

Коллоидная химия

ФФХИ, 2019 г., 1 семестр

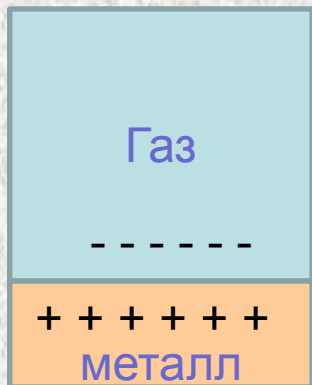
Лекция 8. Электрические явления на поверхности раздела фаз. Связь поверхностного натяжения с электрическим потенциалом. Строение двойного электрического слоя (ДЭС). Взгляды Гельмгольца, теория Гуи – Чэпмена, теория Штерна.

Образование двойного электрического слоя

Причины возникновения двойного электрического слоя (ДЭС):

- 1) Поверхностная диссоциация ионов;
- 2) Адсорбция ионов из раствора;
- 3) Адсорбция диполей.

Поверхностная диссоциация ионов

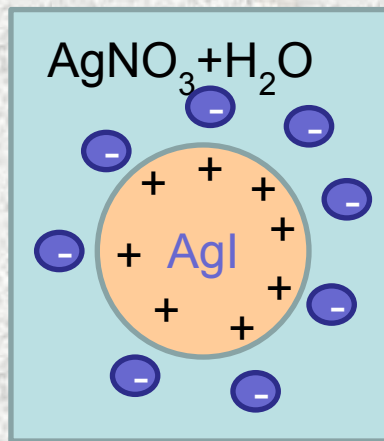
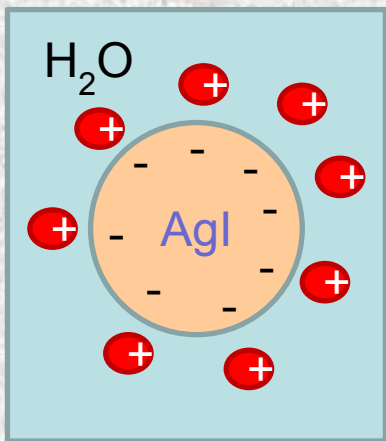


Формирование ДЭС – за счет термоэлектронной эмиссии.

Растет с температурой. Формирование ДЭС приводит к торможению процесса эмиссии и установлению равновесия

Образование двойного электрического слоя

Поверхностная диссоциация ионов



Ионы Ag^+ лучше сольватируются и переходят в раствор, чем I^- , что приводит к зарядке поверхности. При добавлении AgNO_3 – перезарядка поверхности

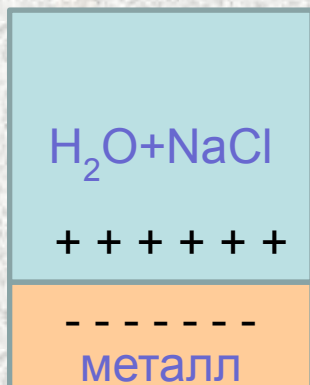
Изоэлектрическая точка (ИЭТ) – отрицательный логарифм концентрации потенциалопределяющего иона, при которой суммарный электрический заряд на поверхности равен нулю. ИЭТ связана с произведением растворимости (ПР).

$$p\text{ПР} = \nu_+ \text{ИЭТ}_+ + \nu_- \text{ИЭТ}_-$$

Правило Фаянса – Панета: структуру кристаллической решетки могут достраивать только те ионы, которые входят в ее состав

Образование двойного электрического слоя

Адсорбция ионов из раствора



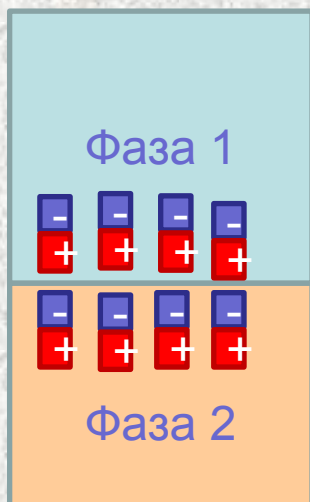
На поверхности металла избирательно сорбируется Cl⁻, поверхность заряжается.



На поверхности металла сорбируется ПАВ органическими «хвостами» к поверхности металла.

Образование двойного электрического слоя

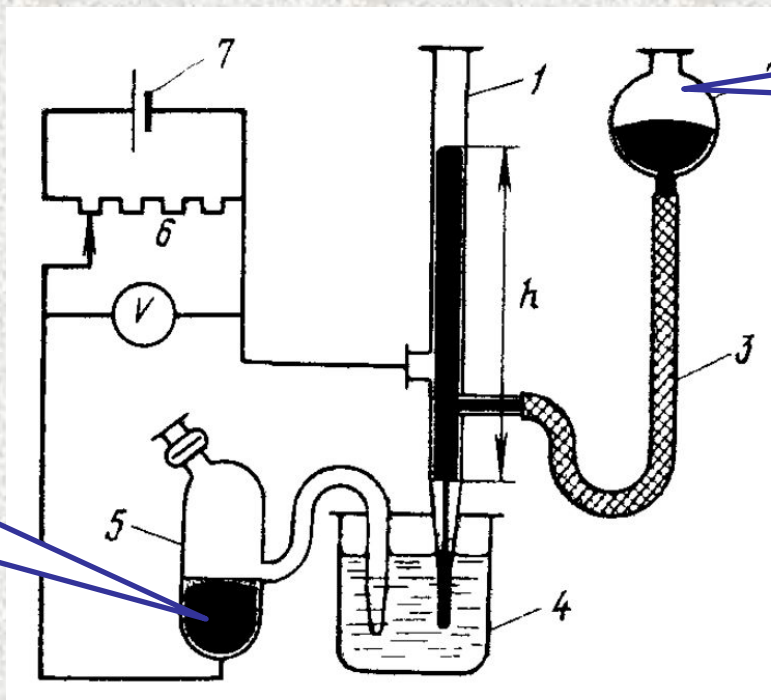
Адсорбция диполей. Контакт с неполярными жидкостями



ДЭС могут образовывать и неполярные (малополярные) вещества, способные поляризоваться и ориентироваться в силовом поле поверхности раздела

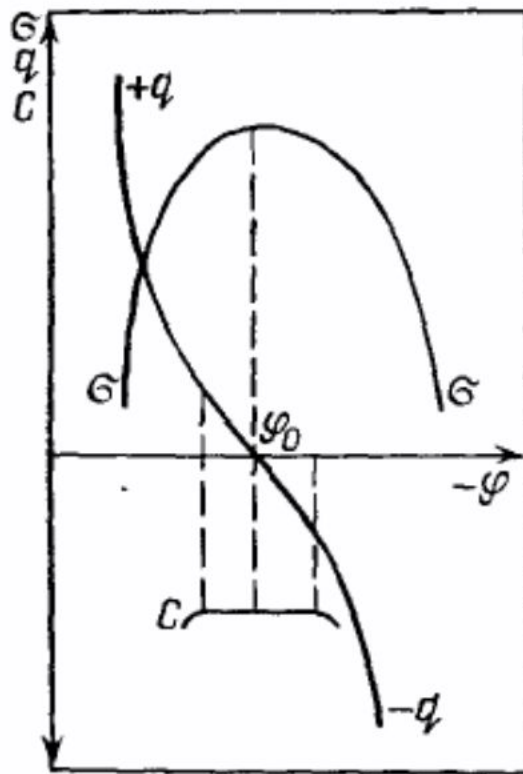
Правило Кёна: в отсутствие электролитов из двух контактирующих фаз положительный заряд приобретает та, которая имеет большую диэлектрическую проницаемость.

Капиллярный электрометр Липпмана



Резервуар со ртутью

Каломельный электрод



Первое уравнение Липпмана

Изменение поверхностной энергии может быть связано с изменением электрических свойств поверхности.

Допущения:

- 1) Поверхностная энергия изменяется только с электрическим потенциалом;
- 2) $\rho, T = \text{const}$.

Обозначения:

- φ – электрический потенциал ДЭС;
- q – заряд поверхности.

$$dG = -SdT + \sigma dS_{\text{пов}} + \varphi dq$$

Но: $T = \text{const}$, поэтому $dG = \sigma dS_{\text{пов}} + \varphi dq$

Полный дифференциал энергии Гиббса: $dG = \sigma dS_{\text{пов}} + S_{\text{пов}} d\sigma + \varphi dq + qd\varphi$

Тогда: $S_{\text{пов}} d\sigma + qd\varphi = 0$

$$\frac{d\sigma}{d\varphi} = -\frac{q}{S_{\text{пов}}} = -q_s$$

- первое уравнение Липпмана

Если $q_s > 0$, то $\frac{d\sigma}{d\varphi} < 0$

Если $q_s < 0$, то $\frac{d\sigma}{d\varphi} > 0$

Если $q_s = 0$, то $\frac{d\sigma}{d\varphi} = 0$

Второе уравнение Липпмана. Емкость ДЭС

$$\frac{d\sigma}{d\varphi} = -\frac{q}{S_{\text{ПОВ}}} = -q_s$$

- первое уравнение Липпмана

$\frac{d^2\sigma}{d\varphi^2} = -\frac{dq_s}{d\varphi}$. Но $\frac{dq_s}{d\varphi} = C$ (емкость конденсатора). Тогда:

$$C = -\frac{d^2\sigma}{d\varphi^2}$$

- второе уравнение Липпмана

Из физического смысла $C > 0$, тогда $\frac{d^2\sigma}{d\varphi^2} < 0$, значит зависимость $\sigma = \sigma(\varphi)$ проходит через максимум

Уравнение электрокапиллярной кривой

$$\frac{d\sigma}{d\varphi} = -\frac{q}{S_{\text{пов}}} = -q_s$$

- первое уравнение Липпмана

$$C = -\frac{dq_s}{d\varphi} = -\frac{d^2\sigma}{d\varphi^2}$$

- второе уравнение Липпмана

Если считать ДЭС плоским конденсатором, то емкость не зависит от потенциала: $C = \frac{q_s}{\varphi}$, $q_s = C\varphi$. Тогда:

$$-\int_{\sigma}^{\sigma_{\max}} d\sigma = C \int_{\varphi}^{\varphi(0)} \varphi d\varphi$$

$$-(\sigma_{\max} - \sigma) = \frac{C}{2}(\varphi^2(0) - \varphi^2)$$

Потенциал
нулевого заряда

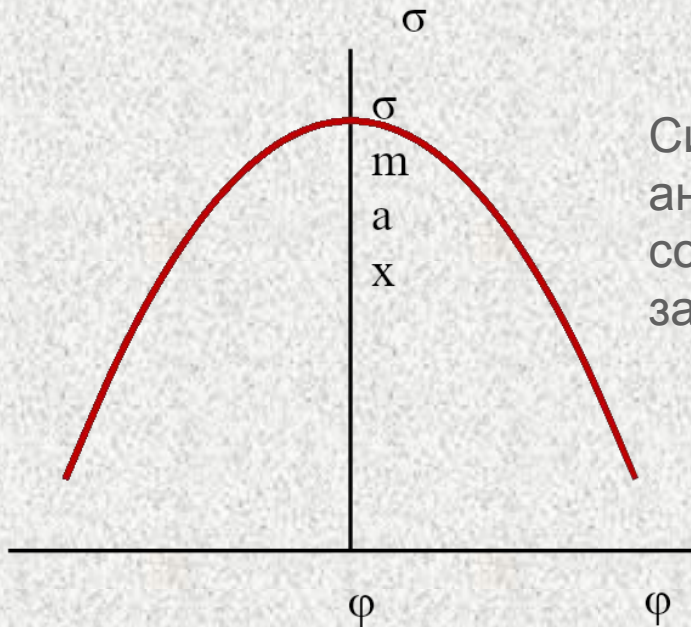
Примем потенциал нулевого заряда за точку отсчета:

$$\sigma = \sigma_{\max} - \frac{C}{2}\varphi^2$$

- уравнение электрокапиллярной кривой

Уравнение электрокапиллярной кривой

$$\sigma = \sigma_{max} - \frac{C}{2} \varphi^2$$
 - уравнение электрокапиллярной кривой

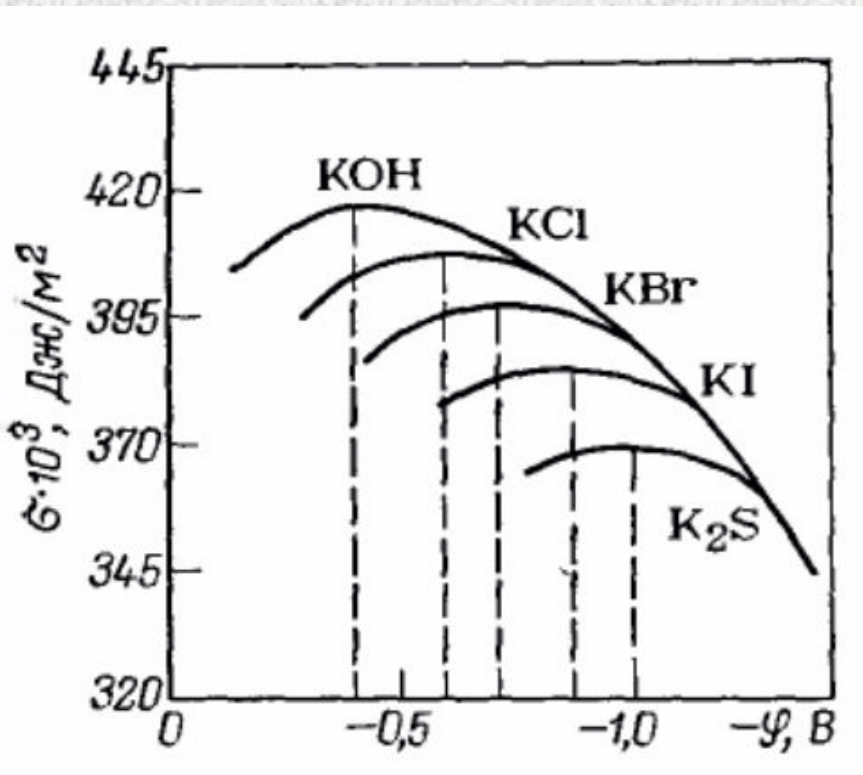


Симметричность параболы – равное сродство анионов и катионов к поверхности, имеющей, соответственно, положительный и отрицательный заряд

Потенциал нулевого заряда в общем случае не равен нулю.

Можно подобрать такой раствор, в котором химический потенциал иона металла будет равен химическому потенциалу этого иона на поверхности погруженного электрода. Тогда перераспределения ионов между раствором и пластиной не будет. Такой раствор называют **нулевым раствором**, а электрический потенциал на электроде – **потенциалом нулевого заряда**.

Реальные электрокапиллярные кривые



Адсорбционная активность анионов по отношению к ртути:



Улучшение адсорбции анионов приводит к тому, что электрод становится более положительным относительно адсорбированных анионов, и больший потенциал на него надо подать, чтобы обеспечить нулевой заряд.

Строение ДЭС

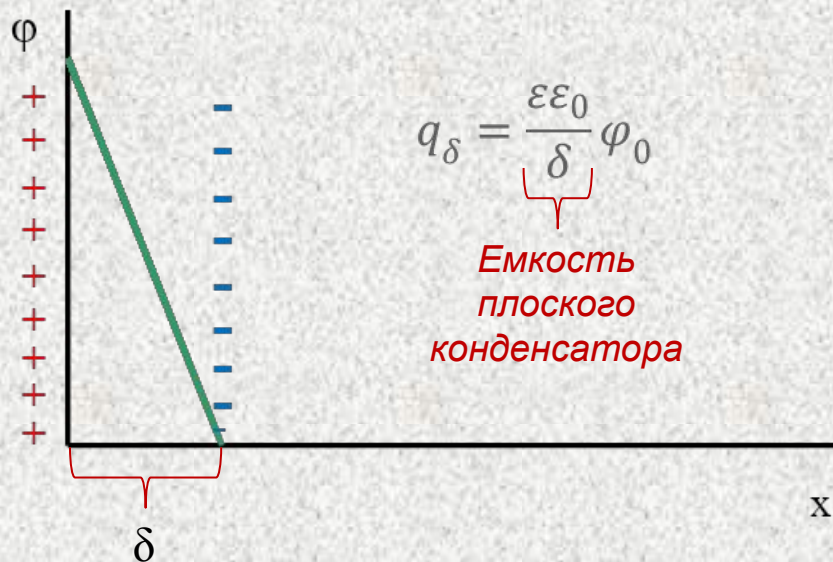
Эволюция представлений о строении ДЭС

- Взгляды Гельмгольца (плоский конденсатор)
- Теория Гуи – Чепмена (учет подвижности частиц)
- Теория Штерна (учет специфической адсорбции)

Взгляды Гельмгольца на строение ДЭС

Взгляды Гельмгольца:

- 1) ДЭС – плоский конденсатор;
- 2) Толщина ДЭС близка к молекулярным размерам или размерам сольватированных ионов;
- 3) Потенциал слоя снижается в пределах его толщины до нуля.



Такое строение может быть только в отсутствие теплового движения!!!

Теория Гуи - Чепмена

Основные положения теории:

- 1) Все противоионы находятся в слое, который имеет размытое (диффузное) строение вследствие теплового движения;
- 2) Толщина слоя определяется интенсивностью теплового движения.
- 3) При температурах, близких к абсолютному нулю, противоионы будут находиться в непосредственной близости к потенциалопределяющим ионам.
- 4) Концентрация ионов на расстоянии x от границы раздела фаз – пропорциональна фактору Больцмана: $c_{xi} = c_{0i} e^{-\frac{W_x}{RT}}$

Допущения теории:

- 1) ДЭС является плоским;
- 2) Диэлектрическая проницаемость не зависит от расстояния;
- 3) Ионы представляют собой точечные заряды;
- 4) При переводе противоионов из объема в ДЭС совершается работа только против электрических сил (не рассматривается адсорбция).

$$c_{xi} = c_{0i} e^{-\frac{W_x}{RT}}$$

$W_x = z_i F \varphi_x$ - работа перемещения 1 моль ионов из объема на расстояние x от поверхности раздела фаз.

Заряд
иона

Число
Фарадея

Концентрация в
объеме

Теория Гуи - Чепмена

Объемная плотность заряда на расстоянии x от поверхности раздела:

$$\rho_x = F(z_+ c_{xi+} + z_- c_{xi-}) = F(z_+ c_{0+} e^{-\frac{z_+ F \varphi_x}{RT}} + z_- c_{0-} e^{-\frac{z_- F \varphi_x}{RT}})$$

В общем случае:

$$\rho_x = F \sum_i z_i c_{0i} e^{-\frac{z_i F \varphi_x}{RT}}$$

Эл. потенциал на расстоянии x от поверхности

Для сферического конденсатора связь электрического потенциала с объемной плотностью заряда – по уравнению Пуассона:

$$\nabla^2 \varphi = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} = -\frac{\rho}{\varepsilon \varepsilon_0}$$

Если частица достаточно велика, то конденсатор можно считать плоским, и

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} = 0. \text{ Тогда:}$$

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = -\frac{\rho}{\varepsilon \varepsilon_0} = -\frac{F}{\varepsilon \varepsilon_0} \sum_i z_i c_{0i} e^{-\frac{z_i F \varphi_x}{RT}}$$

- уравнение Пуассона - Больцмана

Уравнение Пуассона – Больцмана в общем виде не применяется.

Теория Гуи - Чепмена

Решение уравнения Пуассона – Больцмана для слабозаряженной поверхности

Пусть $y = \frac{z_i F \varphi_x}{RT}$, причем $y \ll 1$. Функцию e^{-y} можно разложить в ряд:

Слабозаряж.
поверхность

$$e^{-y} = 1 - y + \underbrace{\frac{y^2}{2!} - \frac{y^3}{3!} + \dots}_{\text{пренебрегаем}}$$

пренебрегаем

Тогда вместо $\rho_x = F \sum_i z_i c_{0i} e^{-\frac{z_i F \varphi_x}{RT}}$ можно записать:

$$\rho_x = \sum_i F z_i c_{0i} \underbrace{\left(1 - \frac{z_i F \varphi_x}{RT}\right)}_{1 - y} = \underbrace{\sum_i F z_i c_{0i}}_{\text{Равно 0 из соображений электро-нейтральности}} - \sum_i \frac{F^2 z_i^2 c_{0i}}{RT} \varphi_x$$

Равно 0 из соображений электро-нейтральности

$$\rho_x = -\frac{F^2}{RT} \varphi_x \underbrace{\sum_i z_i^2 c_{0i}}_{\text{Удвоенная ионная сила } I \text{ раствора}} = -\frac{2F^2 I}{RT} \varphi_x$$

*Удвоенная ионная сила
I раствора*

Теория Гуи - Чепмена

$$\rho_x = -\frac{2F^2I}{RT}\varphi_x$$

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = -\frac{\rho_x}{\varepsilon\varepsilon_0} = \frac{2F^2I}{\varepsilon\varepsilon_0 RT}\varphi_x$$

Пусть $\kappa^2 = \frac{2F^2I}{\varepsilon\varepsilon_0 RT}$. Тогда $\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = \kappa^2 \varphi_x$. Интегрируем:

$$\frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial \varphi}{\partial x} = \kappa^2 \varphi_x$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = \kappa^2 \varphi_x \frac{\partial \varphi}{\partial \varphi}$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} \frac{\partial \varphi}{\partial x} = \kappa^2 \varphi_x \frac{\partial \varphi}{\partial \varphi}$$

$\frac{1}{2} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)^2 = \frac{1}{2} \kappa^2 \varphi_x^2$ Из физического смысла: $\frac{\partial \varphi}{\partial x} < 0$ (электрический потенциал убывает по мере удаления от поверхности). Поэтому при извлечении корня:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = -\kappa \varphi_x$$

Теория Гуи - Чеппмена

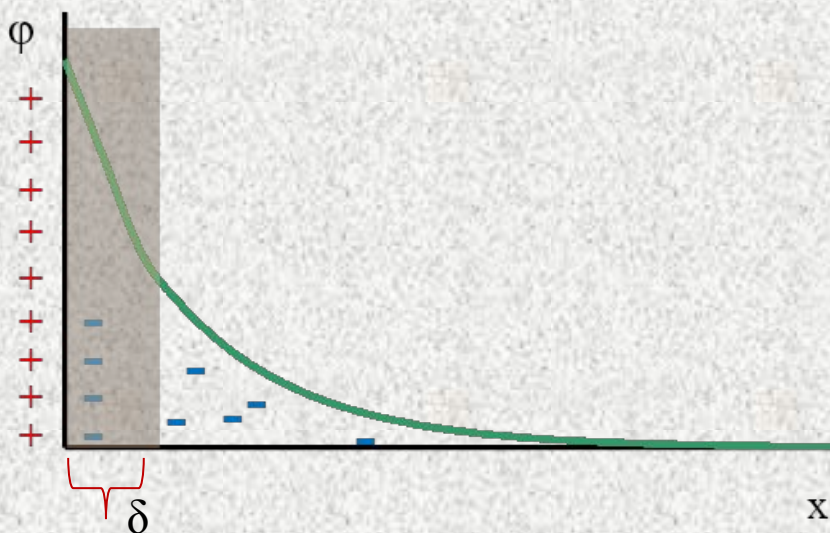
$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = -\kappa \varphi_x$$

$$\int_{\varphi_\delta}^{\varphi_x} \frac{d\varphi}{\varphi} = - \int_{\delta}^x \kappa dx$$

$$\ln \frac{\varphi_x}{\varphi_\delta} = -\kappa(x - \delta)$$

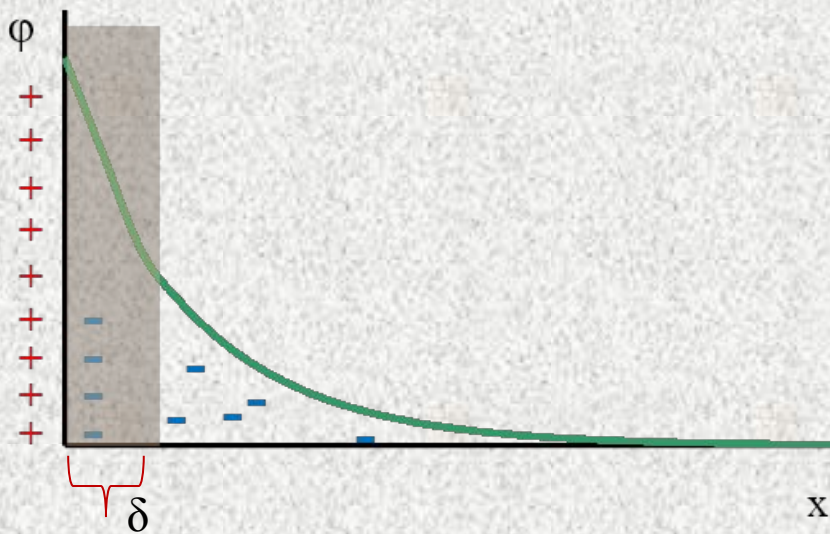
$$\varphi_x = \varphi_\delta e^{-\kappa(x-\delta)}$$

- уравнение Гуи - Чеппмена



Если вести отсчет от δ , то $\varphi_x = \varphi_\delta e^{-\kappa x}$

Теория Гуи - Чепмена



κ имеет размерность обратной длины.
Пусть $\frac{1}{\kappa} = \lambda$ – «толщина» диффузного слоя, т.е. расстояние, на котором потенциал φ убывает в e раз.

$$\lambda = \frac{1}{\kappa} = \sqrt{\frac{\varepsilon\varepsilon_0 RT}{2F^2 I}} = K \sqrt{\frac{\varepsilon T}{\sum z_i^2 c_{0i}}}$$

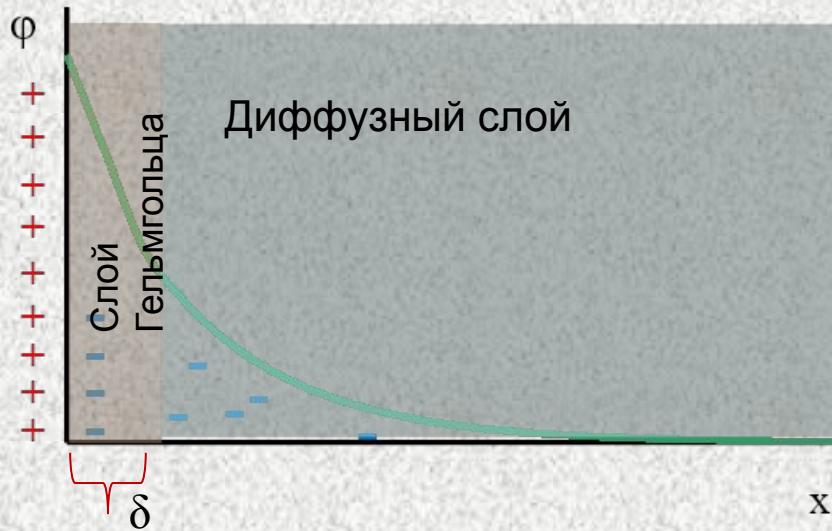
Только объемные характеристики

ДЭС «уплотняется» (снижается λ) с ростом c_{0i} , I , z
ДЭС «разрыхляется» (растет λ) с ростом ε , T

Недостатки теории Гуи – Чепмена:

- 1) Не учитывается адсорбция;
- 2) Не учитываются размеры ионов;
- 3) Не предсказывается перезарядка поверхности.

Теория Штерна



Основные положения теории Штерна:

- 1) Слой противоионов состоит из двух частей: слой Гельмгольца и диффузный слой.
- 2) Слой Гельмгольца – плотный моноионный.
- 3) В слое Гельмгольца ионы удерживаются за счет специфической адсорбции действием электростатических или ковалентных сил. Адсорбция – по Ленгмюру
- 4) Поверхность имеет адсорбционные центры, каждый из которых может взаимодействовать с одним противоионом.
- 5) В слое Гельмгольца потенциал падает линейно с расстоянием от поверхности раздела от значения φ_0 на поверхности раздела до значения φ_δ на границе с диффузным слоем.

Теория Штерна

Емкость ДЭС

Плотность заряда, приходящаяся на единицу площади поверхности раздела в диффузном слое:

$$q_\delta = - \int_{\delta}^{\infty} \rho_x dx = \int_{\delta}^{\infty} \frac{2F^2 I}{RT} \varphi_x dx = \int_{\delta}^{\infty} \varepsilon \varepsilon_0 \kappa^2 \varphi_x dx = \int_{\delta}^{\infty} \varepsilon \varepsilon_0 \kappa^2 \varphi_\delta e^{-\kappa(x-\delta)} dx$$
$$q_\delta = \varepsilon \varepsilon_0 \kappa \varphi_\delta = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \varphi_\delta}{\lambda}$$

Плотность заряда, приходящаяся на единицу площади поверхности раздела в слое Гельмгольца:

$$q_\Gamma = \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{\delta} (\varphi_0 - \varphi_\delta)$$

Емкость диффузного слоя: $C_\delta = \frac{q_\delta}{\varphi_\delta} = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \kappa \varphi_\delta}{\varphi_\delta} = \varepsilon \varepsilon_0 \kappa = \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{\lambda}$

Емкость слоя Гельмгольца: $C_\Gamma = \frac{q_\Gamma}{\varphi_0 - \varphi_\delta} = \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{\delta} \frac{\varphi_0 - \varphi_\delta}{\varphi_0 - \varphi_\delta} = \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{\delta}$

Емкость всего ДЭС – емкость 2 последовательно соединенных конденсаторов:

$$C = \frac{C_\Gamma C_\delta}{C_\Gamma + C_\delta} = \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{\delta + \lambda}$$

Теория Штерна

Учет специфической адсорбции

Поскольку радиус действия молекулярных сил соизмерим с размерами молекул, влияние собственного объема ионов будет ощущаться только в слое Гельмгольца.

Общий потенциал адсорбции: $\Phi_{\text{общ}} = \Phi_{\text{адс}} + \Phi_{\text{эл.-стат.}} = \Phi_{\text{адс}} \pm Fz\varphi_{\delta}$

Учет знака заряда
иона

Адсорбция – по Ленгмюру: $A = A_{\infty} \frac{Kc}{1+Kc}$

Пусть x_0 - мольная доля противоионов в растворе. Примем $K = e^{-\frac{\Phi_{\text{общ}}}{RT}}$ (вероятностный подход). Тогда:

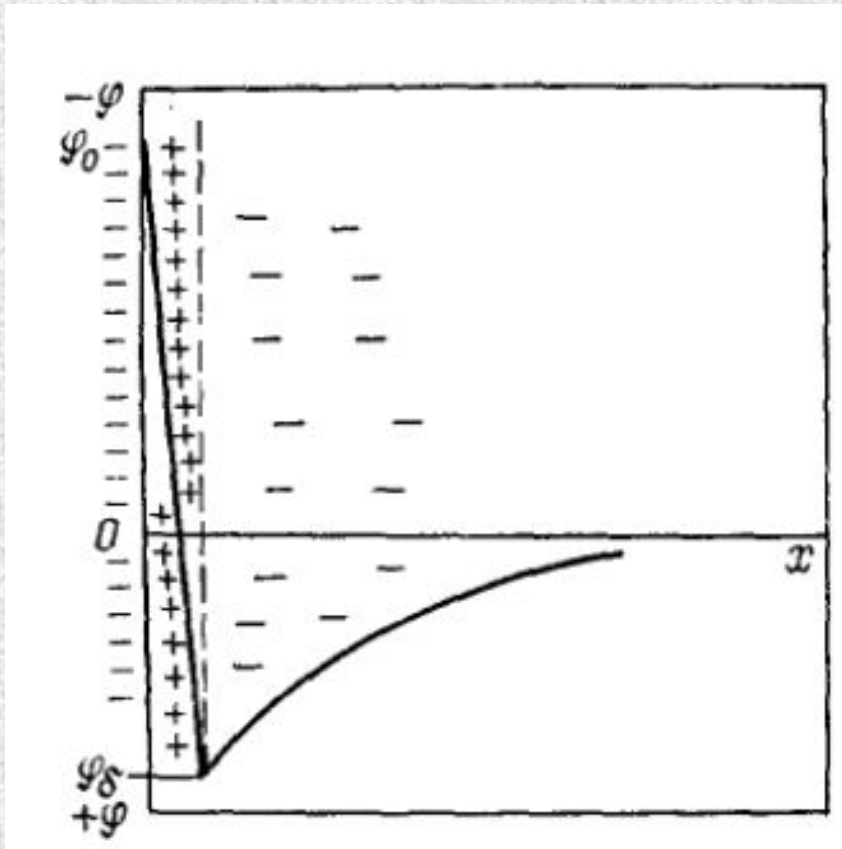
$$A = \frac{A_{\infty}}{1 + \frac{1}{Kx_0}}$$

$$A_{\pm} = \frac{A_{\infty}}{1 + \frac{1}{x_0} e^{\frac{\Phi_{\text{общ}}}{RT}}}$$

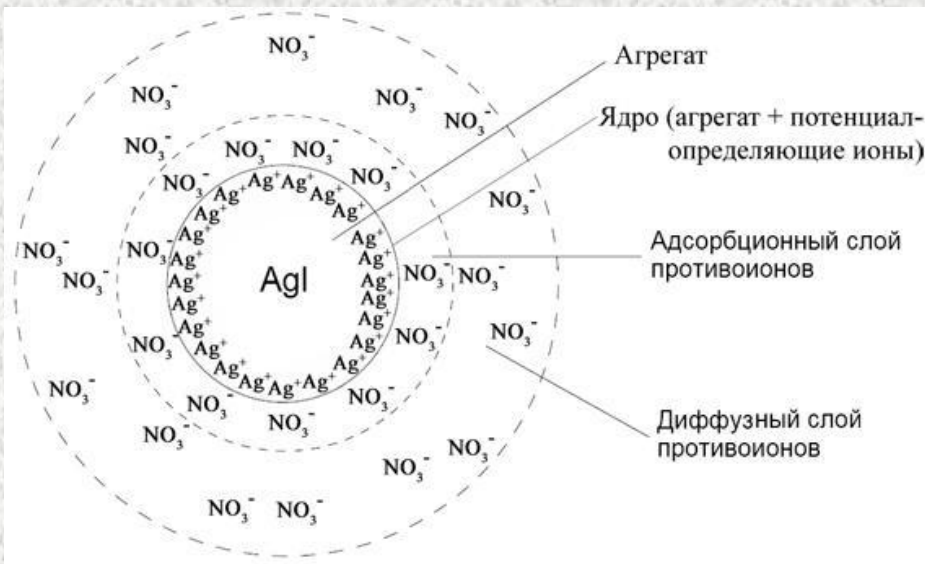
Теория Штерна

$$q_{\Gamma} = F(z_+A_+ - z_-A_-)$$

$q_{\text{общ}} = q_{\Gamma} + q_{\delta}$ - предсказывает перезарядку поверхностей из-за адсорбции



Строение коллоидной мицеллы



Формула ДЭС:

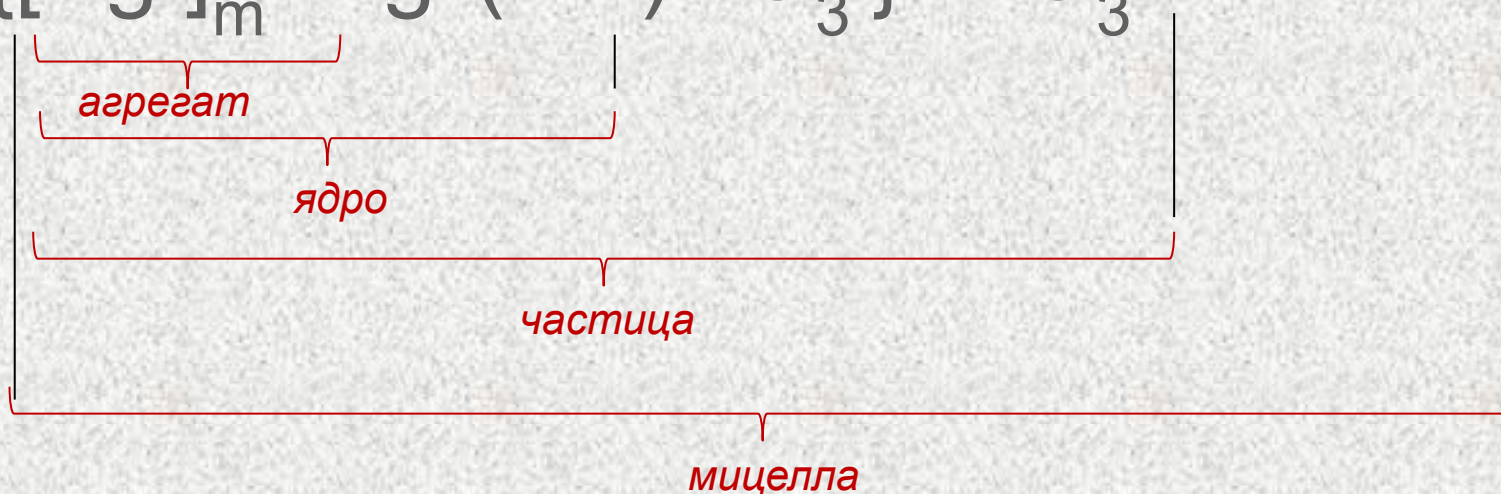


Запись формулы мицеллы

Мицелла в целом – электронейтральна

Правило Фаянса – Панета: структуру кристаллической решетки могут достраивать только те ионы, которые входят в ее состав

Формула AgI в растворе AgNO_3

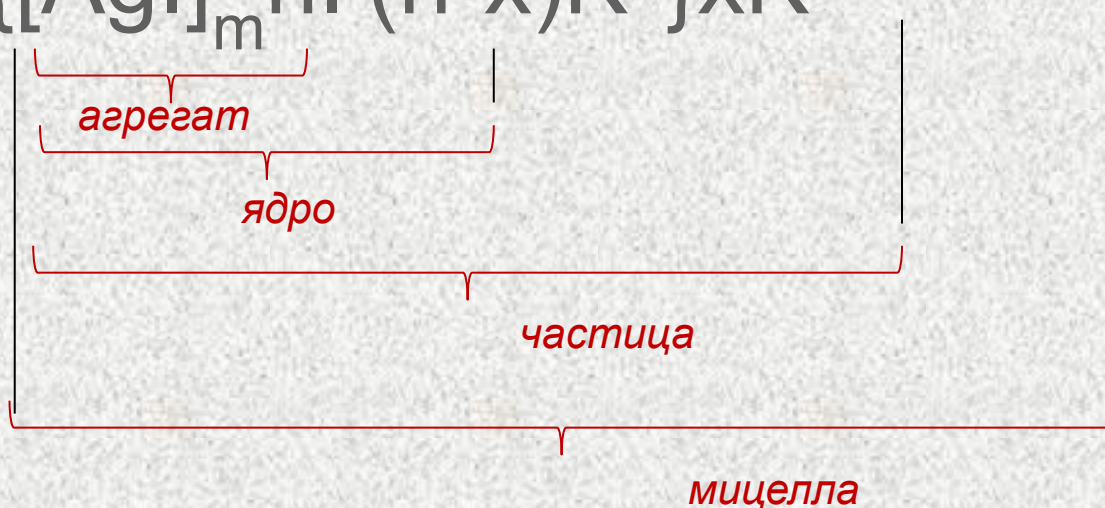
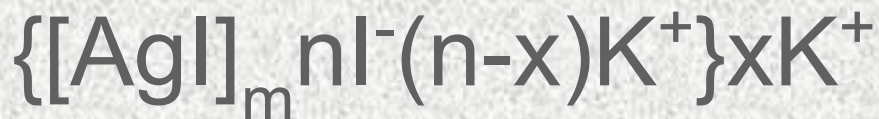


Запись формулы мицеллы

Мицелла в целом – электронейтральна

Правило Фаянса – Панета: структуру кристаллической решетки могут достраивать только те ионы, которые входят в ее состав

Формула AgI в растворе KI

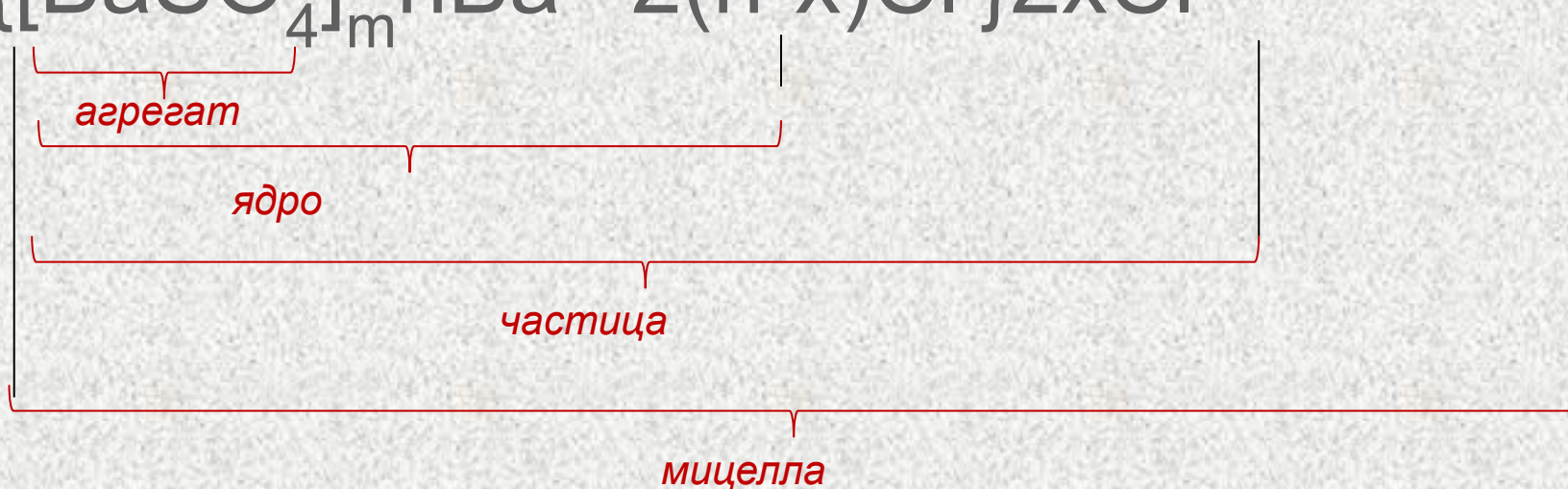
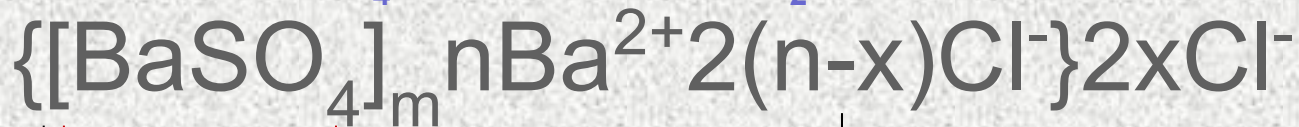


Запись формулы мицеллы

Мицелла в целом – электронейтральна

Правило Фаянса – Панета: структуру кристаллической решетки могут достраивать только те ионы, которые входят в ее состав

Формула BaSO_4 в растворе BaCl_2



Запись формулы мицеллы

Мицелла в целом – электронейтральна

Правило Фаянса – Панета: структуру кристаллической решетки могут достраивать только те ионы, которые входят в ее состав

Формула $BaSO_4$ в растворе Na_2SO_4

