

CHM_E_B6 (και GCHM_C661) Αιωρήματα & Γαλακτώματα



Εαρινό εξάμηνο Ακ.
Έτους 2025-26

Μάθημα 5^ο

(Υδατικά διαλύματα ηλεκτρολυτών 25 °C)

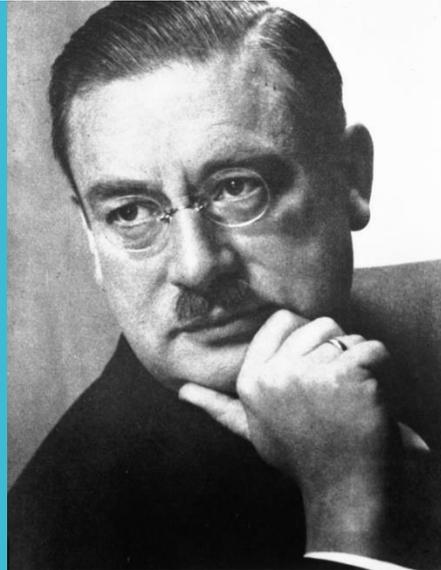
Debye–Hückel equation

$$-\log \gamma_x = \frac{0.51z_x^2\sqrt{I}}{1 + 3.3\alpha_x\sqrt{I}}$$

α = δραστική διάμετρος ενυδατωμένου ιόντος (nm)

... η απόδειξη εκτεταμένη... βασίζεται στην ιδέα της αντιστάθμισης της θερμικής κίνησης (Boltzmann) με την ηλεκτροστατική (Poisson/Gauss)...

Physicist & P-Chemist



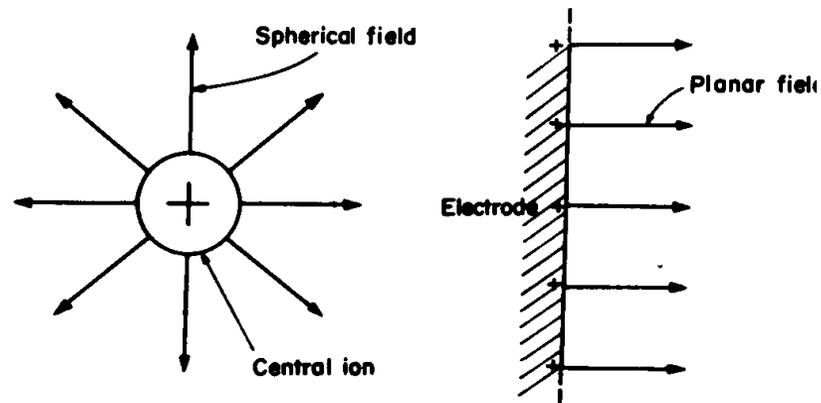
Peter Joseph William Debye
(1884–1966)

Physicist & P-Chemist



Erich Armand Arthur Joseph Hückel
(1896–1980)

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 & Chapman το 1910, 23 χρόνια πριν την θεωρία Debye-Hückel

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 Galvani του διαλύματος στο σημείο αυτό.

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

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

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



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

Εξίσωση Poisson-Boltzman

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

Simeon-Denis Poisson
1781-1840

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

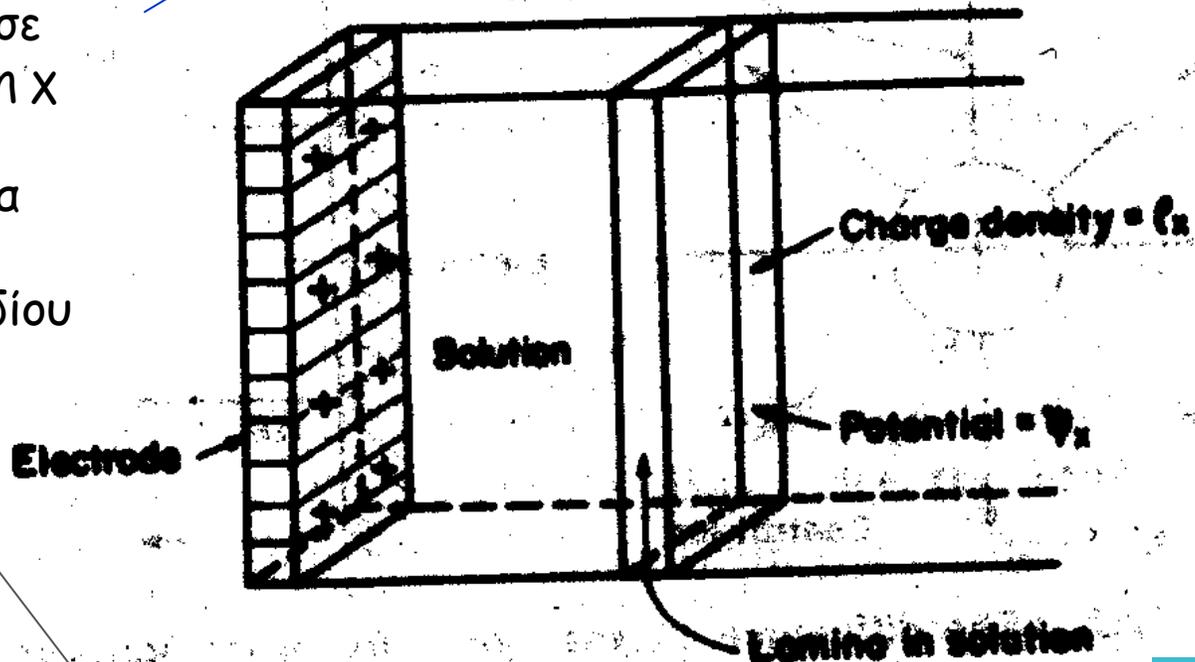
Διηλεκτρική σταθερά διαλύματος

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

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

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

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:

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

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:

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

Η οποία με αναδιάταξη γίνεται:

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

Και με ολοκλήρωση:

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

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

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

Και με την εισαγωγή της σταθεράς ολοκλήρωσης:

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

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

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

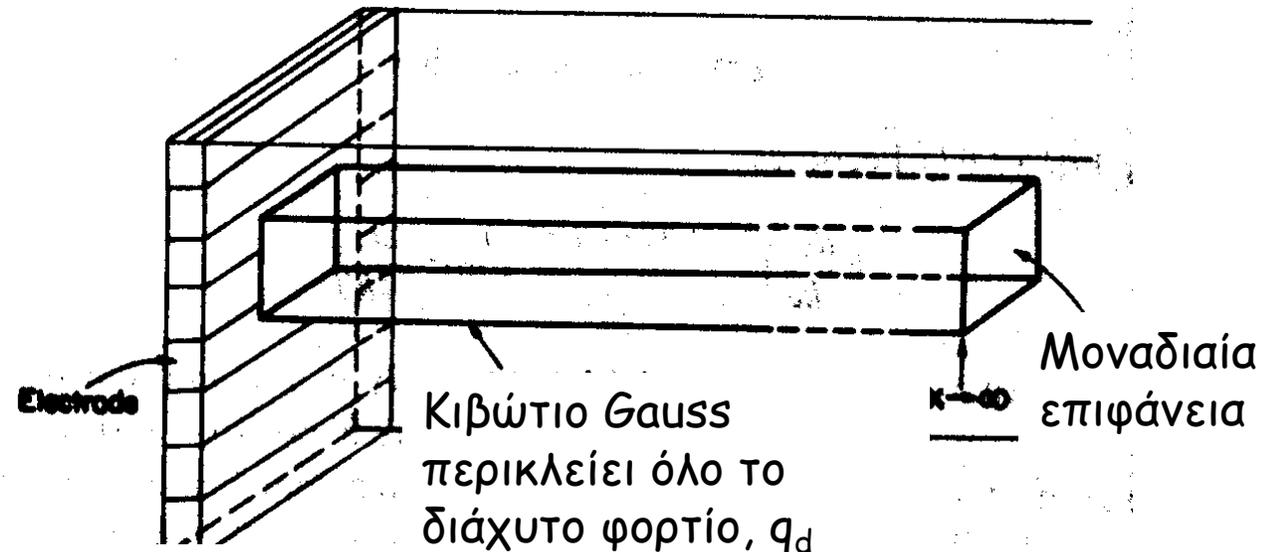
Το πεδίο στο διάλυμα $d\Psi/dx$ -ρίζες και στα δύο μέλη (+,-)?

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:

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

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

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

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

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

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

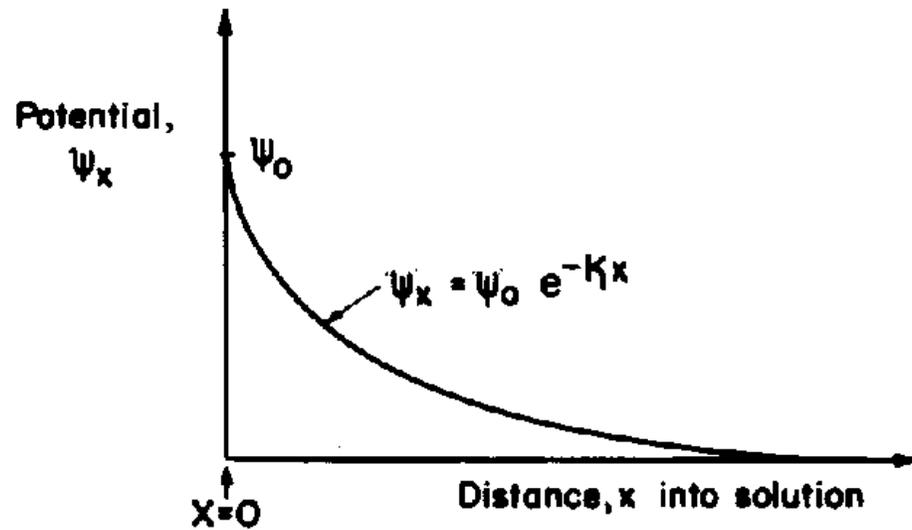
$$-\varepsilon\varepsilon_0 \left(\frac{d^2\psi}{dx^2} \right) = \sum_i z_i F C_i^* e^{\frac{-z_i\psi_x F}{RT}}$$

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

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

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

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:

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

Το μήκος DEBYE $x=1/\kappa$

$$\Delta V = \frac{4\pi}{\varepsilon} qd$$

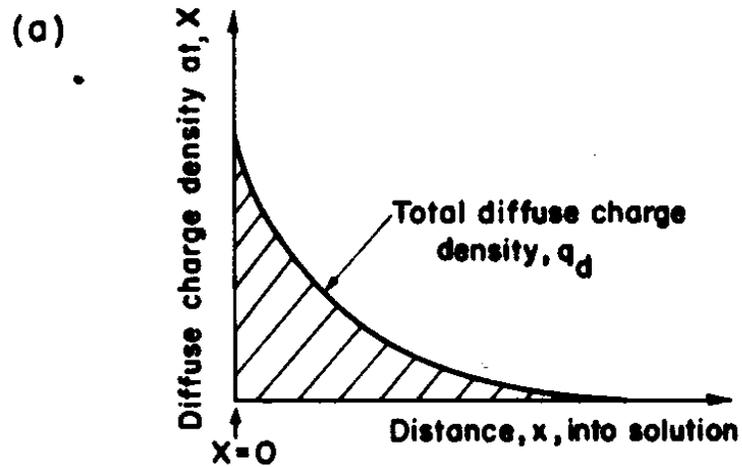
q το φορτίο των πλακών του πυκνωτή
και d η απόσταση μεταξύ τους

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

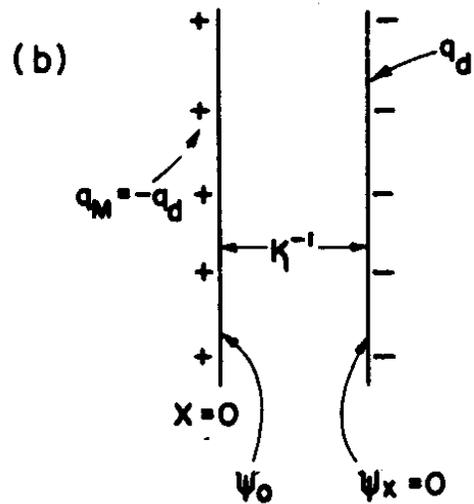
και για μικρές τιμές δυναμικού Ψ_0 του ηλεκτροδίου

$$q_M \approx 2 \left(\frac{\varepsilon n^0 kT}{2\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{ze_0 \Psi_0}{2kT}$$

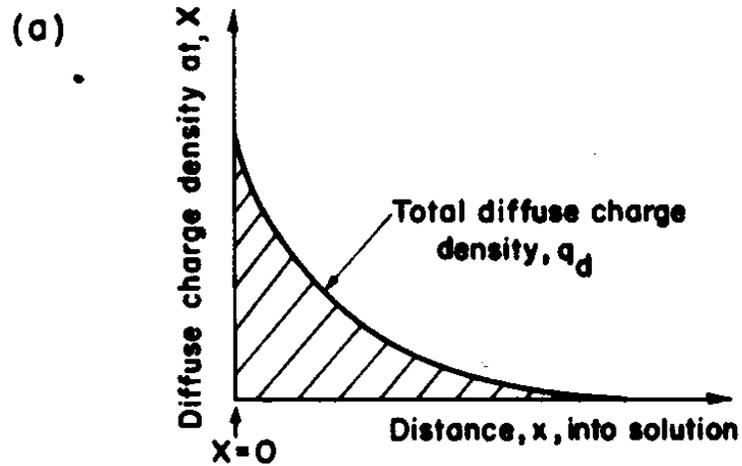
$$d = \kappa^{-1} = \left(\frac{\varepsilon kT}{8\pi n^0 z^2 e_0^2} \right)^{\frac{1}{2}}$$



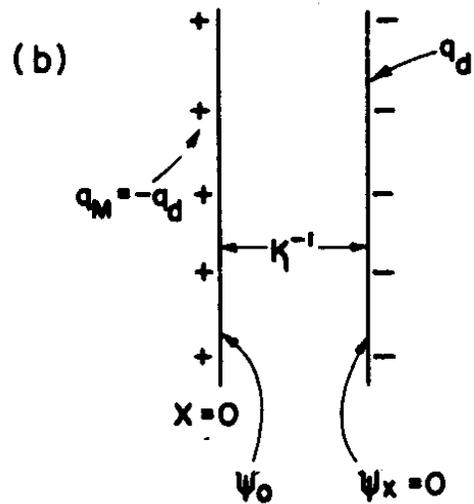
$$\Delta V = \Psi_0$$



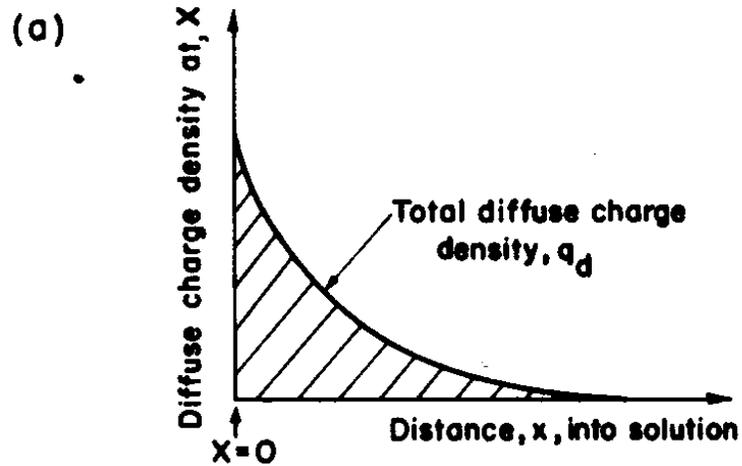
Η περιοχή του διάχυτου φορτίου (a) μπορεί να εξομοιωθεί με ένα φύλλο φορτίου ίσου προς q_d τοποθετημένου σε απόσταση κ^{-1} από το επίπεδο σε $x=0$



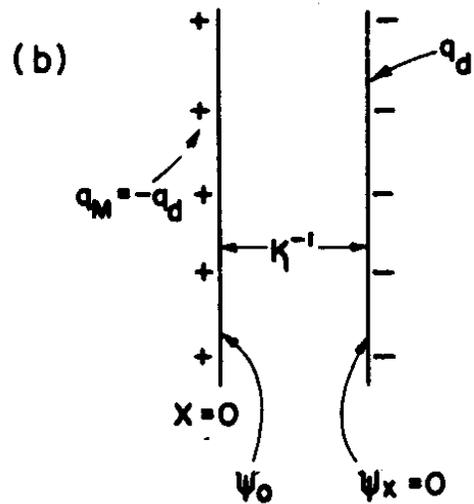
$$\Delta V = \Psi_0$$



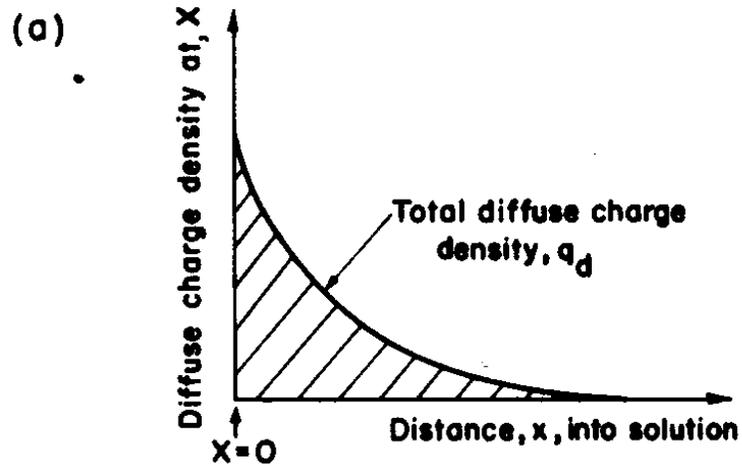
Η περιοχή του διάχυτου φορτίου (a) μπορεί να εξομοιωθεί με ένα φύλλο φορτίου ίσου προς q_d τοποθετημένου σε απόσταση κ^{-1} από το επίπεδο σε $x=0$



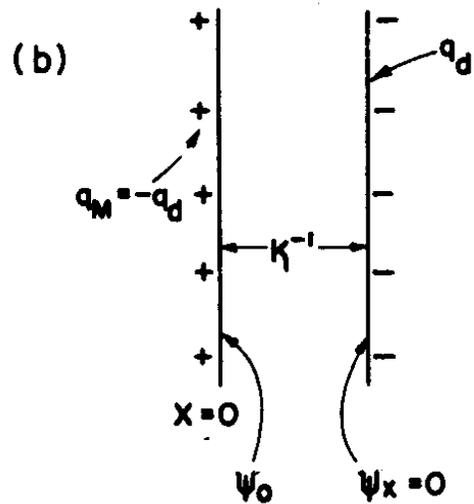
$$\Delta V = \Psi_0$$



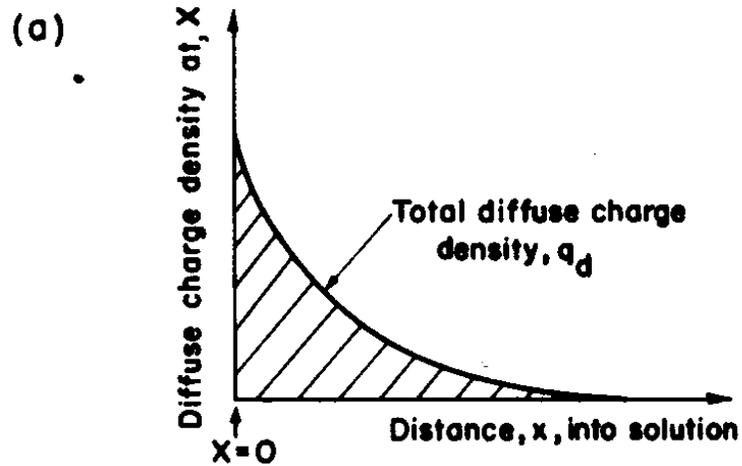
Η περιοχή του διάχυτου φορτίου (a) μπορεί να εξομοιωθεί με ένα φύλλο φορτίου ίσου προς q_d τοποθετημένου σε απόσταση κ^{-1} από το επίπεδο σε $x=0$



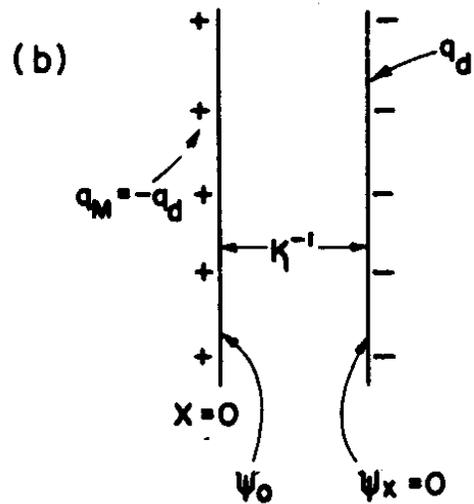
$$\Delta V = \Psi_0$$



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 $x=0$



$$\Delta V = \Psi_0$$



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 $x=0$

$$\Delta V = \frac{4\pi}{\varepsilon} qd$$

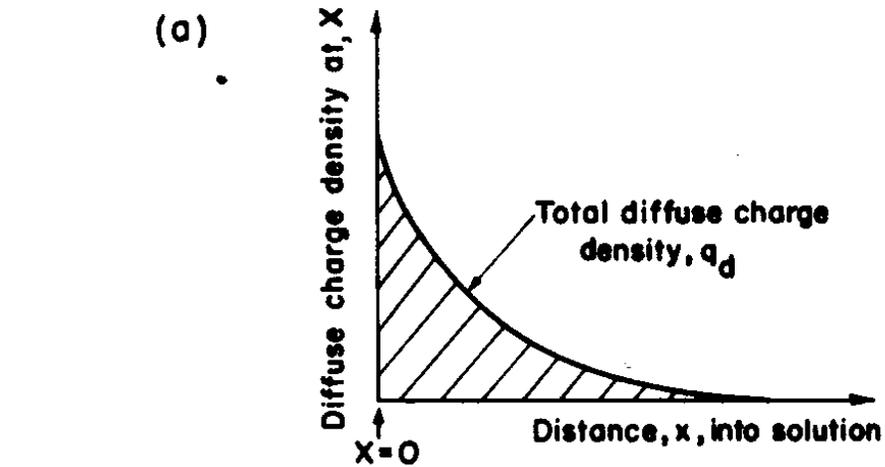
q το φορτίο των πλακών του πυκνωτή
και d η απόσταση μεταξύ τους

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

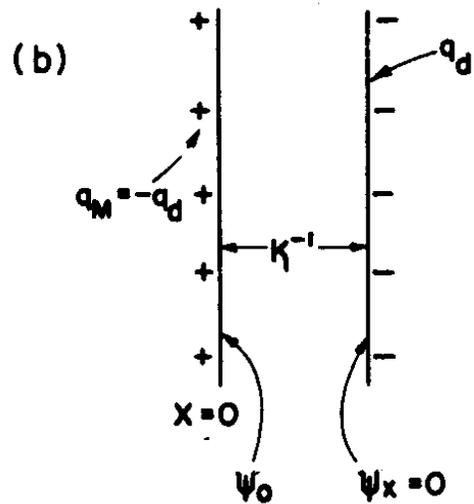
και για μικρές τιμές δυναμικού Ψ_0 του ηλεκτροδίου

$$q_M \approx 2 \left(\frac{\varepsilon n^0 kT}{2\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{ze_0 \Psi_0}{2kT}$$

$$d = \kappa^{-1} = \left(\frac{\varepsilon kT}{8\pi n^0 z^2 e_0^2} \right)^{\frac{1}{2}}$$

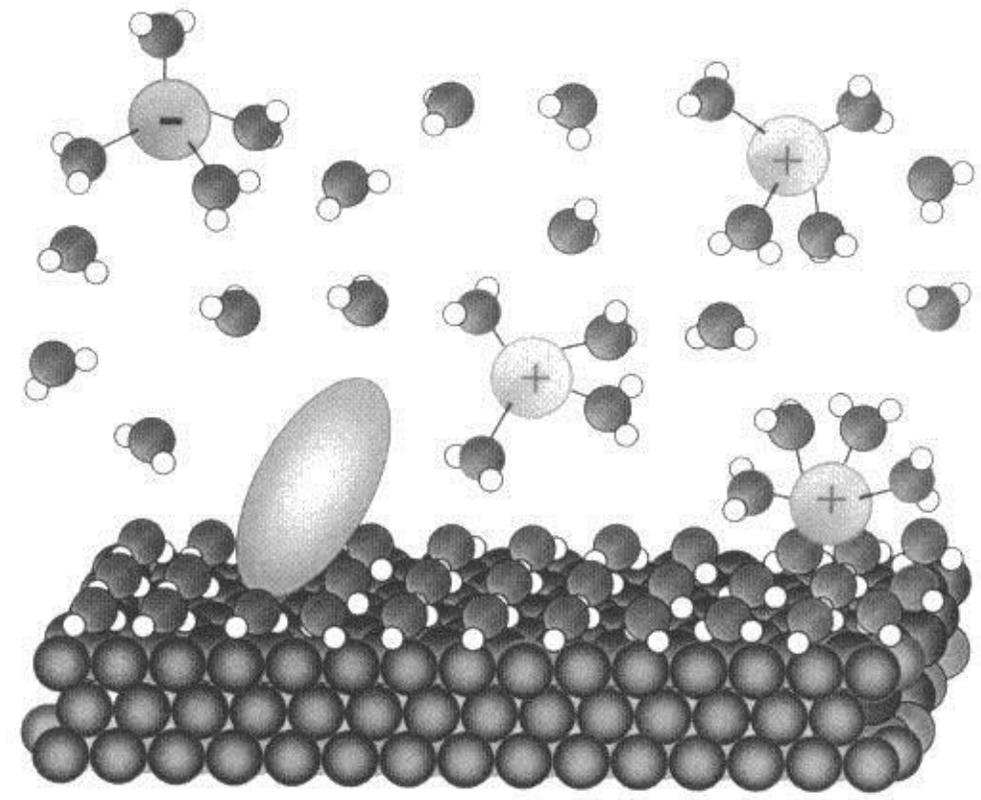


$$\Delta V = \Psi_0$$



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 $x=0$

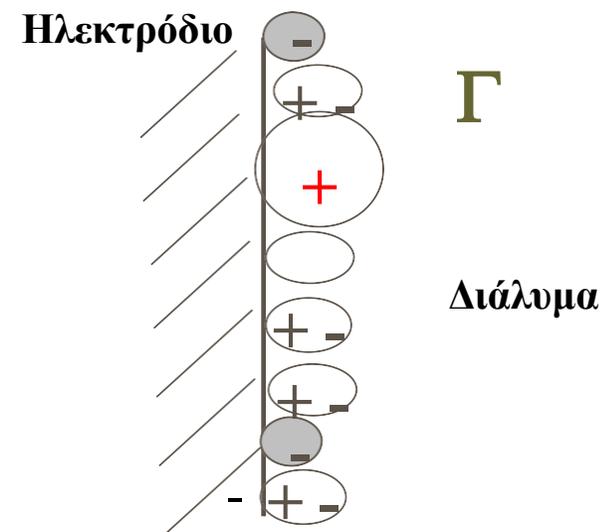
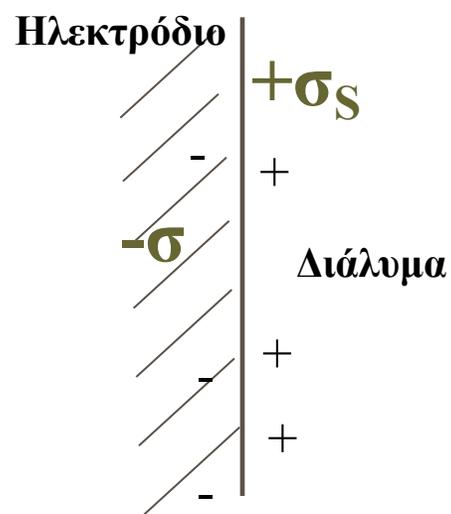
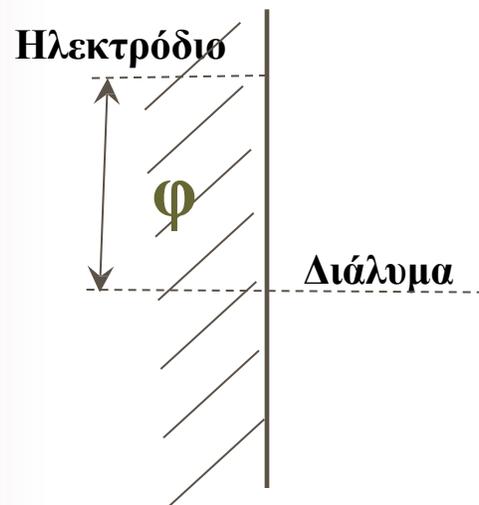
ELECTRODE DOUBLE LAYER



- electrode surface
- water molecule
- ⊕ cation
- ⊖ anion
- adsorbed neutral species

ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΔΙΠΛΗ ΣΤΙΒΑΔΑ

Ηλεκτροστατικό δυναμικό Φ
Πυκνότητα φορτίου σ
Επιφανειακή τάση γ
χωρητικότητα C
προσρόφηση Γ



**ΔΟΜΗ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΔΙΠΛΗΣ ΣΤΙΒΑΔΑΣ
ΣΤΗΝ ΔΙΕΠΙΦΑΝΕΙΑ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟΥ - ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗ**

Ηλεκτροστατικά Μοντέλα

Helmholtz Model (1879)

Gouy-Chapman Model (1910-1913)

Stern Model (1924)

Grahame Model (1947)

Bockris, Devanathan, Müller Model (1963)

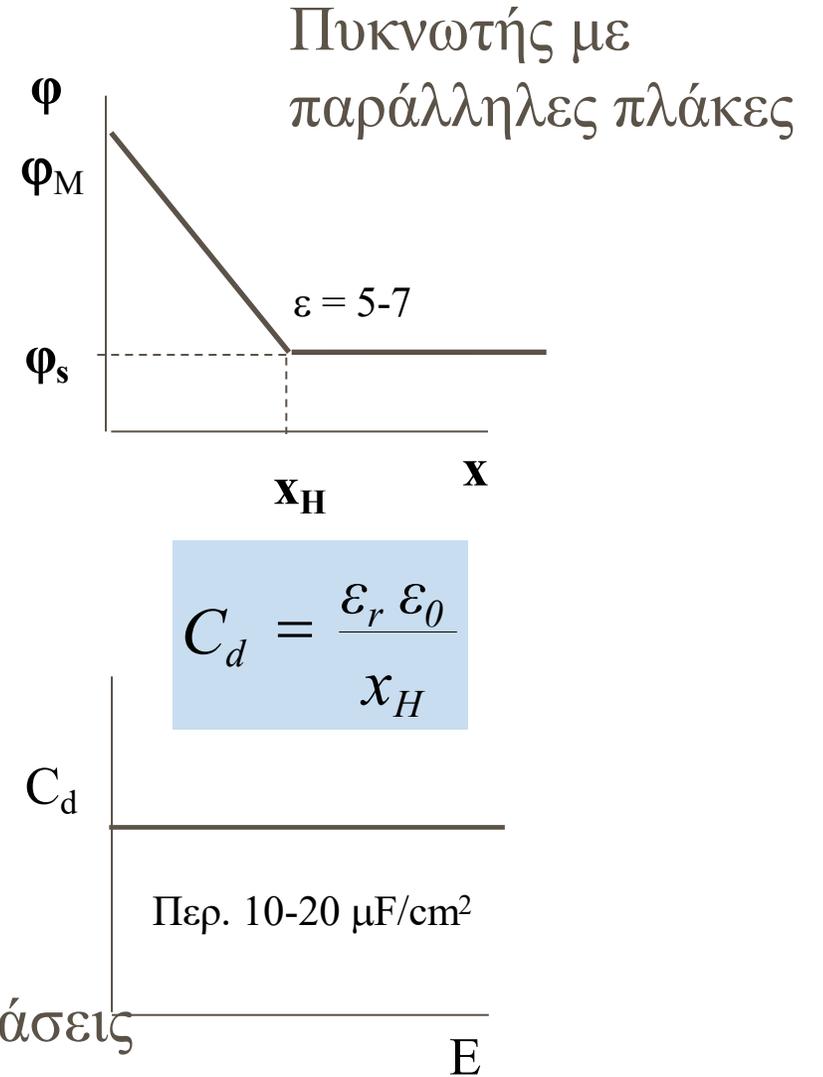
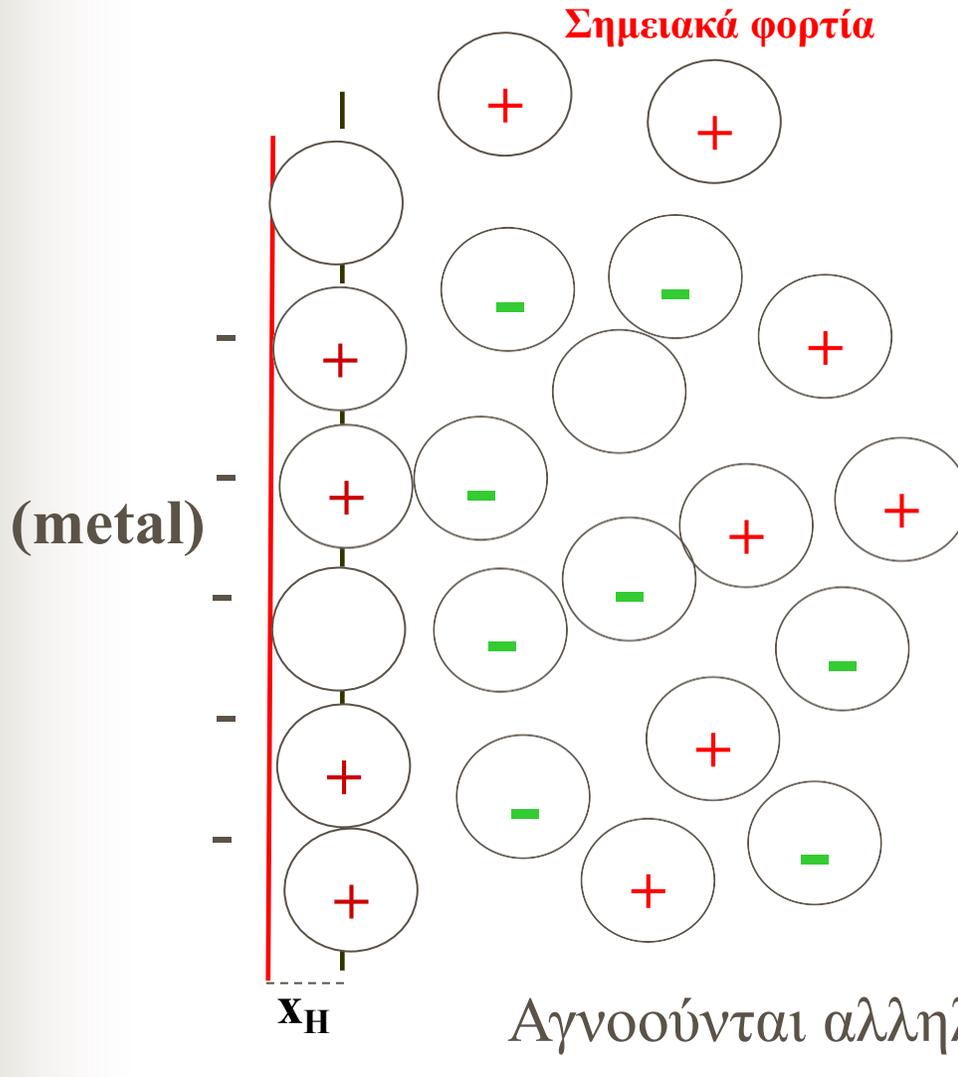
Χημικά Μοντέλα

Damaskin and Frumkin

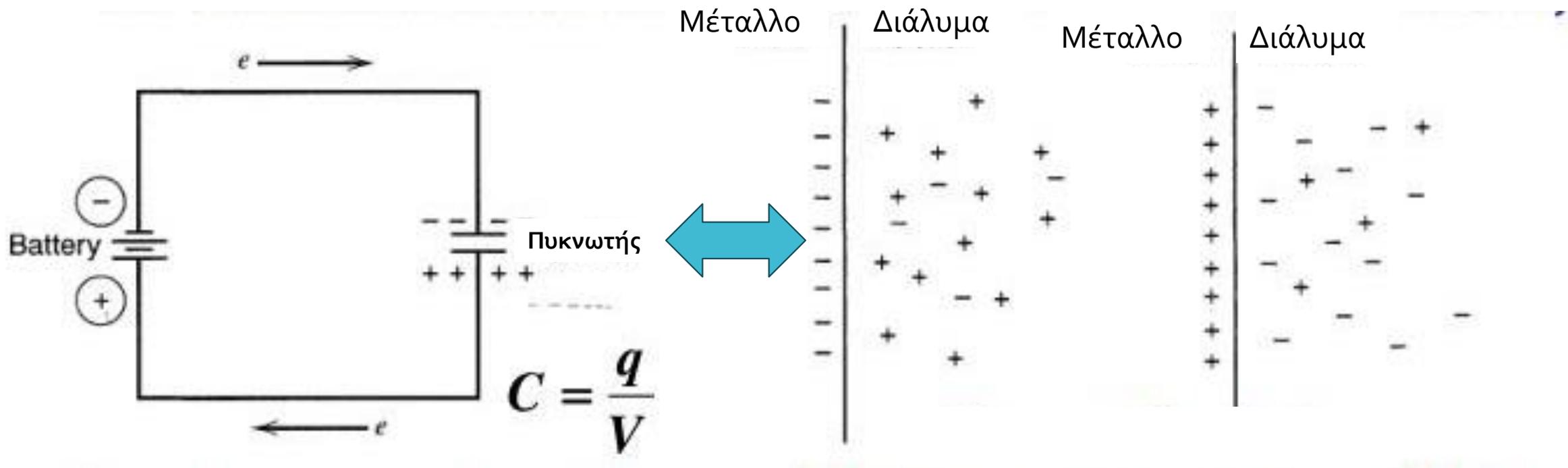
Trasatti

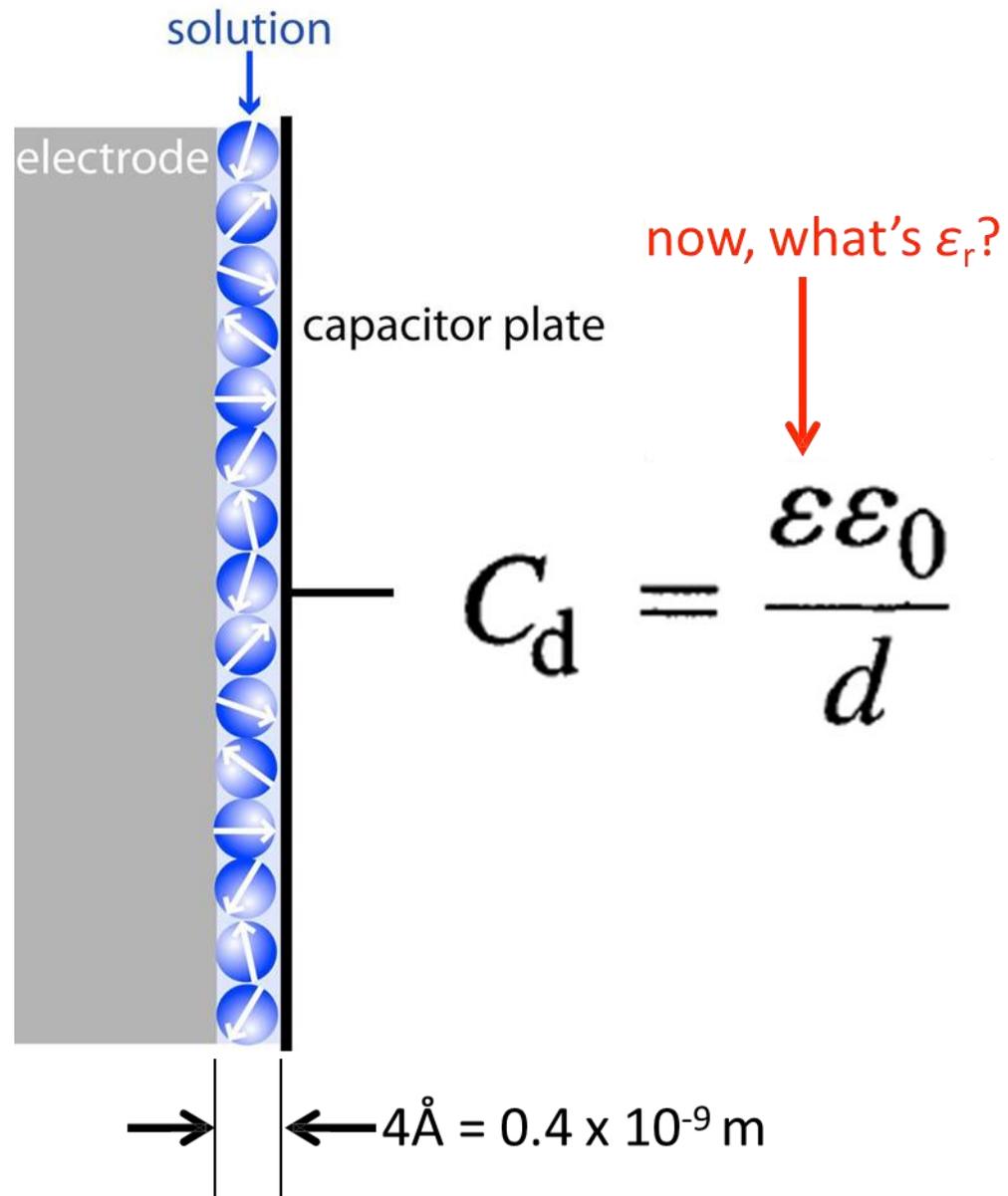
Parsons

Helmholtz Model (1879)



- Δεν προβλέπεται εξάρτηση από την συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη





for water at
20 °C...

78.4

5.9

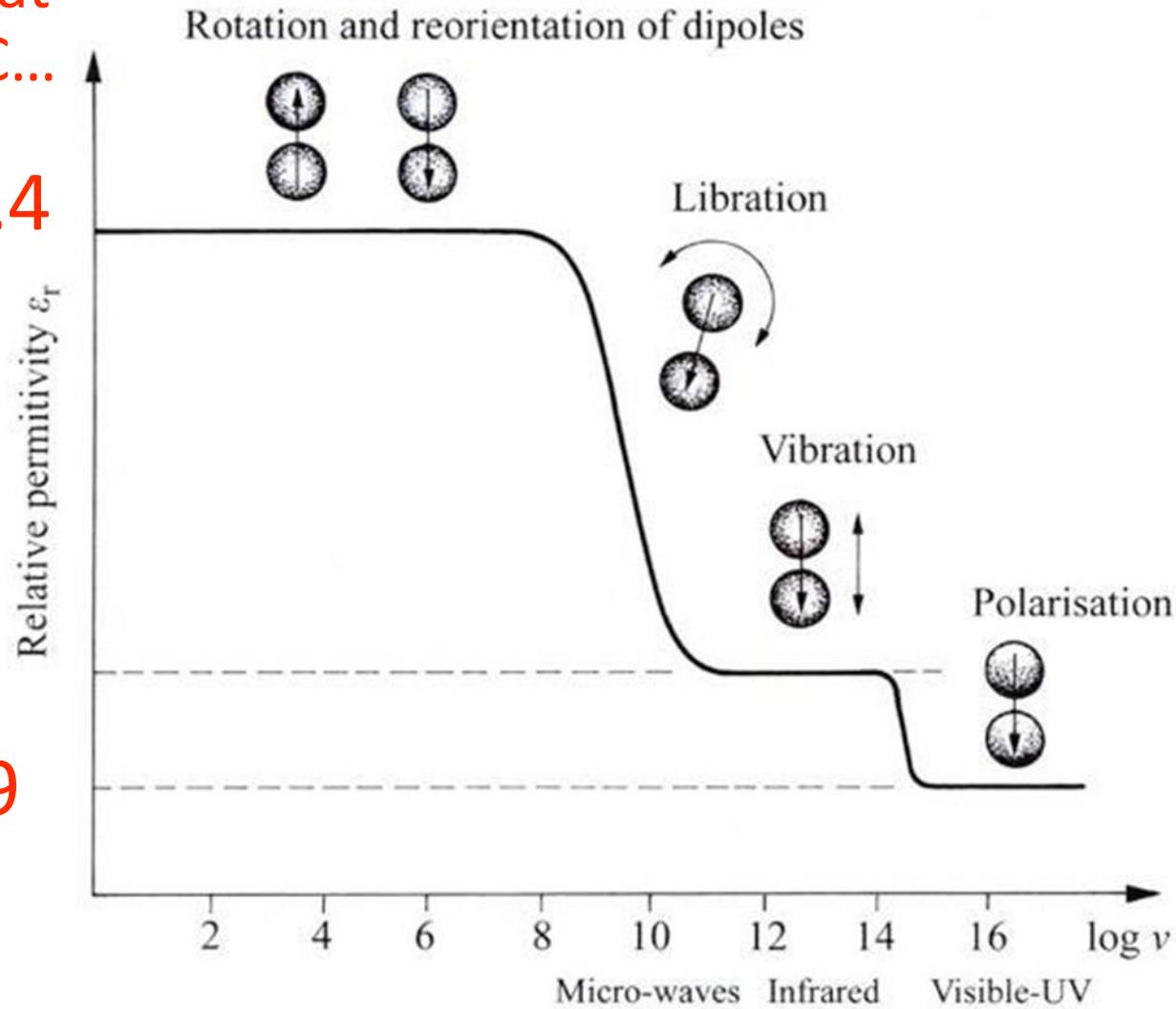
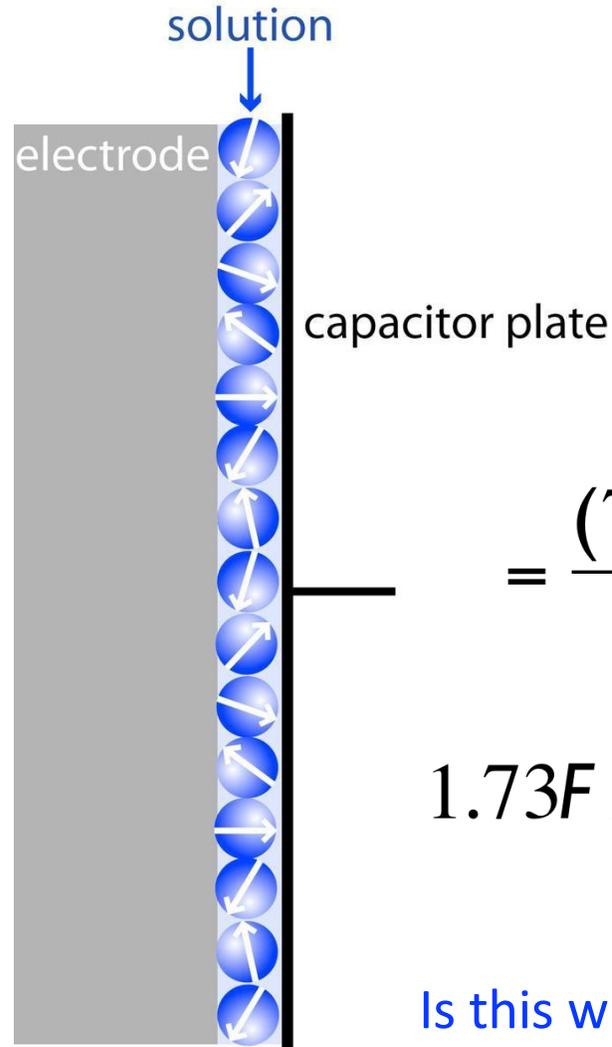


Fig. 1.7 Variation of the relative permittivity of water as a function of the frequency of the applied electric field.

... and here's what the double layer looks like in the Helmholtz approximation...



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

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

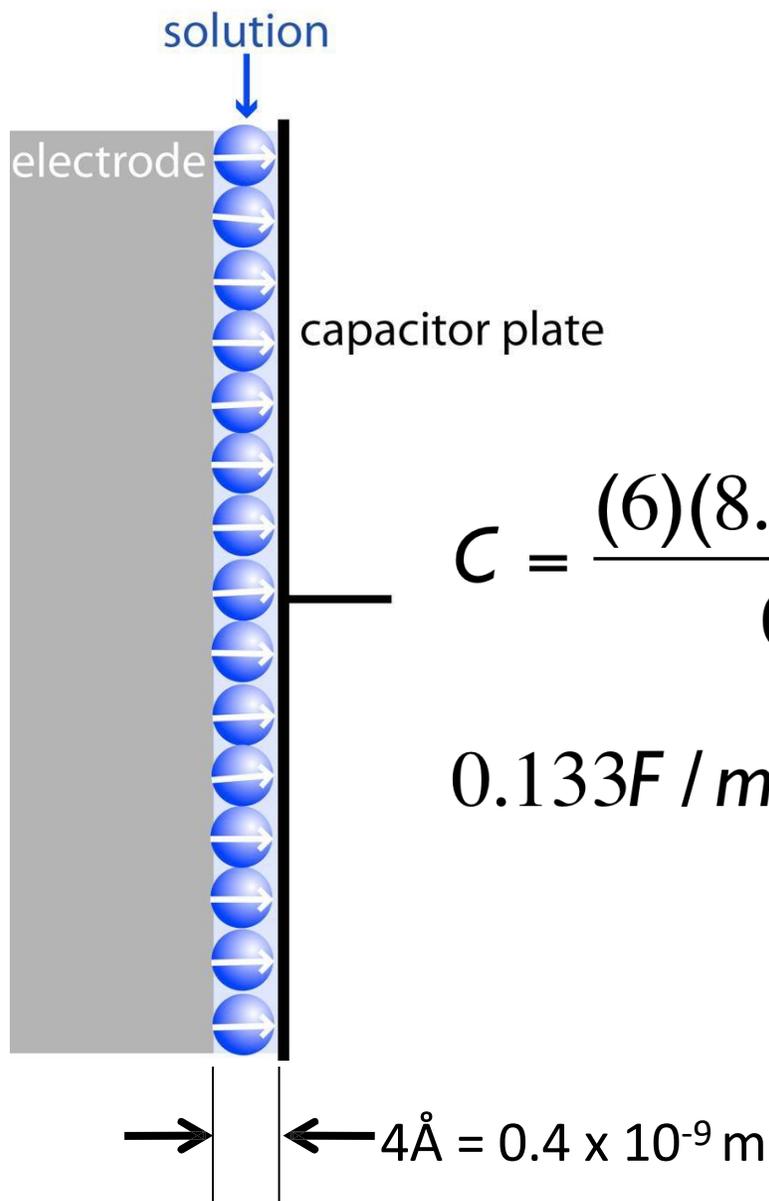
$$1.73 \text{ F / m} \frac{10^6 \mu\text{F}}{\text{F}} \frac{\text{m}^2}{100^2 \text{ cm}} = 172.6 \mu\text{F / cm}^2$$

Is this what is observed? **Nope!**... OK, now what?

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

... now, what if the water dielectric is saturated, and thus fixed?

... so that water cannot rotate...



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

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

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

... much more reasonable!

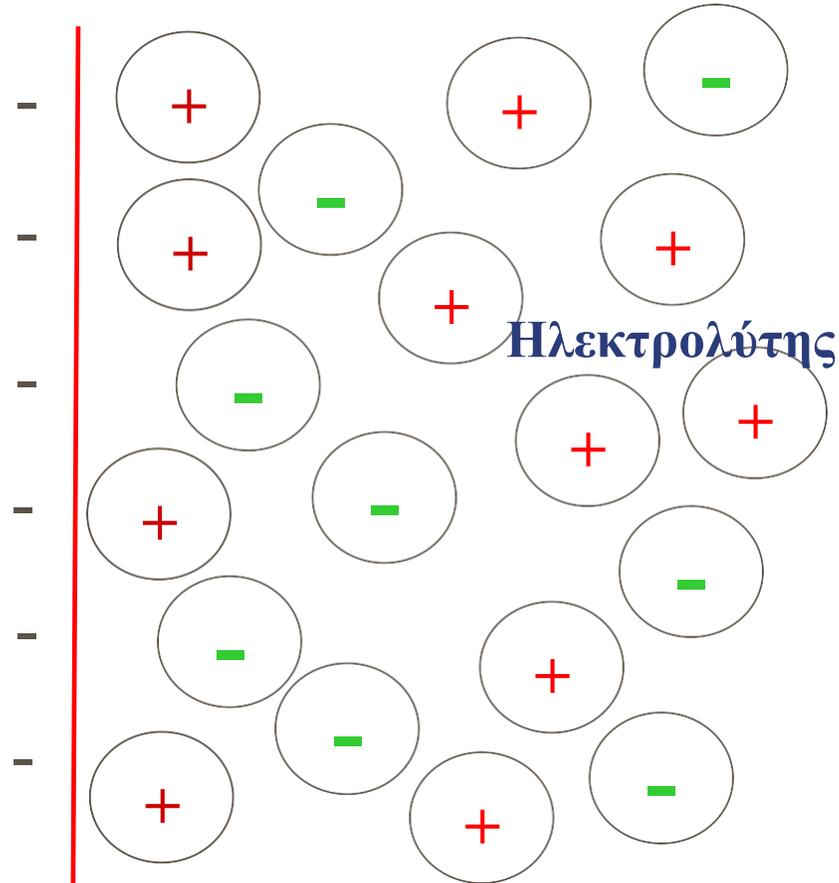
Πειραματικές μετρήσεις έδειξαν ότι: Η προβλεπόμενη από τους Gouy-Charman συμπεριφορά ισχύει για ιοντική ισχύ $< 0.001N$ και κοντά στο ΣΜΦ

Γενικά: Μεγάλες οι αποκλίσεις Θεωρίας-πειράματος

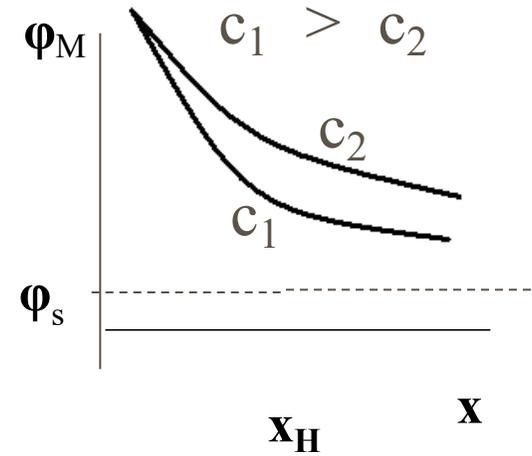
Επόμενο βήμα: Η ιδέα των Helmholtz-Perrin περί υπάρξεως ιόντων σε επαφή με το ηλεκτρόδιο . Την ιδέα συμπλήρωσαν οι Gouy-Charman με την υπόθεση ότι τα ιόντα (με αντίθετο από το ηλεκτρόδιο φορτίο) σκορπίζονται γύρω από το ηλεκτρόδιο δίκην νέφους. Η σύνθεση των δύο εικόνων έγινε από τον Stern.

Gouy-Chapman Model (1910-1913)

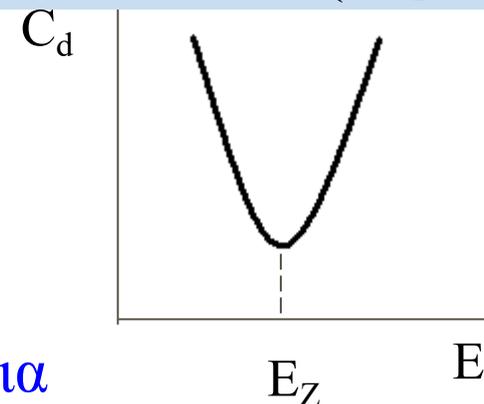
Ηλεκτρόδιο
(μέταλλο)



ϕ διάχυτη διπλή στιβάδα



$$C_{d,GC} = K \cosh \left(\frac{ze\phi_{\Delta,0}}{2k_B T} \right)$$



- Αμελητέες αλληλεπιδράσεις
- Τα ιόντα θεωρούνται σημειακά φορτία
- Δεν προβλέπεται μέγιστη συγκέντρωση ιόντων στην επιφάνεια

Gouy-Chapman Model (1910-1913)

Κατανομή ειδών συναρτήσει της αποστάσεως από το ηλεκτρόδιο

(x_{DL} = Χαρακτηριστική απόσταση ηλεκτρικής διπλής στιβάδας)

$$n_i = n_i^0 \exp \left(\frac{-z_i e \varphi_{\Delta}}{k_B T} \right)$$

Νόμος Boltzmann

$$\varphi_{\Delta} = \varphi - \varphi_s$$

$$\rho(x) = \sum_i n_i z_i e = \sum_i n_i^0 z_i e \exp \left(\frac{-z_i e \varphi_{\Delta}}{k_B T} \right)$$

$$\frac{\partial^2 \varphi_{\Delta}(x)}{\partial x^2} = \frac{-\rho(x)}{\epsilon_r \epsilon_0}$$

Εξίσωση Poisson

Gouy-Chapman Model (1910-1913)

Εξίσωση Poisson-Boltzmann

$$\frac{\partial^2 \varphi_{\Delta}(x)}{\partial x^2} = - \frac{e}{\epsilon_r \epsilon_0} \sum_i n_i^0 z_i \exp\left(\frac{-z_i e \varphi_{\Delta}}{k_B T}\right)$$

x_{DL} = χαρακτηριστική απόσταση της ηλεκτρικής διπλής στιβάδας

$$x_{DL} = \left(\frac{\epsilon_r \epsilon_0 k_B T}{2 n_i^0 z^2 e^2} \right)^{1/2} \quad \text{Πάχος διαχυτής στιβάδας}$$

x_{DL} για νερό σε 298 K = $3.04 \cdot 10^{-8} z^{-1} c^{-1/2}$ cm

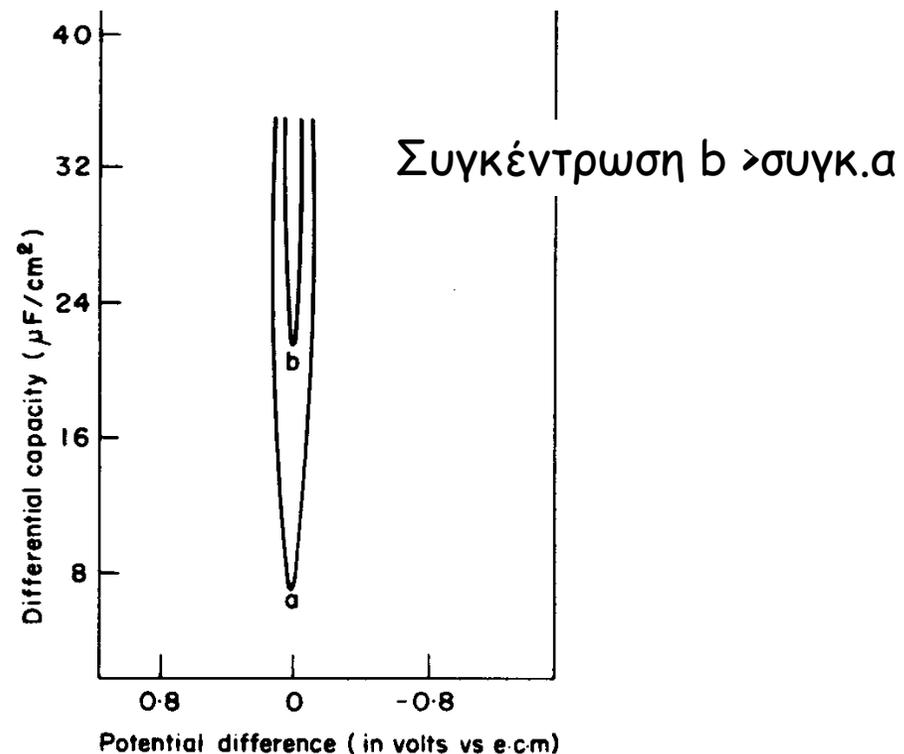
Για $c = 1M$ και $z = 1$, $x_{DL} = 0.3$ nm

$$\sigma_M = \epsilon_r \epsilon_0 \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x^{\Delta}} \right)_{x=0} = \left(8 k_B T \epsilon_r \epsilon_0 n_i^0 \right)^{1/2} \sinh \left(\frac{z e \varphi_{\Delta,0}}{2 k_B T} \right)$$

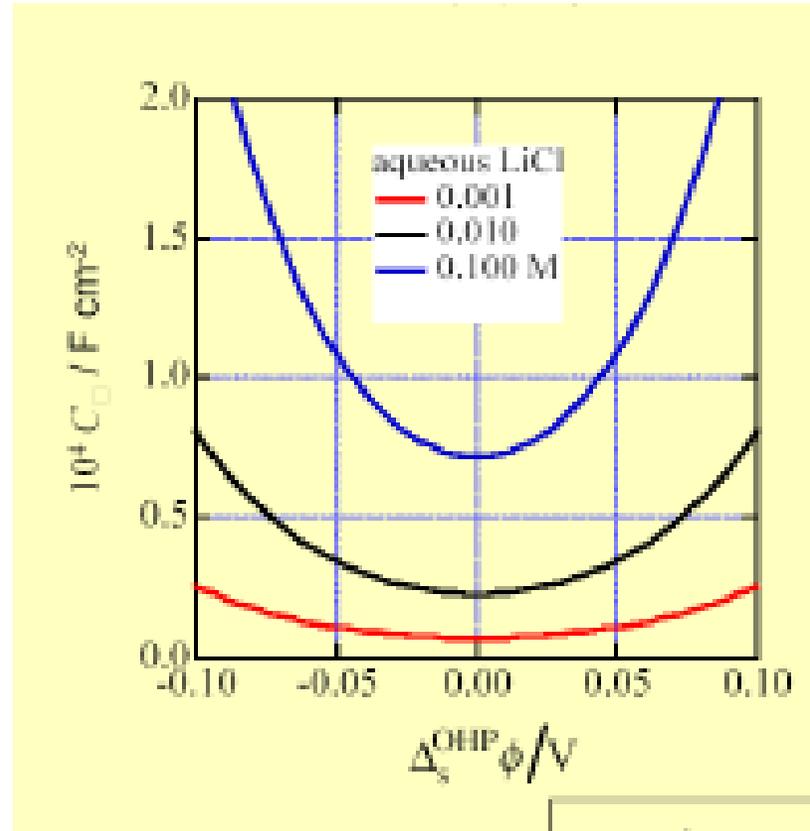
Θεωρητική πρόβλεψη (Gouy-Charman)

$$\Delta V = \Psi_0$$

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



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



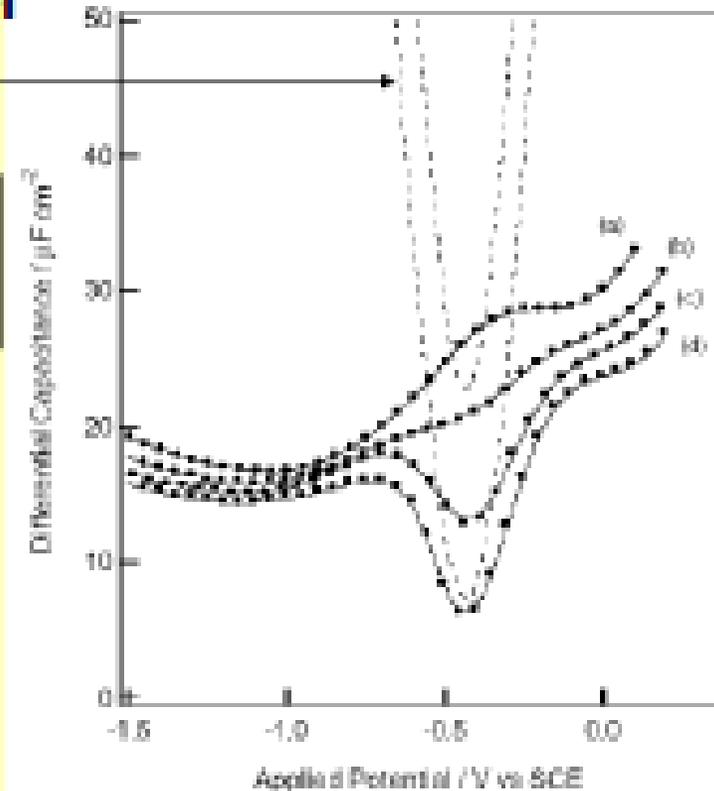
Variation of diffuse layer capacitance with potential.

$$C_d = \left(\frac{\partial \sigma_M}{\partial \Delta_s^{\text{OHP}} \phi} \right) = \sqrt{\frac{2z_i^2 e^2 \epsilon \epsilon_0 c_i}{kT}} \cosh\left(\frac{e \Delta_s^{\text{OHP}} \phi}{2kT}\right)$$

How good is the diffuse layer Theory in practice ?

$$C_d = \left(\frac{\partial \sigma_M}{\partial \Delta_s^{OHP} \phi} \right) = \sqrt{\frac{2z_+^2 e^2 \epsilon \epsilon_0 c_+}{kT}} \cosh \left(\frac{e \Delta_s^{OHP} \phi}{2kT} \right)$$

Diffuse layer model also applies for colloidal particle/solution interface.
Double layer modelling still being Performed at research level to various degrees of sophistication.



Potential dependence of the differential capacitance at the Hg|KF interface

a: 1.000 M

c: 0.010 M

Dashed lines are obtained from eq. 6.6

b: 0.100 M

d: 0.001 M

for concentrations of 0.01 and 0.001 M

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 :

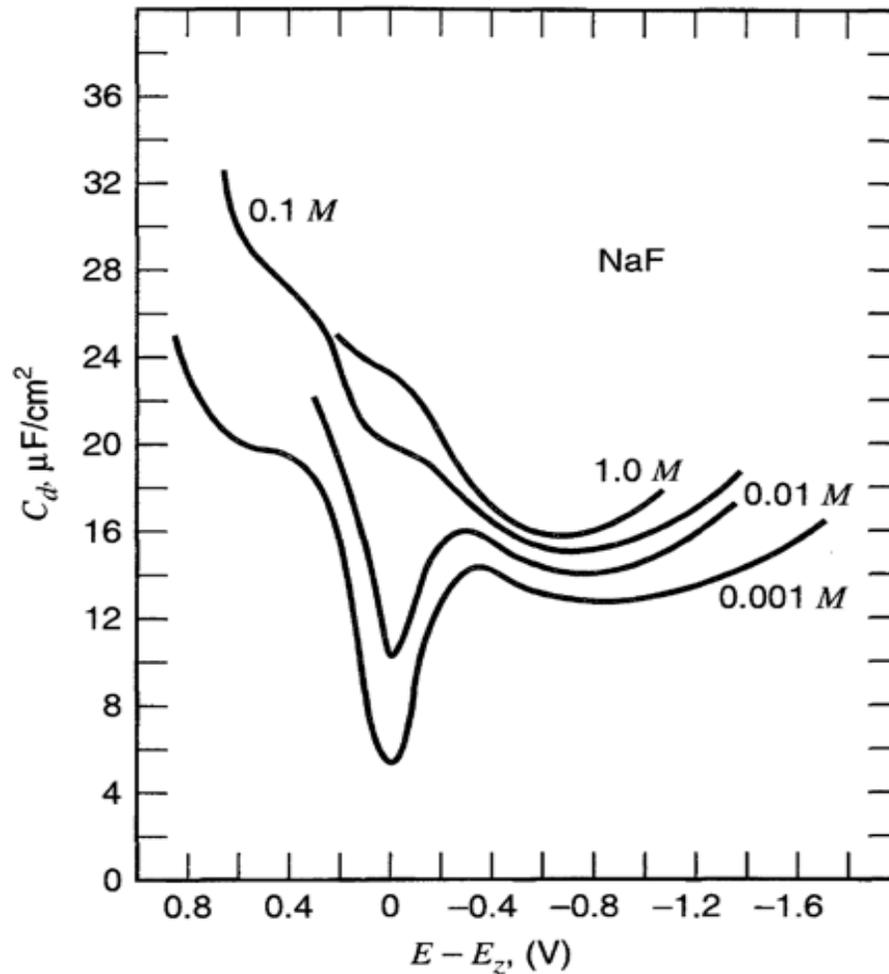
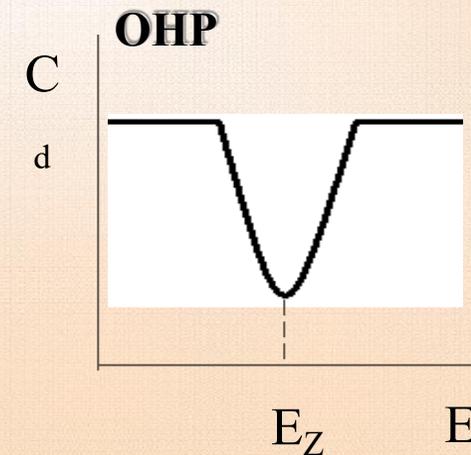
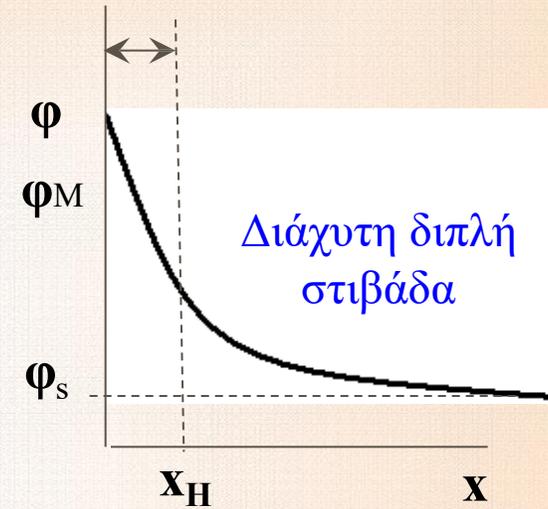
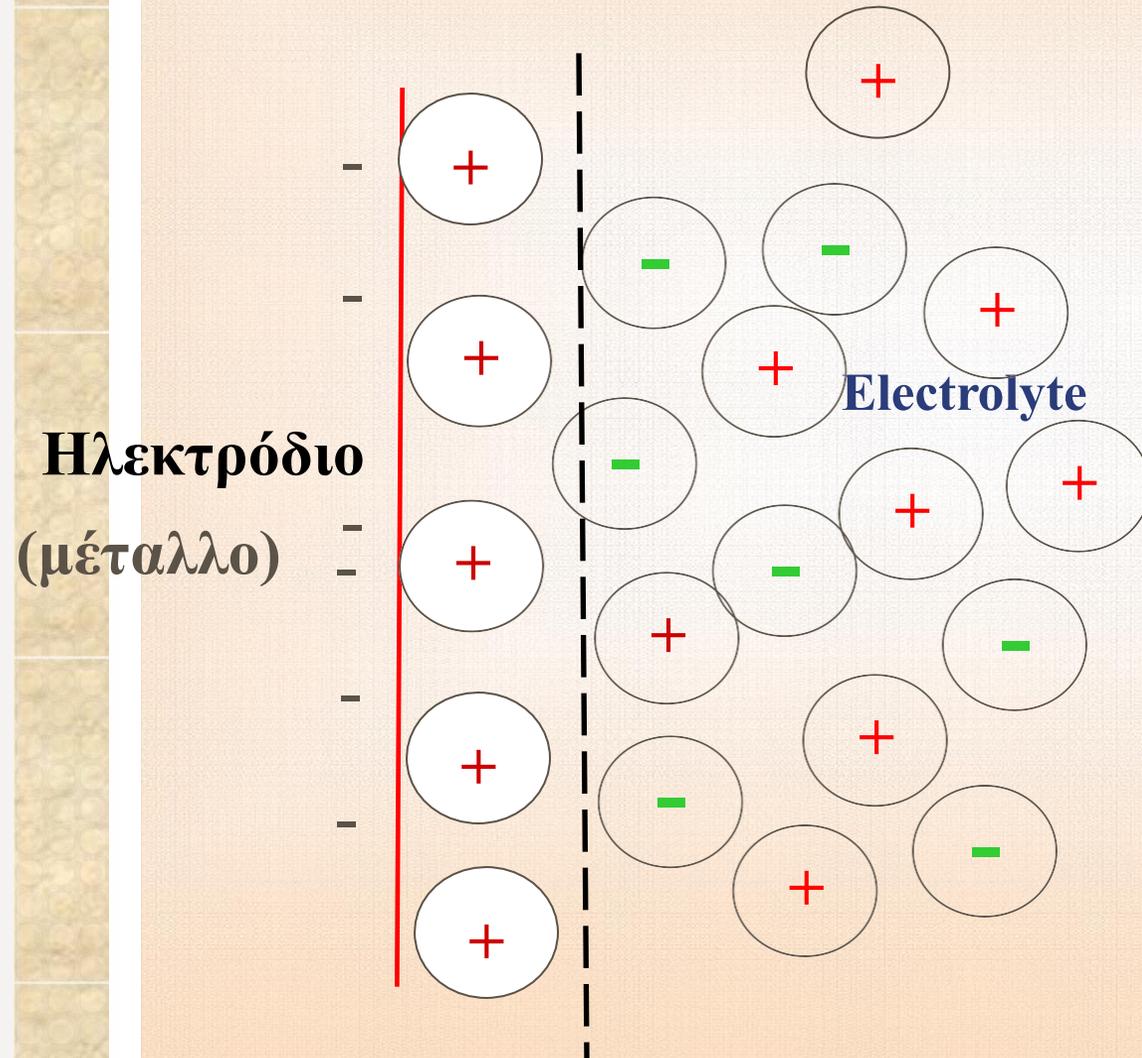


Figure 13.3.1 Differential capacitance vs. potential for NaF solutions in contact with mercury at 25°C. [Reprinted with permission from D. C. Grahame, *Chem. Rev.*, **41**, 441 (1947). Copyright 1947, American Chemical Society.]

Stern Model (1924)

Συμπαγής Διπλοστιβάδα

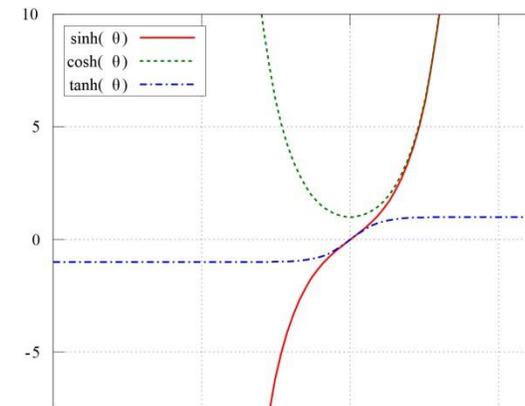
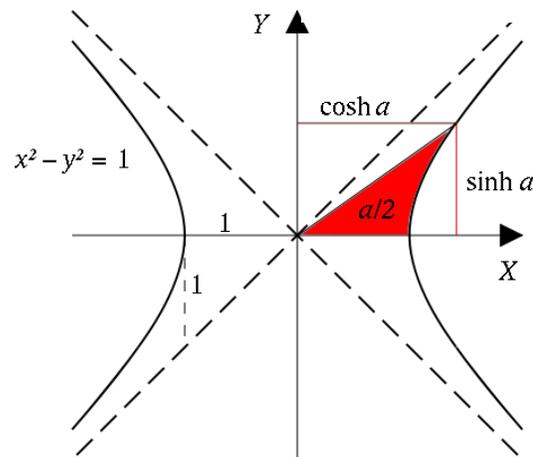


Gouy-Chapman Model (1910-1913)

$$\sigma_M = \varepsilon_r \varepsilon_0 \left(\frac{\partial \varphi_{\Delta}}{\partial x} \right)_{x=0} = \left(8k_B T \varepsilon_r \varepsilon_0 n_i^0 \right)^{1/2} \sinh \left(\frac{ze\varphi_{\Delta,0}}{2k_B T} \right)$$

$$C_{d,GC} = \left(\frac{\partial \sigma_M}{\partial \varphi_{\Delta,0}} \right) = \left(\frac{2z^2 e^2 \varepsilon_r \varepsilon_0 n_i^0}{k_B T} \right)^{1/2} \cosh \left(\frac{ze\varphi_{\Delta,0}}{2k_B T} \right)$$

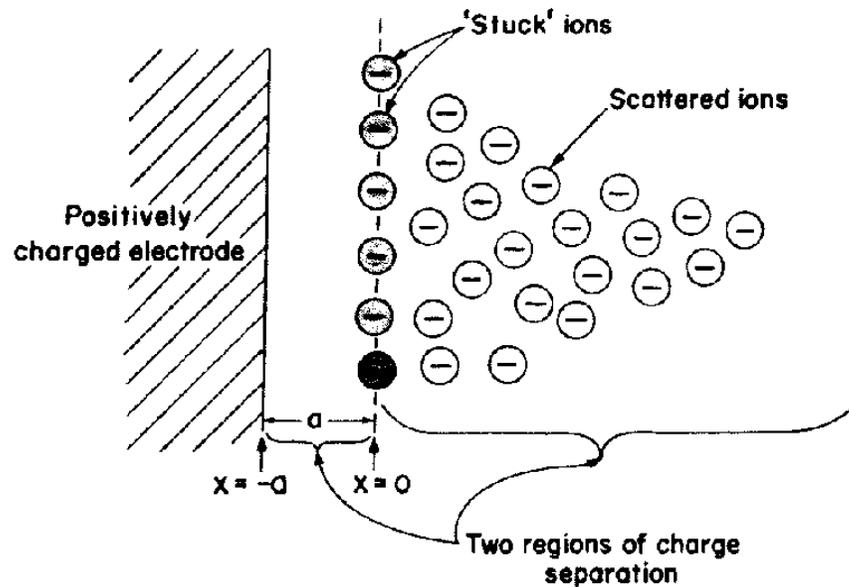
$$C_{d,GC} = K \cosh \left(\frac{ze\varphi_{\Delta,0}}{2k_B T} \right)$$



$$C_{d,GC} = 228 z c_{\infty}^{1/2} \cosh(19.5 z \varphi_{\Delta,0}) \mu F \cdot cm^{-2}$$

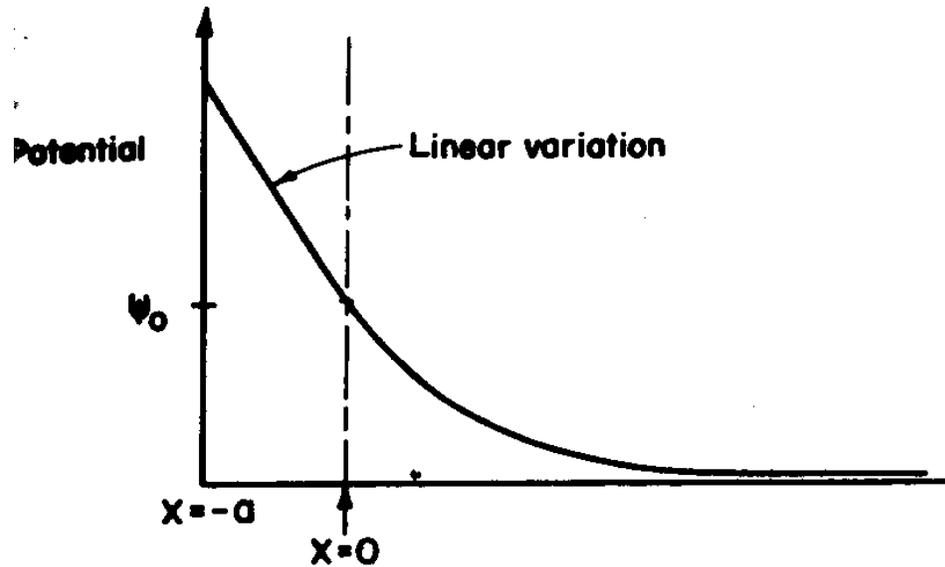
Στην απλούστερη εκδοχή της η θεωρία Stern δέχεται το πεπερασμένο του μεγέθους των ιόντων τα οποία προσεγγίζουν το ηλεκτρόδιο μέχρι μια κρίσιμη απόσταση a :

CHAPTER 7



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

$$q_s = q_H + q_G$$



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)

Stern Model (1924)

$$\frac{1}{C_d} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}}$$
$$= \frac{x_H}{\varepsilon_r \varepsilon_0} + \frac{1}{\left(2\varepsilon_r \varepsilon_0 z^2 e^2 n_i^2 / k_B T\right)^{1/2} \cosh(ze\varphi_{\Delta 0} / 2k_B T)}$$

Κοντά στο E_Z , $C_H \gg C_{GC}$ οπότε $C_d \sim C_{GC}$

Μακράν του E_Z , $C_H \ll C_{GC}$ οπότε $C_d \sim C_H$

Το επίπεδο διαχωρισμού μεταξύ των δύο περιοχών ονομάζεται **εξωτερικό επίπεδο Helmholtz (OHP)**

Gouy-Chapman Model (1910-1913)

Poisson-Boltzmann equation

$$\frac{\partial^2 \varphi_{\Delta}(x)}{\partial x^2} = - \frac{e}{\epsilon_r \epsilon_0} \sum_i n_i^0 z_i \exp\left(\frac{-z_i e \varphi_{\Delta}}{k_B T}\right)$$

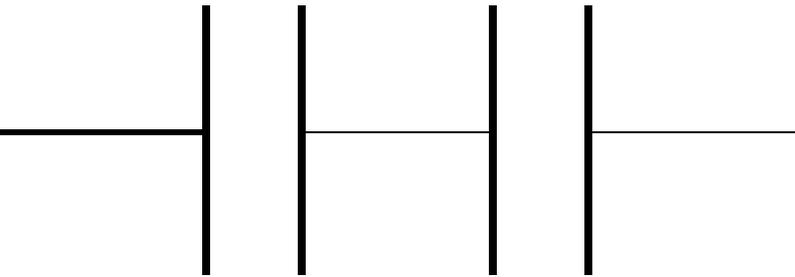
x_{DL} = distance characteristic of the diffuse layer

$$x_{DL} = \left(\frac{\epsilon_r \epsilon_0 k_B T}{2 n_i^0 z^2 e^2} \right)^{1/2} \quad \text{diffuse layer thickness}$$

x_{DL} for water at 298 K is $3.04 \cdot 10^{-8} z^{-1} c^{-1/2}$ cm

if $c = 1\text{M}$ and $z = 1$, then x_{DL} is 0.3 nm

$$\sigma_M = \epsilon_r \epsilon_0 \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x^{\Delta}} \right)_{x=0} = \left(8 k_B T \epsilon_r \epsilon_0 n_i^0 \right)^{1/2} \sinh \left(\frac{z e \varphi_{\Delta,0}}{2 k_B T} \right)$$

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


C_H C_G

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

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

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

$$\frac{1}{C} \approx \frac{1}{C_H} \rightarrow C \approx C_H$$

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:

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

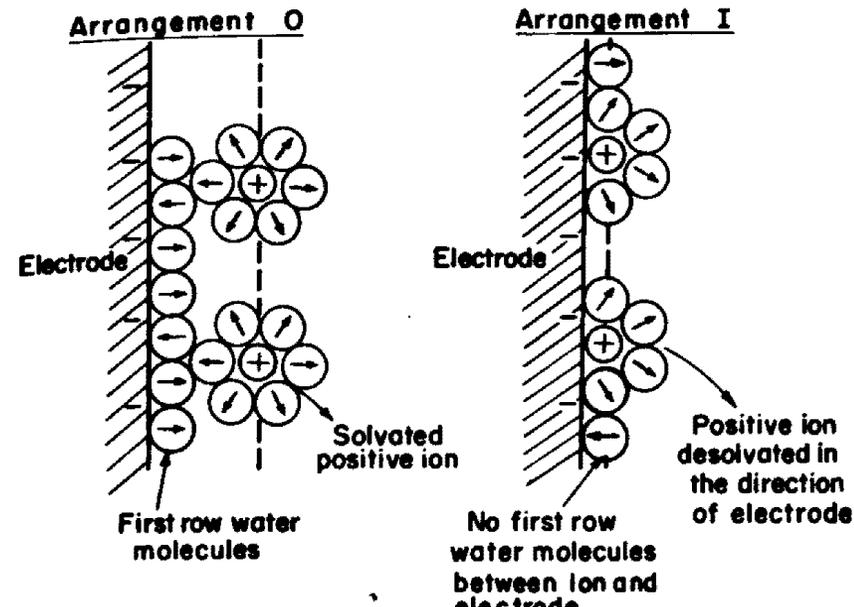
και

$$\frac{1}{C} \approx \frac{1}{C_G} \rightarrow C \approx C_G$$

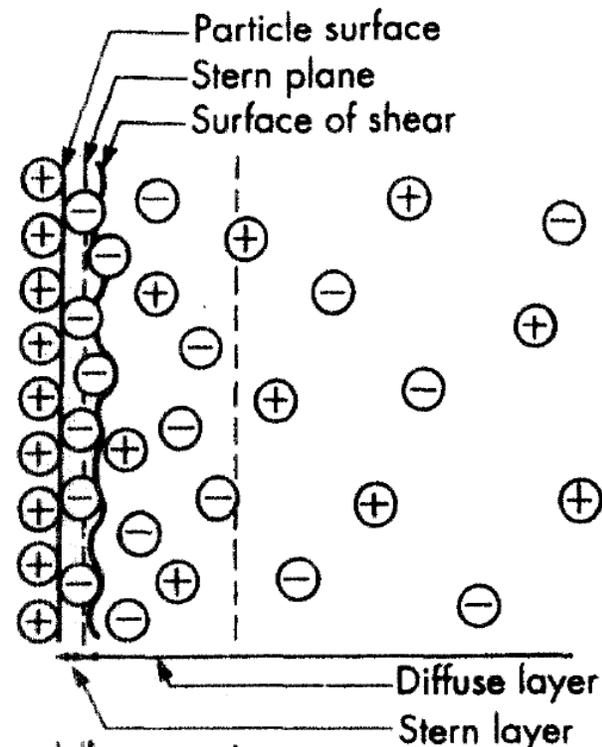
Απουσία άλλων δυνάμεων η επιφάνεια ενός μετάλλου καλύπτεται κατά 70% από μόρια νερού.

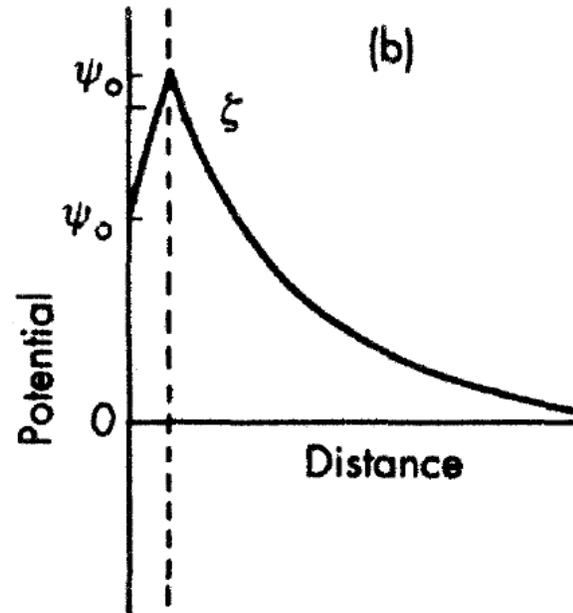
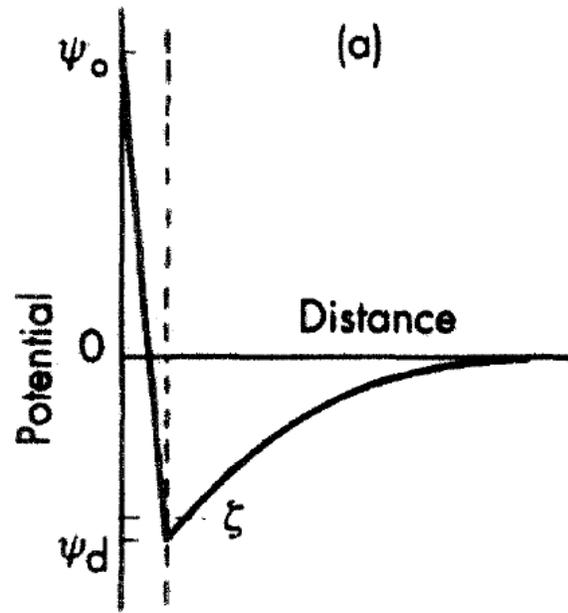
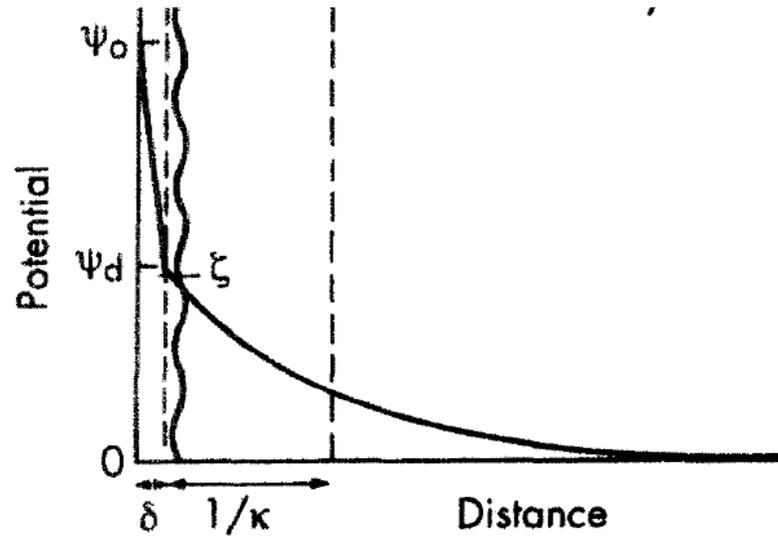
Το ποσοστό αυτό είναι μεγαλύτερο λόγω των δυνάμεων οι οποίες ασκούνται:

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

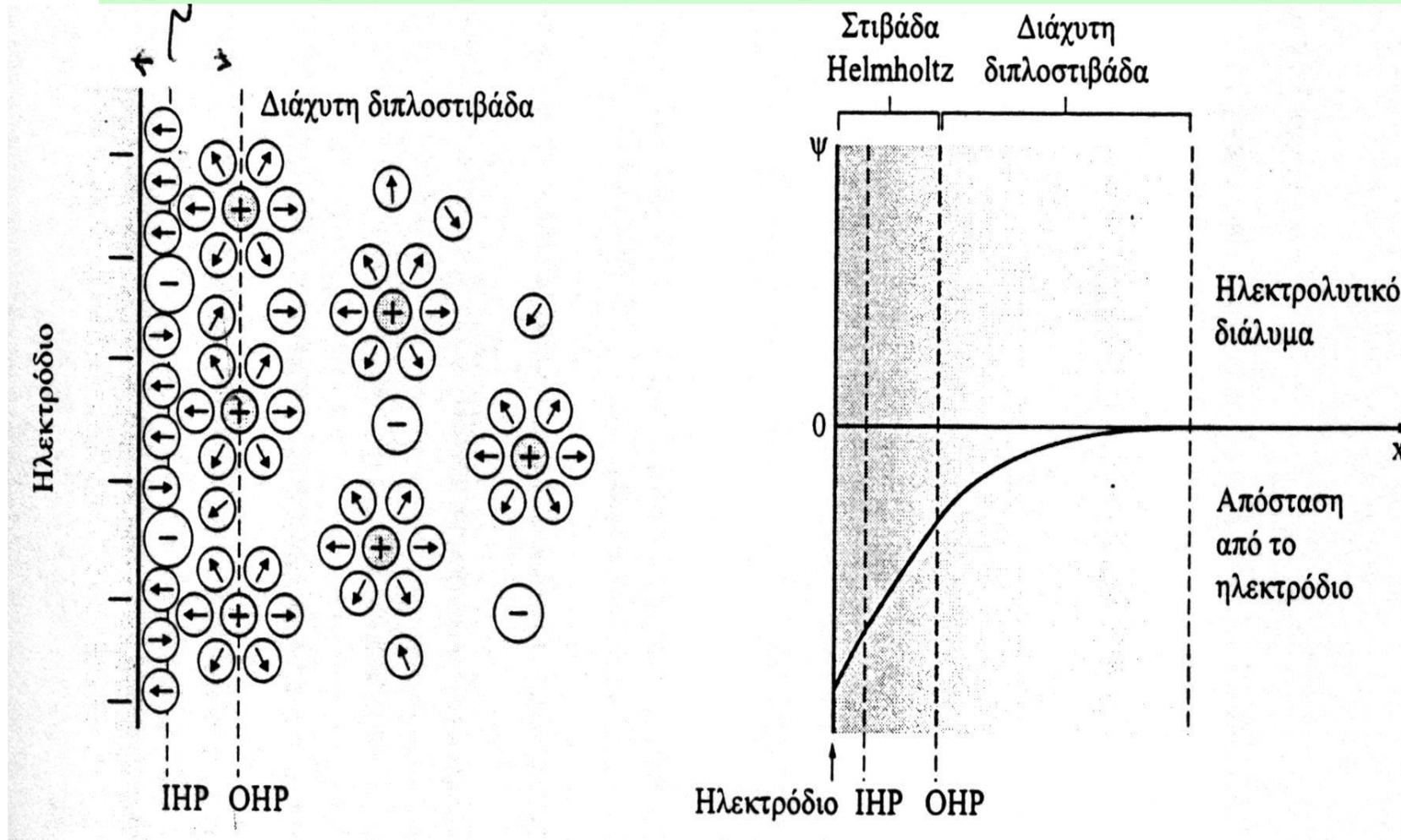


Σύμφωνα με την προσέγγιση του Stern υφίσταται ισορροπία τύπου Langmuir μεταξύ των ιόντων που ροφούνται στην επιφάνεια και αυτών τα οποία ευρίσκονται στην διάχυτη διπλοστιβάδα.





Πρότυπο Stern- Grahame για την ηλεκτρική διπλοστιβάδα

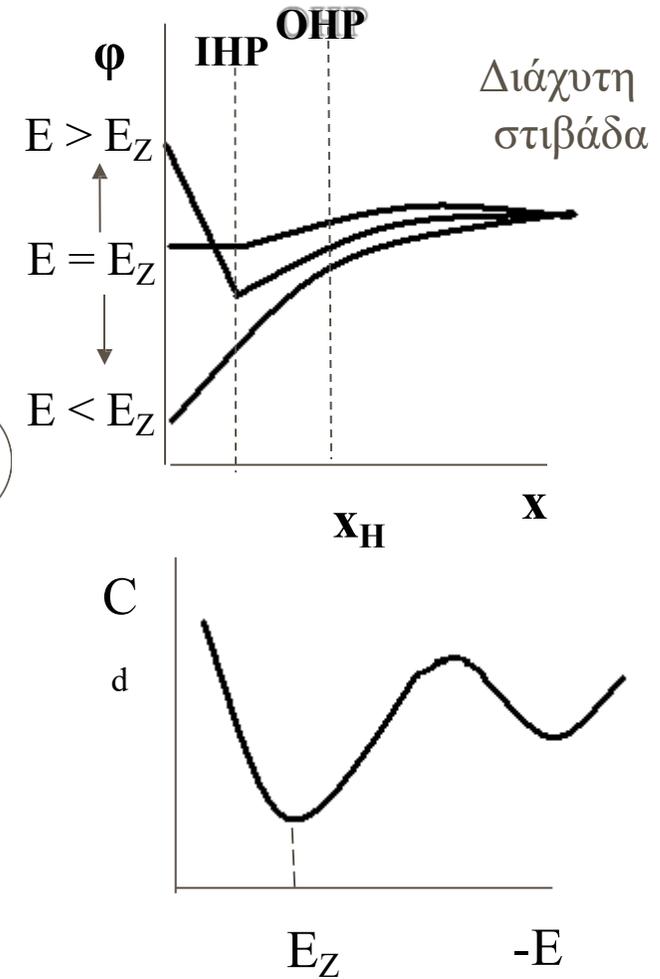
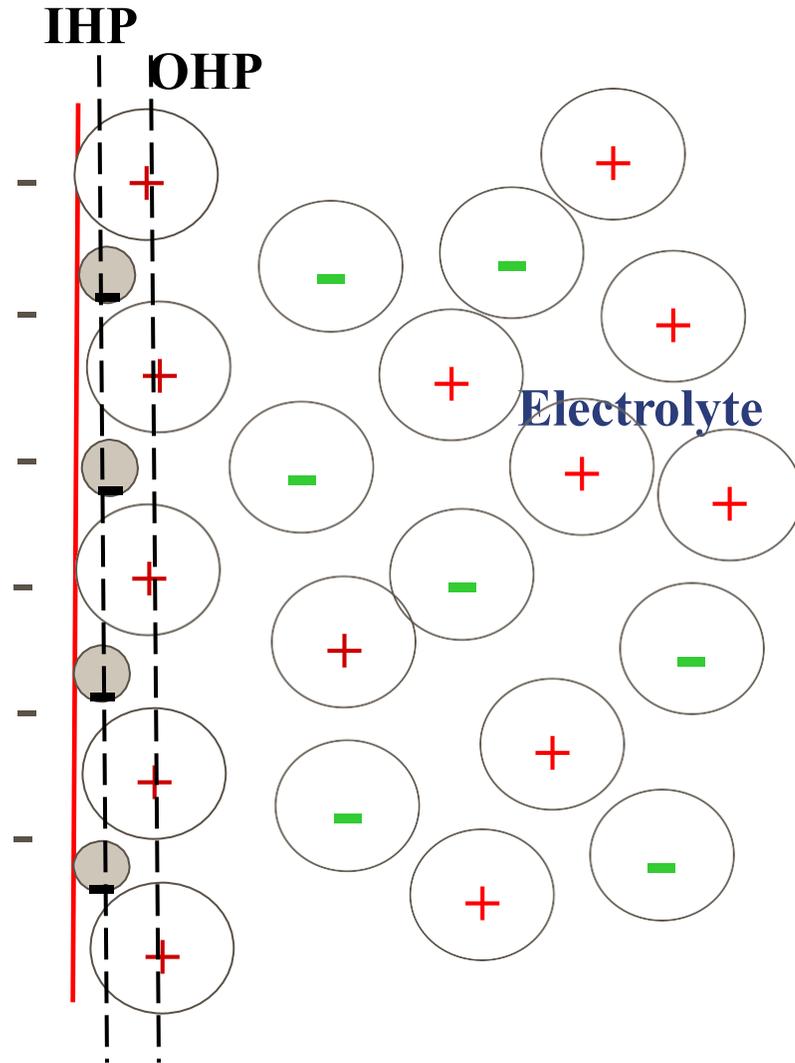


Grahame Model (1947)

IHP - Εσωτερικό Επίπεδο Helmholtz

OHP - Εξωτερικό Επίπεδο Helmholtz

Ηλεκτρόδιο
(μέταλλο)



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

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.

... History...

Physician & Physicist



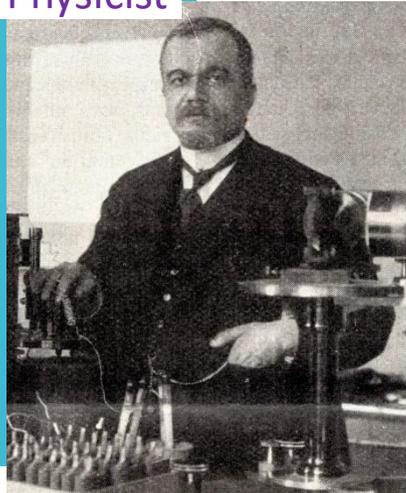
Hermann Ludwig Ferdinand von Helmholtz
(1821–1894)

Physicist



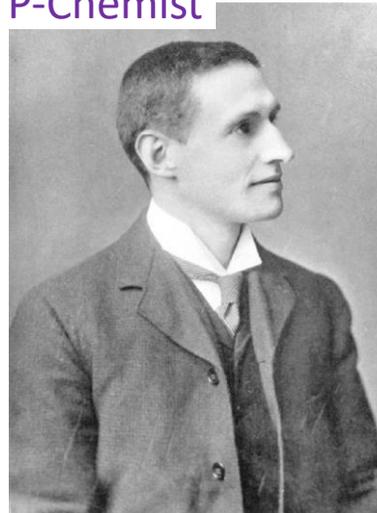
Otto Stern
(1888–1969)
Nobel Prize (Physics, 1943)

Physicist



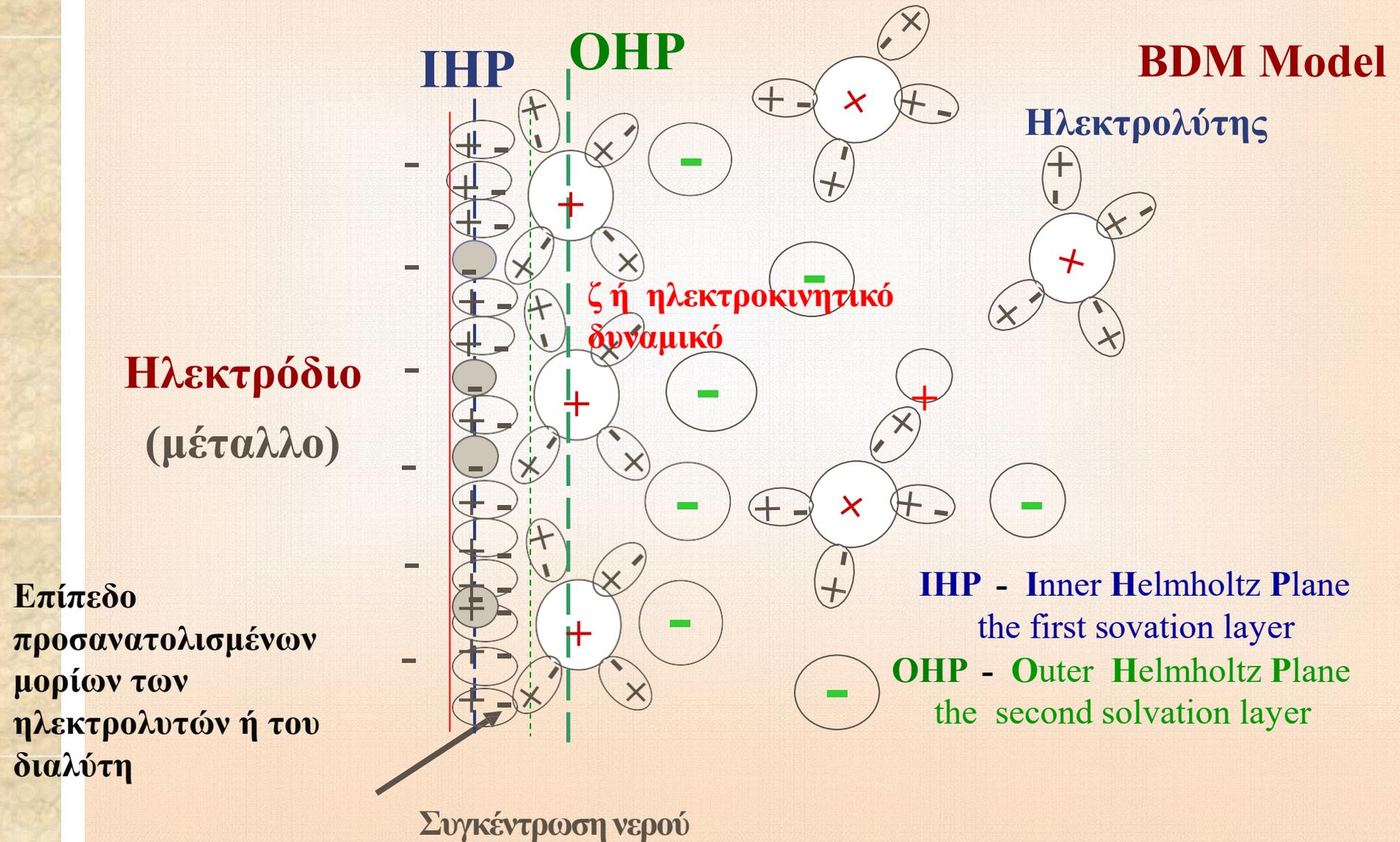
Louis Georges Gouy
(1854–1926)

P-Chemist



David Leonard Chapman
(1869–1958)

Bockris, Devanathan, Müller Model (1963)



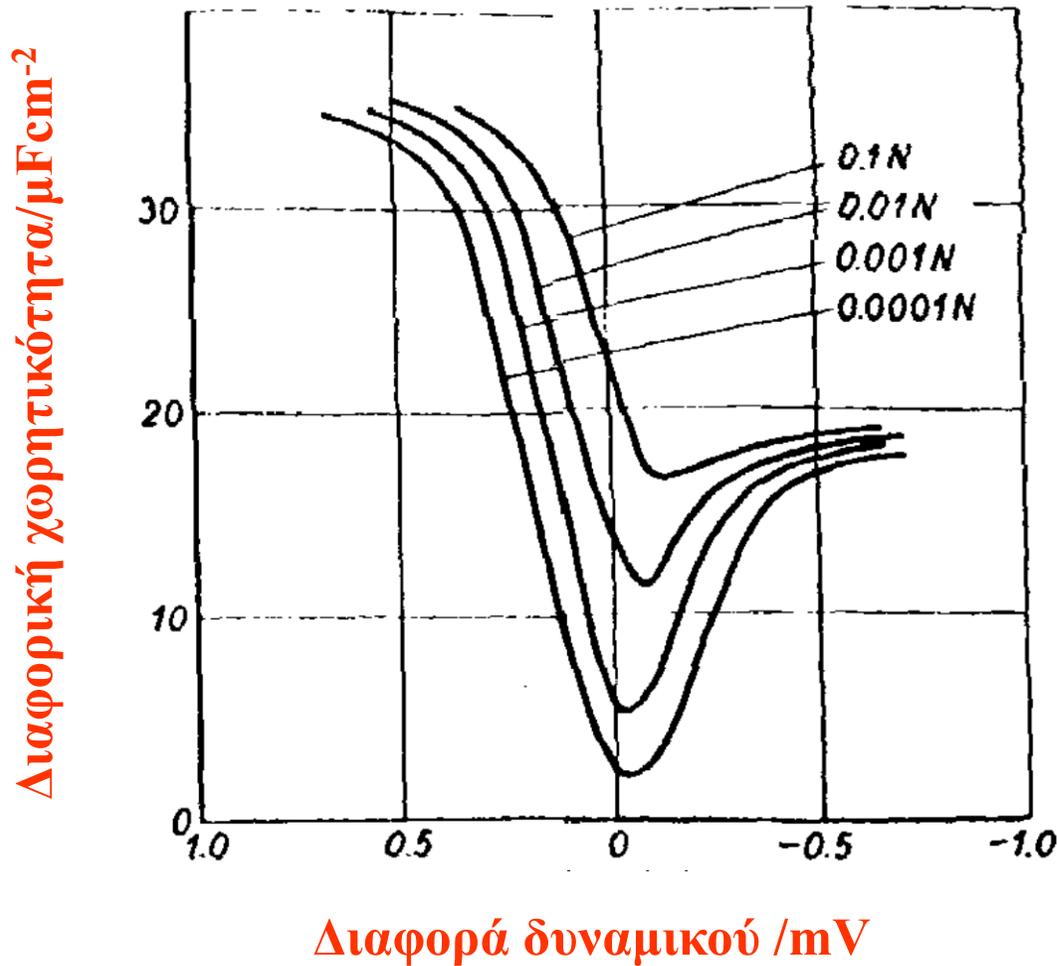
Stern Model (1924)

$$\frac{1}{C_d} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}}$$
$$= \frac{x_H}{\epsilon_r \epsilon_0} + \frac{1}{\left(2\epsilon_r \epsilon_0 z^2 e^2 n_i^2 / k_B T\right)^{1/2} \cosh(ze\phi_{\Delta 0} / 2k_B T)}$$

close to E_Z , $C_H \gg C_{GC}$ and so $C_d \sim C_{GC}$

far from E_Z , $C_H \ll C_{GC}$ and so $C_d \sim C_H$

separation plane between the two zones is called the
outer Helmholtz plane (OHP)



Η ολική χωρητικότητα της ηλεκτρικής διπλοστιβάδος συναρτήσεαι 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 $\lambda = 1/\kappa$ 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):

