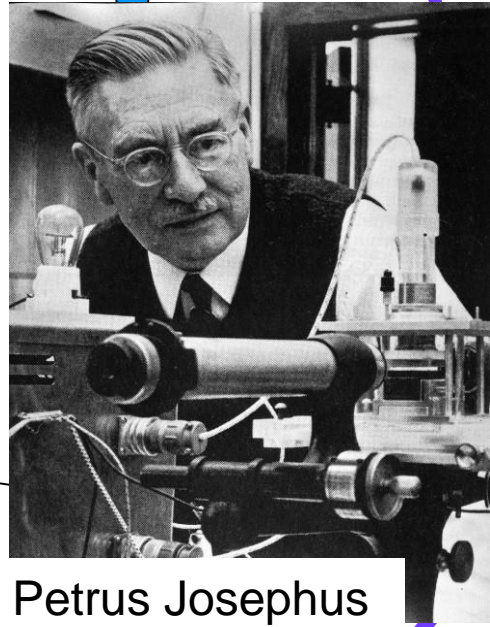


Φορτισμένη επιφάνεια

$\Psi=0.36 \Psi_0$

$x=0$

$x=1/\kappa$

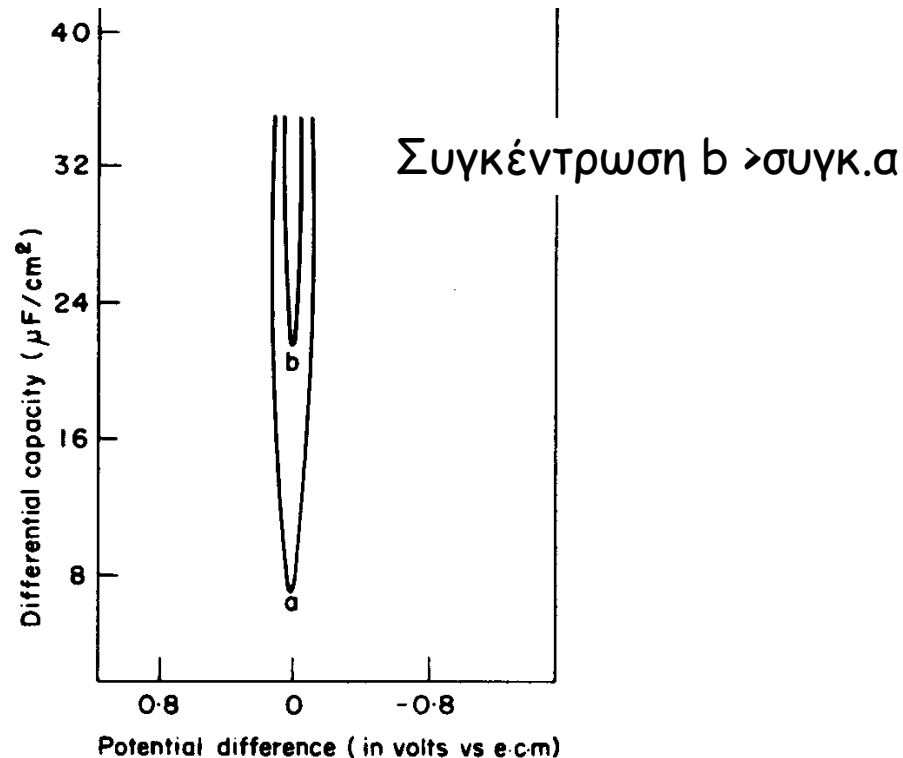


Petrus Josephus Wilhelmus Debye
1844-1966

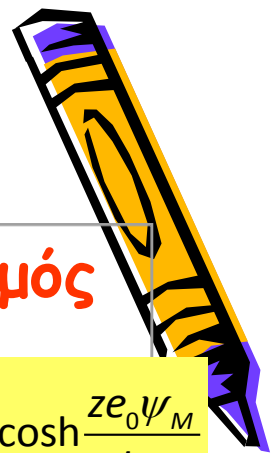
Θεωρητική πρόβλεψη (Gouy-Charman)

$$\Delta V = \Psi_0$$

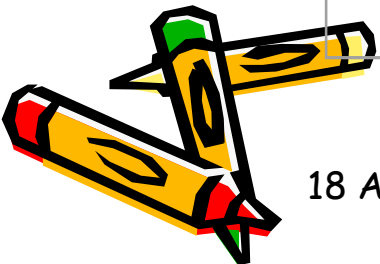
$$C = \frac{\partial q_M}{\partial \Psi_M} = -\frac{\partial q_d}{\partial \Psi_M} = \left(\frac{\epsilon z^2 e_0^2 n^0}{2\pi kT} \right)^{1/2} \cosh \frac{ze_0 \Psi_M}{kT}$$



18 April 2021

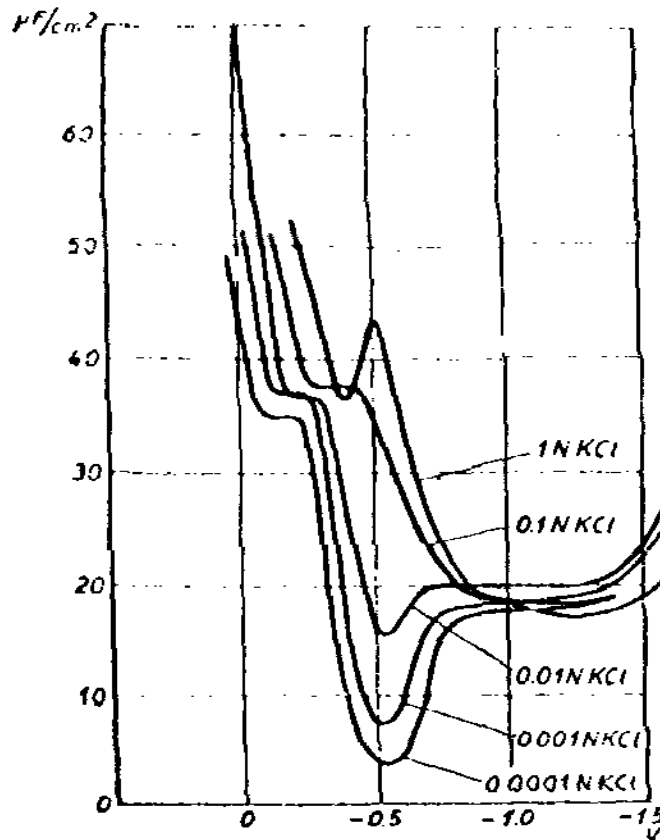


Συγκέντρωση	Χωρητικότητα-πειραματικές τιμές	Υπολογισμός
N	$\mu\text{F cm}^{-2}$	$C = \left(\frac{\varepsilon z^2 e_0^2 n^0}{2\pi kT} \right)^{1/2} \cosh \frac{ze_0 \psi_M}{kT}$ $\mu\text{F cm}^{-2}$
0.001 0.01 0.1 1.0	6.0 13.1 20.7 25.7	7.2 22.8 72.2 228.0





Πειραματικές όμως μετρήσεις της ηλεκτρικής διπλοστιβάδας για τα συστήματα Hg- H₂O με ηλεκτρολύτη KCl , AgJ-Ακετόνης με ηλεκτρολύτη NaClO₄ και Hg-H₂O με ηλεκτρολύτη NaF έδωσαν τις γραφικές παραστάσεις του σχήματος :



18 April 2024



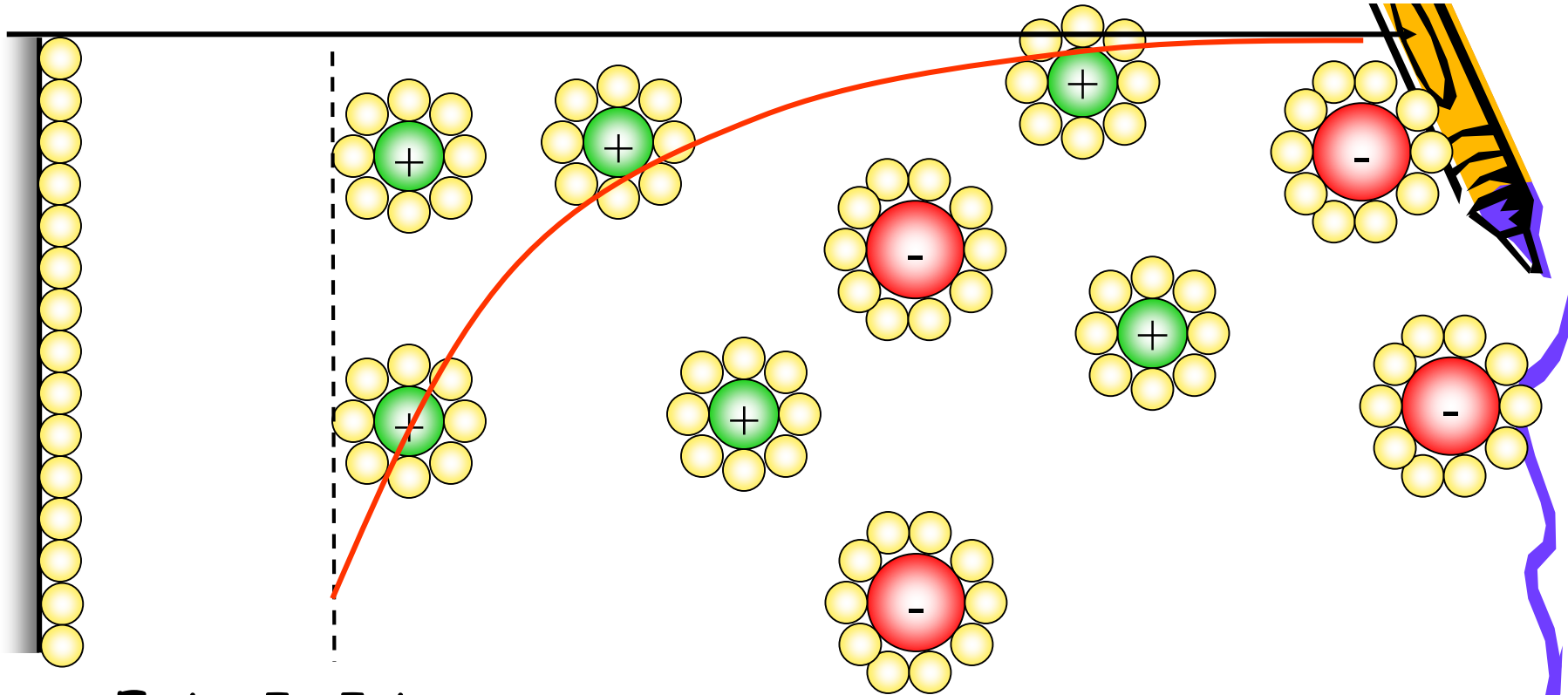
Πειραματικές μετρήσεις έδειξαν ότι: *Η προβλεπόμενη από τους Gouy-Charman συμπεριφορά ισχύει για ιονική ισχύ $< 0.001N$ και κοντά στο ΣΜΦ*

Γενικά: Μεγάλες οι αποκλίσεις θεωρίας-πειράματος

Επόμενο βήμα: Η ιδέα των Helmholtz-Perrin περί υπάρξεως ιόντων σε επαφή με το ηλεκτρόδιο . Την ιδέα συμπλήρωσαν οι Gouy-Charman με την υπόθεση ότι τα ιόντα (με αντίθετο από το ηλεκτρόδιο φορτίο) σκορπίζονται γύρω από το ηλεκτρόδιο δίκην νέφους. Η σύνθεση των δύο εικόνων έγινε από τον Stern.






Μοντέλο Γουι-Charman (1910-1913)



Επίπεδο διάχυσης

- Υπόθεση: κατανομή Poisson-Boltzmann
- Σημειακά ιόντα
 - Απουσία αλληλεπιδράσεων ιόντων
- Η διάχυτη στιβάδα αρχίζει μετά από κάποια απόσταση από την επιφάνεια

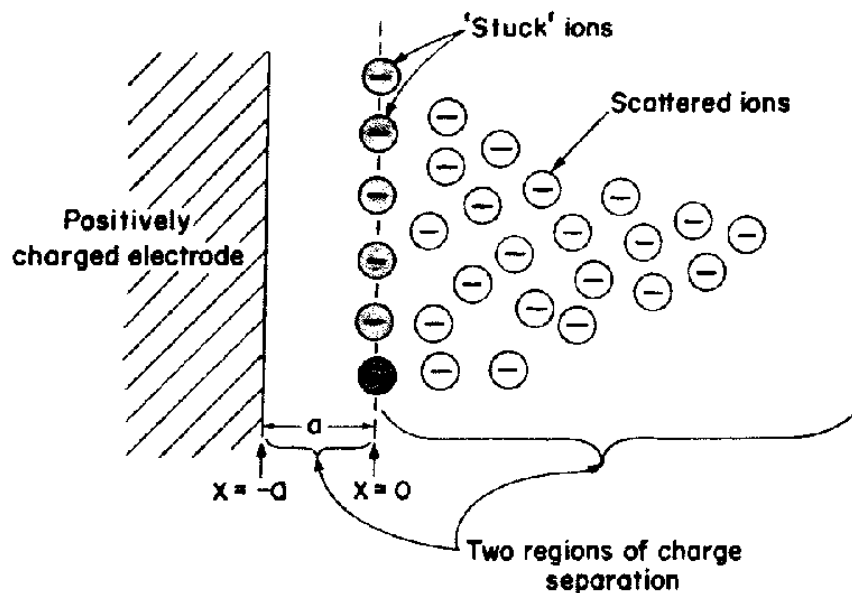
	Μόρια νερού
	Ιόντα αντιστάθμισης
	Ομόσημα ιόντα

18 April 2024



Στην απλούστερη εκδοχή της η θεωρία Stern δέχεται το πεπερασμένο του μεγέθους των ιόντων τα οποία προσεγγίζουν το ηλεκτρόδιο μέχρι μια κρίσιμη απόσταση a :

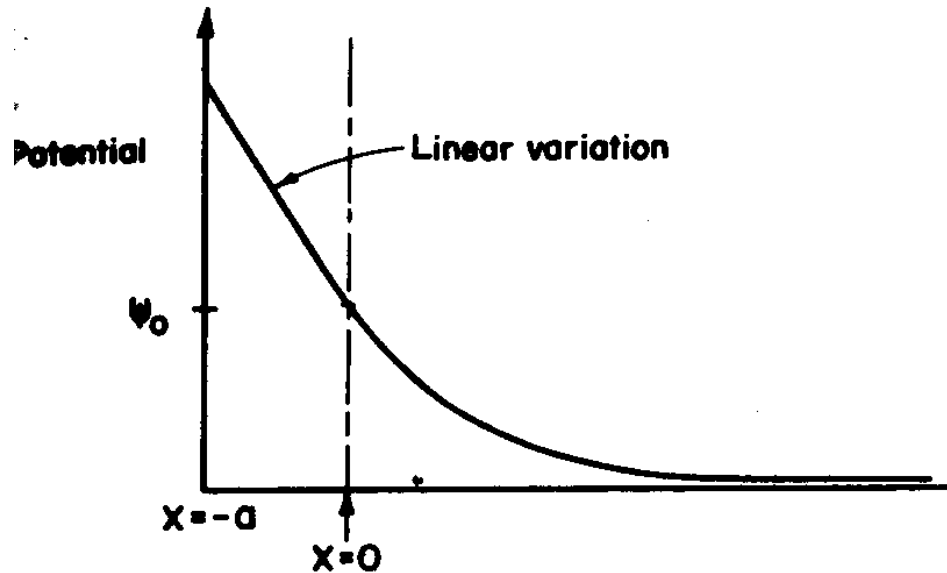
CHAPTER 7



$-q_M = q_s$ Κατά το μοντέλο Stern ένα μέρος του φορτίου είναι στο ηλεκτρόδιο και το άλλο είναι διάχυτο

$$q_s = q_H + q_G$$

18 April 2024



Όταν υφίσταται διαχωρισμός φορτίων υπάρχουν και αντίστοιχες διαφορές δυναμικού.

$$\bar{\Phi}_M - \bar{\Phi}_B = (\bar{\Phi}_M - \bar{\Phi}_H) + (\bar{\Phi}_H - \bar{\Phi}_B)$$

Η παραπάνω διάκριση των δύο διαφορών δυναμικού είναι απαραίτητη διότι η σύνθεση Stern στηρίζεται στην αναγνώριση δύο διαφορών δυναμικού: Μιας οφειλόμενης στο μοντέλο Helmholtz-Perrin (γραμμική) και μιας στο μοντέλο GC (εκθετική)

Αφού σε μια διαφασική επιφάνεια υπάρχουν δύο πτώσεις δυναμικού, θα υπάρχουν και δύο διαφορετικές χωρητικότητες

$$\frac{\partial(\varphi_M - \varphi_B)}{\partial q_M} = \frac{\partial(\varphi_M - \varphi_H)}{\partial q_M} + \frac{\partial(\varphi_H - \varphi_B)}{\partial q_M}$$

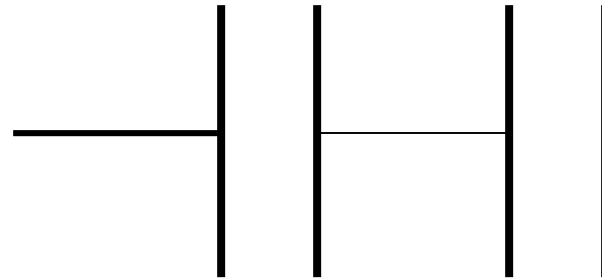
και

$$\frac{\partial(\varphi_M - \varphi_B)}{\partial q_M} = \frac{\partial(\varphi_M - \varphi_H)}{\partial q_M} + \frac{\partial(\varphi_H - \varphi_B)}{\partial q_d}$$

(επειδή το ολικό φορτίο στο μέταλλο θα είναι ίσο με το διάχυτο φορτίο)



$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_G}$$



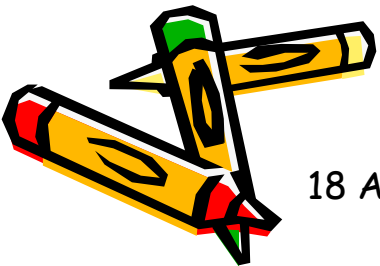
C_H C_G

Όταν η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη (n^0) είναι μεγάλη, η C_G παίρνει μεγάλες τιμές

$$C_G = \left(\frac{ez^2 e_0^2 n_0}{2\pi kT} \right)^{1/2} \cosh \frac{ze_0 \psi_M}{kT}$$

$$\frac{1}{C_G} \ll \frac{1}{C_H}$$

$$\frac{1}{C} \approx \frac{1}{C_H} \quad \langle \quad C \approx C_H$$



Σε πυκνά διαλύματα η χωρητικότητα της διεπιφάνειας είναι πρακτικά ίση με την χωρητικότητα της περιοχής Helmholtz (μοντέλο παράλληλων πλακών). Σε ψηλές τιμές ιονικής ισχύος τα φορτία είναι συγκεντρωμένα σε δύο πλάκες. Ελάχιστο από το ηλεκτρικό φορτίο είναι διάχυτο.

Εάν C_G είναι μικρή, σε πολύ μικρές δηλαδή συγκεντρώσεις:

$$\frac{1}{C_H} \ll \frac{1}{C_G}$$

και

$$\frac{1}{C} \approx \frac{1}{C_G} \quad \langle \quad C \approx C_G$$

Μοντέλο Stern (1924) / Grahame (1947)

Η διάχυτη διπλοστιβάδα
Gouy/Charman και στρώμα ροφημένου
φορτίου. Γραμμική μεταβολή ως το
επίπεδο Stern.

