

Časopis pro pěstování matematiky a fysiky

Karel Teige

Elektrické dvojvrstvy v elektrolytech

Časopis pro pěstování matematiky a fysiky, Vol. 58 (1929), No. 1-2, 125--131

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/108926>

Terms of use:

© Union of Czech Mathematicians and Physicists, 1929

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

Elektrické dvojvrstvy v elektrolytech.

Napsal Karel Teige.

(Z ústavu pro teoretickou fysiku university Karlovy).

Teorii elektrické dvojvrstvy, která vznikne na polarisované elektrodě podali Gouy¹⁾, Chapman²⁾ a Herzfeld³⁾. Jejich výsledky zevšeobecnil pro kulovou dvojvrstvu Gyemant⁴⁾ a užil jich ku výpočtu elektrické dvojvrstvy koloidní částičky. Avšak všechny tyto práce byly publikovány před Debey-Hücklovou teorií silných elektrolytů a neběrou proto ohled na meziiontové síly elektrostatické. Na první pohled by se zdálo, že tyto elektrostatické síly meziiontové budou měniti výsledek pouze nějakým členem korekčním, avšak my ukážeme, že mění výsledek velmi podstatně.

Podle Boltzmannova principu je počet kationtů n_{1+} a aniontů n_{1-} v místě, kde je jejich potenciální energie ψ , dán výrazem

$$n_{1+} = n_+ e^{-a(\psi - \psi_0)}, \quad n_{1-} = n_- e^{a(\psi - \psi_0)}.$$

Je-li v místě, kde tato energie je ψ_0 , počet kationtů n_+ a aniontů n_- . Při tom jest

$$a = \frac{\varepsilon}{kT}.$$

V dosavadních pracích se za ψ klade potenciál od vnějšího elektrického pole a nepřihlíží se k potenciálu od meziiontových elektrostatických nábojů. S ohledem na tyto náboje nutno ve ψ rozlišovati dvě části. První, kterou označíme φ od vnějšího pole, a druhou, kterou označíme Φ (n_+ , n_-), aby bylo zřejmo, že je funkci počtu kationtů i aniontů.

Pak můžeme psáti

$$n_{1+} = n_+ e^{-a[\varphi - \varphi_0 + \Phi_+(n_{1+}, n_{1-}) - \Phi_-(n_+, n_-)]}$$

resp.

$$n_{1-} = n_- e^{a[\varphi - \varphi_0 + \Phi_-(n_{1+}, n_{1-}) - \Phi_-(n_+, n_-)]}.$$

Při potenciálu od meziiontových sil nutno rozlišovati tento potenciál vzhledem ke kationtu od obdobného vzhledem k aniontu,

1) Gouy: Journ. de phys. sv. 9, str. 457, r. 1910.

2) Chapman: Phil. Mag. sv. 25, str. 475, r. 1913.

3) Herzfeld: Phys. ZS. sv. 21, str. 28, r. 1920.

4) Gyemant: ZS. für Phys. sv. 17, str. 190, r. 1923.

což vyjadřujeme dole připojenými indexy. Jedná-li se o polarizovanou elektrodu uvnitř elektrolytu (daleko od elektrody) kde klademe vnější potenciál rovný nule, a je-li tam stejný počet kationtů jako aniontů (kterýžto počet označíme prostě n), tu je

$$\begin{aligned}n_+ &= n e^{-\alpha[\varphi + \varphi_+(n_+, n_-) - \varphi_+(n, n)]}, \\n_- &= n e^{\alpha[\varphi + \varphi_-(n_+, n_-) - \varphi_-(n, n)]}.\end{aligned}$$

Abychom tento problém mohli ovládnouti matematicky, nutno učiniti jeden předpoklad, který však dosti dobře odpovídá skutečným poměrům.

Předpoklad ten zní:

Obor iontové působnosti je malý proti tloušťce dvojvrstvy.

To znamená, že v okolí iontu bude symetrie vzhledem k jeho středu, čímž dostaneme jednodušší diferenciální rovnici. Je-li v jisté vzdálenosti od povrchu elektrody počet kationtů n_+ , a aniontů n_- , tu je podle Boltzmannova principu diferenciální rovnice pro potenciál ψ v okolí určitého iontu

$$\Delta\psi = -\frac{4\pi\varepsilon}{D} (n_+ e^{-\alpha\psi} - n_- e^{\alpha\psi});$$

při tom D značí dielektrickou konstantu roztoku.

Dosadíme-li sem

$$\psi = \frac{1}{2\alpha} \ln \frac{n_+}{n_-} + \chi,$$

máme pro χ rovnici

$$\Delta\chi = \frac{4\pi\varepsilon}{D} \sqrt{n_+ n_-} (e^{\alpha\chi} - e^{-\alpha\chi}).$$

Tato rovnice není řešitelná obvyklými metodami. Proto se musíme spokojiti s aproximací pro malá χ , kdy výraz v závorce se rovná $2\alpha\chi$, kdy máme

$$\Delta\chi = \frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT} \sqrt{n_+ n_-} \cdot \lambda\chi.$$

Tuto rovnici v polárních souřadnicích v případě úplné symetrie kol středu možno psáti ve tvaru

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\psi}{dr} \right) = K^2 \chi,$$

při čemž

$$K^2 = \frac{8\pi\varepsilon^2}{DkT} \cdot \sqrt{n_+ n_-}.$$

Pro nás upotřebitelné řešení této rovnice možno psáti

$$\chi = \frac{A}{r} \cdot e^{-Kr}.$$

Pro bezprostřední blízkost povrchu iontu musí výraz pro χ přejíti v potenciál jednoho bodového náboje ε , který je

$$\frac{\varepsilon}{D} \cdot \frac{1}{r}.$$

Proto musí býti

$$\chi = \frac{\varepsilon}{D} \cdot \frac{e^{-Kr}}{r} = \frac{\varepsilon}{D} \cdot \frac{1}{r} - \frac{\varepsilon}{D} \cdot \frac{1 - e^{-Kr}}{r}.$$

První část tohoto výrazu pro χ pochází od samotného náboje iontu, druhá pak od okolní atmosféry iontové. Velikost této druhé části pro malá r jest

$$-\frac{\varepsilon}{D} \cdot \frac{1 - 1 + Kr}{r} = -\frac{\varepsilon}{D} K.$$

Máme tedy hodnotu pro potenciální energii od meziiontových elektrostatických nábojů pro kation

$$\frac{1}{2a} \ln \frac{n_+}{n_-} - \frac{\varepsilon}{D} K$$

a pro anion

$$\frac{1}{2a} \ln \frac{n_+}{n_-} + \frac{\varepsilon}{D} K.$$

Pak můžeme ihned psát pro počet kationtů v místě, kde je elektrický potenciál od vnějšího pole φ

$$n_+ = n e^{-\alpha\varphi} \sqrt{\frac{n_-}{n_+}} \cdot e^{\frac{\varepsilon^2}{DkT}} \sqrt{\frac{8\pi\varepsilon^2}{DkT}} (\sqrt{n_+ n_-} - \sqrt{n})$$

$$n_- = n e^{\alpha\varphi} \sqrt{\frac{n_+}{n_-}} \cdot e^{\frac{\varepsilon^2}{DkT}} \sqrt{\frac{8\pi\varepsilon^2}{DkT}} (\sqrt{n_+ n_-} - \sqrt{n})$$

Znásobením těchto dvou vztahů je

$$n_+ n_- = n^2 e^{\frac{2\varepsilon^2}{DkT}} \sqrt{\frac{8\pi\varepsilon^2}{DkT}} (\sqrt{n_+ n_-} - \sqrt{n})$$

z čehož

$$n_+ n_- = n^2. \quad (\text{A})$$

Dělením jich pak je

$$\frac{n_+}{n_-} = e^{-2\alpha\varphi} \frac{n_-}{n_+},$$

z čehož

$$\frac{n_+}{n_-} = e^{-\alpha\varphi}. \quad (\text{B})$$

Ze vztahů pak A a B plyne

$$n = n e^{-\frac{1}{2}a\varphi}, \quad n_- = n e^{\frac{1}{2}a\varphi}. \quad (C)$$

Výsledek dosavadních úvah můžeme takto shrnouti:

Hustoty iontů úplně dissociovaného jednodušeného elektrolytu v místě, kde je potenciál vnějšího pole φ , jsou dány vzorcí (C), kde n je hustota iontů v místě, kde potenciál $\varphi = 0$.

Rovnice pro potenciál φ v elektrické dvojrůstvě nabude pak tvaru, značí-li z vzdálenost od polarisované elektrody v elektrolytu,

$$\frac{d^2\varphi}{dz^2} = \frac{4\pi n \varepsilon}{D} (e^{\frac{1}{2}a\varphi} - e^{-\frac{1}{2}a\varphi}).$$

Obě strany této rovnice znásobíme $d\varphi/dz$ a integrací dostaneme

$$\frac{1}{2} \left(\frac{d\varphi}{dz} \right)^2 = \frac{4\pi n \varepsilon}{D} \cdot \frac{2}{a} (e^{\frac{1}{2}a\varphi} + e^{-\frac{1}{2}a\varphi} + c).$$

Označíme-li nyní

$$2 \frac{4\pi n \varepsilon}{D} \cdot \frac{2}{a} = \frac{16\pi k T}{D} = \lambda^2,$$

máme pro φ rovnici

$$\left(\frac{d\varphi}{dz} \right)^2 = \lambda^2 (e^{\frac{1}{2}a\varphi} + e^{-\frac{1}{2}a\varphi} + c).$$

Jelikož pro $z = \infty$ musí býti $\frac{d\varphi}{dz} = 0$, je $c = -2$, čímž máme

$$\left(\frac{d\varphi}{dz} \right)^2 = \lambda^2 (e^{\frac{1}{2}a\varphi} - e^{-\frac{1}{2}a\varphi})^2, \quad (D)$$

z čehož

$$\pm \lambda dz = \frac{d\varphi}{e^{\frac{1}{2}a\varphi} - e^{-\frac{1}{2}a\varphi}},$$

odkud

$$\pm \lambda (z - c) = \int \frac{e^{\frac{1}{2}a\varphi} d\varphi}{e^{\frac{1}{2}a\varphi} - 1}.$$

Položíme-li

$$e^{\frac{1}{2}a\varphi} = x, \quad \frac{1}{2} a e^{\frac{1}{2}a\varphi} d\varphi = dx, \quad (E)$$

máme

$$\pm \lambda (z - c) = \frac{4}{a} \int \frac{x^2 - 1}{dx} = \frac{2}{a} \ln \frac{x - 1}{x + 1}.$$

Píšeme-li tento vztah ve tvaru

$$x - 1 = (x + 1) e^{\pm \frac{1}{2} \lambda a (z - c)},$$

je

$$x [1 - e^{\pm \frac{1}{2} \lambda a (z - c)}] = 1 + e^{\pm \frac{1}{2} \lambda a (z - c)},$$

odkud

$$x = \frac{1 + e^{\pm \frac{1}{2} \lambda a (z - c)}}{1 - e^{\pm \frac{1}{2} \lambda a (z - c)}}.$$

Vložíme-li tyto hodnoty do rovnic (C) a (E), máme

$$\begin{aligned} n_+ &= n x^{-2} = n \left\{ \frac{1 - e^{-\frac{1}{2}\lambda a(z-c)}}{1 + e^{\frac{1}{2}\lambda a(z-c)}} \right\}^2, \\ n_- &= n x^2 = n \left\{ \frac{1 + e^{-\frac{1}{2}\lambda a(z-c)}}{1 - e^{\frac{1}{2}\lambda a(z-c)}} \right\}^2. \end{aligned} \quad (\text{F})$$

V exponentu bylo nutno proto užití znaménka záporného, poněvadž pro

$$z = \infty \quad \text{je} \quad n_+ = n = n_-.$$

Z rovnice (D) plyne

$$\left(\frac{d\varphi}{dz} \right)_{z=0} = \lambda (e^{i a \varphi_0} - e^{-i a \varphi_0}),$$

kde φ_0 je potenciál na povrchu elektrody, který se rovná celkové potenciální diferencii na elektrodě.

Z Poissonovy rovnice plyne potom pro hustotu náboje na elektrodě

$$Q = \frac{D}{4\pi} \left(\frac{d\varphi}{dz} \right)_{z=0} = \frac{D\lambda}{4\pi} (e^{i a \varphi_0} - e^{-i a \varphi_0}).$$

Tohoto výrazu uijeme ku výpočtu parametru elektrokapi-
lární paraboly. Závislost povrchového napětí γ polarisované rtu-
ťové kapkové elektrody v elektrolytu na polarisujícím poten-
ciálu φ_0 je dána Gibbsovým vzorcem

$$\frac{d\gamma}{d\varphi_0} = -Q.$$

Vložíme-li sem výše uvedenou hodnotu za Q , máme

$$\frac{d\gamma}{d\varphi_0} = -\kappa (e^{i a \varphi_0} - e^{-i a \varphi_0}),$$

při čemž

$$\kappa = \frac{D\lambda}{4\pi} = \sqrt{\frac{Dn\kappa T}{\pi}}.$$

Integrací této rovnice plyne

$$\gamma - \text{konst.} = -\frac{4\kappa}{a} (e^{i a \varphi_0} + e^{-i a \varphi_0}).$$

Rozvedeme-li výraz v závorce v řadu, ze které podržíme pouze člen s první mocninou φ_0 , obdržíme

$$\gamma - \gamma_0 = -\frac{\kappa a}{4} \varphi_0^2,$$

při čemž γ_0 je konstanta, která vznikla z konstanty *konst.* a výrazu $8\kappa/a$. Můžeme tedy psáti

$$\gamma_0 - \gamma = \frac{\kappa\alpha}{4} \varphi_0^2 = \frac{1}{2p} \varphi_0^2. \quad (G)$$

To je rovnice paraboly o parametru

$$p = \frac{2}{\kappa\alpha} = \frac{2}{\varepsilon} \sqrt{\frac{\pi k T}{D n}}$$

Znásobíme-li vhodně čitatele i jmenovatele tohoto výrazu Avogadrovým číslem A , máme

$$p = \frac{2}{\varepsilon A} \sqrt{\frac{\pi(Ak)T}{D \frac{n}{A}}} = \frac{2}{F} \sqrt{\frac{\pi RT}{DN \frac{1}{1000}}}$$

při čemž

$\varepsilon A = F$ je náboj gramequivalentu, jehož hodnota je $9 \cdot 65 \cdot 3 \cdot 10^{13}$,

$Ak = R$ je plynová konstanta, jejíž hodnota je $8 \cdot 313 \cdot 10^7$,

$\frac{n}{A} = \frac{N}{1000}$ je normalita roztoku elektrolytu dělena tisícem,

D je dielektrická konstanta,

T je absolutní teplota.

Pro normální roztok za obyčejné teploty pak dostaneme

$$p = \frac{2}{9 \cdot 65 \cdot 3 \cdot 10^{13}} \sqrt{\frac{8 \cdot 313 \cdot 10^7 \cdot 293 \cdot 3 \cdot 14}{81 \cdot \frac{1}{1000}}} = 6 \cdot 86 \cdot 10^{-9}.$$

Považujeme-li naši polarisovanou elektrodu za kondensátor o kapacitě k , tu Gibbsova rovnice má tvar

$$\frac{d\gamma}{d\varphi_0} = -k\varphi_0,$$

odkud integrací

$$\gamma_0 - \gamma = \frac{k}{2} \varphi_0^2.$$

To porovnáno s rovnicí g , dává pro kapacitu jednotkového povrchu naší elektrody

$$k = \frac{1}{p}.$$

Dosadíme-li sem za p výše uvedenou hodnotu, dostaneme pro kapacitu jednotkového povrchu naší elektrody

$$k = \frac{10^9}{6 \cdot 86} = 1 \cdot 4 \cdot 10^8 = 150 MF.$$

Tato hodnota pro kapacitu jest asi pětikrát větší, než jaká plyne z experimentálně určené elektrokapilární paraboly.¹⁾ Sou-

¹⁾ Grätz: Handbuch der Elektr. und Magnetismus. 1918. Sv. I. str. 673.

viší to patrně s tím, že dielektrická konstanta v tak koncentrovaném iontovém roztoku, jaký je uvnitř dvojvrstvy, bude značně menší, než jakou má čistá voda.

*

Les feuillets électriques dans des électrolytes.

(Extrait de l'article précédent.)

Les théories actuelles sur la division de la charge électrique autour de l'électrode polarisée ne tiennent pas compte des forces électrostatiques interioniques, dans le sens de la théorie de Debye-Hückel. Ces forces interioniques modifient les résultats d'une manière très essentielle, qu'on ne saurait exprimer tout simplement par un terme de correction, comme il pourrait sembler au premier abord. On peut résumer les résultats de considérations théoriques en ces mots: Le nombre de cations et d'anions dans un cc. d'un électrolyte univalent, parfaitement dissocié, en un point où le potentiel provenant du champ électrique extérieur est φ , est donné par les formules:

$$n_+ = n \cdot e^{-\lambda a \varphi}, \quad n_- = n \cdot e^{\lambda a \varphi}$$

où n est la densité des ions au point où le potentiel $\varphi = 0$. Si l'on applique ensuite, ces formules au calcul du paramètre de la parabole électrocapillaire, on obtient pour ce paramètre la relation

$$p = \frac{2}{\varepsilon} \sqrt{\frac{\pi k T}{D n}}$$

où ε désigne la charge électrique élémentaire, D la constance diélectrique, k la constante de Boltzmann, T la température absolue, n le nombre de cations ou d'anions dans 1 cc. de la solution.