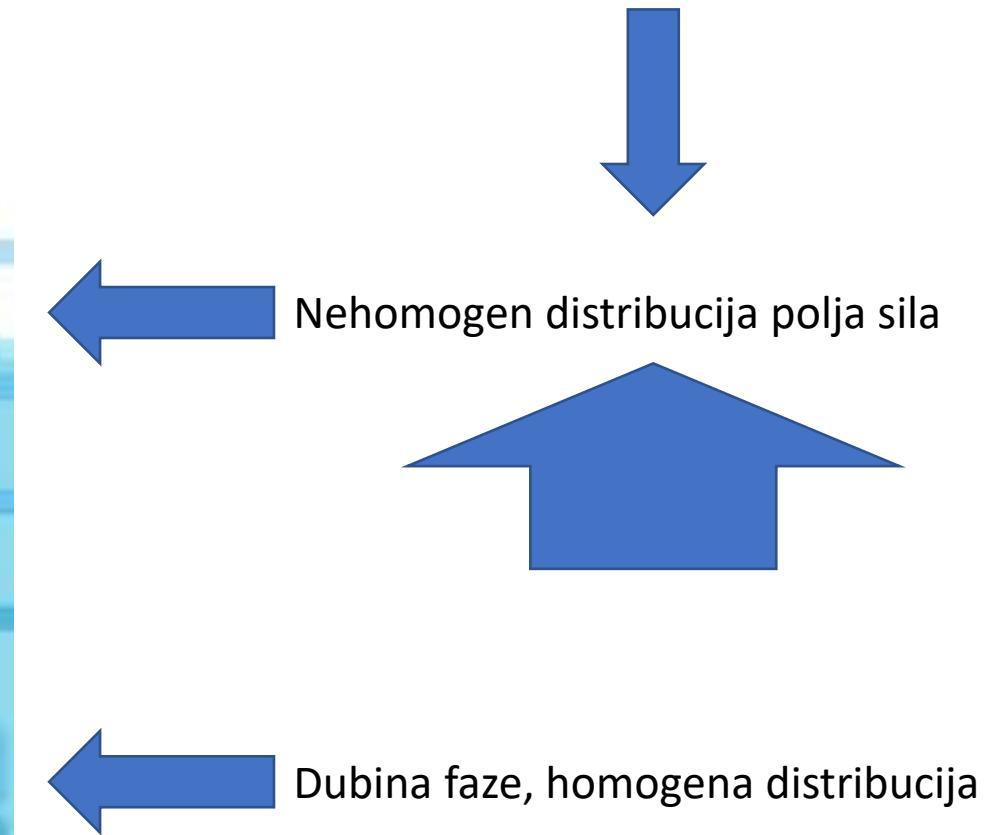


Nefaradejski procesi, osnovni pojmovi

Predavanje 14, 21.04.2021.

Udžbenik: S. Mentus, Elektrohemija, 2008, strane 160-169

Fazna granica



Površinska koncentracija



Površinska koncentracija
 $[\text{mol m}^{-2}]$

Višak površinske koncentracije
 $[\text{mol m}^{-2}]$

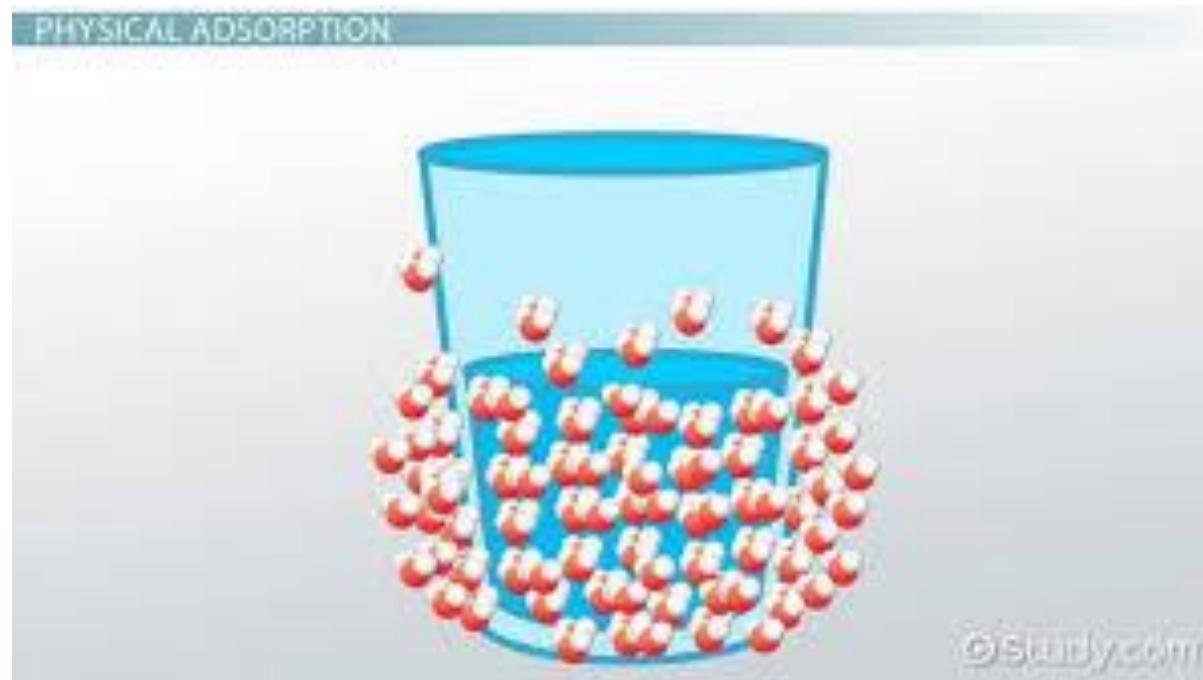
Površinska koncentracija

Višak površinske koncentracije
[mol m⁻²]

$$\sum \Gamma_i \neq 0$$



adsorpcija



Gibsova adsorpciona izoterma

$$d\bar{G}^s = \sum_i \left(\frac{\partial \bar{G}^s}{\partial n_i^s} \right) dn_i^s + \left(\frac{\partial \bar{G}^s}{\partial A} \right) dA$$

γ

$$\bar{\mu}_i^s = \left(\frac{\partial \bar{G}^s}{\partial n_i^s} \right)_{P,T,n_i^s, n_{j \neq i}^s}$$

GRANICA FAZE

$$d\bar{G}^r = \sum_i \left(\frac{\partial \bar{G}^r}{\partial n_i^r} \right) dn_i^r$$

DUBINA FAZE

$$\bar{\mu}_i^s = \bar{\mu}_i^r = \bar{\mu}_i$$

RAVNOTEŽA

Gibsova adsorpciona izoterma

$$d\bar{G}^\sigma = d\bar{G}^s - d\bar{G}^r = \gamma dA + \sum_i \bar{\mu}_i dn_i^\sigma \quad n^\sigma = n^s - n^r$$

$$d\bar{G}^\sigma = \gamma dA + \sum_i \bar{\mu}_i dn_i^\sigma + A d\gamma + \sum_i n_i^\sigma d\bar{\mu}_i$$



INTEGRALNI OBLIK + DIFERENCIRANJE

$$A d\gamma + \sum_i n_i^\sigma d\bar{\mu}_i = 0 \quad \rightarrow$$

$$-d\gamma = \sum_i \Gamma_i d\bar{\mu}_i$$

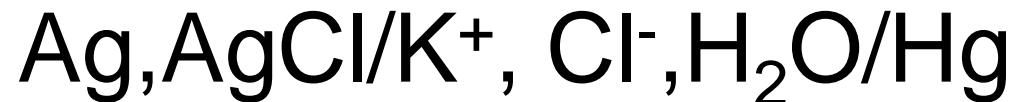
Gibsova adsorpciona izoterma

Veza površinskog napona, površinske gustine nanelektrisanja i kapaciteta dvojnog električnog sloja granice metal/elektrolit

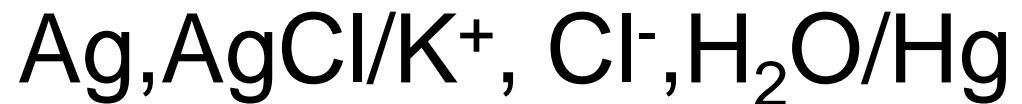
$$\sigma = \sum z_i F \Gamma_i \quad \text{Gustina površinskog nanelektrisanja}$$

adsorpcioni potencijal

Ispitivanja u odsustvu redoks parova



Veza površinskog napona, površinske gustine nanelektrisanja i kapaciteta dvojnog električnog sloja granice metal/elektrolit



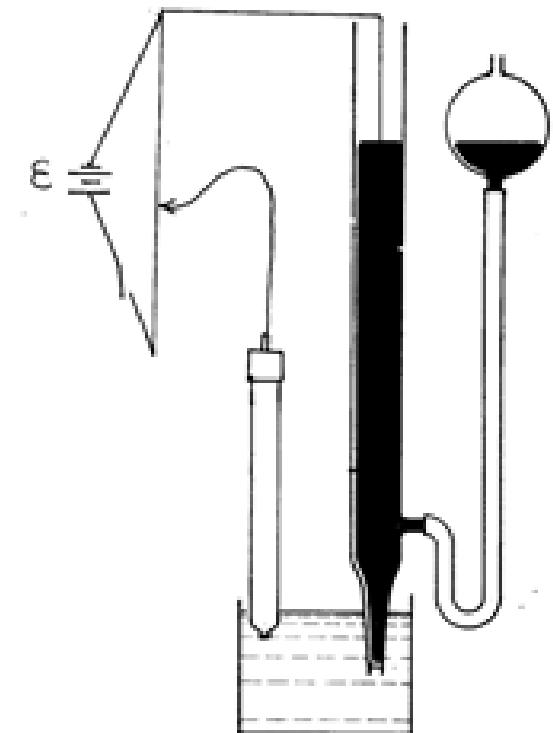
$$-d\gamma = \Gamma_{Hg} d\bar{\mu}_{Hg} + \Gamma_e d\bar{\mu}_e^{Hg} + \Gamma_{K^+} d\bar{\mu}_{K^+} + \Gamma_{Cl^-} d\bar{\mu}_{Cl^-} + \Gamma_{H_2O} d\bar{\mu}_{H_2O}$$

$$\sigma^M = -F\Gamma_e$$

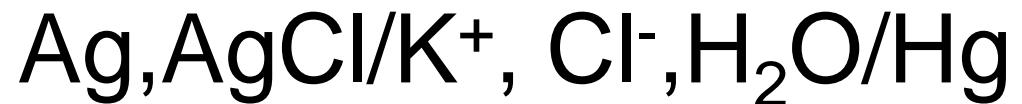
$$\sigma^S = -\sigma^M = F(\Gamma_{K^+} - \Gamma_{Cl^-})$$

$$\bar{\mu}_{KCl} = \bar{\mu}_{K^+} + \bar{\mu}_{Cl^-}$$

$$\mu_{AgCl}^0 + \bar{\mu}_e^{Ag} = \mu_{Ag}^0 + \bar{\mu}_{Cl^-} \quad d\bar{\mu}_e^{Ag} = d\bar{\mu}_{Cl^-}$$

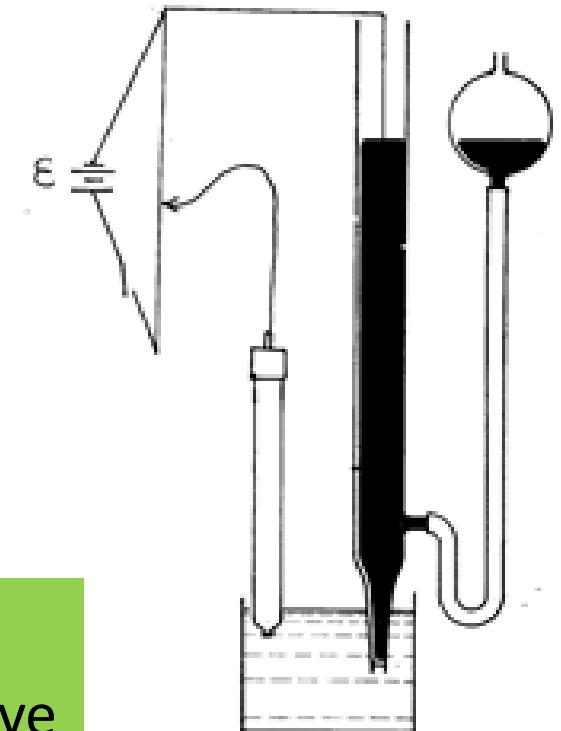


Veza površinskog napona, površinske gustine nanelektrisanja i kapaciteta dvojnog električnog sloja granice metal/elektrolit



$$d\bar{\mu}_e^{Hg} - d\bar{\mu}_e^{Ag} = -Fd(\varphi^{Hg} - \varphi^{Ag}) = -FdE$$

$$-d\gamma = \sigma^M dE + \Gamma_{K^+} d\mu_{KCl} + \Gamma_{H_2O} d\mu_{H_2O}$$



$$-d\gamma = \sigma^M dE + \Gamma_{K^+} d\mu_{KCl} \quad \text{jednačina elektrokapilarne krive}$$

Veza površinskog napona, površinske gustine nanelektrisanja i kapaciteta dvojnog električnog sloja granice metal/elektrolit

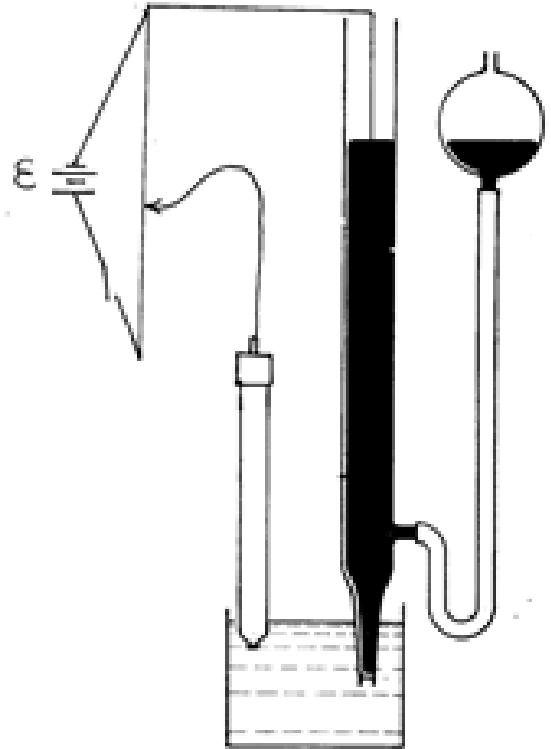
$$-d\gamma = \sigma^M dE + \Gamma_{K^+} d\mu_{KCl} \quad \text{jednačina elektrokapilarne krive}$$

$$\left(\frac{d\gamma}{dE} \right)_{\mu_i} = -\sigma^M$$

$$\left(\frac{d\gamma}{d\mu_i} \right)_{E, \mu_{j \neq i}} = -\Gamma_k$$

$$-\left(\frac{d^2\gamma}{dE^2} \right)_{\mu_i} = \left(\frac{d\sigma^M}{dE} \right)_{\mu_i} = C_{dl}$$

Uređaji za merenje površinskog napona i kapaciteta dvojnog električnog sloja granice metal/elektrolit



Kapilarni elektrometar

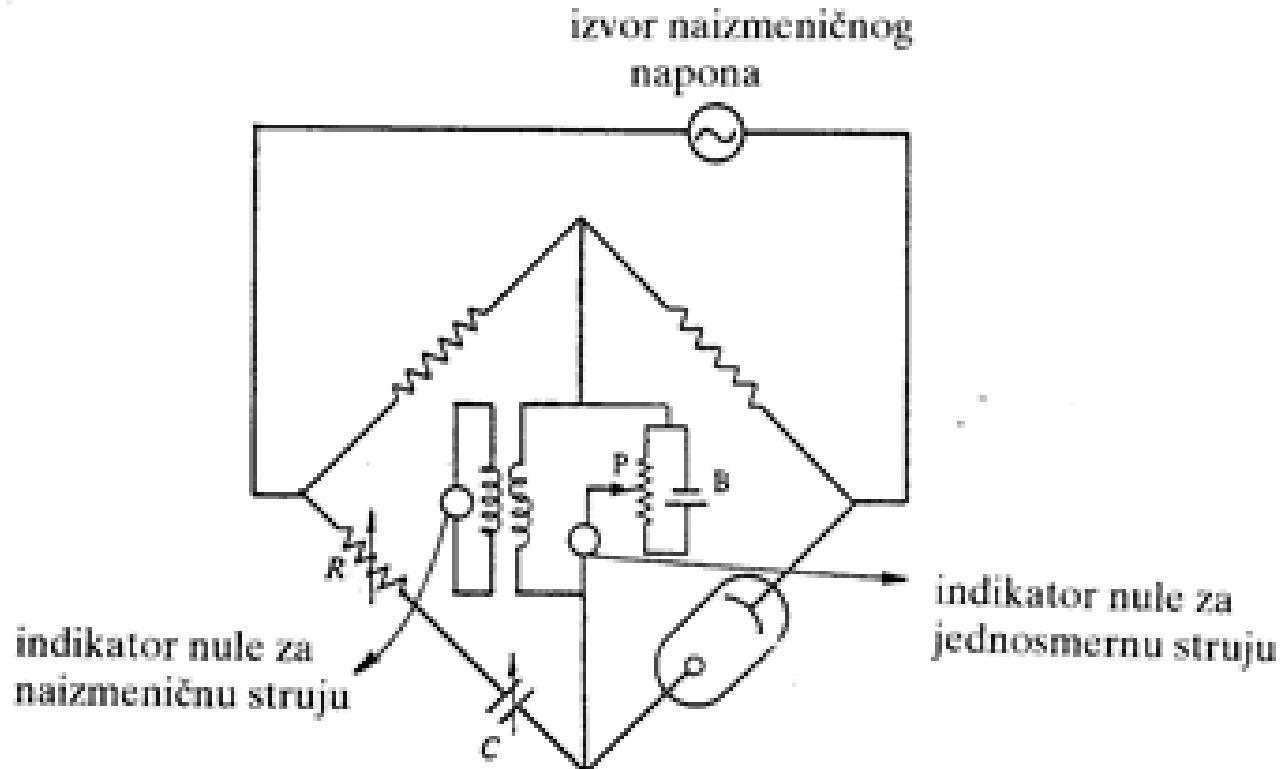
$$2\pi r\gamma = g \cdot \pi r^2 h \rho$$
$$\gamma = \frac{\rho r h g}{2}$$

$$m_{max} g = 2\pi r\gamma$$
$$\gamma = \frac{mg}{2\pi r} t_{max}$$

$$\left(\frac{d\gamma}{dE} \right)_{\mu_i} = -\sigma^M$$

$$-\left(\frac{d^2\gamma}{dE^2} \right)_{\mu_i} = \left(\frac{d\sigma^M}{dE} \right)_{\mu_i} = C_{dl}$$

Uređaji za merenje površinskog napona i kapaciteta dvojnog električnog sloja granice metal/elektrolit



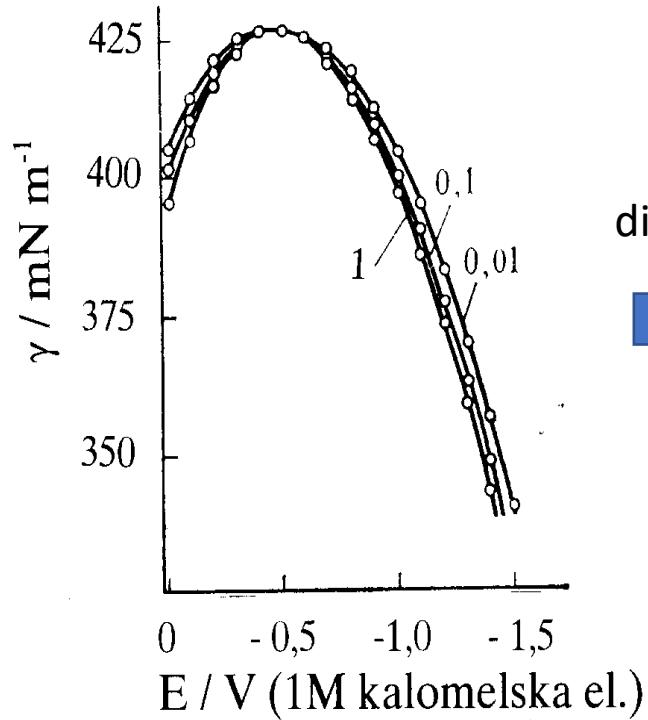
Most naizmenične struje daje kapacitet

$$-\left(\frac{d^2\gamma}{dE^2}\right)_{\mu_i} = \left(\frac{d\sigma^M}{dE}\right)_{\mu_i} = C_{dl}$$

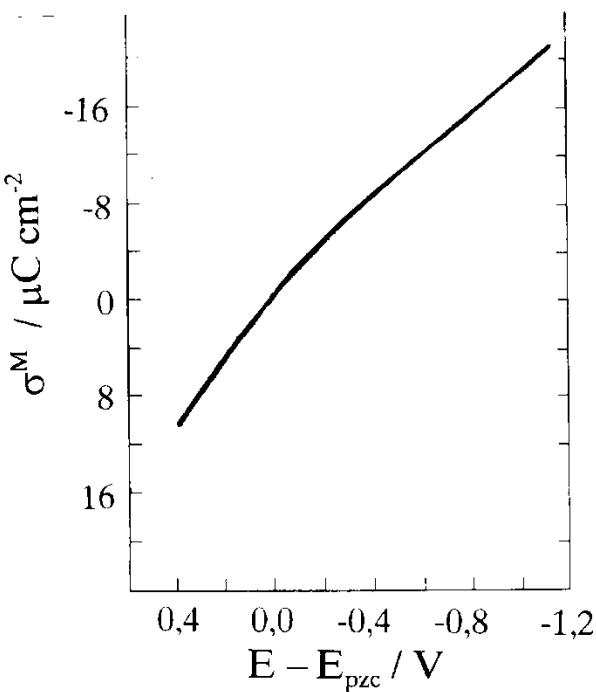
integracija

integracija

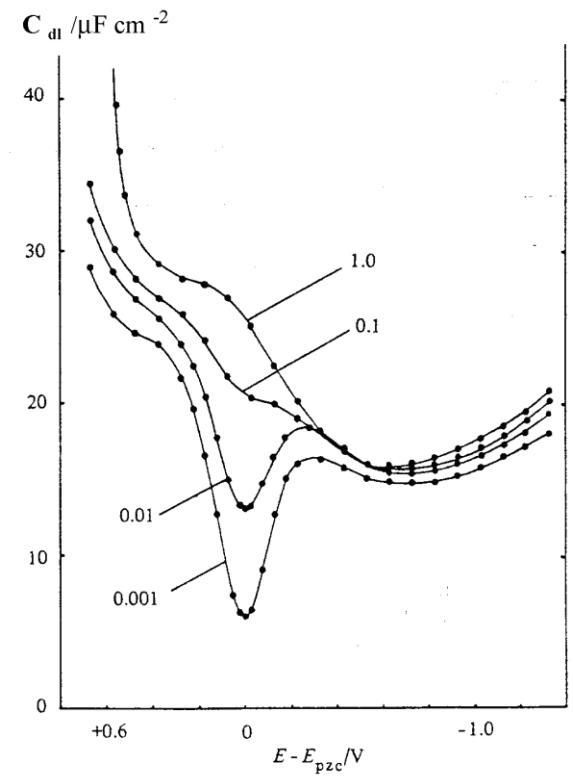
Rezultati ispitivanja osobina dvojnog električnog sloja u realnim sistemima



difereciranje
→

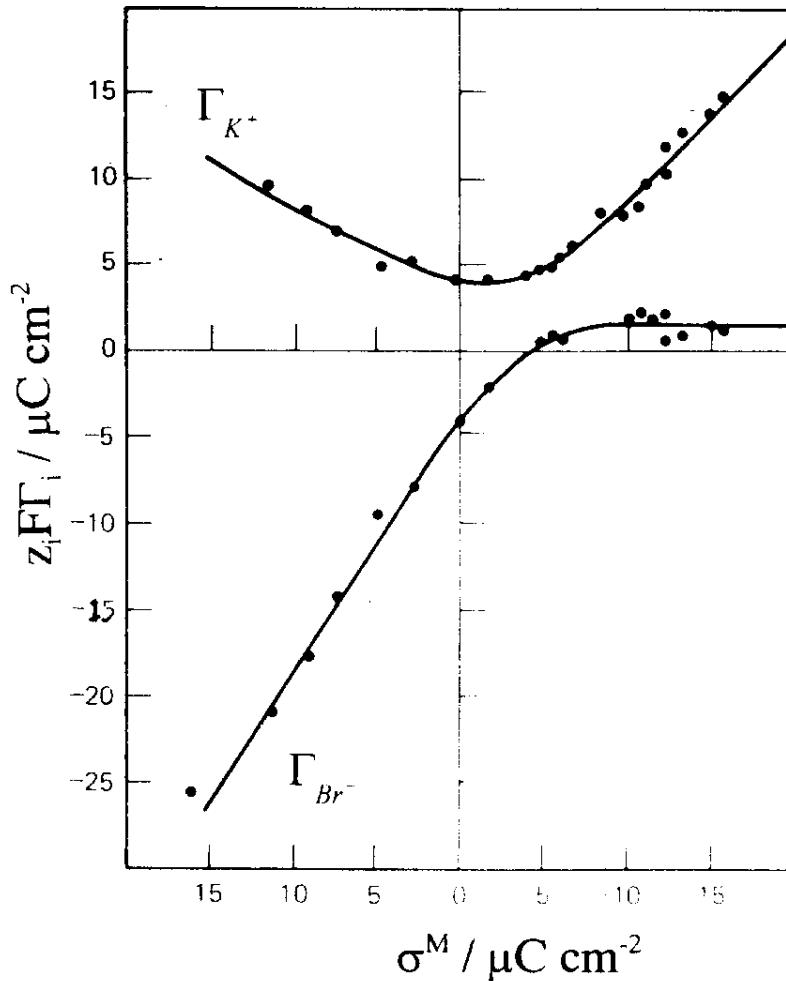


difereciranje
→



Znak!!!!

Rezultati ispitivanja osobina dvojnog električnog sloja u realnim sistemima



Rezultati ispitivanja osobina dvojnog električnog sloja u realnim sistemima

Dvojni električni sloj	Zavisi od potencijala	Zavisi od koncentracije	Kapacitet ima minimu (E_{pzc}), gubi se sa porastom C	Za koncentrovane rastvore oko $20 \mu\text{F cm}^{-2}$

Možemo li razumeti i objasniti?
Možemo li videti dvojni električni sloj?

Modeli strukture dvojnog električnog sloja 1

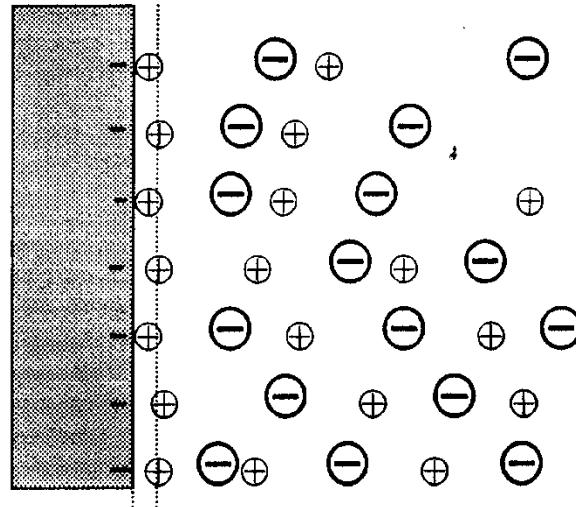
Predavanje 15, 21.04.2021.

Udžbenik: S. Mentus, Elektrohemija, 2008, strane 169-177

Modeli strukture dvojnog električnog sloja

- Pretpostavka o strukturi (raspodela jona, molekula rastvarača)
- Izračunavanje kapaciteta dvojnog električnog sloja.
- Poredimo sa eksperimentalnim rezultatima.

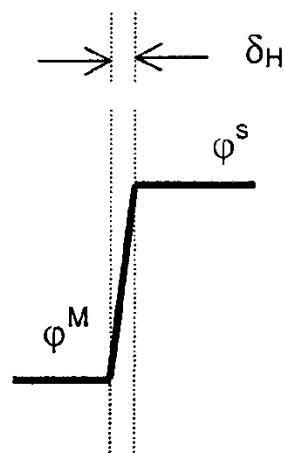
Helmholcov model strukture DES



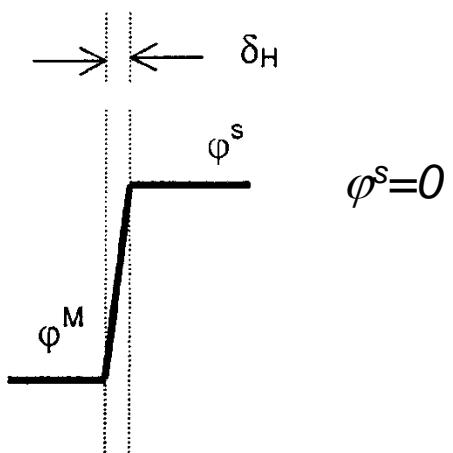
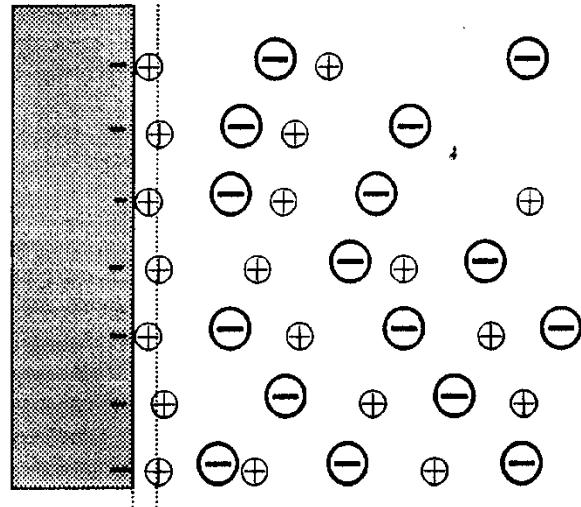
Joni čvrsto vezani

Nemaju hidratacione omotače

**Udaljenost od površine metala jednaka
kristalografskom radijusu jona**



Helmholcov model strukture DES



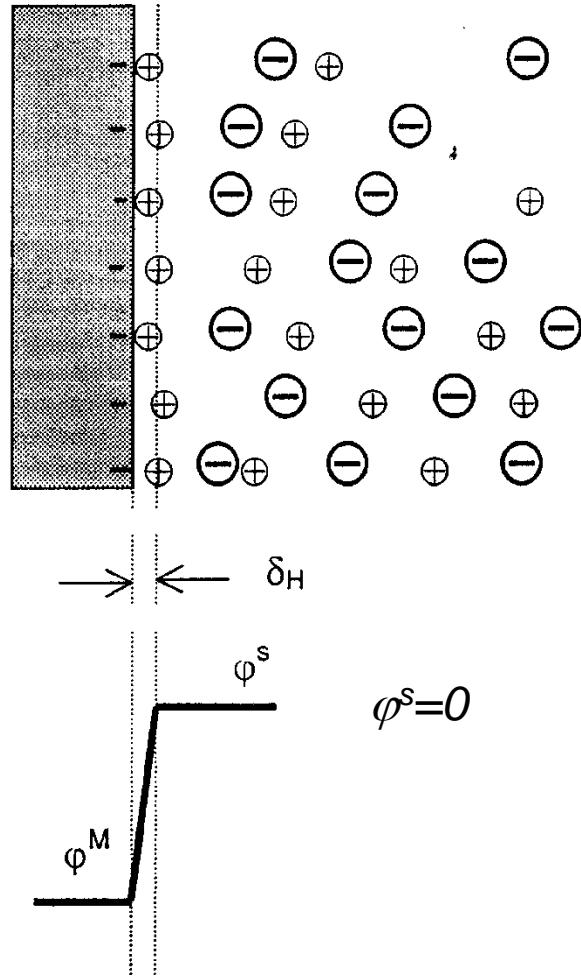
$$\frac{d\phi}{dx} = \frac{q^M}{A\varepsilon} = \frac{\sigma^M}{\varepsilon}$$

$$\frac{d\phi}{dx} = \frac{\varphi^M - \varphi^s}{\delta_H} = \frac{\varphi^M}{\delta_H}$$

$$\frac{\sigma^M}{\varphi^M} \left(= \frac{d\sigma^M}{d\varphi^M} \right) = \frac{\varepsilon}{\delta_H}$$

$$\frac{\varepsilon}{\delta_H} = C_{dl} \quad \sigma^M = C_{dl} \cdot \varphi^M$$

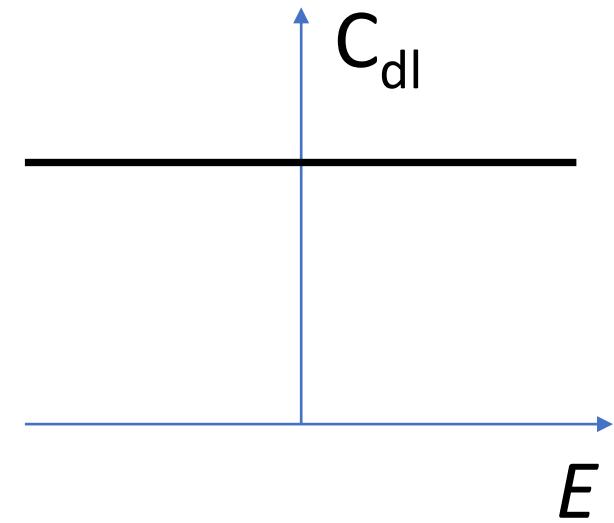
Helmholcov model strukture DES



Zbog dielektrične saturacije nije jednak sa bulk vrednosću rastvarača

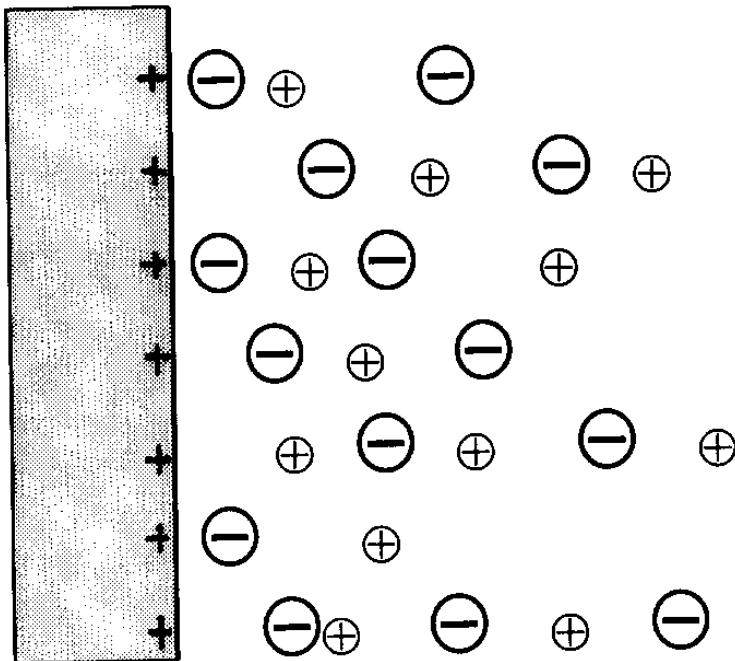
$$\frac{\epsilon}{\delta_H} = C_{dl} \quad \rightarrow \quad \sim 20 \mu\text{F cm}^{-2}$$

Kristalografski radijus jona



Dvojni električni sloj	Zavisi od potencijala	Zavisi od koncentracije	Kapacitet ima minimu (E_{pzc}), gubi se sa porastom C	Za koncentrovane rastvore oko $20 \mu\text{F cm}^{-2}$
Helmolcomv model	NE	NE	NE	DA

Difuzni model Gaj-Čepmena

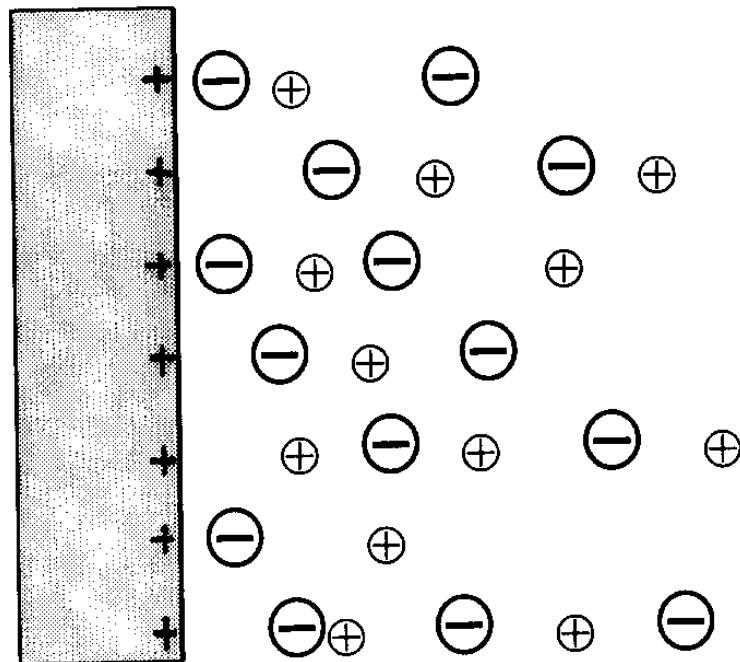


Joni **nisu** čvrsto vezani

Imaju hidratacione omotače

Udaljenost od površine metala „**difuzna**“, određena raspodelom anjona i katjona u električnom polju

Difuzni model Gaj-Čepmena



$$z_+ e n_+^0 = |z_-| e n_-^0$$

Van električnog polja

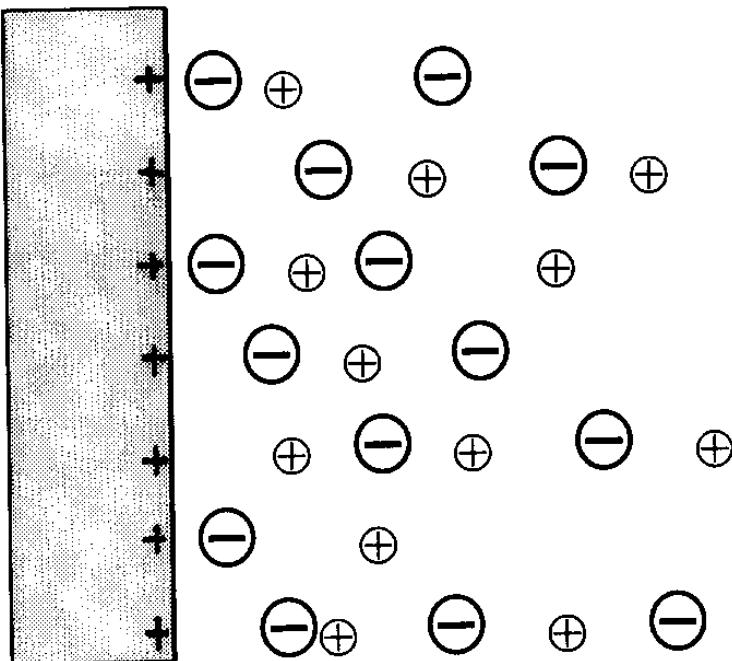
$$\left. \begin{aligned} n_+ &= n_+^0 \cdot e^{\frac{-z_+ e \varphi}{KT}} \\ n_- &= n_-^0 \cdot e^{\frac{-z_- e \varphi}{KT}} \end{aligned} \right\}$$

Bolcmanova raspodela

$$\sigma^s = e \sum n_i^0 z_i e^{-\frac{z_i e \varphi}{KT}}$$

Površinska gustina
naelektrisanja

Difuzni model Gaj-Čepmena



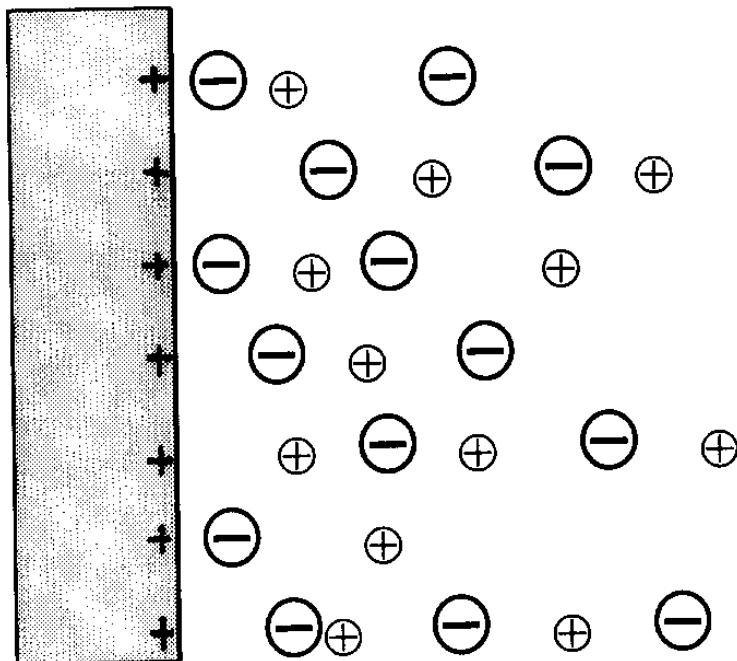
$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = \frac{-\sigma^s}{\varepsilon}$$

Poasonova jednačina

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = \frac{-e}{\varepsilon} \sum n_i^0 z_i e^{-\frac{z_i e \phi}{kT}}$$

Poason-Bolcmanova
jednačina

Difuzni model Gaj-Čepmena



$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = \frac{-e}{\varepsilon} \sum n_i^0 z_i e^{-\frac{z_i e \varphi}{KT}}$$

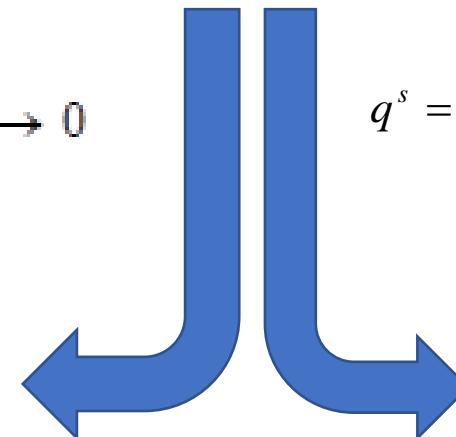
Poason-Bolcmanova
jednačina

$$\varphi \rightarrow 0 \quad \frac{d\varphi}{dx} \rightarrow 0$$

$$q^s = \varepsilon \oint \left(\frac{d\varphi}{dx} \right) dS = \varepsilon \left(\frac{d\varphi}{dx} \right)_{x=0} A$$

Linerano rešenje

$$e^{-\frac{z_i e \varphi}{KT}}$$

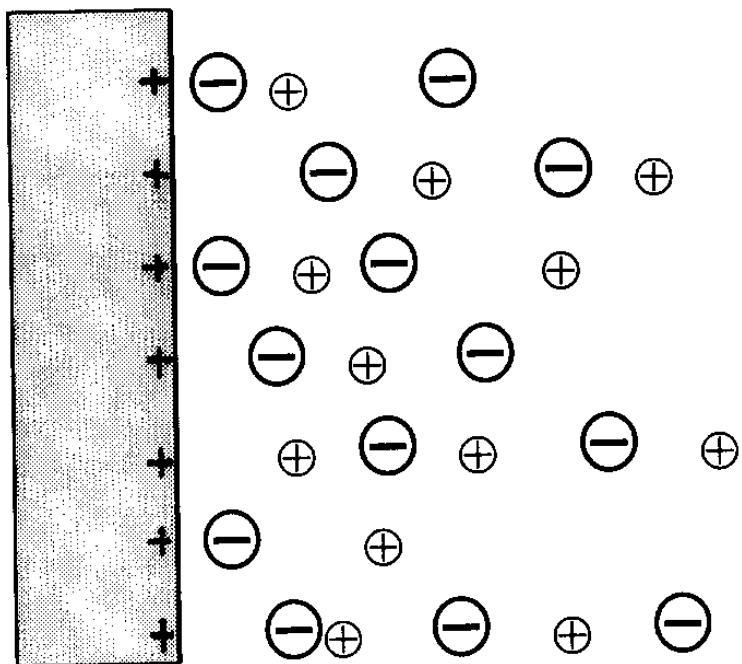


Egzaktno rešenje

$$1 - e^{-\frac{z_i e \varphi}{KT}}$$

Kada ovo važi?

Difuzni model Gaj-Čepmena



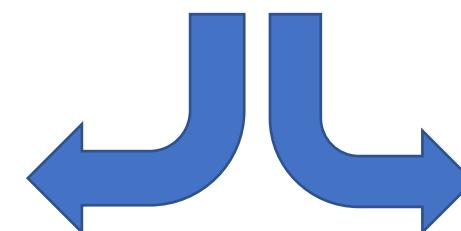
$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = \frac{-e}{\varepsilon} \sum n_i^0 z_i e^{-\frac{z_i e \phi}{kT}}$$

Poason-Bolcmanova jednačina

Linerano rešenje

$$C_{dl} = \frac{\varepsilon}{r_d}$$

Funkcija koncentracije

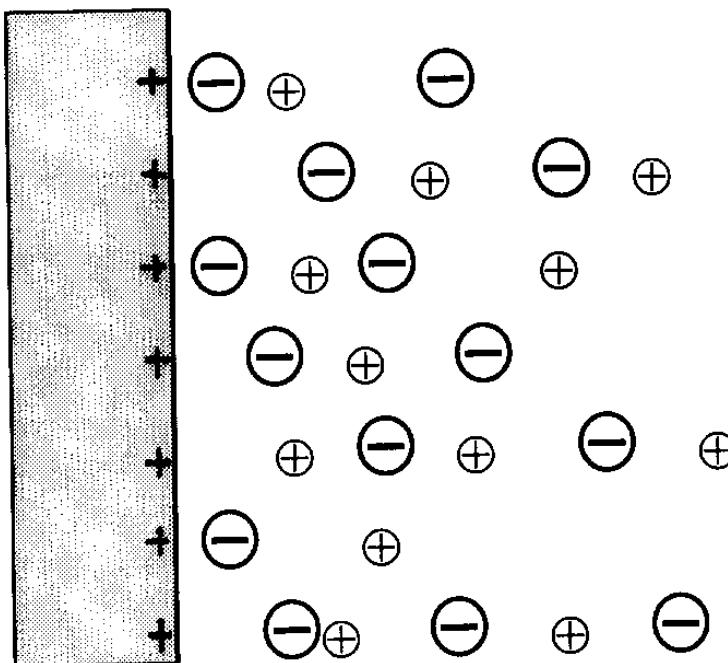


Egzaktno rešenje

$$C_{dl} = \frac{\varepsilon}{r_d} \cosh \frac{ze\varphi^M}{2kT}$$

Funkcija koncentracije

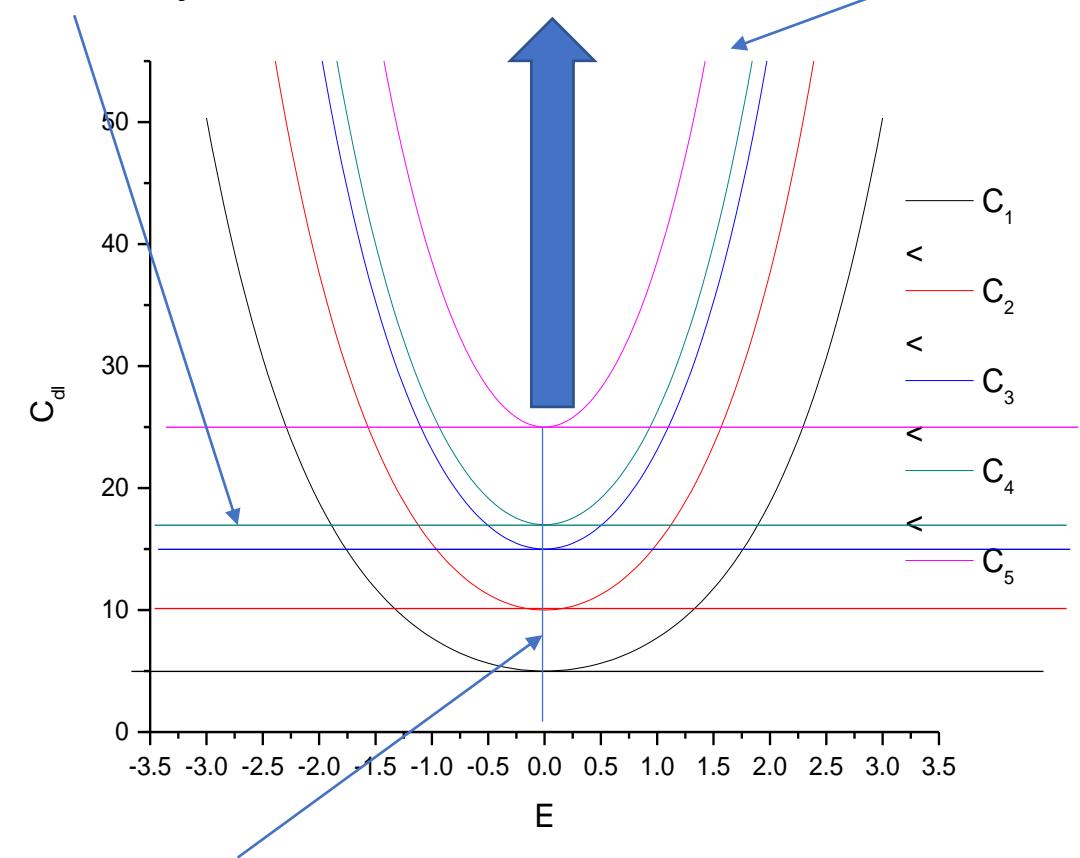
Difuzni model Gaj-Čepmena



Linerano rešenje

Raste sa koncentracijom

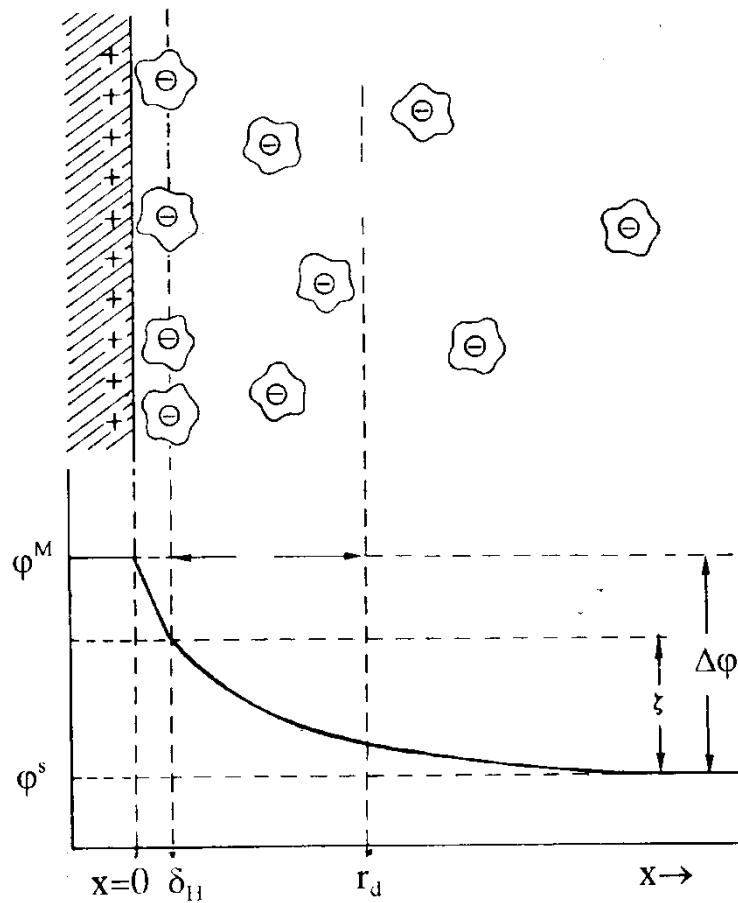
Egzaktno rešenje



Potencijal nultog naelektrisanja

Dvojni električni sloj	Zavisi od potencijala	Zavisi od koncentracije	Kapacitet ima minimu (E_{pzc}), gubi se sa porastom C	Za koncentrovane rastvore oko $20 \mu\text{F cm}^{-2}$
Helmolcomv model	NE	NE	NE i NE	DA
Difuzni model LINEARNI	NE	DA	NE	NE, mnogo veće vrednosti
Difuzni model EGZAKTNI	DA	DA	DA i NE	NE, mnogo veće vrednosti

Šternov model

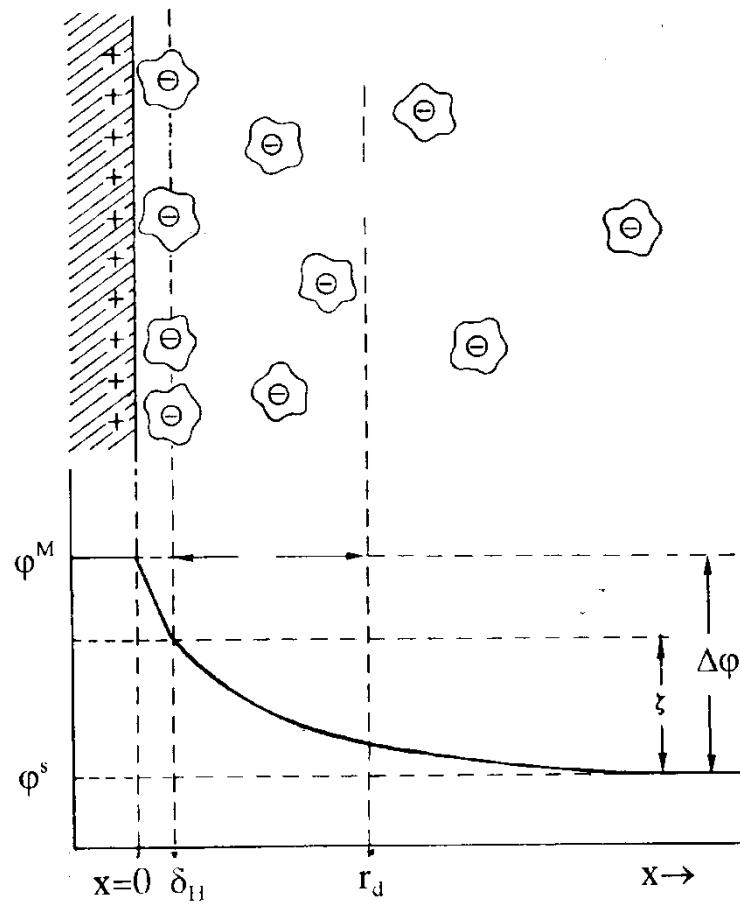


Deo jona **jeste čvrsto vezan**

Ali imaju hidratacione omotače!

Ostatak DES je „**difuzan**“, određen raspodelom anjona i katjona u električnom polju

Šternov model



$$-q^M = q_H^S + q_{dif}^S$$



$$-\sigma^M = \sigma_H^S + \sigma_{dif}^S$$



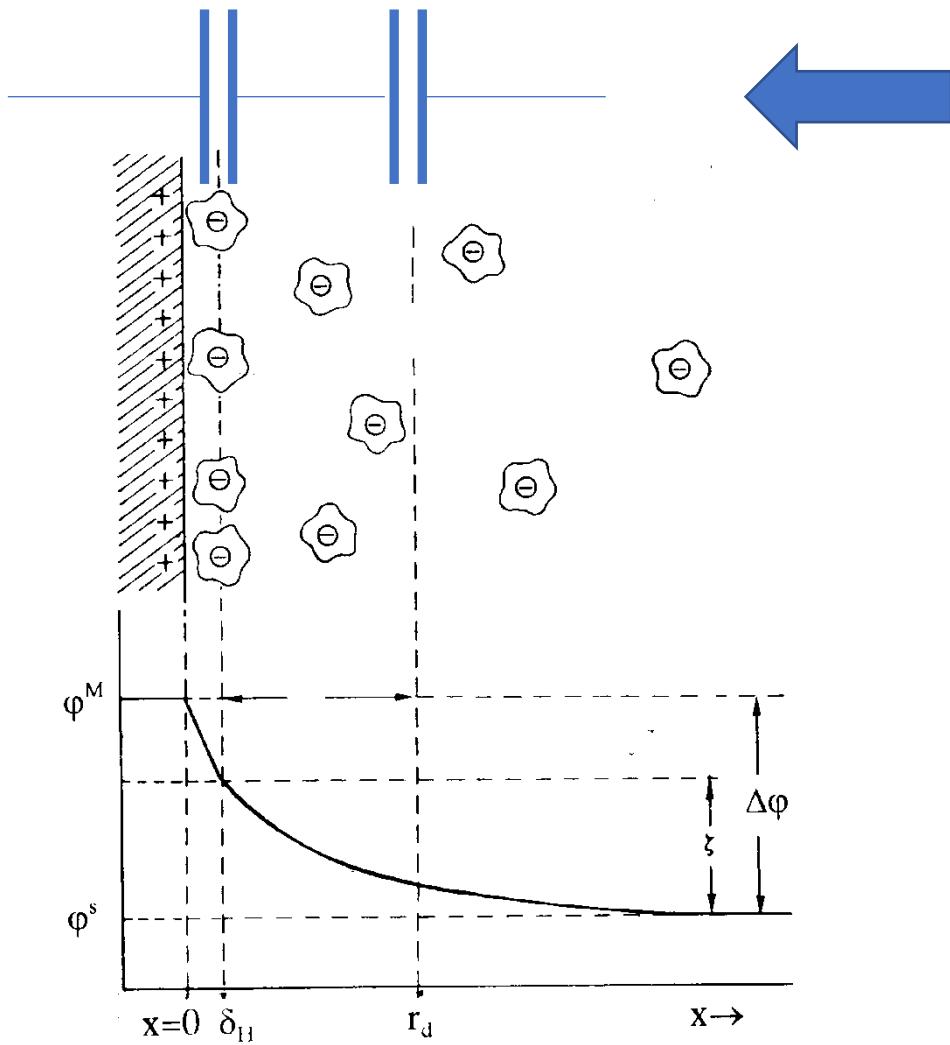
$$\varphi^M = (\varphi^M - \xi) + \xi$$

$$\frac{d\varphi^M}{d\sigma^M} = \frac{d(\varphi^M - \xi)}{d\sigma^M} + \frac{d\xi}{d\sigma^M}$$



$$\frac{1}{C_{dl}} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{dif}}$$

Šternov model



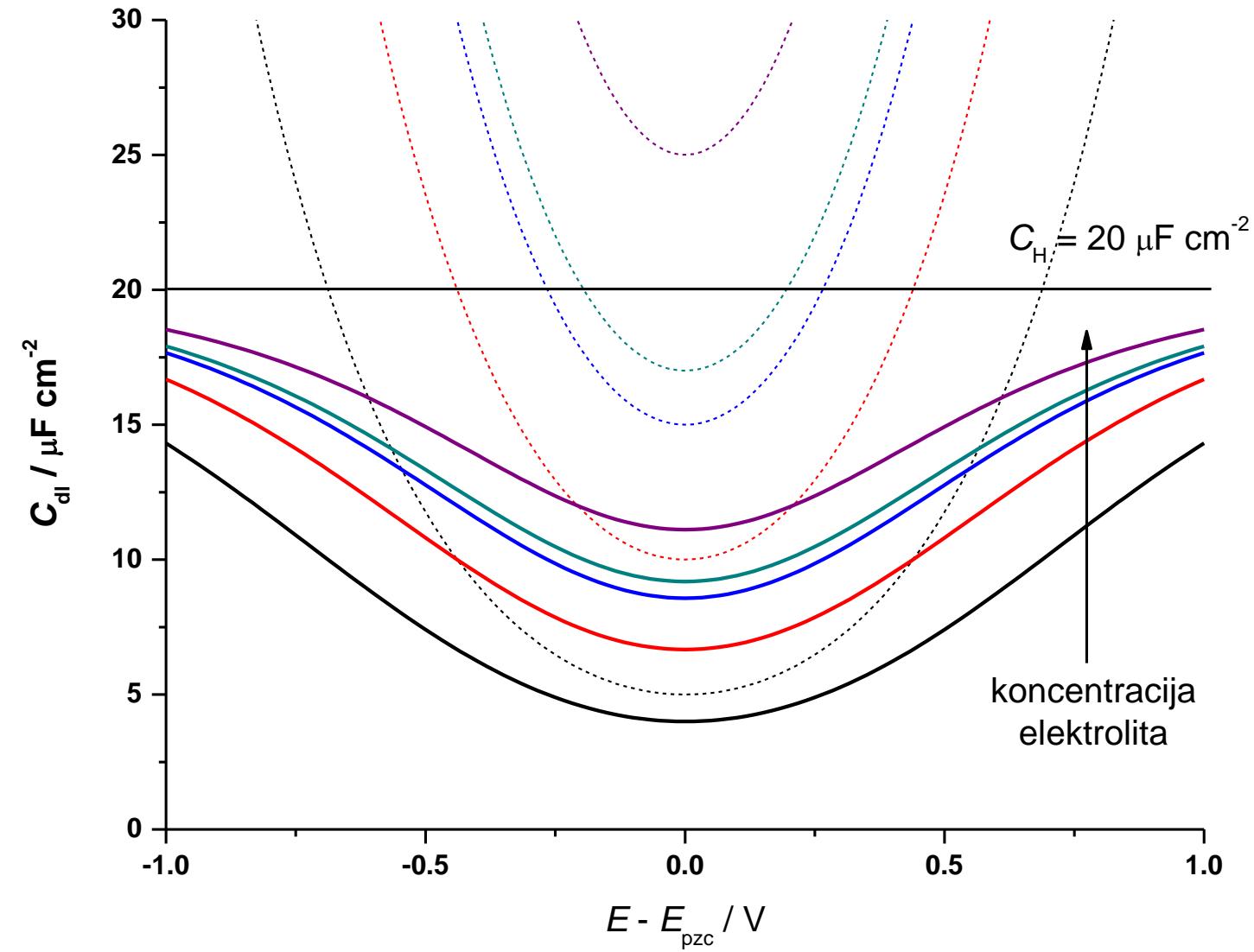
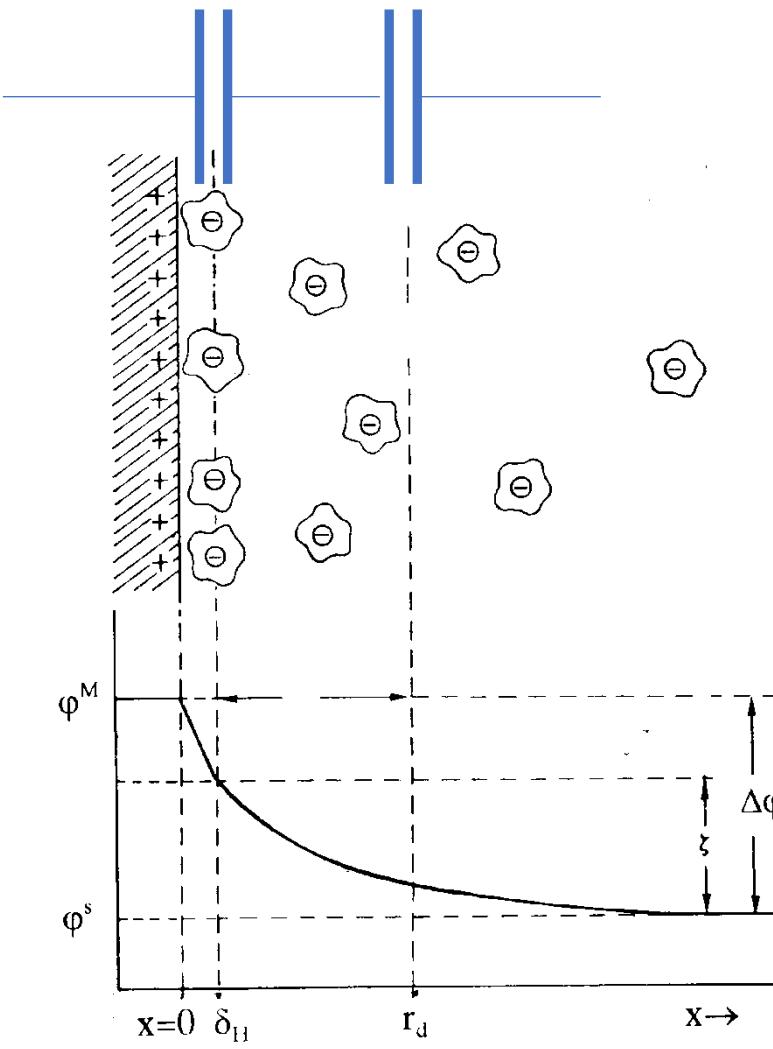
$$\frac{1}{C_{dl}} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{dif}}$$

Helmholcov kapacitet

Difuzni model

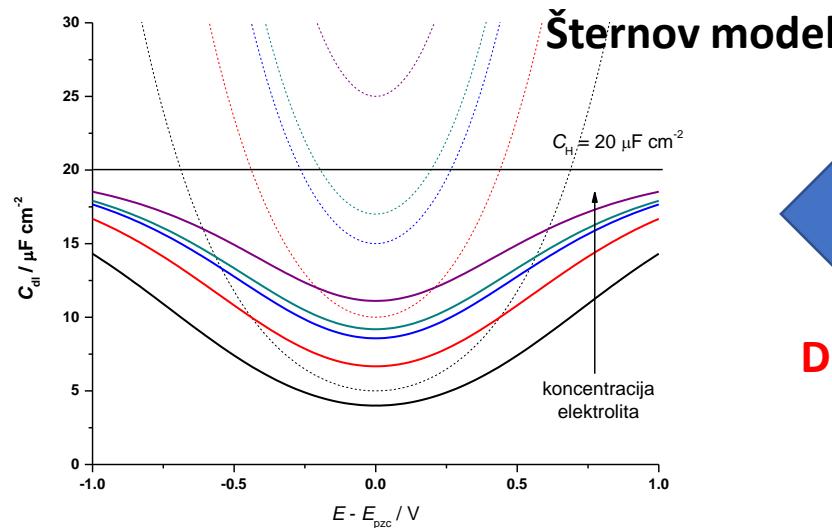
Šta se dešava sa povećanjem koncentracije i potencijala elektrode???

Šternov model

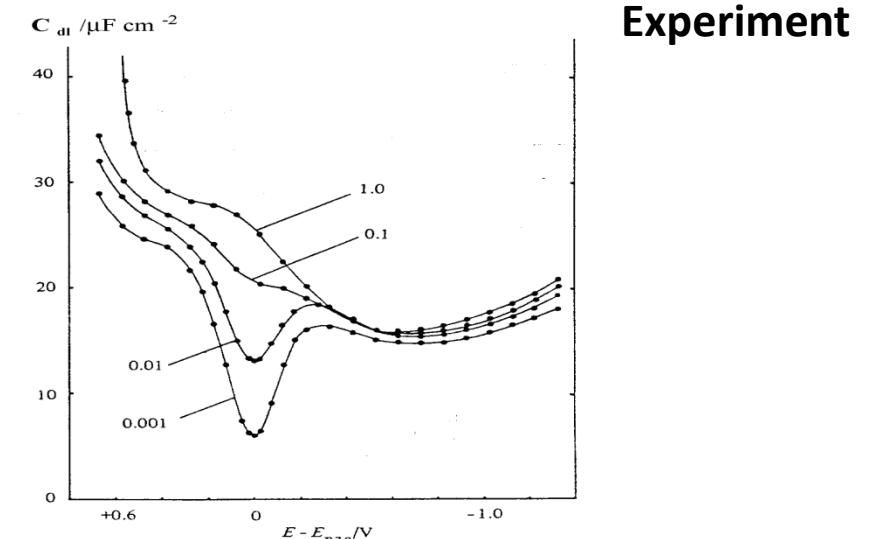


Dvojni električni sloj	Zavisi od potencijala	Zavisi od koncentracije	Kapacitet ima minimu (E_{pzc}), gubi se sa porastom C	Za koncentrovane rastvore oko $20 \mu\text{F cm}^{-2}$
Helmolcomv model	NE	NE	NE i NE	DA
Difuzni model LINEARNI	NE	DA	NE	NE, mnogo veće vrednosti
Difuzni model EGZAKTNI	DA	DA	DA i NE	NE, mnogo veće vrednosti
Šternov model	DA	DA	DA	DA

Dvojni električni sloj	Zavisi od potencijala	Zavisi od koncentracije	Kapacitet ima minimu (E_{pzc}), gubi se sa porastom C	Za koncentrovane rastvore oko $20 \mu\text{F cm}^{-2}$
Helmolcomv model	NE	NE	NE i NE	DA
Difuzni model LINEARNI	NE	DA	NE	NE, mnogo veće vrednosti
Difuzni model EGZAKTNI	DA	DA	DA i NE	NE, mnogo veće vrednosti
Šternov model	DA	DA	DA	DA



Da li je slaganje baš dobro?



Korisni linkovi

- <https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/electric-double-layer>
- <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/electric-double-layer-capacitor>