

Modeli strukture dvojnog električnog sloja 1

Predavanje 15, 10.04.2020.

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

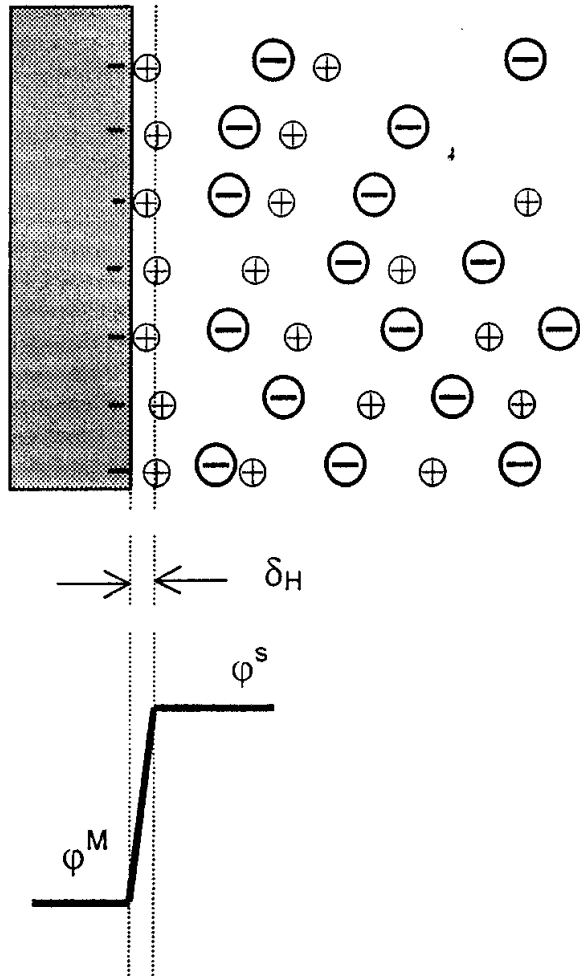
Rezultati ispitivanja osobina dvojnog električnog sloja u realnim sistemima

Dvojni električni sloj	Zavisí od potencijala	Zavisí od koncentracije	Kapacitet ima minimumu (E_{pzc}), gubi se sa porastom C	Za koncentrovane rastvore oko $20 \mu\text{F cm}^{-2}$
<p>Možemo li razumeti i objasniti? Možemo li videti dvojni električni sloj?</p>				

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

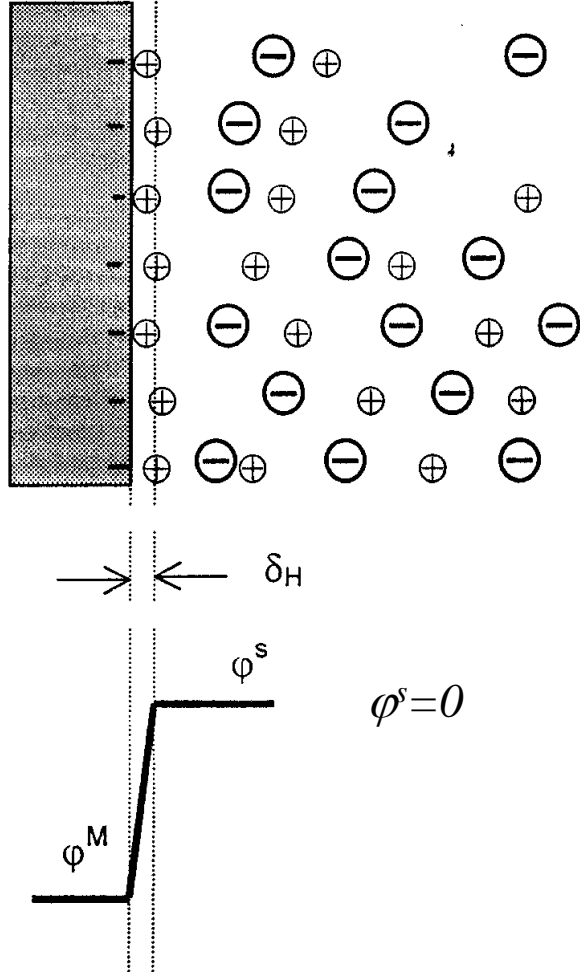


Joni čvrsto vezani

Nemaju hidratacione omotače

Udaljenost od površine metala jednaka kristalografskom radijusu jona

Helmholtz model structure DES



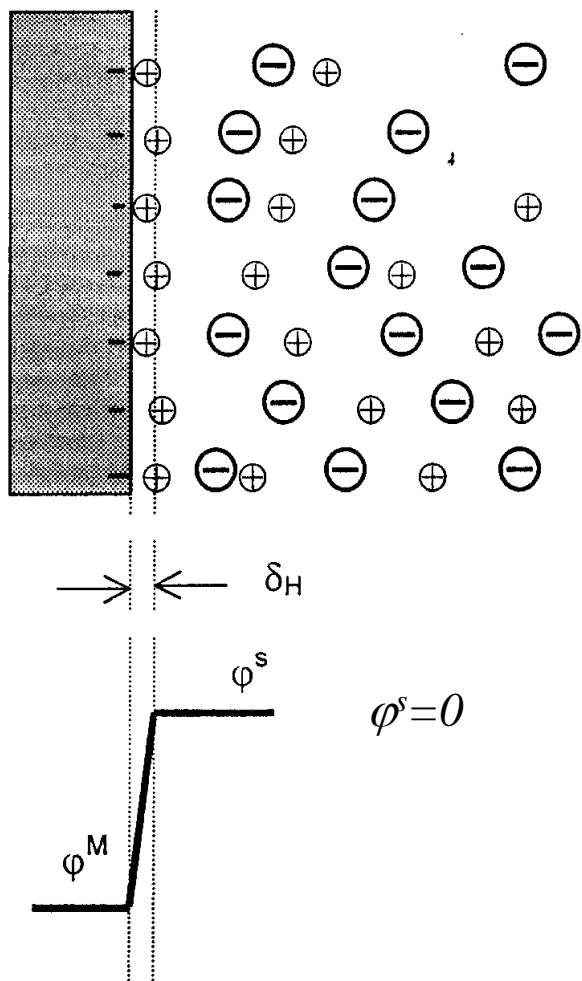
$$\frac{d\varphi}{dx} = \frac{q^M}{A\varepsilon} = \frac{\sigma^M}{\varepsilon}$$

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

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

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

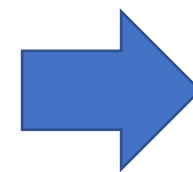
Helmholcov model strukture DES



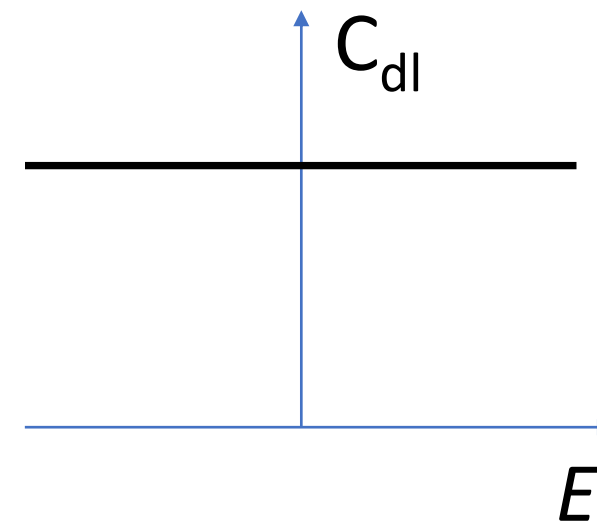
Zbog dielektrične saturacije nije jednak sa bulk vrednošću rastvarača

$$\frac{\epsilon}{\delta_H} = C_{dl}$$

Kristalografski radiju jona

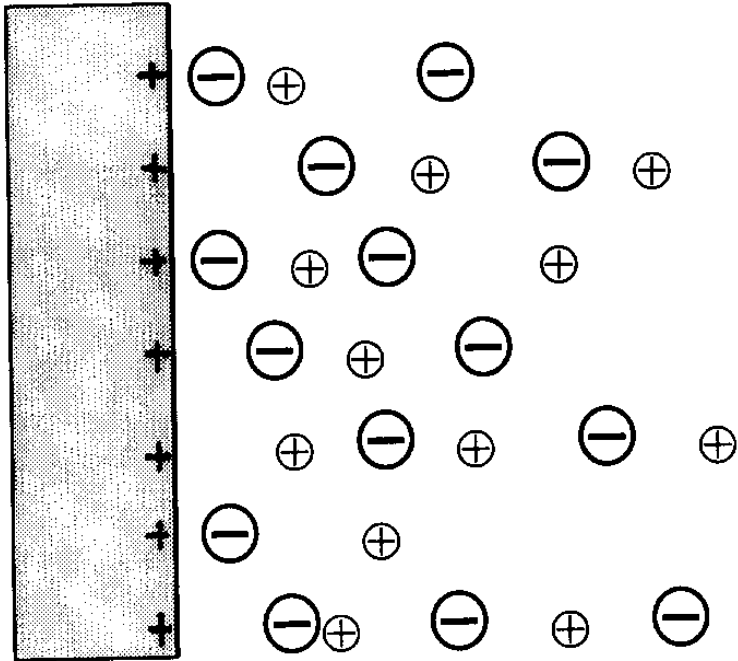


$$\sim 20 \mu\text{F cm}^{-2}$$



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

Difuzni model Gaj-Čepmena

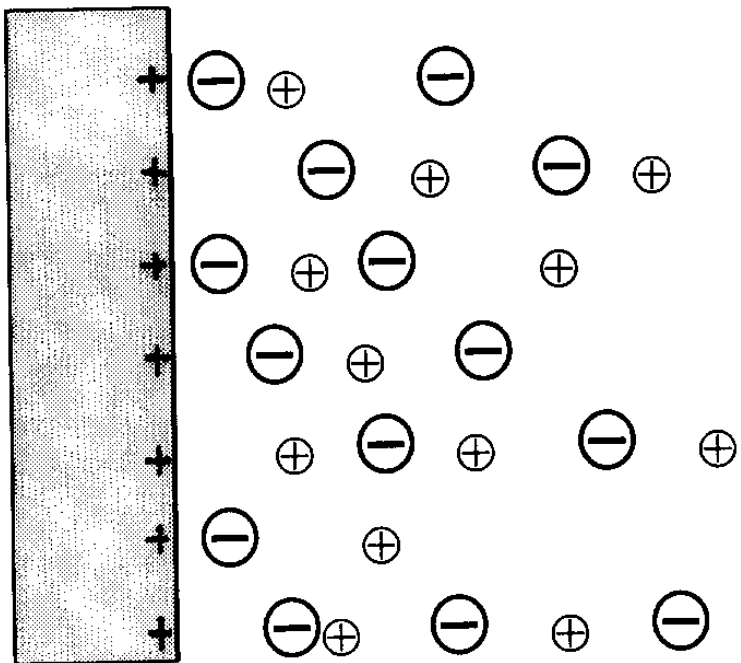


Joni **nisu** čvrsto vezani

Imaju hidratacione omotače

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

Difuzni model Gaj-Čepmena



$$z_+ en_+^0 = |z_-| en_-^0$$

Van električnog polja

$$n_+ = n_+^0 \cdot e^{\frac{-z_+ e \varphi}{KT}}$$

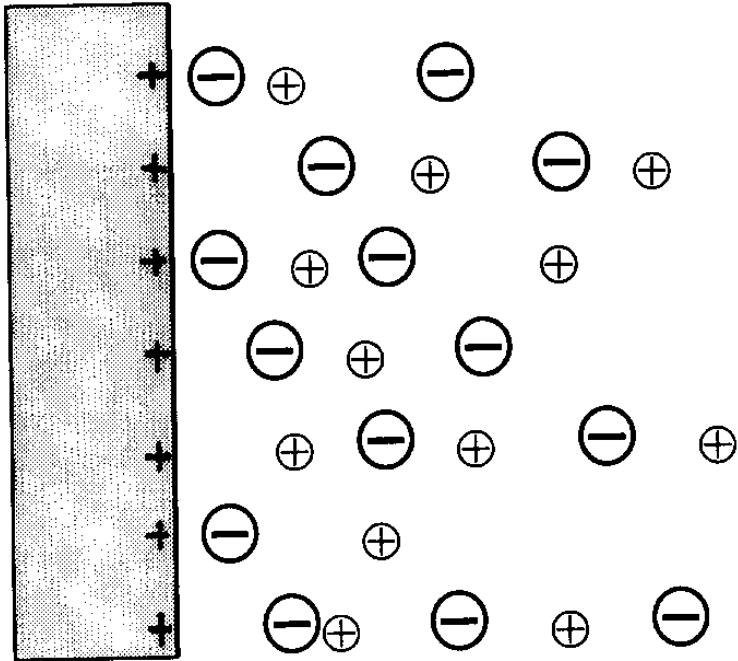
$$n_- = n_-^0 \cdot e^{\frac{-z_- e \varphi}{KT}}$$

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



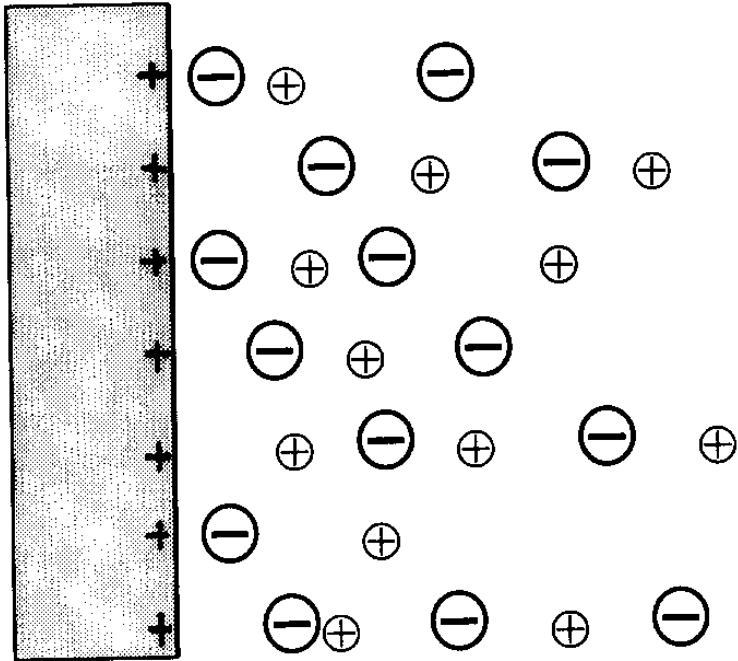
$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = \frac{-\sigma^s}{\varepsilon}$$

Poasonova jednačina

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

Poason-Bolcmanova jednačina

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

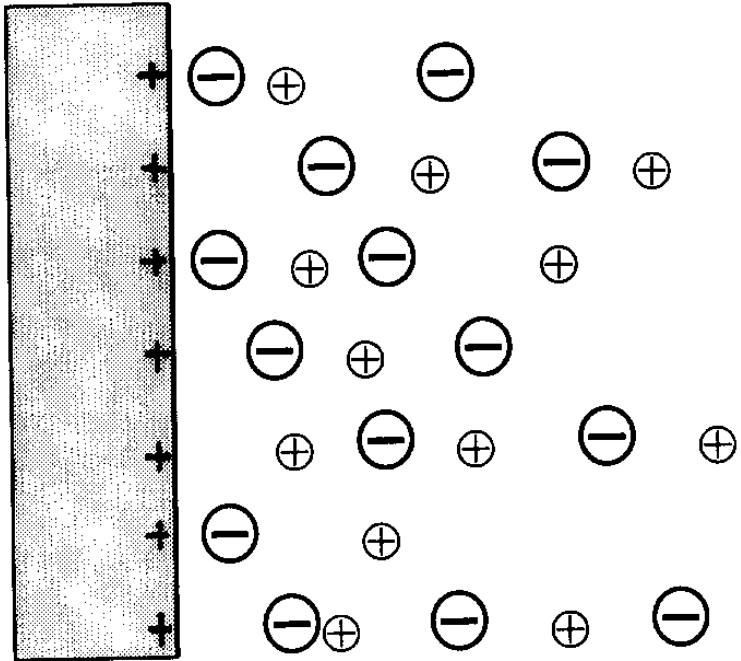
$$e^{-\frac{z_i e \varphi}{KT}}$$

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

Kada ovo važi?

Egzaktno rešenje

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

Linerano rešenje

Egzaktno rešenje

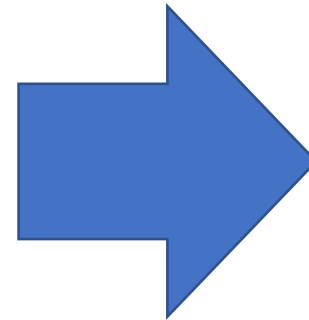
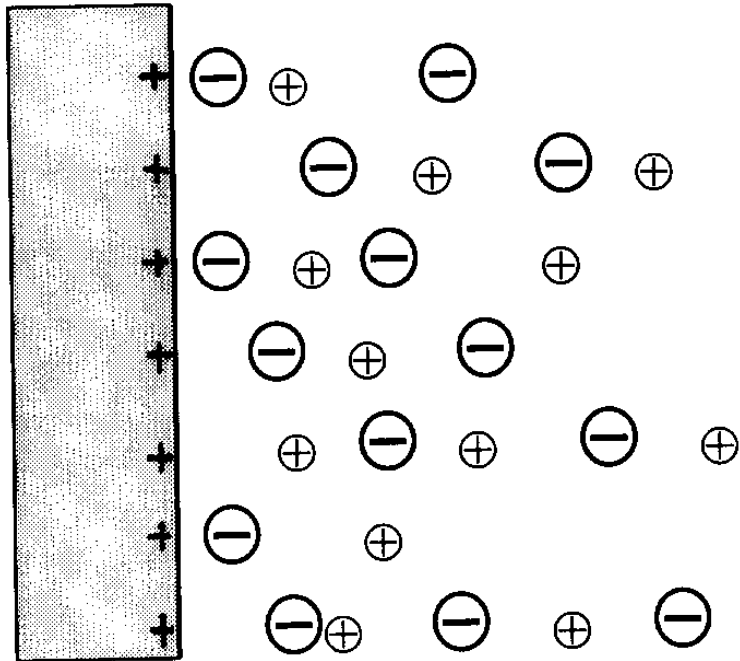
$$C_{dl} = \frac{\varepsilon}{r_d}$$

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

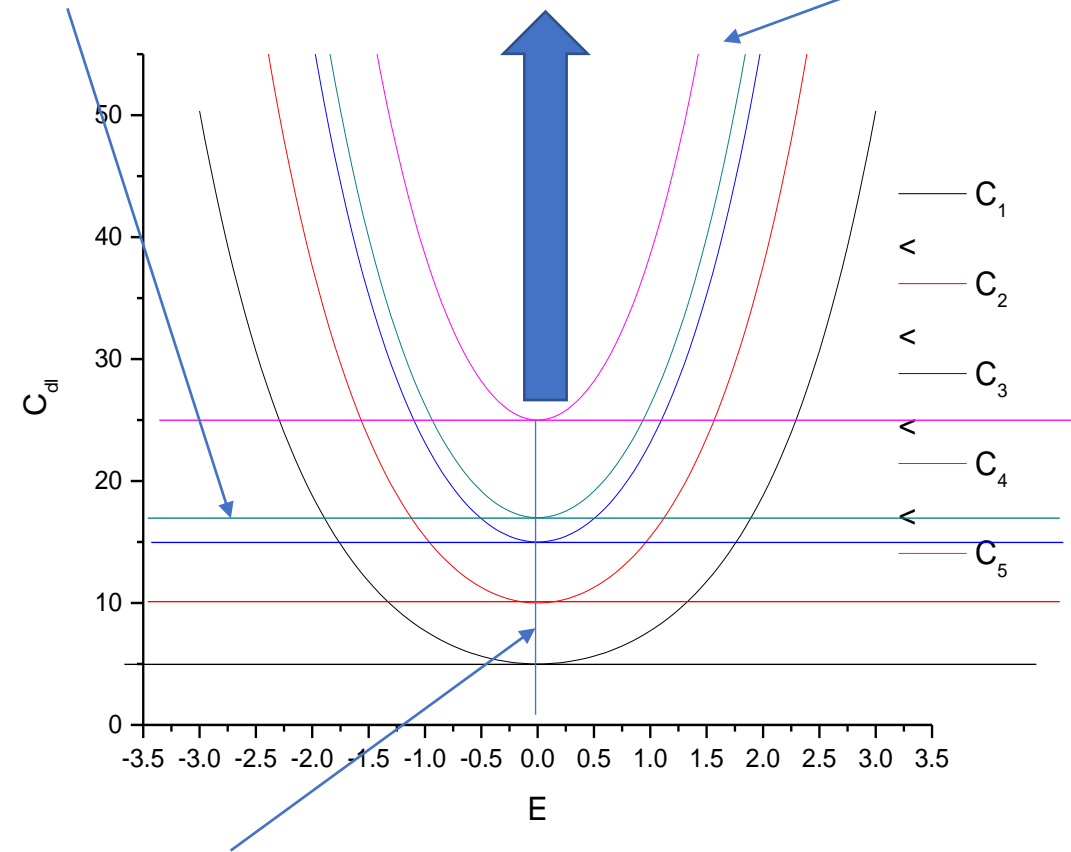
Funkcija koncentracije

Funkcija koncentracije

Difuzni model Gaj-Čepmena



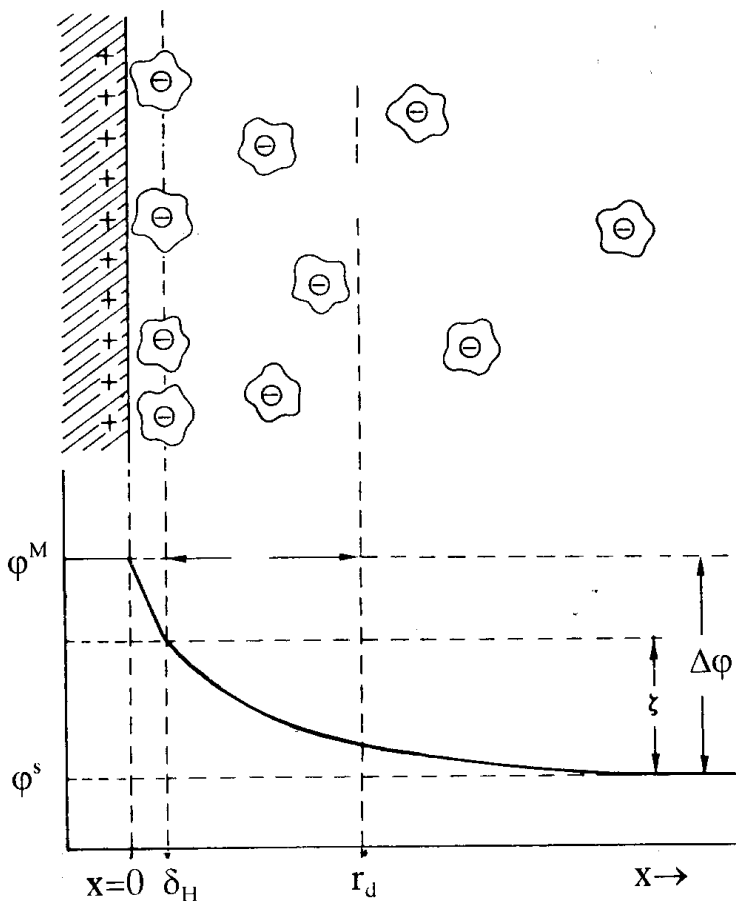
Linerano rešenje Raste sa koncentracijom Egzaktno rešenje



Potencijal nultog naelektrisanja

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

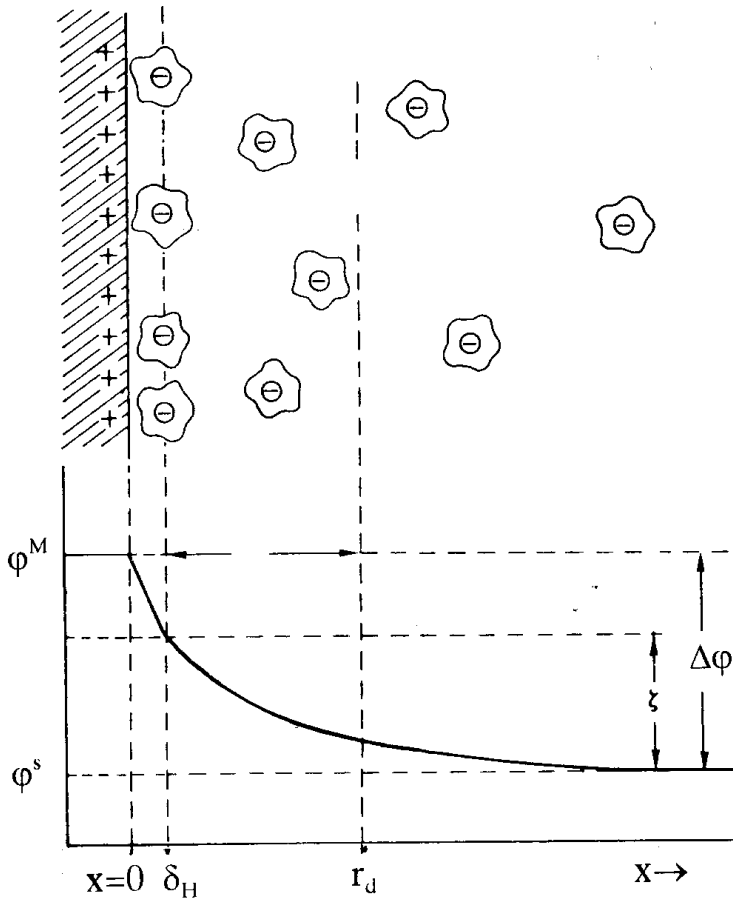


Deo jona **jeste** čvrsto vezan

Ali imaju hidratacione omotače!

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

Šternov model



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



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



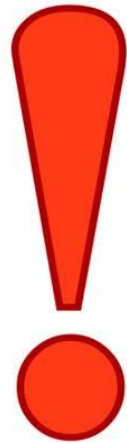
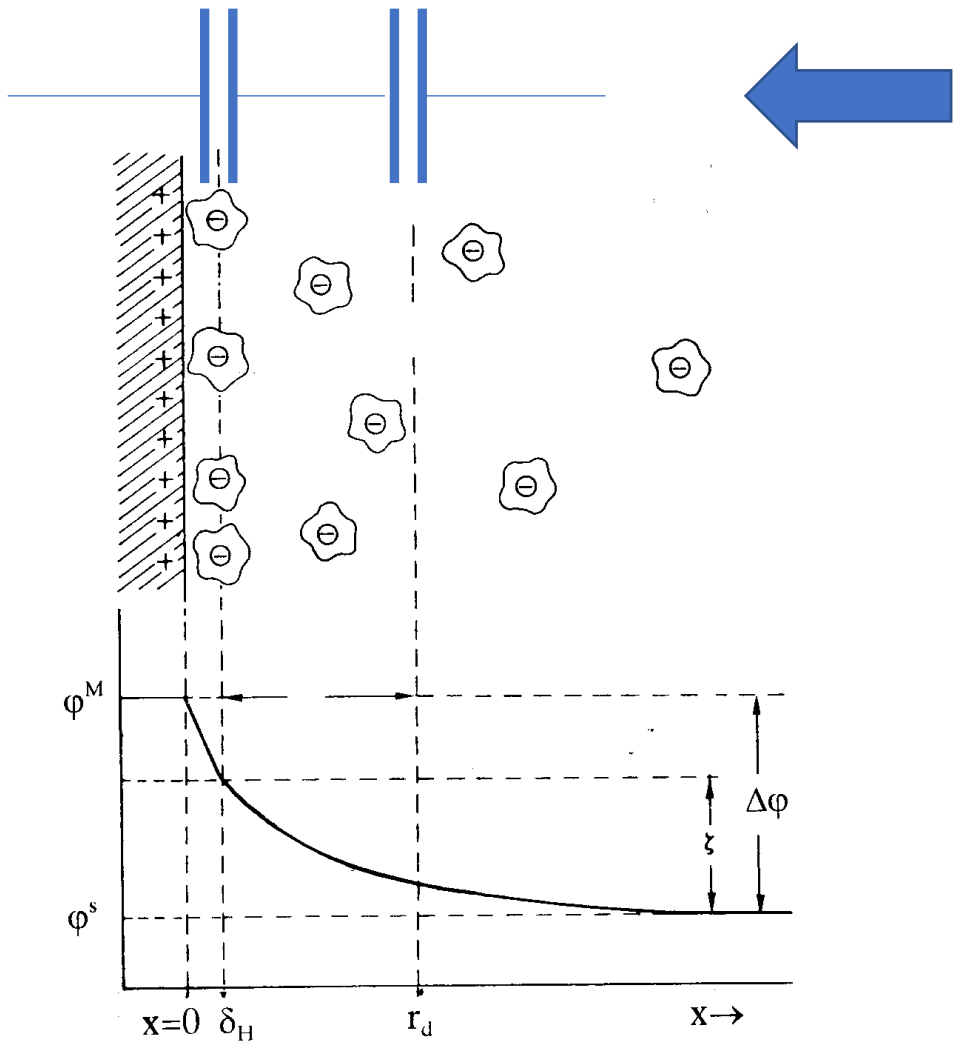
$$\phi^M = (\phi^M - \xi) + \xi$$

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



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

Šternov model



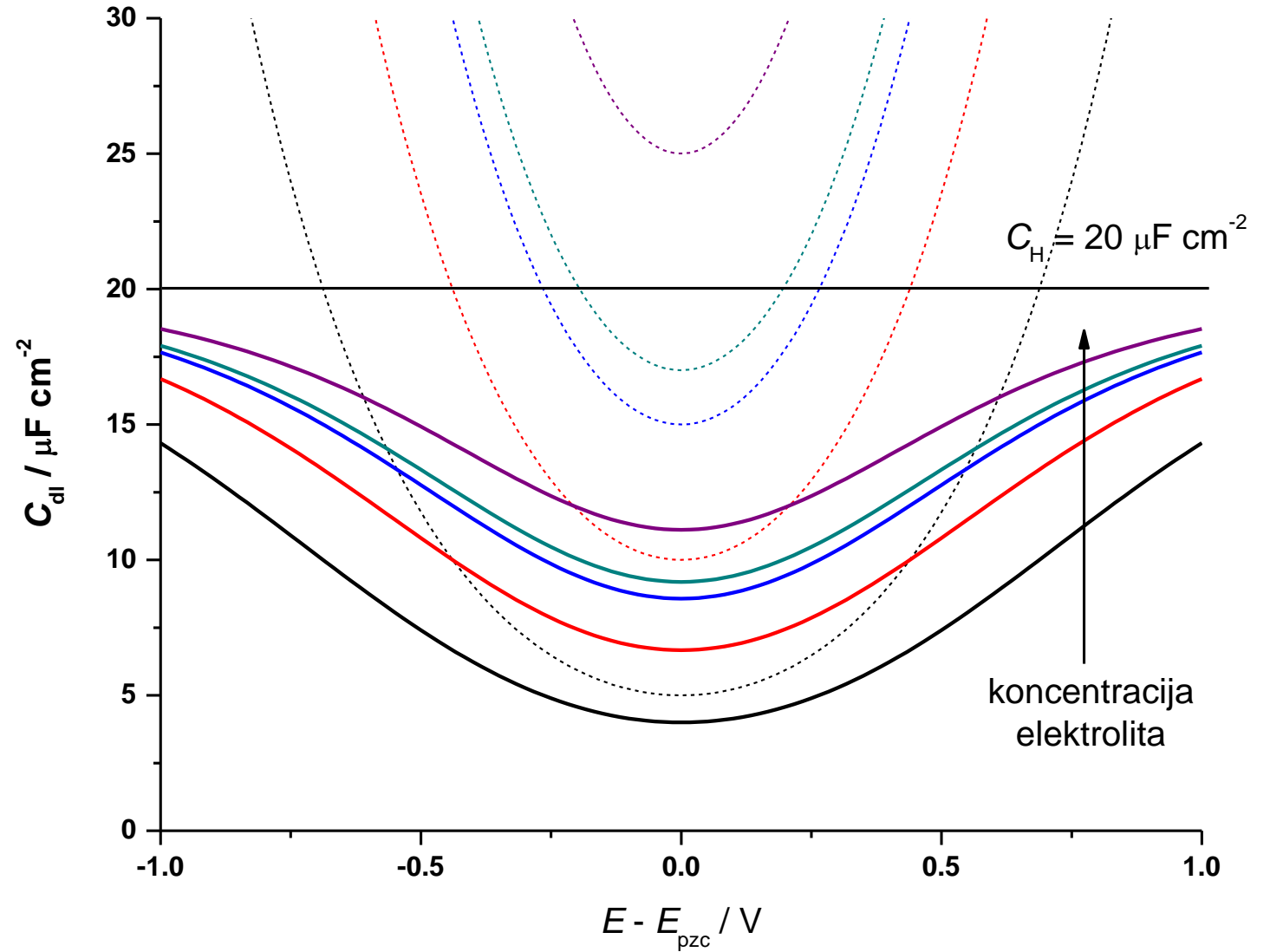
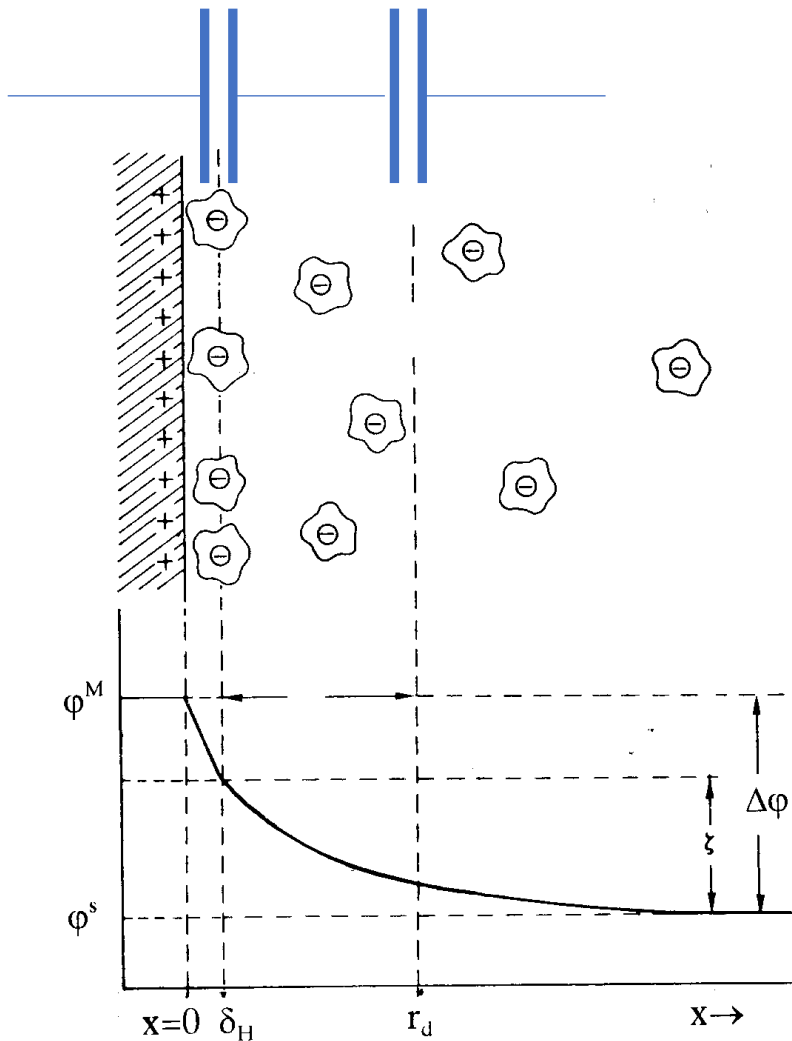
$$\frac{1}{C_{dl}} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{dif}}$$

Helmholcov kapacitet

Difuzni model

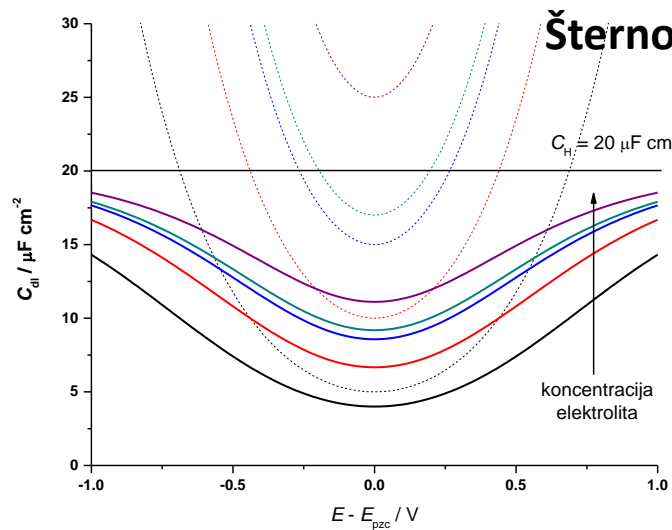
Šta se dešava sa povećanjem koncentracije i potencijala elektrode???

Šternov model

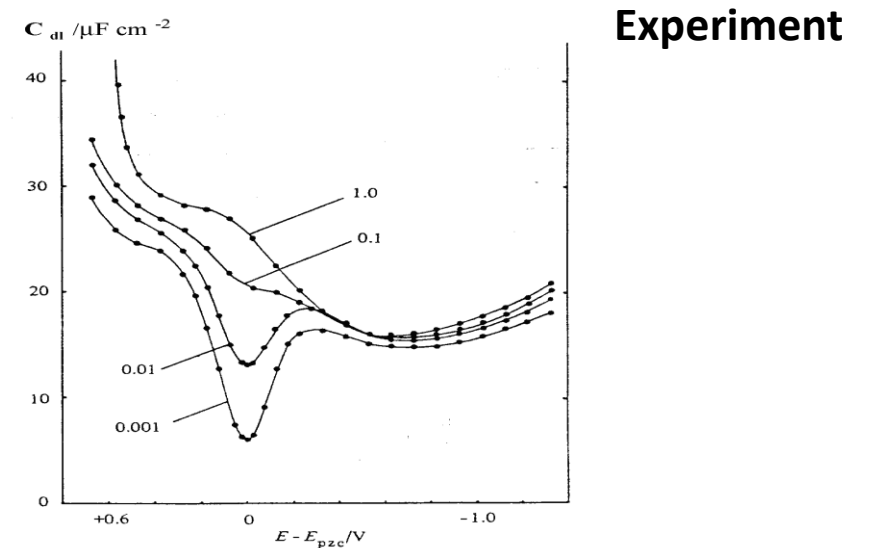


Dvojni električni sloj	Zavisi od potencijala	Zavisi od koncentracije	Kapacitet ima minimum (E_{pzc}), gubi se sa porastom C	Za koncentrovane rastvore oko $20 \mu\text{F cm}^{-2}$
Helmolcomv model	NE	NE	NE i NE	DA
Difuzni model LINEARNI	NE	DA	NE	NE, mnogo veće vrednosti
Difuzni model EGZAKTNI	DA	DA	DA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

Dvojni električni sloj	Zavisi od potencijala	Zavisi od koncentracije	Kapacitet ima minimumu (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>