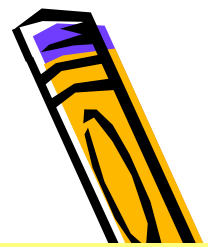




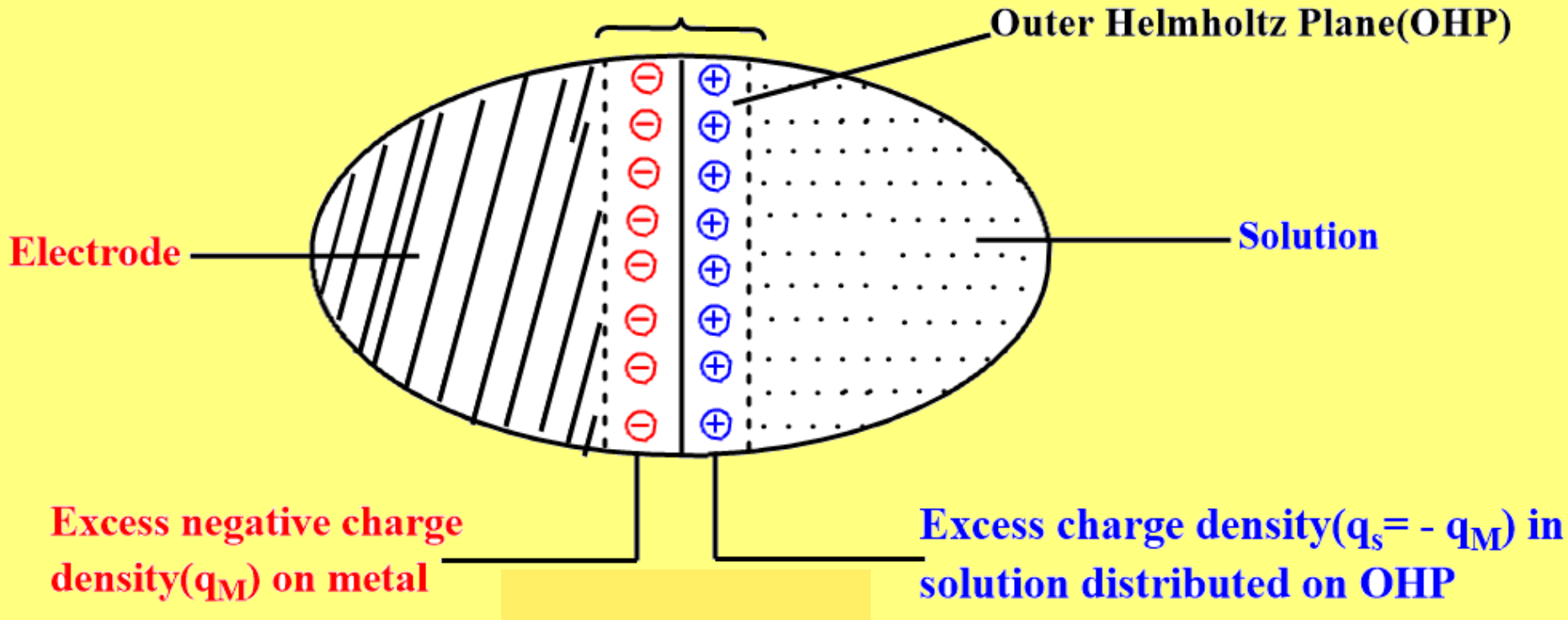
CHM_E_B6 (και GCHM_C661) Αιωρήματα & Γαλακτώματα



Εαρινό εξάμηνο Ακ. Έτους 2023-4
Μάθημα 7ο



Electrified interface consists of two layers of charge



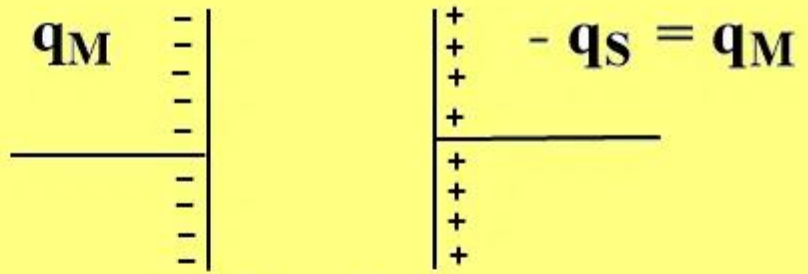


Fig: Capacitor

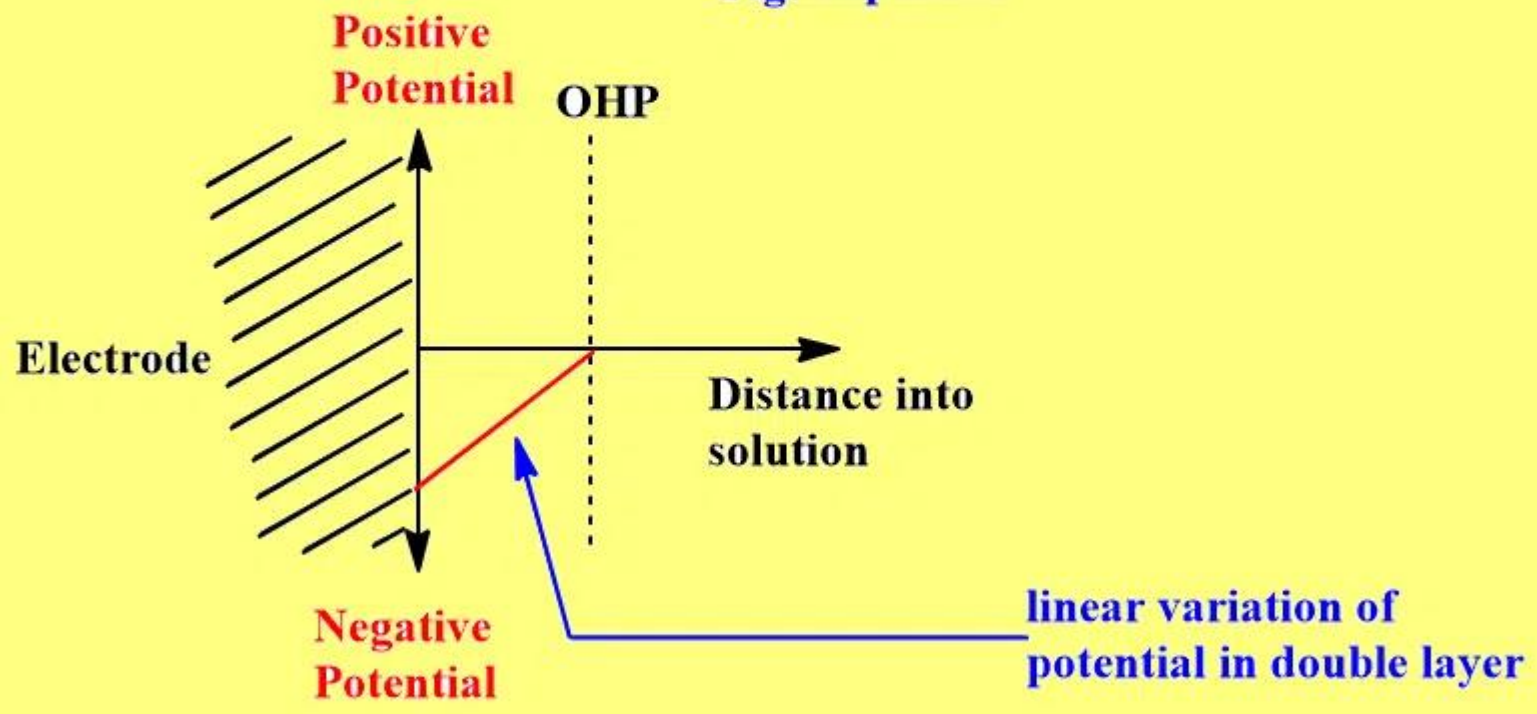


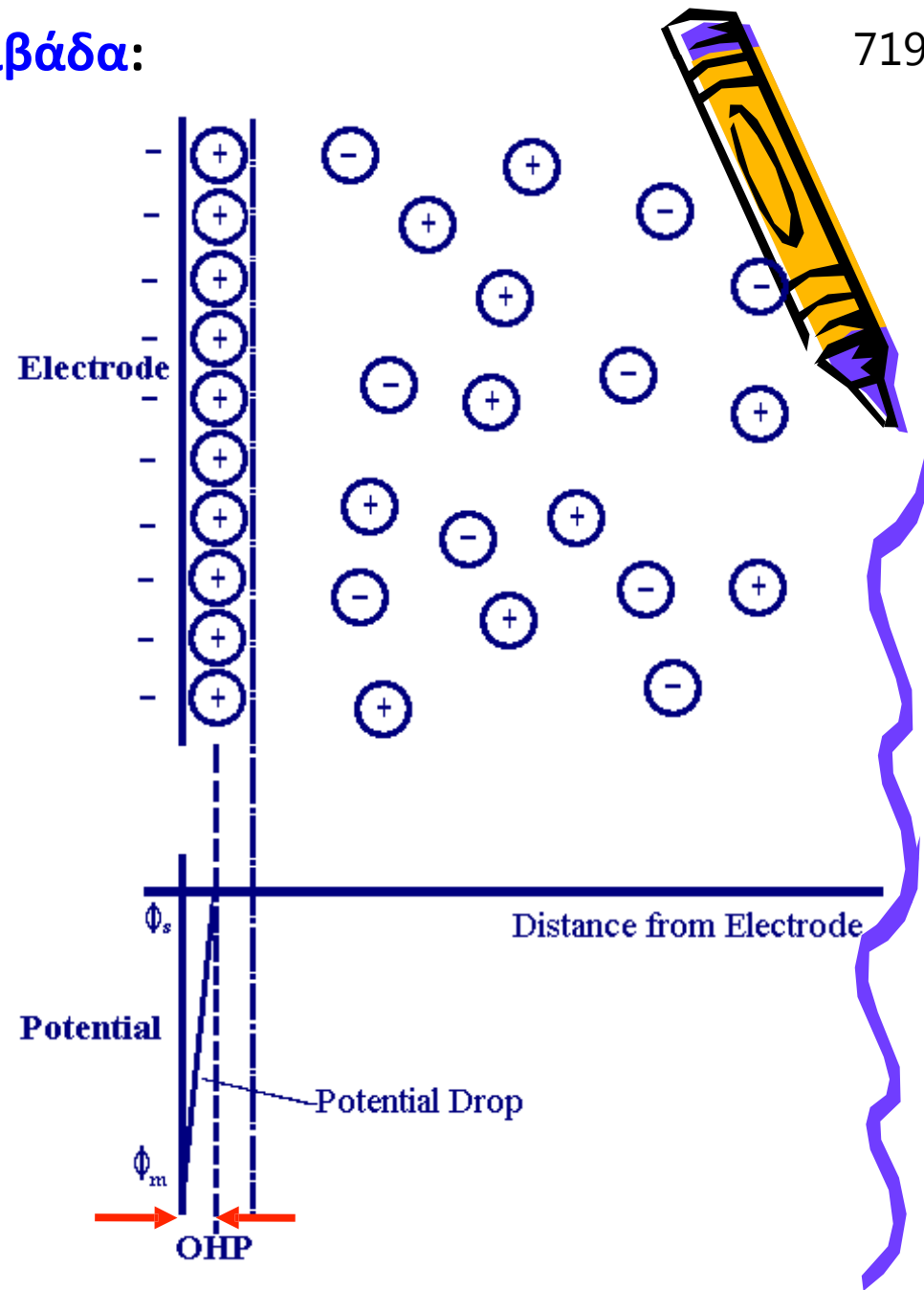
Fig: Variation of potential with distance

Μοντέλα για την ηλεκτρική διπλοστιβάδα:

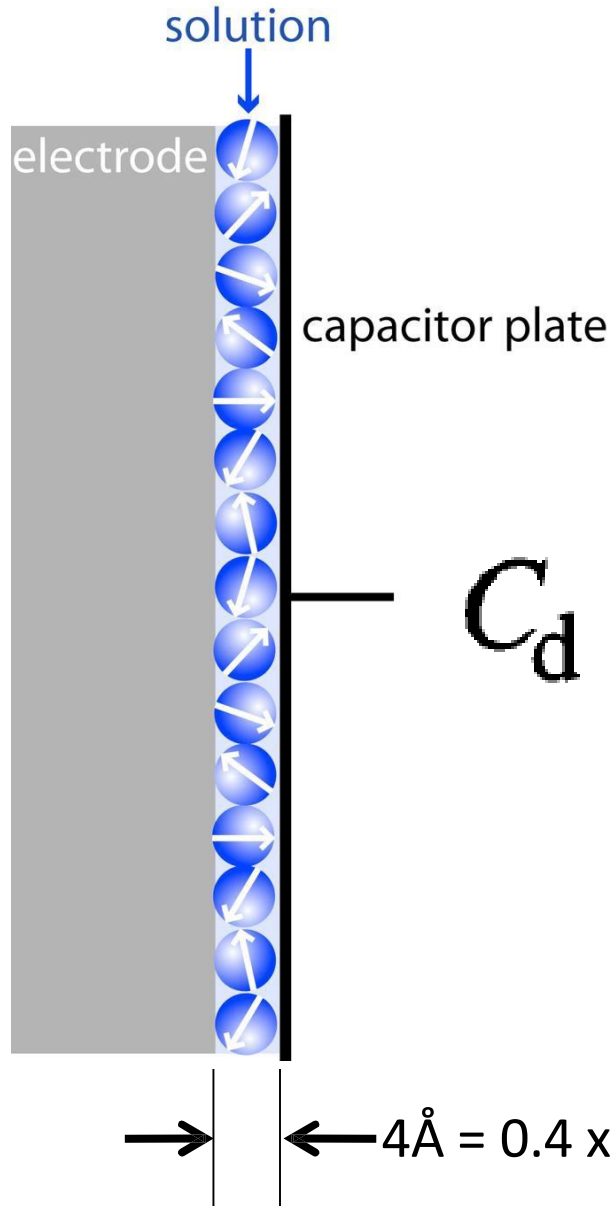
1) Το μοντέλο Helmholtz Perrin: Το απλούστερο μοντέλο. Σύμφωνα με αυτό τα ιόντα (ανιόντα και κατιόντα) καταλαμβάνουν ένα επίπεδο το οποίο ευρίσκεται σε απόσταση, d , από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου και ότι, η δραστική "διηλεκτρική σταθερά" της διπλοστιβάδας, είναι ανεξάρτητη του δυναμικού:

$$C_d = \frac{\epsilon \epsilon_0}{d}$$

... Για πυκνωτή με παράλληλες πλάκες, η C δεν εξαρτάται από την διαφορά δυναμικού E επειδή η επιδεκτικότητα του πυκνωτή, $\epsilon \epsilon_0$, και η απόσταση μεταξύ των πλακών, d , είναι αμφότερα ανεξάρτητα του εφαρμοζόμενου δυναμικού...



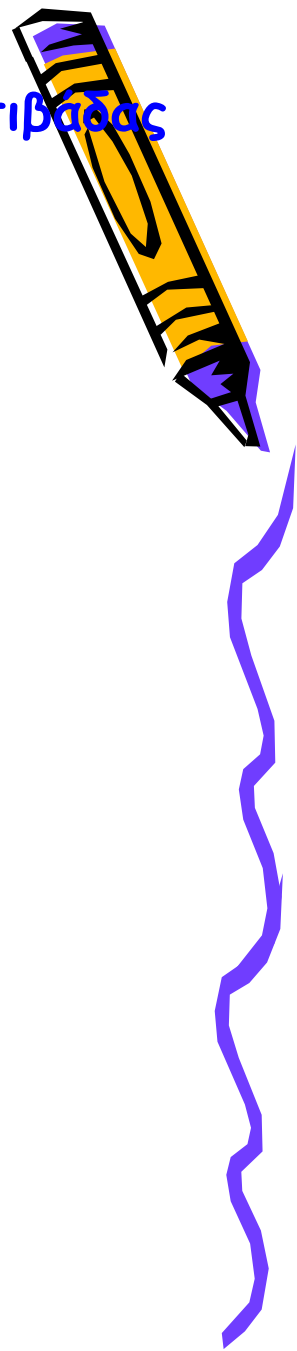
Εικόνα ηλεκτρικής διπλοστιβάδας
κατά Helmholtz



Τι είναι το ϵ_r ?



$$C_d = \frac{\epsilon \epsilon_0}{d}$$

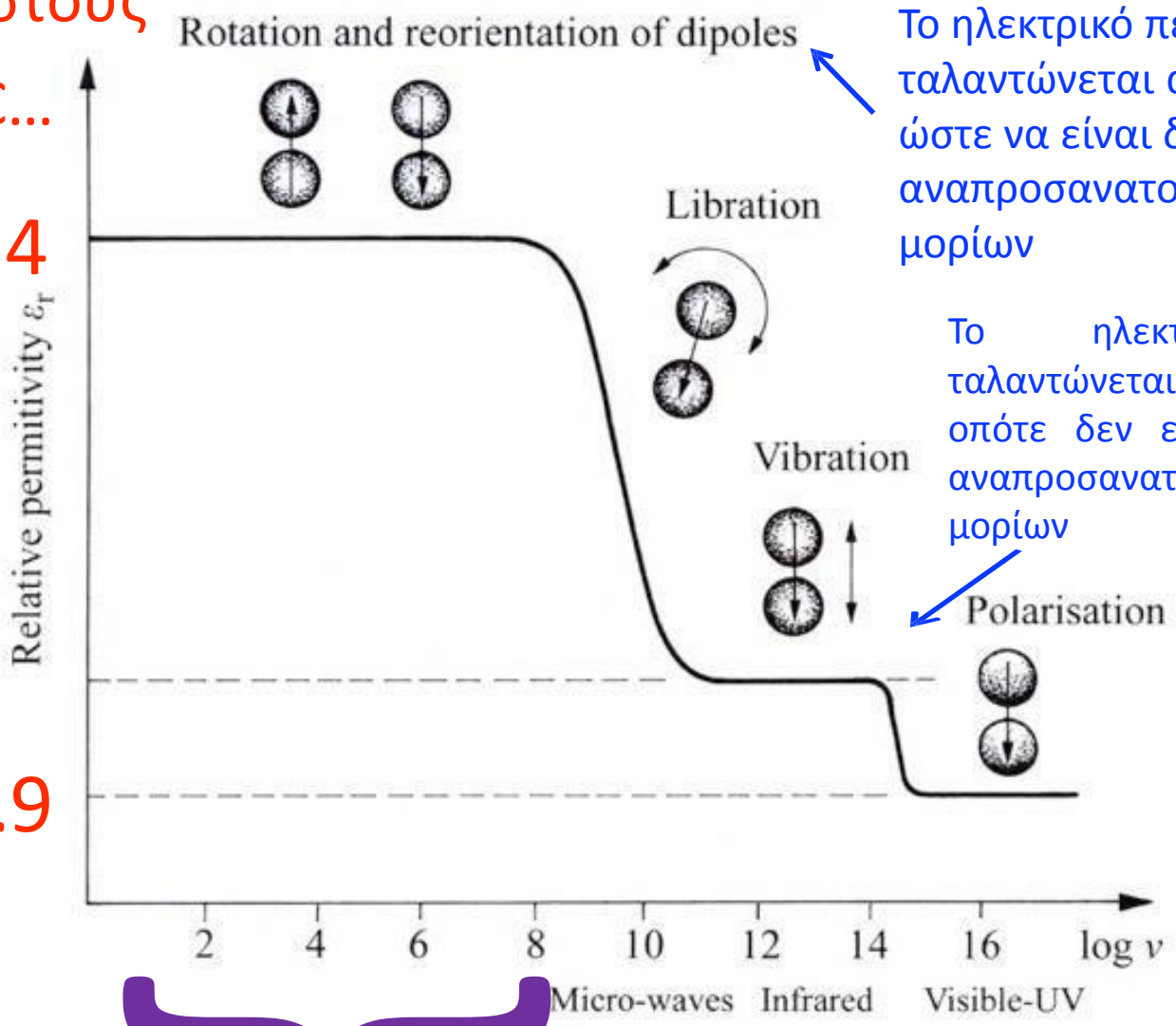


Για το νερό στους

20 °C...

78.4

5.9



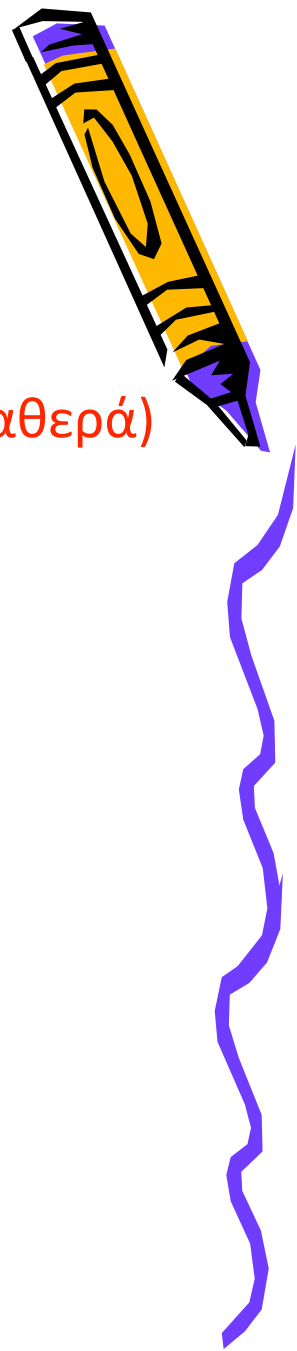
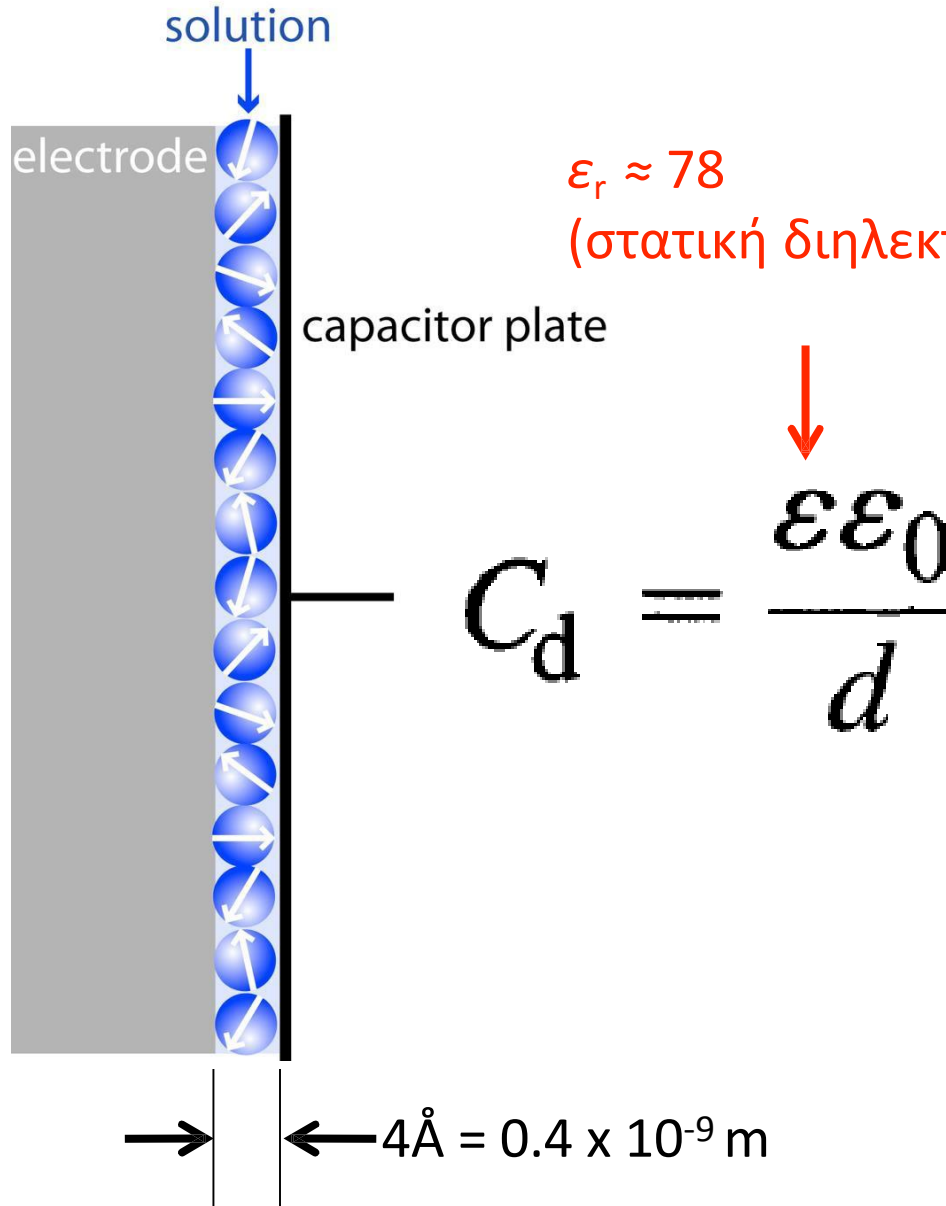
Το ηλεκτρικό πεδίο ταλαντώνεται αρκετά αργά ώστε να είναι δυνατός ο αναπροσανατολισμός των μορίων

Το ηλεκτρικό πεδίο ταλαντώνεται αρκετά γρήγορα οπότε δεν είναι δυνατός ο αναπροσανατολισμός των μορίων

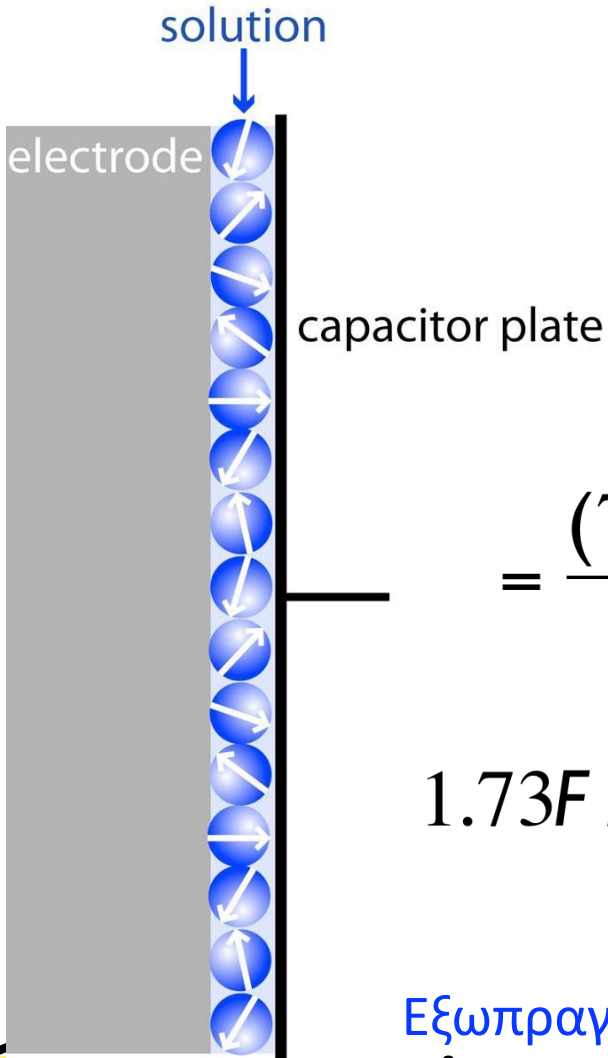
Fig. 1.7 Variation of the relative permittivity of water as a function of the frequency of the applied electric field.

Electrochemical impedance spectroscopy range

Σύμφωνα με την προσέγγιση Helmholtz



Σύμφωνα με την προσέγγιση Helmholtz



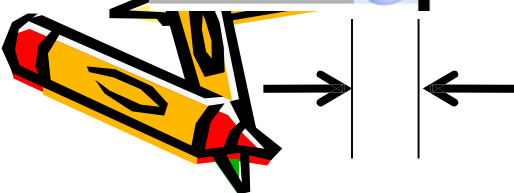
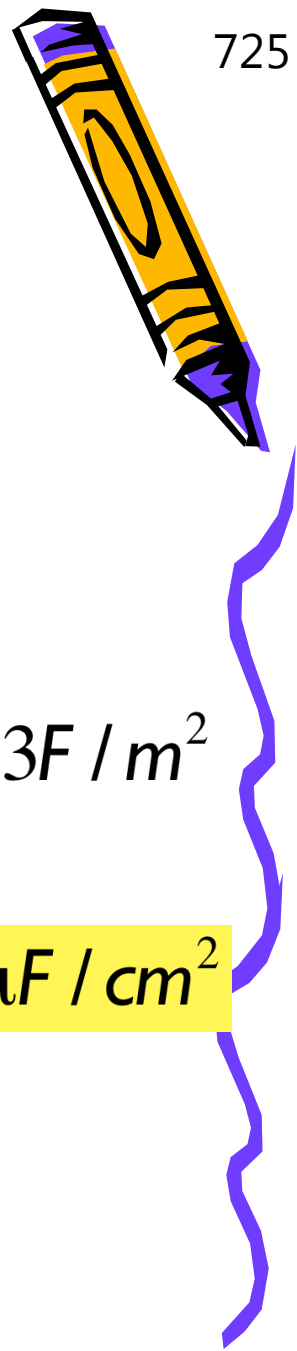
$$C_d = \frac{\epsilon \epsilon_0}{d}$$

$$= \frac{(78)(8.854 \times 10^{-12} \text{ F/m})}{0.4 \times 10^{-9} \text{ m}} = 1.73 \text{ F/m}^2$$

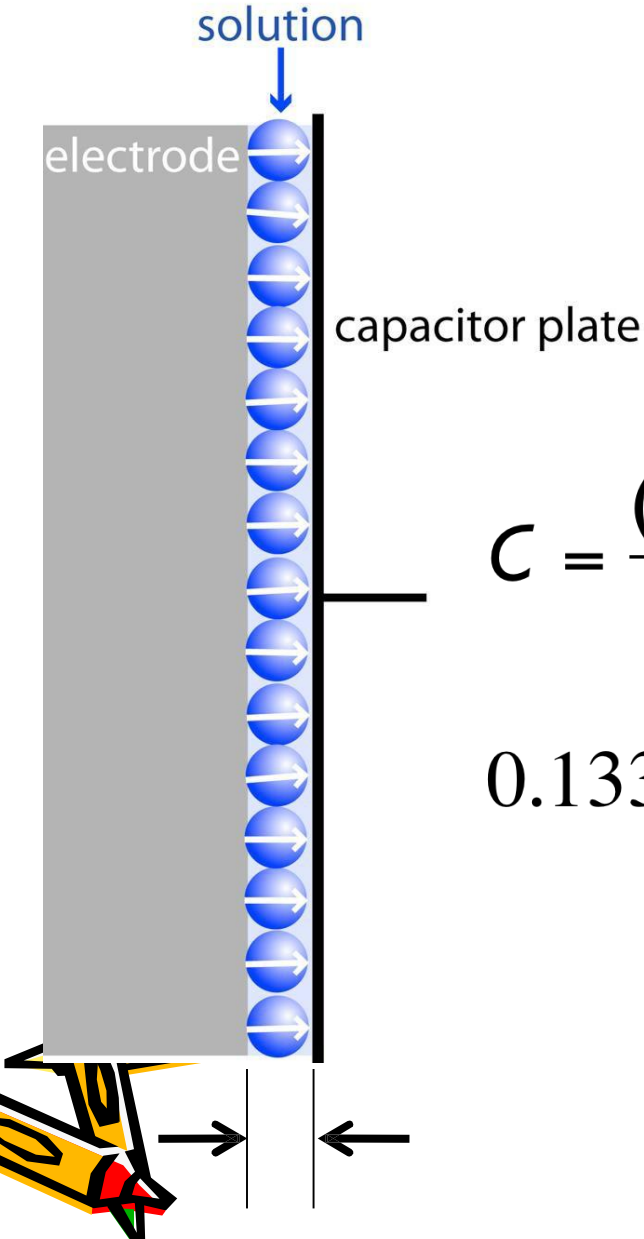
$$1.73 \text{ F/m} \frac{10^6 \mu\text{F}}{\text{F}} \frac{\text{m}^2}{100^2 \text{ cm}} = 172.6 \mu\text{F/cm}^2$$

Εξωπραγματικά υψηλή η τιμή!

$$4 \text{ \AA} = 0.4 \times 10^{-9} \text{ m}$$



Στον αντίποδα: τι γίνεται αν η στιβάδα των μορίων του νερού είναι ακίνητη (δεν είναι δυνατή η περιστροφή τους)



$$C_d = \frac{\epsilon \epsilon_0}{d}$$

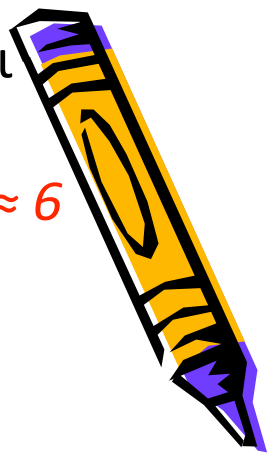
$\epsilon_r \approx 6$

$$C = \frac{(6)(8.854 \times 10^{-12} \text{ F / m})}{0.4 \times 10^{-9} \text{ m}} = 0.133 \text{ F / m}^2$$

$$0.133 \text{ F / m} \frac{10^6 \mu\text{F}}{\text{F}} \frac{\text{m}^2}{100^2 \text{ cm}} = 13.3 \mu\text{F / cm}^2$$

... Πολύ πιο λογικό

$$4 \text{ \AA} = 0.4 \times 10^{-9} \text{ m}$$



... Πειραματικά η C_d δεν είναι σταθερή συνάρτηση της τάσης... απαιτείται ορθότερο μοντέλο...

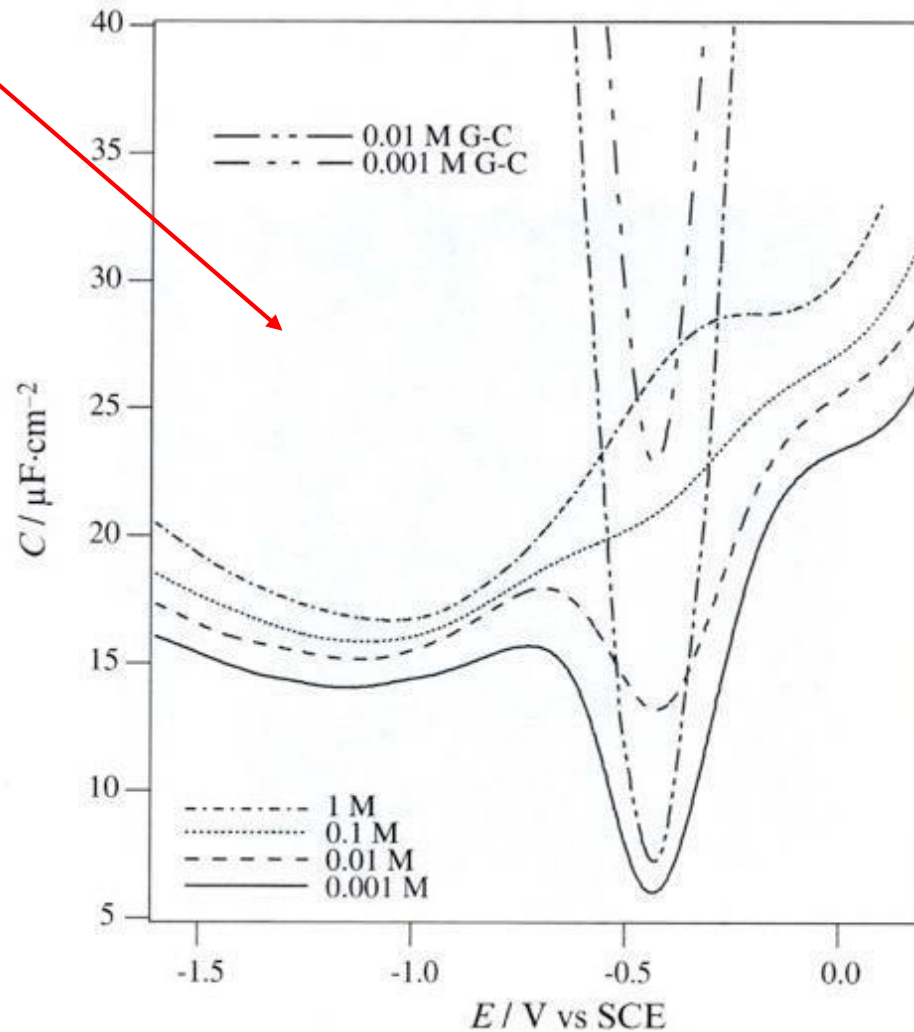


Fig. 5.13 Capacity of a mercury electrode in a KF solution ($pzc = -0.433\text{V}$) with the respective Gouy-Chapman capacity [Paolo Galleto, EPFL thesis].

... Το νέο μοντέλο, θα πρέπει να έχει τη δυνατότητα ερμηνείας των παρατηρούμενων χαρακτηριστικών

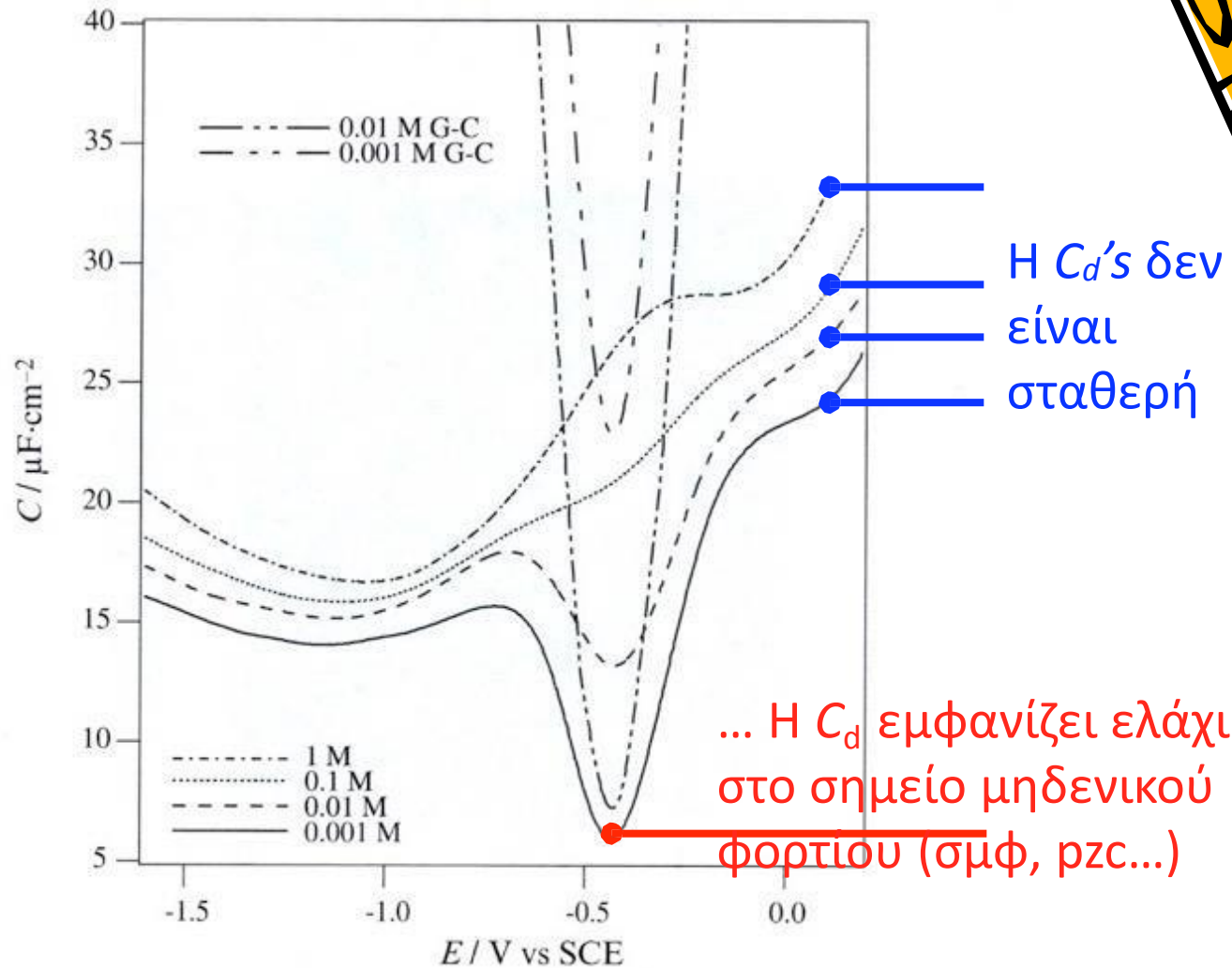
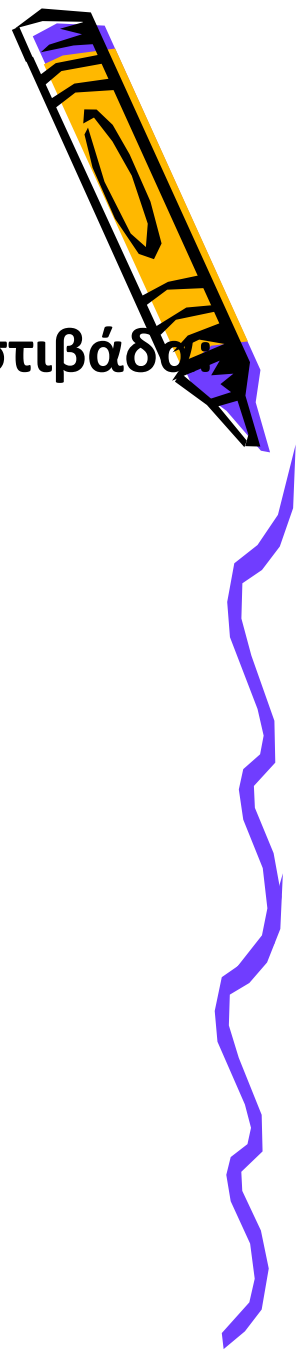


Fig. 5.13 Capacity of a mercury electrode in a KF solution ($pzc = -0.433\text{V}$) with the respective Gouy-Chapman capacity [Paolo Galletto, EPFL thesis].



Τρία παραδοσιακά μοντέλα για την ηλεκτρική διπλοστιβάδα:

- 1) Helmholtz
- 2) Gouy–Chapman (GC)
- 3) Gouy–Chapman–Stern (GCS)

... Ας τις εξετάσουμε...



Μοντέλα για την ηλεκτρική διπλοστιβάδα:

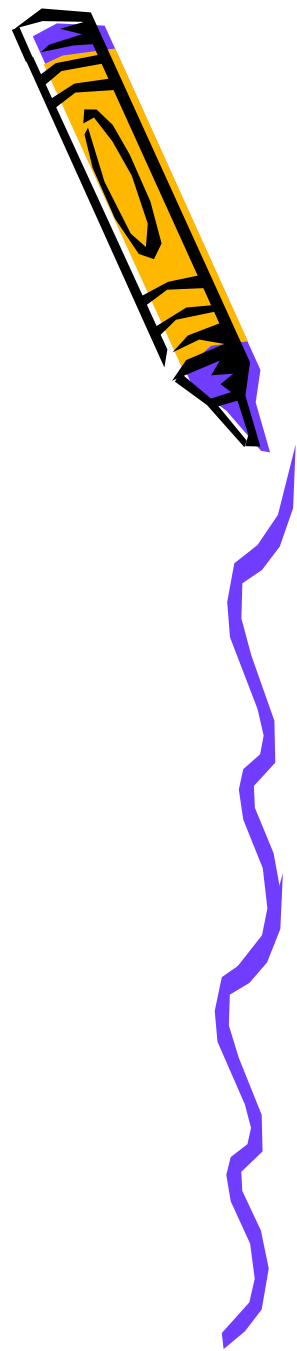
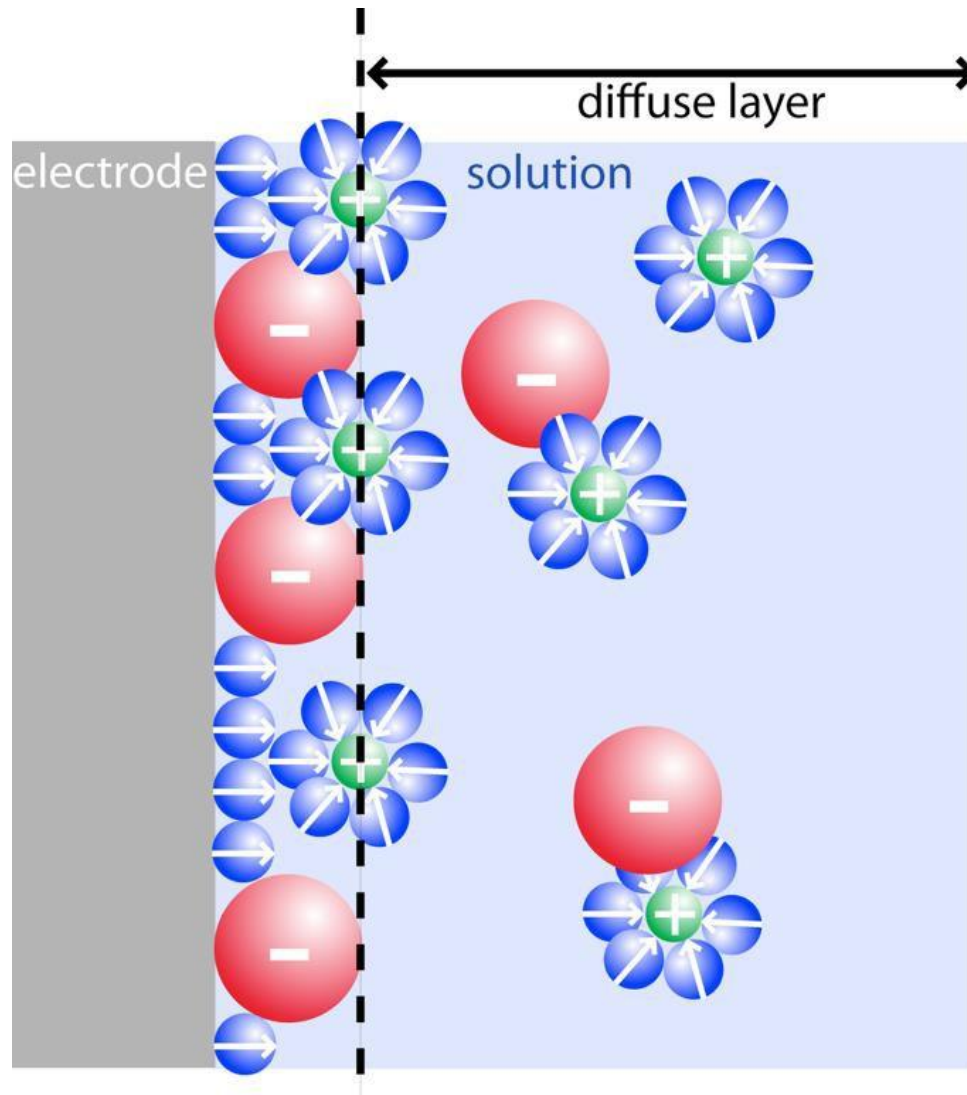


2) Το **μοντέλο Gouy-Charman** : Στο μοντέλο αυτό, υιοθετούνται οι παραδοχές της θεωρίας Debye-Hückel :

- ❖ Τα φορτία είναι σημειακά. Η πολωσιμότητά τους θεωρείται αμελητέα
- ❖ Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ ιόντων, ή μεταξύ ιόντων και του ηλεκτροδίου είναι κυρίως ηλεκτροστατικές (δηλαδή δεν υπάρχει ειδική προσρόφηση (χημική))
- ❖ Το μέταλλο (ηλεκτρόδιο) θεωρείται επίπεδο με πυκνότητα επιφανειακού φορτίου, σ^M
- ❖ Η κατανομή των ιόντων περιγράφεται από τη στατιστική Maxwell-Boltzmann ...



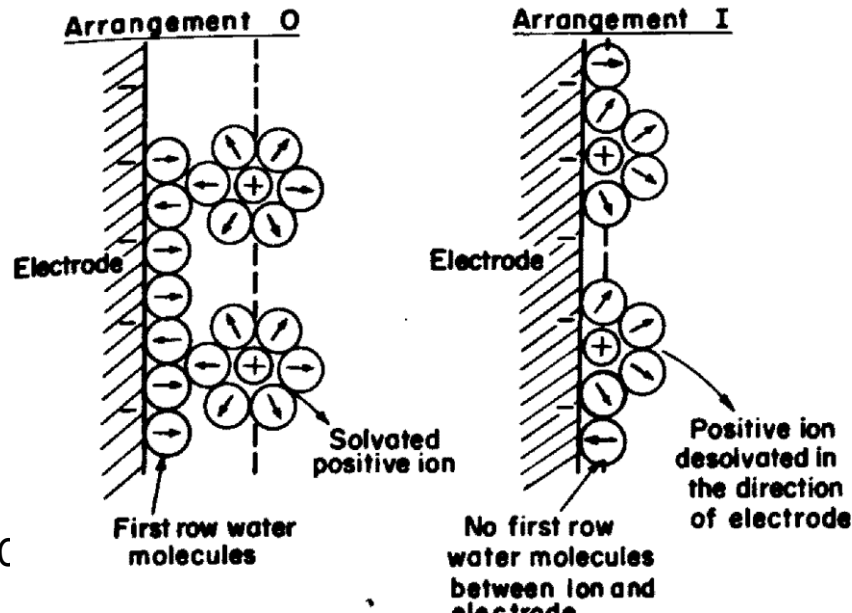
... Η πραγματική εικόνα της διπλοστιβάδας...



Απουσία άλλων δυνάμεων η επιφάνεια ενός μετάλλου καλύπτεται κατά 70% από μόρια νερού.

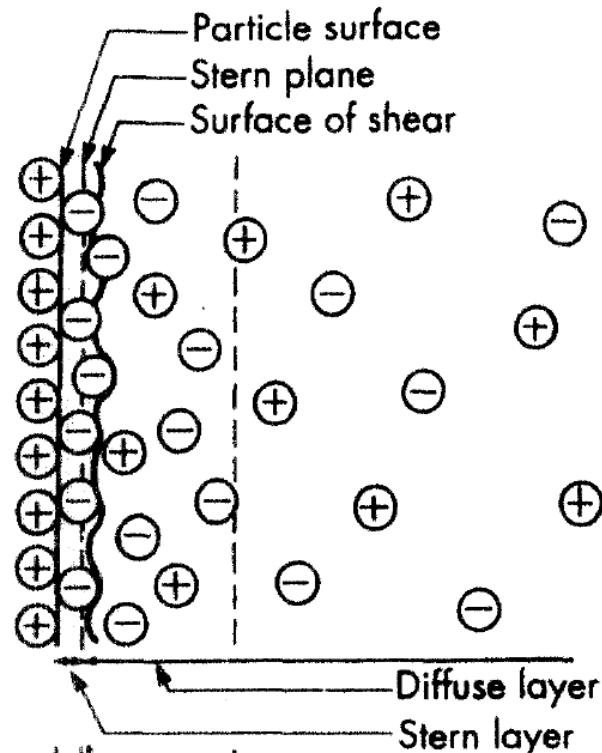
Το ποσοστό αυτό είναι μεγαλύτερο λόγω των δυνάμεων οι οποίες ασκούνται:

- δυνάμεις ειδώλου (imaging)
- δυνάμεις διασποράς
- χημικές (δεσμοί)

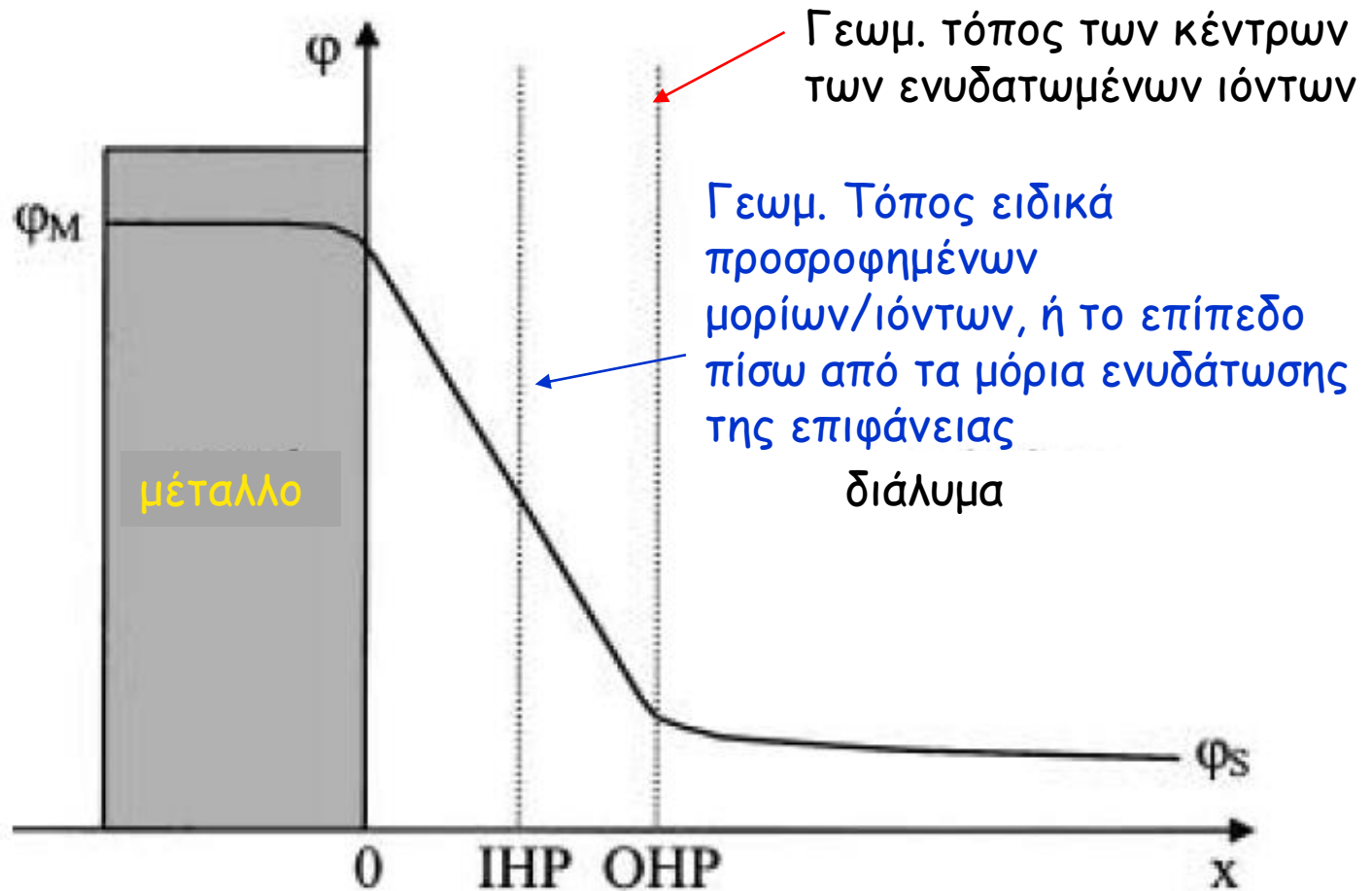


25 April 20

Σύμφωνα με την προσέγγιση του Stern υφίσταται ισορροπία τύπου Langmuir μεταξύ των ιόντων που ροφούνται στην επιφάνεια και αυτών τα οποία ευρίσκονται στην διάχυτη διπλοστιβάδα.



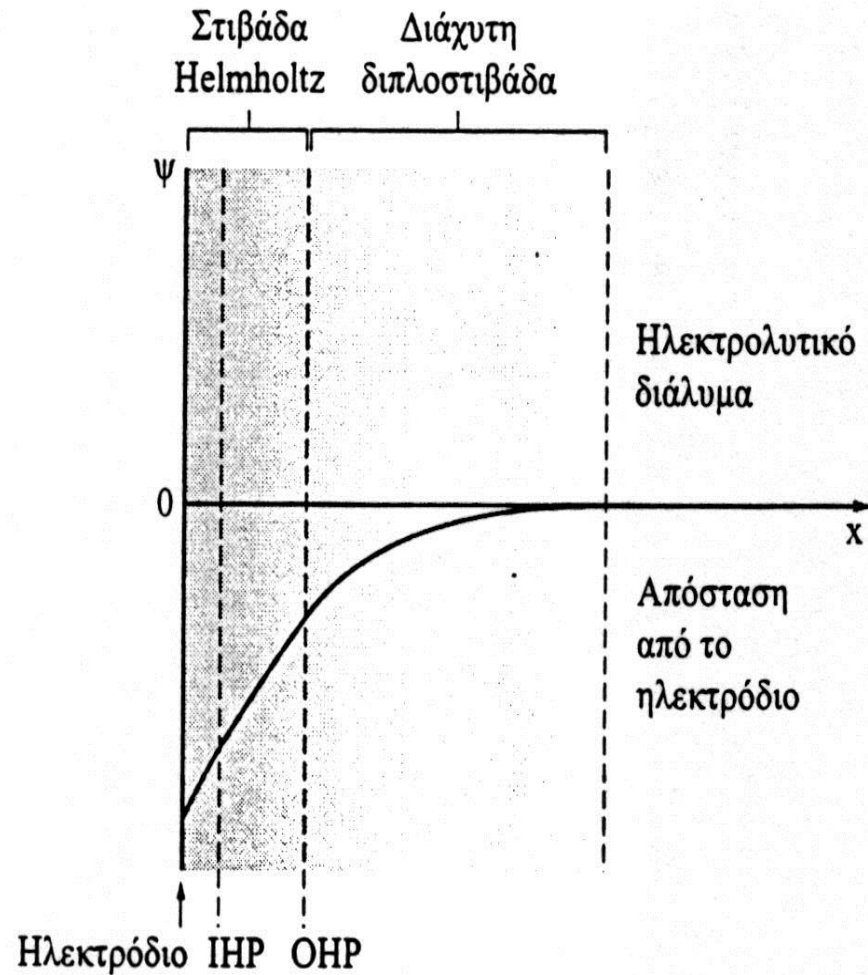
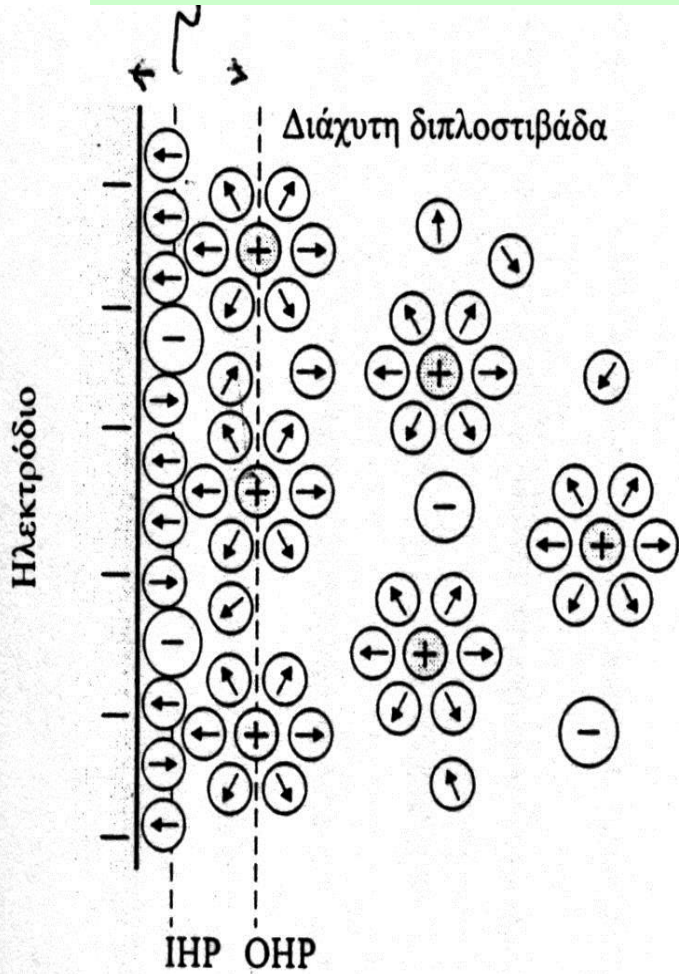
25 April 2024

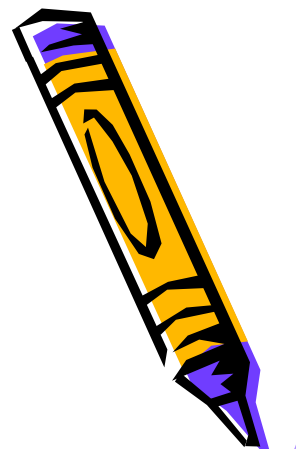
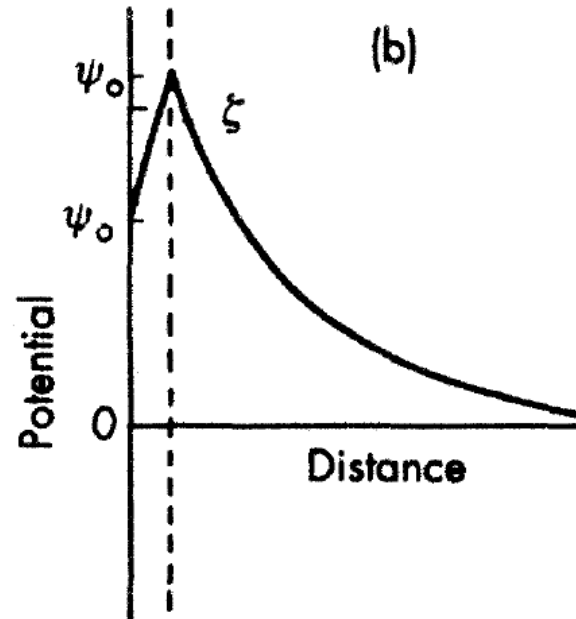
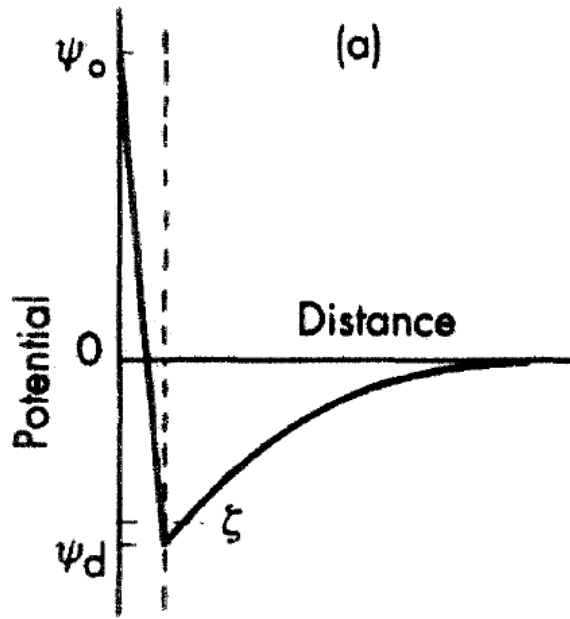
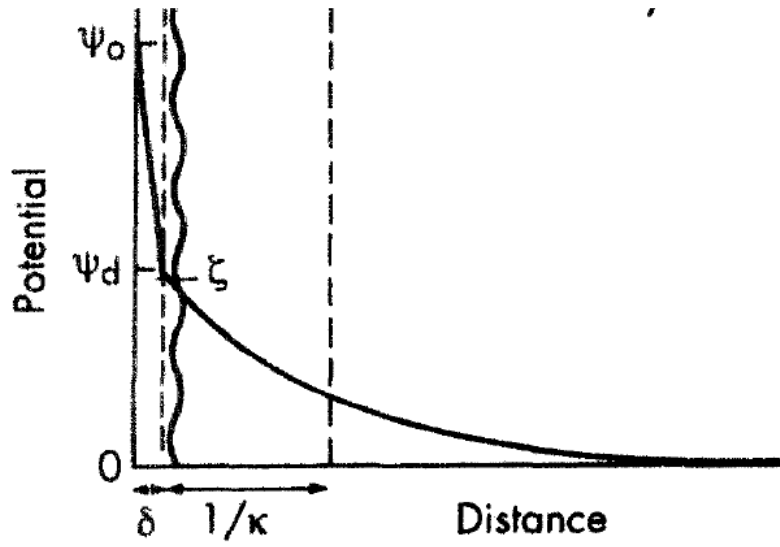


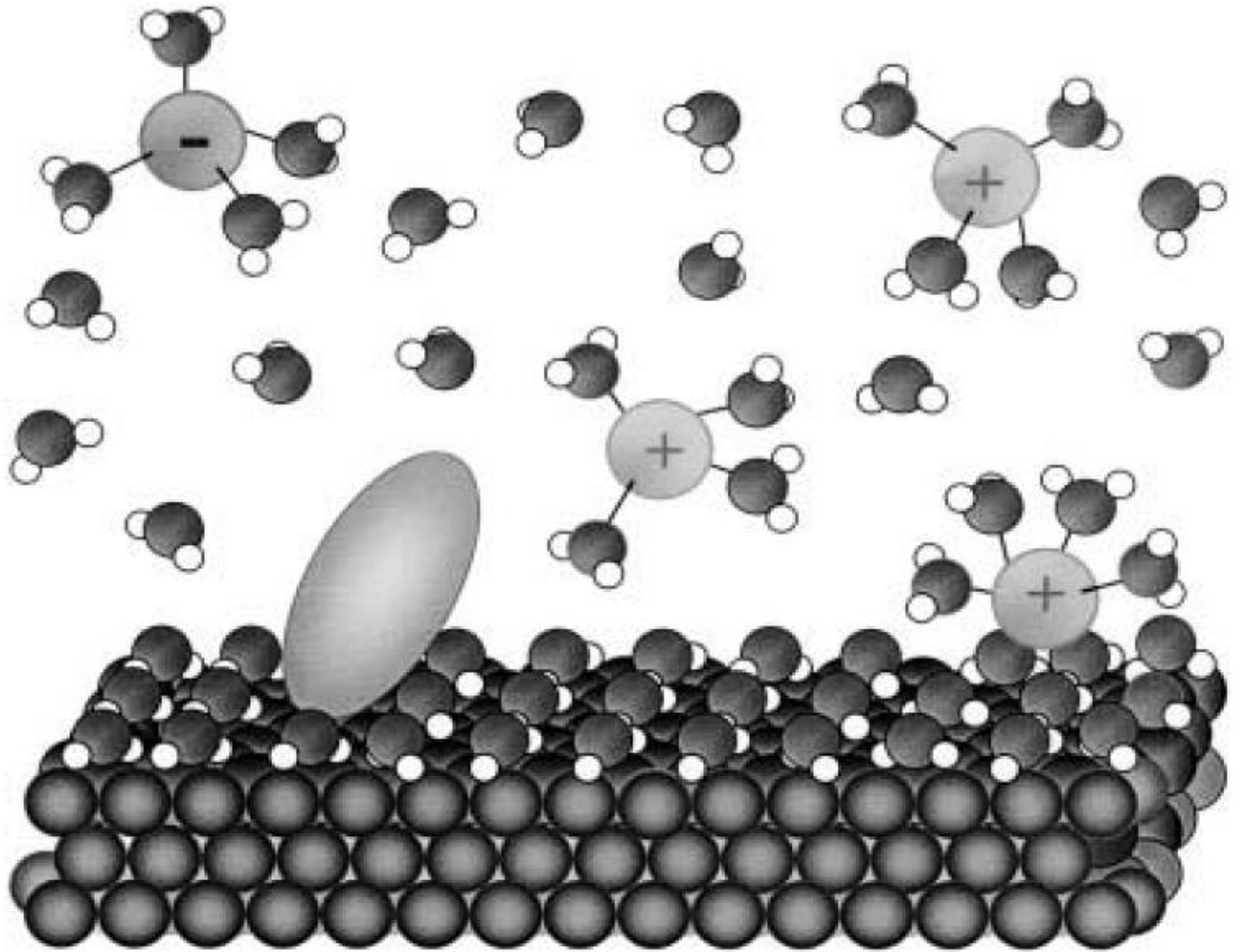
Μεταβολή του δυναμικού στην ηλεκτρική διπλοστιβάδα, η οποία σχηματίζεται στη διεπιφάνεια μεταλλικού ηλεκτροδίου με αρνητικό φορτίο /ηλεκτρολύτη



Πρότυπο Stern για την ηλεκτρική διπλοστιβάδα







electrode surface



water molecule



cation



anion



adsorbed neutral species



Πυκνότητα φορτίου για μονόστρωμα ιόντων

$$\sigma_1 = \frac{\sigma_m}{1 + \frac{N_A}{n_0 V_m} \exp\left[\frac{ze\psi_d + \phi}{kT}\right]}$$

$$\sigma_0 = \frac{\epsilon'}{\delta} (\psi_0 - \psi_d)$$

$$\sigma_0 + \sigma_1 + \sigma_2 = 0$$

Προσρόφηση τύπου Langmuir των ιόντων που έχουν αντίθετο φορτίο με την επιφάνεια



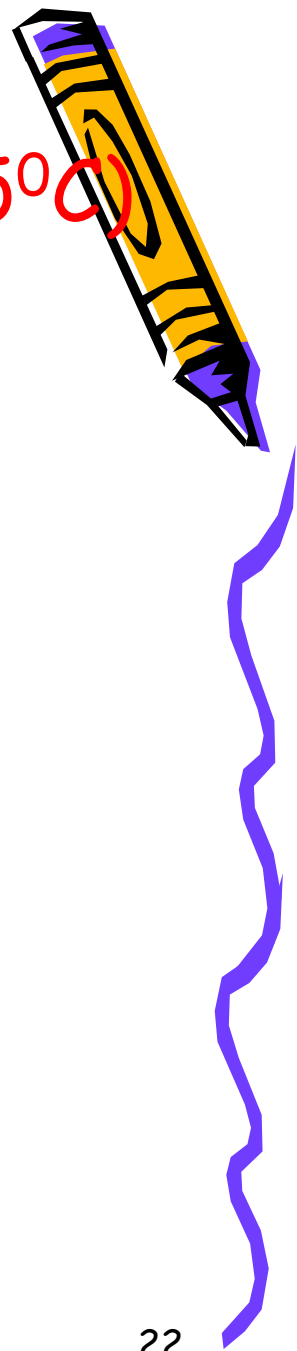
$$\frac{\epsilon'}{\delta} (\psi_0 - \psi_d) + \frac{\sigma_m}{1 + \frac{N_A}{n_0 V_m} \exp\left[\frac{ze\psi_d + \phi}{kT}\right]}$$

$$-(8n_0\epsilon kT)^{1/2} \sinh\frac{ze\psi_d}{2kT} = 0$$

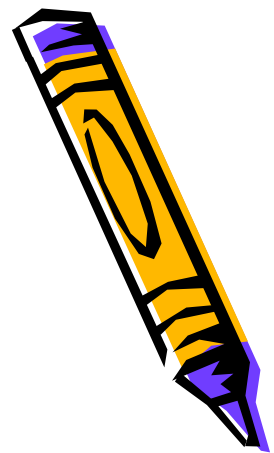


- Πάχος ηλεκτρικής διπλοστιβάδας (25°C)

$$\kappa = 0.329 \times 10^{10} \left(\frac{cz^2}{\text{mol dm}^{-3}} \right)^{\frac{1}{2}} \text{m}^{-1}$$



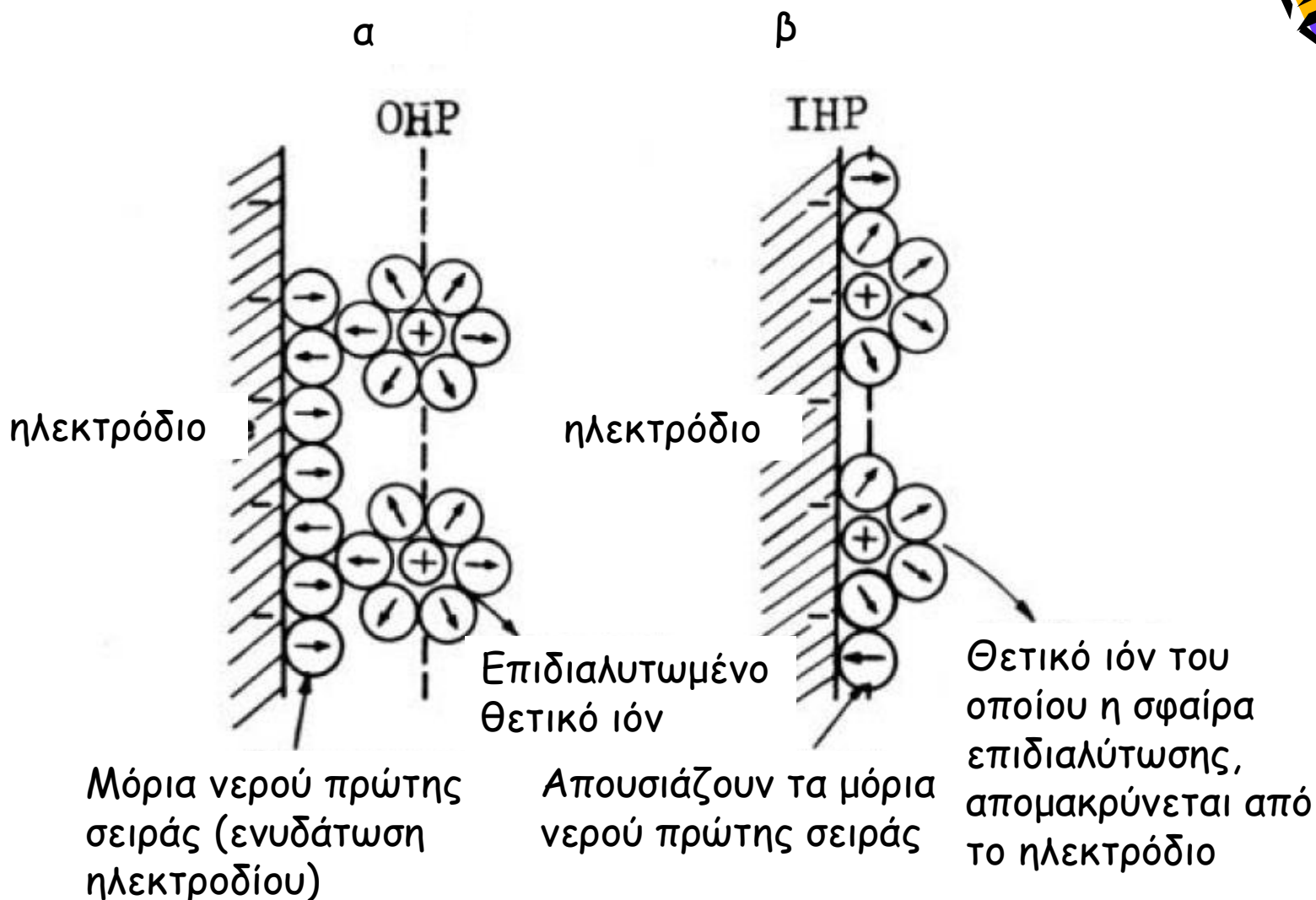
Καινοτομίες Stern (1923)



- Τα ιόντα τα οποία συναποτελούν την διπλοστιβάδα έχουν πεπερασμένο μέγεθος (κατά συνέπεια δεν μπορούν να πλησιάσουν οσοδήποτε κοντά την επιφάνεια προβλέπει η κατανομή Boltzmann)
- Αναγνώρισε την παρουσία δυνάμεων εκτός των ηλεκτροστατικών (ειδική προσρόφηση) για τα πλησίον της επιφάνειας ιόντα



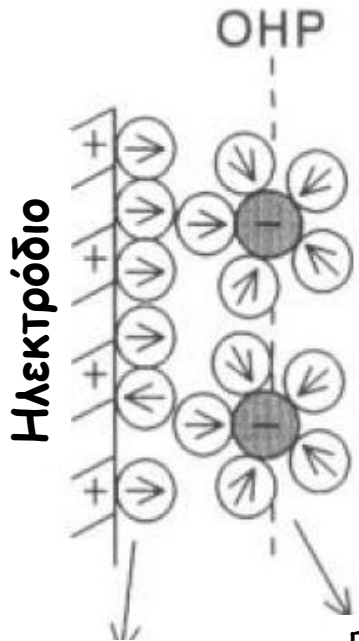
Πόσο είναι δυνατό τα ιόντα να πλησιάσουν την επιφάνεια του ηλεκτροδίου; Η προσρόφηση των ιόντων



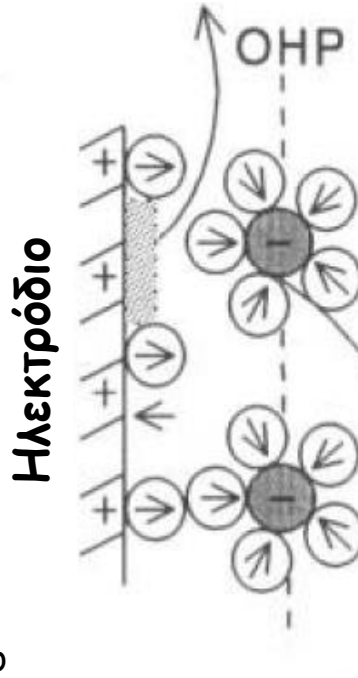
Ποιες παράμετροι προσδιορίζουν το κατά πόσο ένα ιόν ροφείται στην επιφάνεια ενός ηλεκτροδίου;



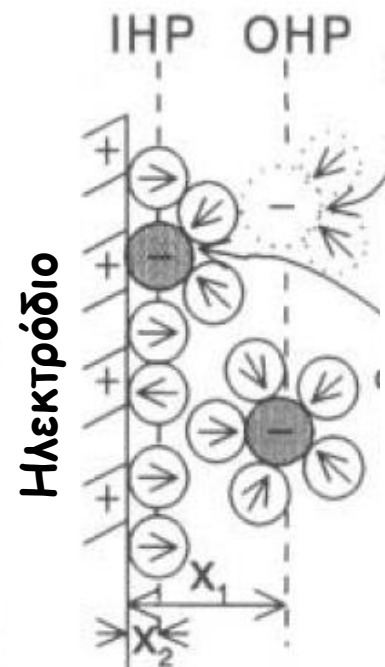
Οπή εμβαδού επιφανείας πr_i^2 πρέπει να δημιουργηθεί με απομάκρυνση των μορίων ύδατος



Επιδιαλυτωμένο αρνητικό ιόν



Το ιόν, πριν καταλάβει την κενή θέση, πρέπει να αφυδατωθεί μερικώς



Το αρνητικό ιόν, αφυδατώνεται μερικώς και εισβάλλει στην κενή θέση

Το αρνητικό ιόν, ροφείται εξ επαφής στο ηλεκτρόδιο

Μόρια νερού πρώτης σειράς (ενυδάτωση ηλεκτροδίου)

Δυνάμεις μεταξύ ιόντος και του ηλεκτροδίου

Κατά τρόπο ανάλογο προς τα μόρια του νερού, τα οποία είναι σε επαφή με το ηλεκτρόδιο και τα ιόντα, τα οποία βρίσκονται σε επαφή με ένα φορτισμένο μέταλλο, υφίστανται διάφορες δυνάμεις : Δυνάμεις ηλεκτρικού πεδίου, δυνάμεις λόγω φορτίων-ειδώλων (image forces) και ηλεκτρονιακές δυνάμεις.

Οι πρώτες δύο είναι **ελκτικές**

Όταν το ηλεκτρόδιο, δεν έχει φορτίο και δεν υφίστανται συνεπώς ηλεκτρικές δυνάμεις, ασκούνται τριών ειδών δυνάμεις, δύο ελκτικές και μια απωστική (όταν τα τροχιακά μετάλλου-ιόντος δεν είναι συμβατά).

Αν η απωστική δύναμη (ηλεκτρονιακή) είναι μεγαλύτερη από τις αντίστοιχες λόγω φορτίων -ειδώλων δυνάμεων διασποράς, υφίσταται άπωση μεταξύ ηλεκτροδίου-ιόντος. Το ιόν παραμένει στο OHP και δεν ροφείται. Στην αντίθετη περίπτωση, το ιόν μεταπηδά από το OHP στο IHP—αναλόγως βεβαίως και όλων των άλλων αλληλεπιδράσεων (ιόντος-διπόλου διαλύτου) με αποτέλεσμα να ροφείται . Στην περίπτωση αυτή γίνεται **Φυσική Ρόφηση**.





Σε περίπτωση κατά την οποία υφίσταται πολύ καλή επικάλυψη μεταξύ των ηλεκτρονίων στα τροχιακά μετάλλου και του ιόντος αντίστοιχα, είναι δυνατό να σχηματισθεί δεσμός. Οι δεσμοί αυτοί εμπεριέχουν δούνα-λαβείν ηλεκτρονίων από και προς το ιόν και είναι υπεύθυνοι για τη **χημειορόφηση** των μορίων.

Ωστόσο δεν είναι πάντα άσπρο μαύρο: Υπάρχουν και ενδιάμεσες καταστάσεις πλην του πλήρους δούνα λαβείν ηλεκτρονίων και υφίσταται μερική μόνο μεταφορά φορτίου (Lorenz και Salie, 1961). Γενικά ορίζεται μια παράμετρος λ , η οποία φανερώνει το βαθμό μεταφοράς του ηλεκτρονιακού φορτίου από το ιόν στο ηλεκτρόδιο: Τιμή του $\lambda = 0$, φανερώνει ότι το ιόν διατηρεί το φορτίο του ενώ $\lambda = 1$ ότι έχει γίνει πλήρης μεταφορά του φορτίου του στο ηλεκτρόδιο. Αν το ροφούμενο είδος είναι ανιόν, A^- , η τιμή $\lambda = 0$ δηλώνει ότι ροφείται ως A^- , ενώ αν $\lambda = 1$ σημαίνει ότι ροφείται ως άτομο, A^0 . Για τιμές $0 > \lambda > 1$ (π.χ. $\lambda = 0.8$) σημαίνει ότι μέρος μόνο του ηλεκτρονιακού φορτίου (π.χ. το 80%) έχει δοθεί στο ηλεκτρόδιο για το σχηματισμό δεσμού. Η μεταφορά του φορτίου είναι μερική και το ιόν ροφείται ως $A^{-0,2}$.



Η προσρόφηση επαφής, αναμένεται ότι θα επηρεάσει τις καμπύλες της διαφορικής χωρητικότητας. Αν υποτεθεί ότι το διάλυμα είναι πυκνό, όλα τα διάχυτα φορτία συμπυκνώνονται στο ΟΗΡ, και η περαιτέρω πτώση τάσης από το ΟΗΡ στο διάλυμα, είναι αμελητέα. Η συνολική διαφορά δυναμικού στη διεπιφάνεια είναι δυνατό να αναλυθεί σε δύο τμήματα, ένα από το μέταλλο στο ΙΗΡ και άλλο ένα από το ΙΗΡ στο ΟΗΡ:

$$\phi_M - \phi_S = (\phi_M - \phi_{IHP}) + (\phi_{IHP} - \phi_{OHP})$$

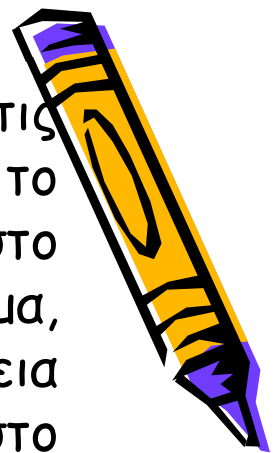
Κάθε μία από τις επιμέρους διαφορές δυναμικού, είναι δυνατό να εκφρασθεί συναρτήσει των ολοκληρωμένων χωρητικοτήτων


$$\phi_M - \phi_{IHP} = \frac{q_M}{K_{M \rightarrow IHP}}$$

και

$$\phi_{IHP} - \phi_{OHP} = \frac{q_d}{K_{IHP \rightarrow OHP}}$$

25 April 2024




$$\phi_M - \phi_S = \frac{q_M}{K_{M \rightarrow IHP}} + \frac{q_d}{K_{IHP \rightarrow OHP}}$$

Η συνολική χωρητικότητα είναι:

$$C = dq_M / d(\phi_M - \phi_S)$$

Και το αντίστροφό της, είναι δυνατό να ληφθεί με παραγωγή ως προς q

$$\frac{1}{C} = \frac{d(\phi_M - \phi_S)}{dq_M} = \frac{1}{K_{M \rightarrow IHP}} + \frac{1}{K_{IHP \rightarrow OHP}} \frac{dq_d}{dq_M}$$

Η ηλεκτρική ουδετερότητα επιβάλλει:

$$q_M = q_{CA} + q_d$$

Και με παραγωγή ως προς q_M , δίνει:

$$1 = \frac{dq_{CA}}{dq_M} + \frac{dq_d}{dq_M} \quad \text{αντικαθιστώντας}$$

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{K_{M \rightarrow IHP}} + \frac{1}{K_{IHP \rightarrow OHP}} \left(1 - \frac{dq_{CA}}{dq_M} \right)$$

ή

$$\frac{1}{C} = \left(\frac{1}{K_{M \rightarrow IHP}} + \frac{1}{K_{IHP \rightarrow OHP}} \right) - \frac{1}{K_{IHP \rightarrow OHP}} \frac{dq_{CA}}{dq_M}$$



Το πρώτο μέρος της εξίσωσης είναι η ολοκληρωμένη χωρητικότητα της περιοχής μεταξύ μετάλλου και ΟΗΡ απουσία των ιόντων τα οποία ροφούνται εξ επαφής, δηλαδή $(1/K_{M \rightarrow OHP}) = (1/K_{M \rightarrow IHP}) + (1/K_{IHP \rightarrow OHP})$.



Και η εξίσωση μετασχηματίζεται στην:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{K_{M \rightarrow OHP}} - \left(\frac{1}{K_{M \rightarrow OHP}} - \frac{1}{K_{M \rightarrow IHP}} \right) \frac{dq_{CA}}{dq_M}$$

Η έκφραση αυτή ισχύει για τη χωρητικότητα μιας διεπιφάνειας όταν λαμβάνει χώρα προσρόφηση εξ επαφής (Contact Adsorption, CA). Θα πρέπει να παρατηρηθεί, ότι η επίδραση των επιφανειακά προσροφούμενων ιόντων, τα οποία καταλαμβάνουν το χώρο του ΙΗΡ στη διαφορική χωρητικότητα εκφράζεται με τον παράγοντα dq_{CA}/dq_M





Η καμπύλη χωρητικότητας-δυναμικού εμφανίζει δύο βασικά σημεία "πρόκλησης": Την ερμηνεία της διακοπής της περιοχής σταθερής χωρητικότητας και η ερμηνεία της «καμπούρας» και του ελάχιστου.

Καμπύλη χωρητικότητας δυναμικού



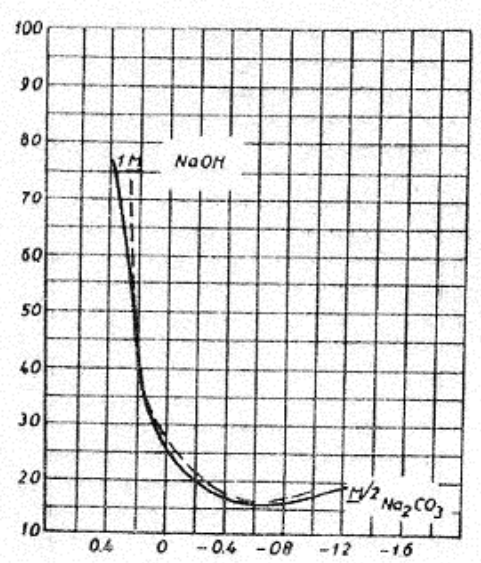
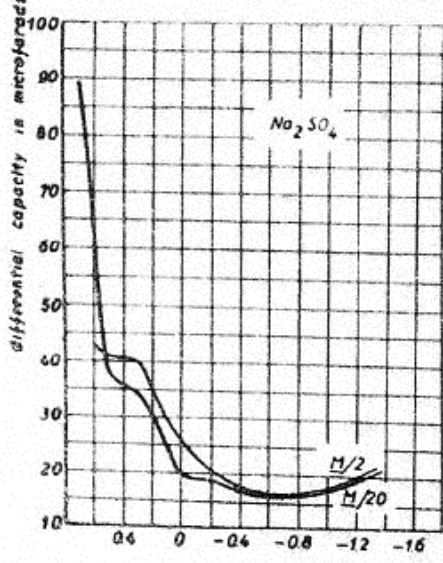
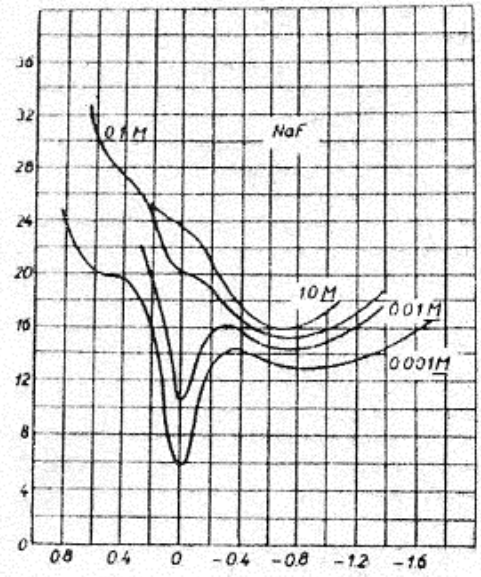
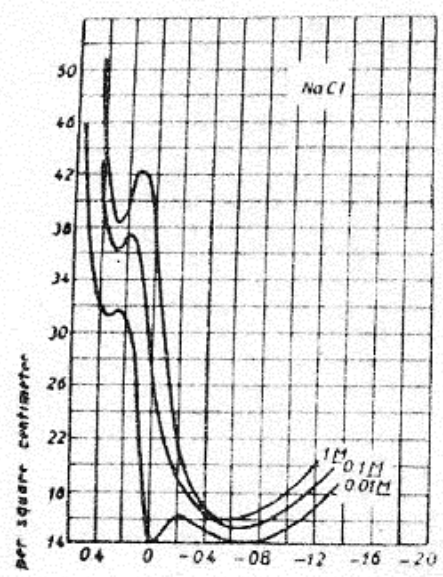
Η επίδραση της ειδικής προσρόφησης φαίνεται και με τα παρακάτω διαγράμματα, διαφορικής χωρητικότητας συναρτήσει του δυναμικού της επιφάνειας για διάφορους ηλεκτρολύτες σε διάφορες συγκεντρώσεις:

$$\frac{1}{C_{ολ}} = \frac{1}{C_{stern}} + \frac{1}{C_{Gouy}}$$

Η χωρητικότητα Stern θα είναι σχετικά σταθερή με σταθερή συγκέντρωση ηλεκτρολύτη ενώ η χωρητικότητα Gouy μεταβάλλεται με την τετραγωνική ρίζα της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη. Σε μεγάλες συγκεντρώσεις $C_{ολ} \approx C_{stern}$ για NaF που δεν υπάρχει ειδική προσρόφηση:

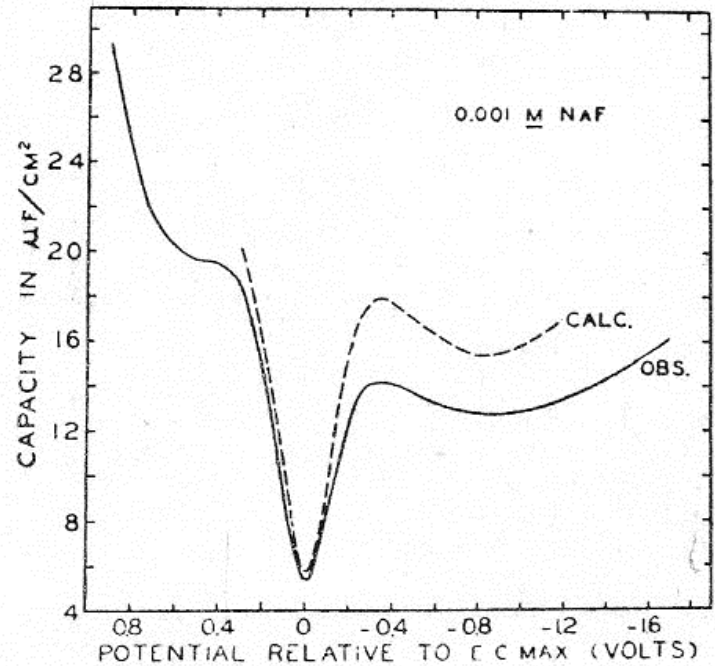
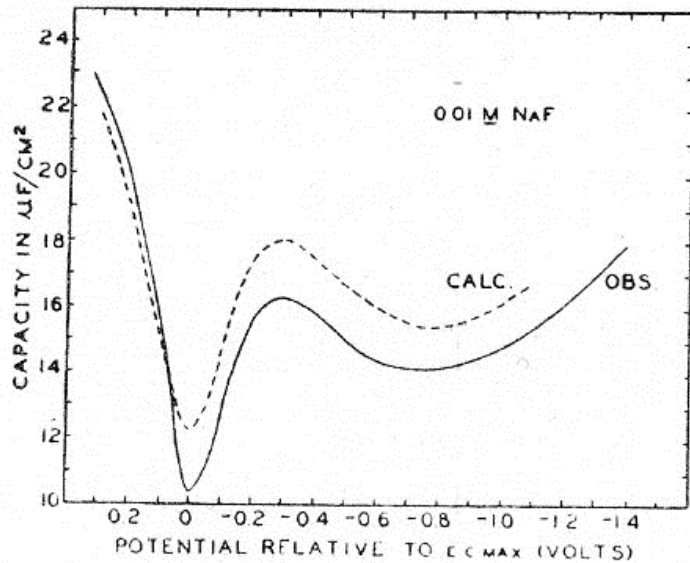
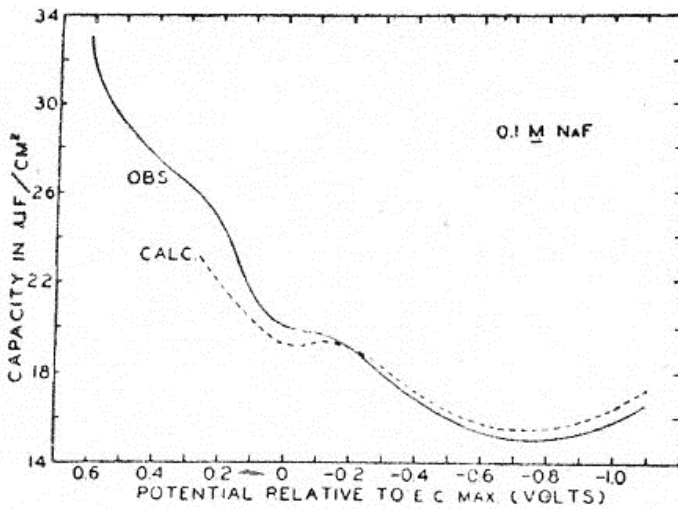


Διαφορική χωρητικότητα συναρτήσει του δυναμικού με ειδική προσρόφηση



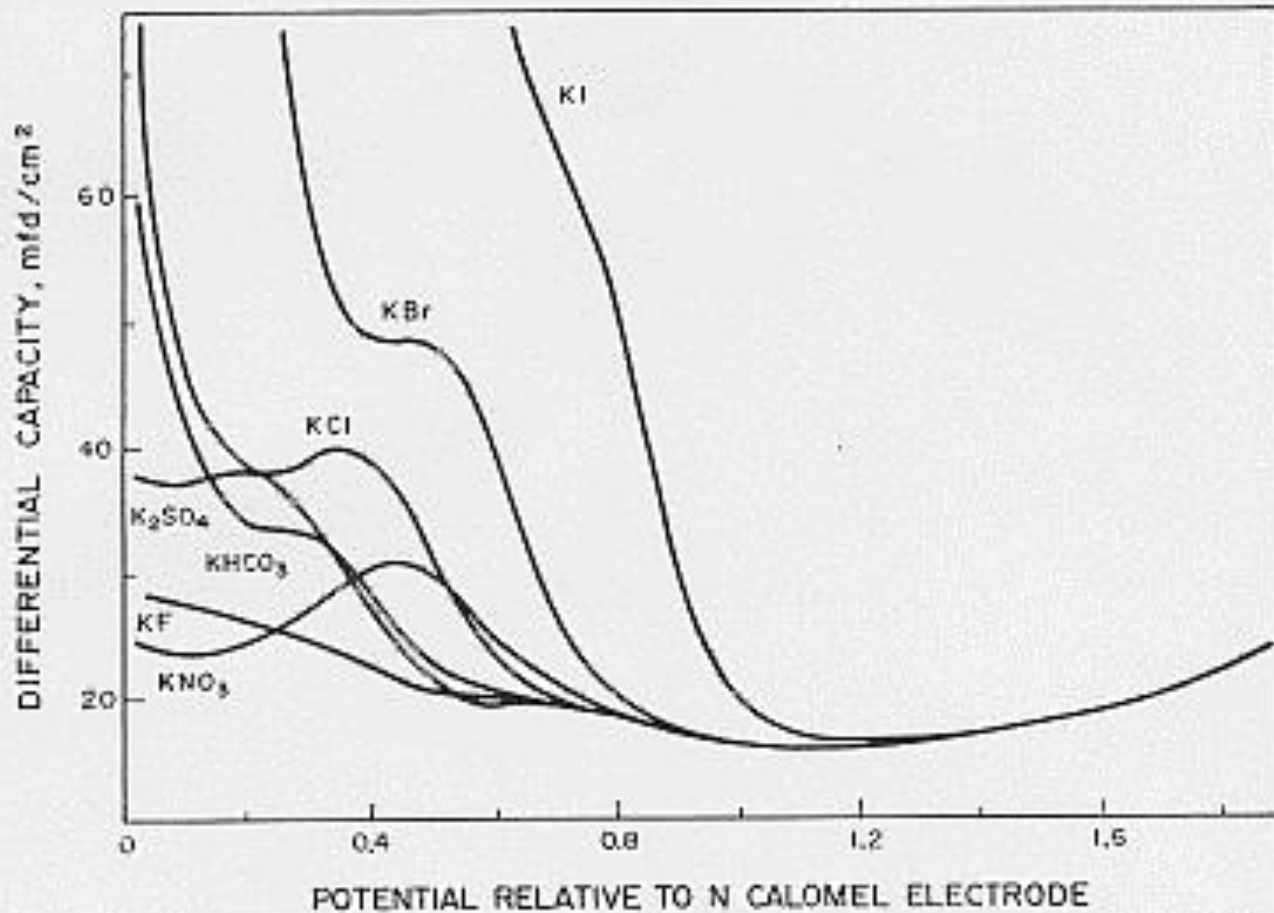
potential relative to electrocapillary maximum



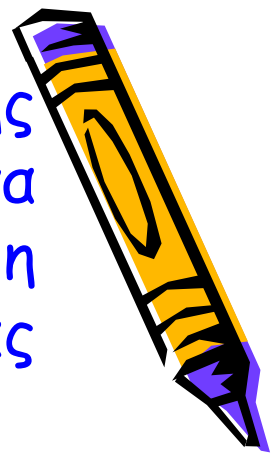


Διαφορική χωρητικότητα συναρτήσει του δυναμικού χωρίς ειδική προσρόφηση





Differential capacity of mercury-solution interfaces for 0.1 *M* aqueous solutions at 25°C [from (22)]. (By permission of the American Chemical Society.)



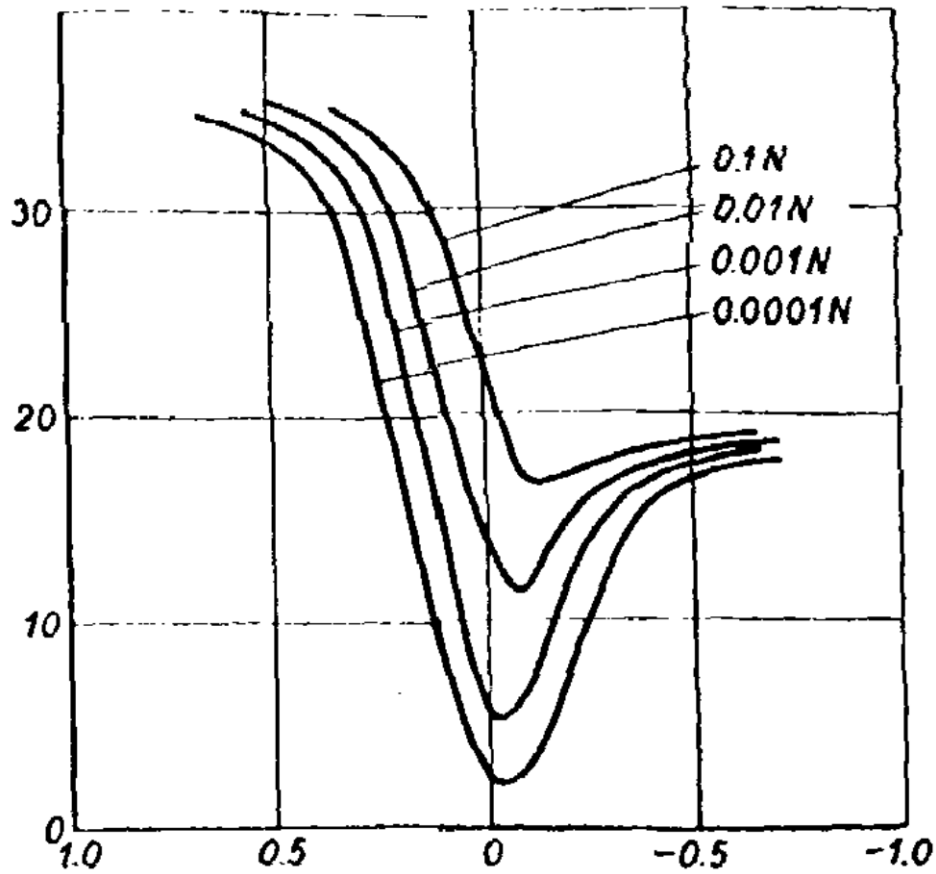
Στην εξωτερική επιφάνεια της ηλεκτρικής διπλοστιβάδας όπου ευρίσκονται τα ενυδατωμένα κατιόντα, το δυναμικό θα είναι μικρότερο του φ_0 , φ_δ και η ολική χωρητικότητα της ηλεκτρικής διπλοστιβάδας δίνεται από την

$$\frac{1}{C_{ολ}} = \frac{1}{C_{Stern}} + \frac{1}{C_\delta}$$

Η γραφική παράσταση της διαφορικής χωρητικότητας σύμφωνα με το πρότυπο Stern δίνεται στο επόμενο σχήμα και όπως φαίνεται ποιοτικά τουλάχιστον, εξηγούνται ορισμένα πειραματικά αποτελέσματα.



Διαφορική χωρητικότητα/ μFcm^{-2}

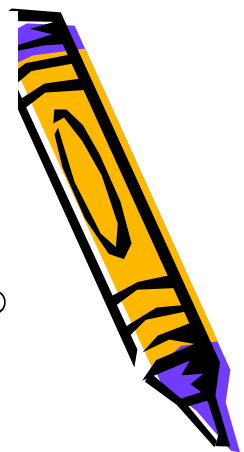


Διαφορά δυναμικού /mV

Η ολική χωρητικότητα της ηλεκτρικής διπλοστιβάδος συναρτῆσει του δυναμικού της επιφανείας, σύμφωνα με το πρότυπο Stern

$$\frac{d\varphi}{dx} = -\left(\frac{8RTc}{\varepsilon_0\varepsilon}\right)^{\frac{1}{2}} \sinh\frac{zF\varphi_0}{2RT} \quad \varphi = \varphi_0 \text{ σε } x = 0$$

$$\varphi = 0, \frac{d\varphi}{dx} = 0 \text{ σε } x = \infty$$



Αν επανέλθουμε στην δεύτερη ολοκλήρωση της εξίσωσης Poisson - Boltzmann μπορούμε να υπολογίσουμε το δυναμικό φ συναρτήσει της απόστασεως x . Για μικρές τιμές του $zF\varphi_0/2RT$

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

$$\varphi = \varphi_0 e^{-\kappa x}$$

από την σχέση αυτή έχουμε έναν καινούργιο ορισμό της έννοιας του "**πάχους της διπλοστιβάδας**" με $x=1/\kappa$ σε $\varphi = (1/e)\varphi_0$



Απ' ευθείας ολοκλήρωση της:

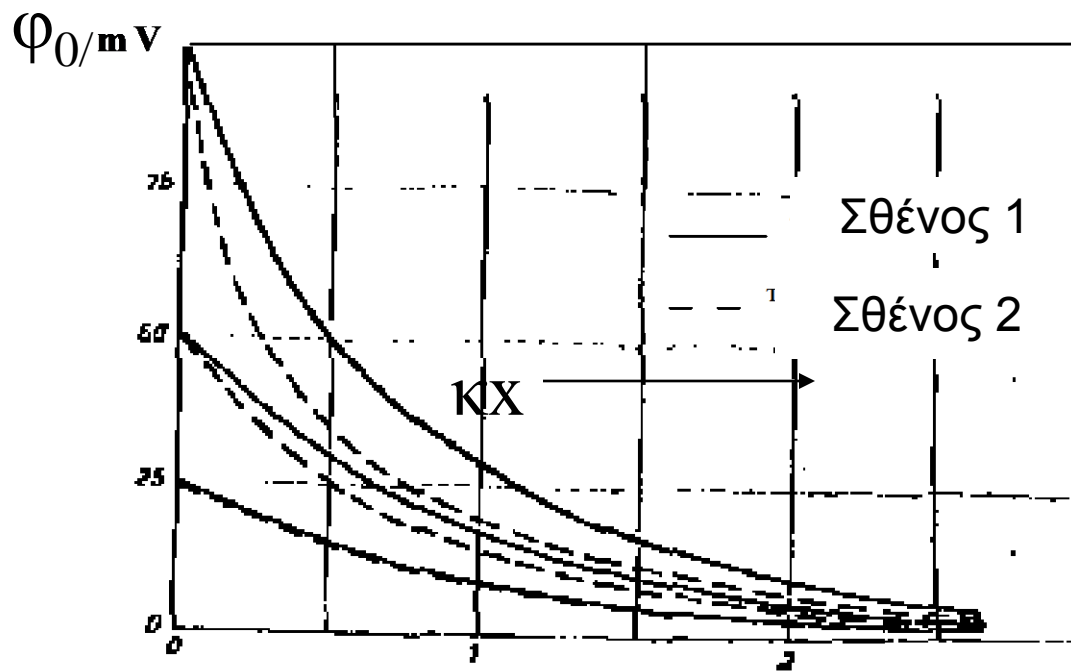
$$\frac{d\varphi}{dx} = -\left(\frac{8RTc}{\varepsilon_0\varepsilon}\right)^{\frac{1}{2}} \sinh\frac{zF\varphi_0}{2RT}$$

$$\kappa x = \ln \frac{[\exp(\frac{zF\varphi}{2RT}) + 1][\exp(\frac{zF\varphi_0}{2RT}) - 1]}{[\exp(\frac{zF\varphi}{2RT}) - 1][\exp(\frac{zF\varphi_0}{2RT}) + 1]}$$

ή

$$\tanh\left(\frac{zF\varphi}{4RT}\right) = \tanh\left(\frac{zF\varphi_0}{4RT}\right)e^{-\kappa x}$$

Η μεταβολή του δυναμικού συναρτήσει του κx για διάφορες τιμές του δυναμικού φ_0 είναι (σύμφωνα με την παραπάνω συνάρτηση):



25 April 2024



Μια προσέγγιση που γίνεται συνήθως όταν τα φ_0 και κx είναι μεγάλα, οπότε η τελευταία εξίσωση δίνει:

$$\varphi = \left(\frac{4RT}{zF} \right) e^{-\kappa x}$$

Η εξίσωση αυτή μοιάζει με την $\varphi = \varphi_0 e^{-\kappa x}$ αλλά με

$$\varphi_0 = \frac{4RT}{zF}$$

Η εικόνα αυτή της ηλεκτρικής διπλοστιβάδας ερμηνεύει ικανοποιητικά τα περισσότερα πειραματικά αποτελέσματα.

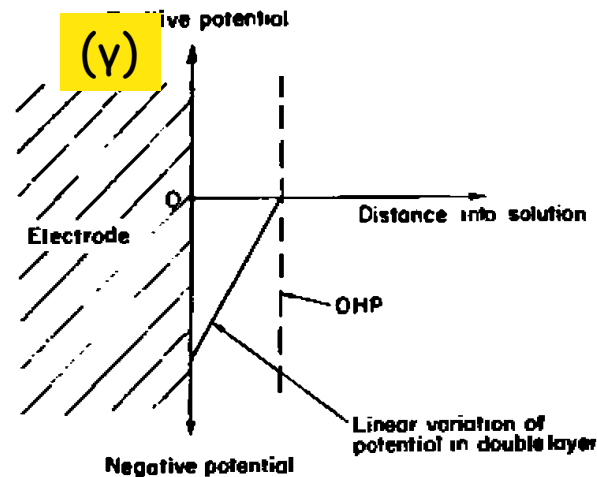
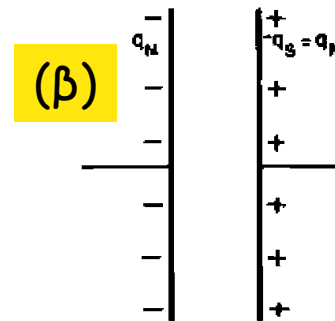
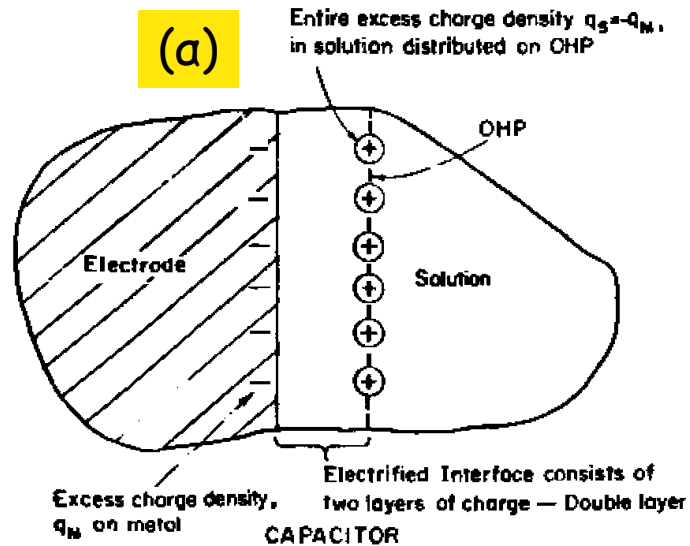


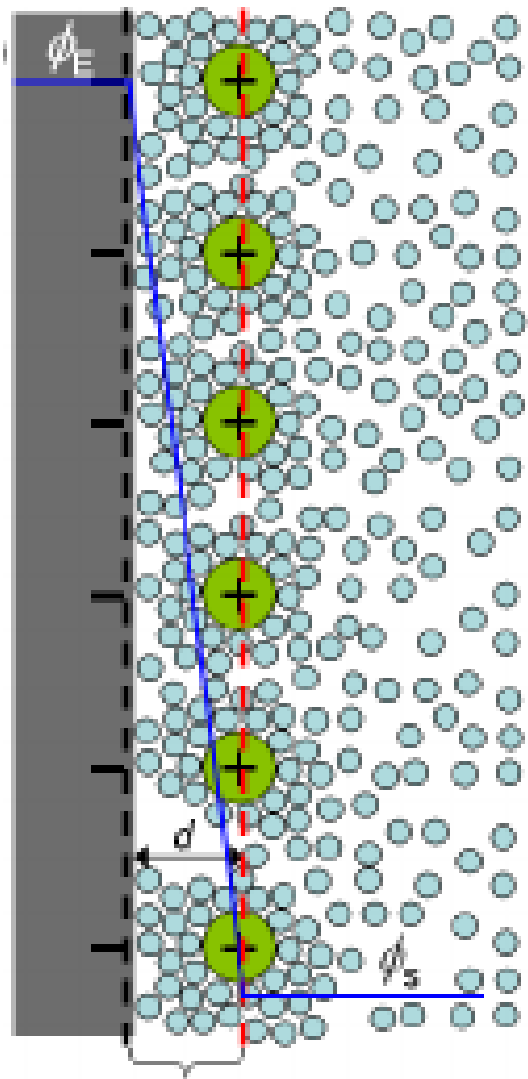
Το μοντέλο Helmholtz-Perrin των παραλλήλων πλακών φορτίου για την ηλεκτρική διπλή στιβάδα

(α) Η περίσσεια φορτίου στην πλευρά του ηλεκτρολυτικού διαλύματος αντιπροσωπεύεται από τα φορτία στο OHP (εξωτερικό επίπεδο Helmholtz)

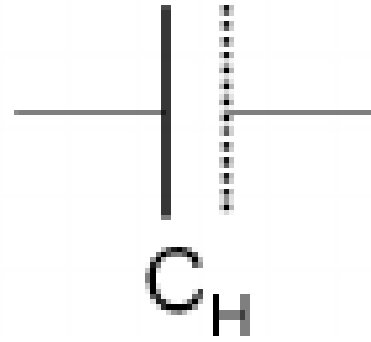
(β) Το ηλεκτρικό ισοδύναμο για την ηλεκτρική διπλοστιβάδα, σύμφωνα με το μοντέλο αυτό- πυκνωτής με παράλληλες πλάκες

(γ) Μεταβολή δυναμικού- γραμμική





Helmholtz
layer



$$C_d = \frac{\epsilon \epsilon_0}{d}$$

