Nefaradejski procesi, osnovni pojmovi

Predavanje 14, 08.04.2020.

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

Fazna granica

Nehomogen distribucija polja sila

Dubina faze, homogena distribucija

Površinska koncentracija

Dubina faze

Granica faze

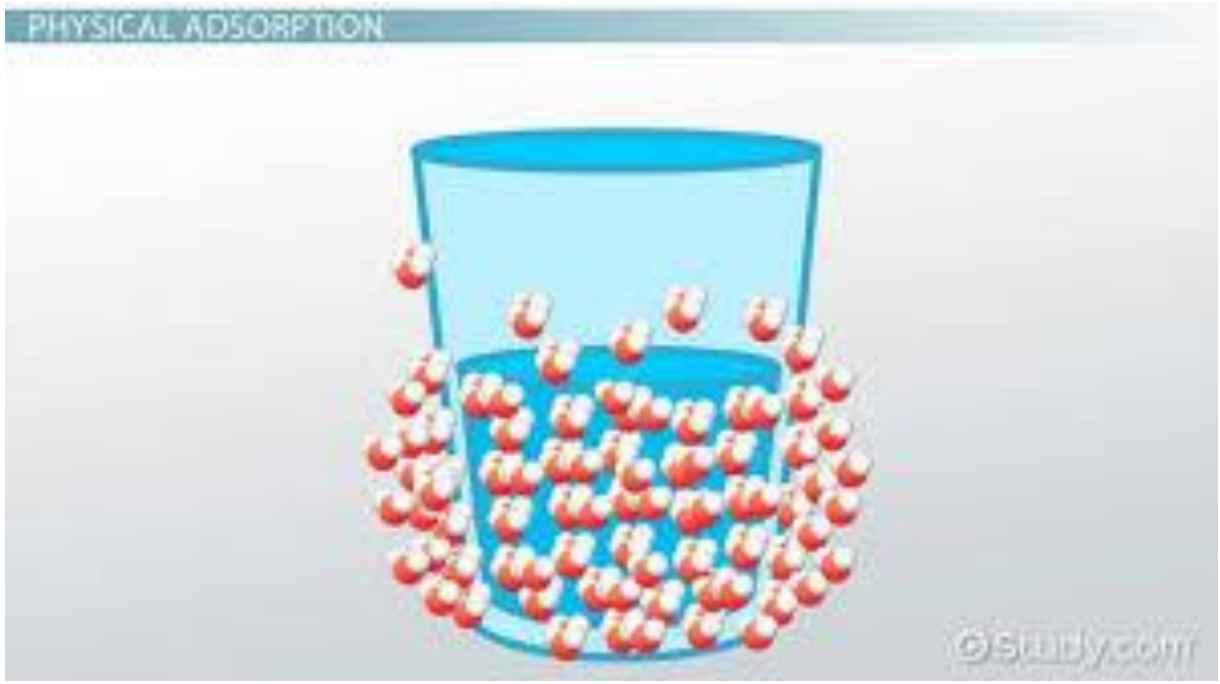
Površinska koncentracija
[mol m^{-2}]

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

Površinska koncentracija

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

$$\Sigma\Gamma_i \neq 0$$ ➡ adsorpcija



Gibsova adsorpciona izoterma

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

Υ

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

GRANICA FAZE

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

DUBINA FAZE

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

RAVNOTEŽA

Gibsova adsorpciona izoterma

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

$$n^{\sigma} = n^{s} - n^{r}$$

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

INTEGRALNI OBLIK + DIFERENCIRANJE

$$A\, d\gamma + \sum_i n_i^{\sigma} d\overline{\mu}_i = 0$$

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

Gibsova adsorpciona izoterma

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

$\sigma = \Sigma z_i F \Gamma_i$ Gustina površinskog naelektrisanja

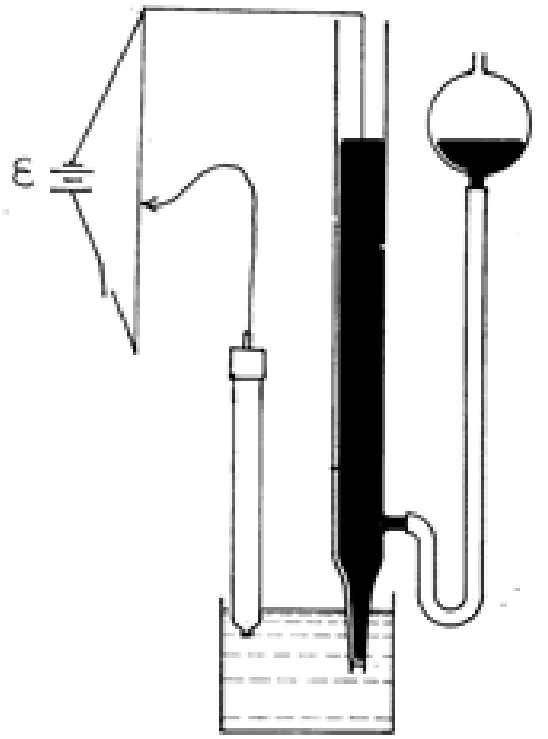
adsorpcioni potencijal

Ispitivanja u odsustvu redoks parova

$$Ag,AgCl/K^+, Cl^-,H_2O/Hg$$

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

$$Ag,AgCl/K^+, Cl^-,H_2O/Hg$$



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

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

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

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

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

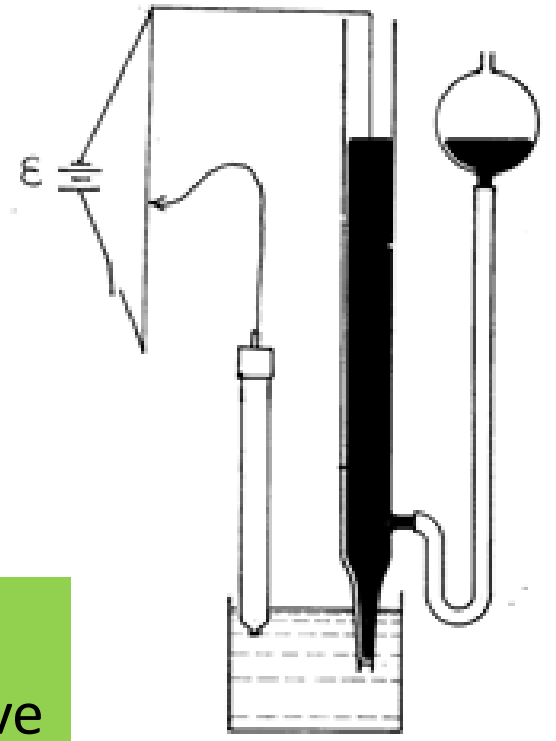
Veza površinskog napona, površinske gustine naelektrisanja i kapaciteta dvojnog električnog sloja granice metal/elektrolit

$$Ag,AgCl/K^+, Cl^-,H_2O/Hg$$

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

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

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



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

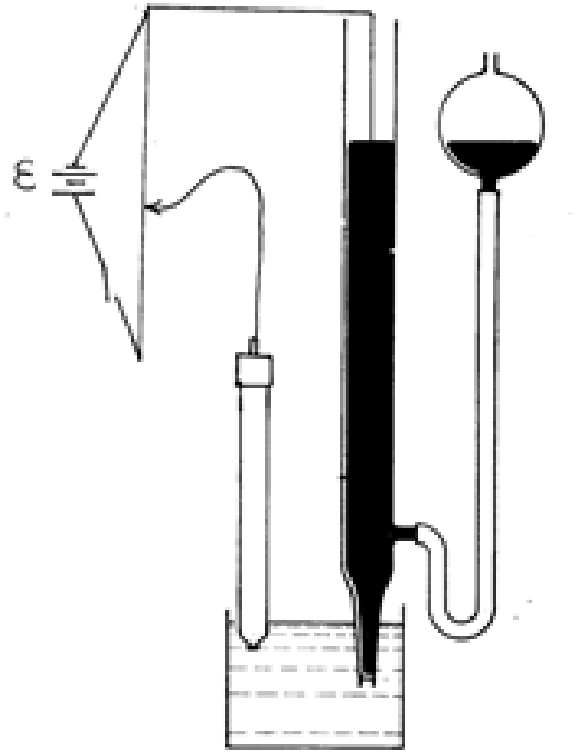
$$-d\gamma = \sigma^M dE + \Gamma_{K^+} d\mu_{KCl}$$ jednačina elektrokapilarne krive

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

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

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

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



Kapilarni elektrometar

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

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

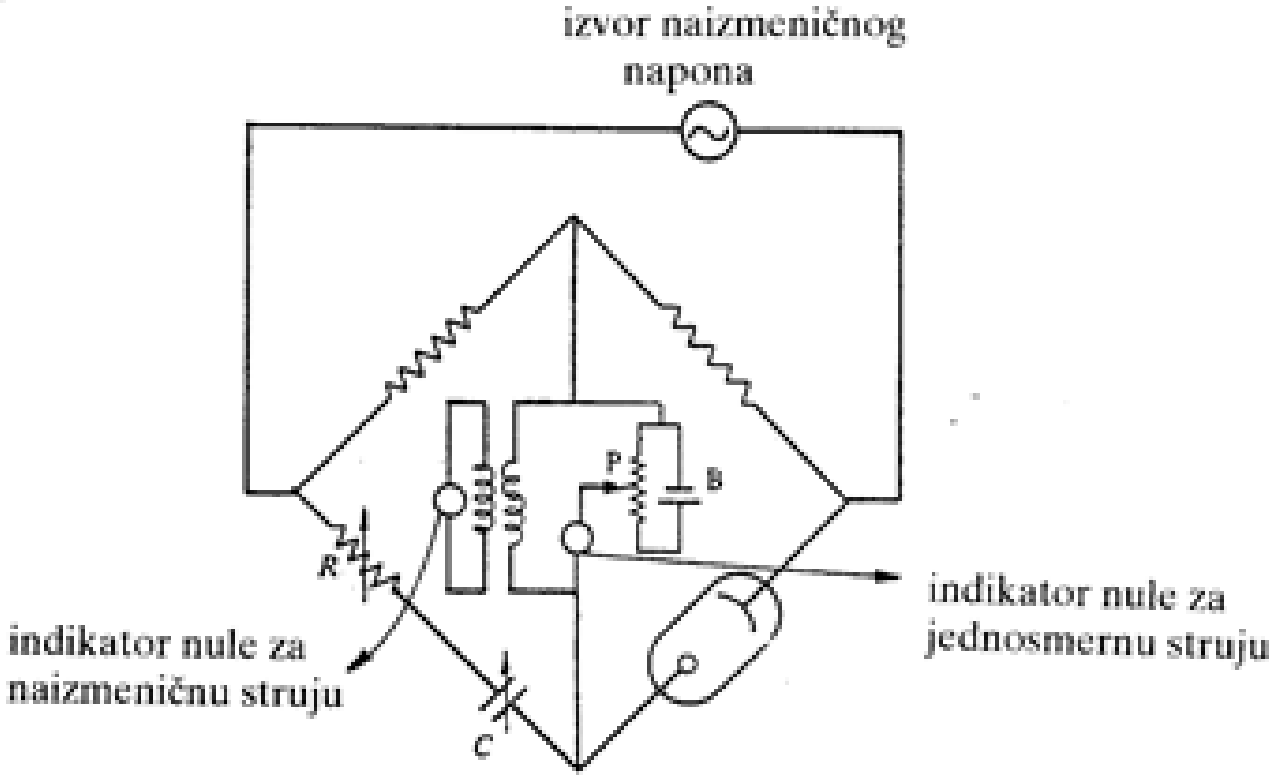
$$m_{max}\, g = 2\pi r\gamma$$

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

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

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

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



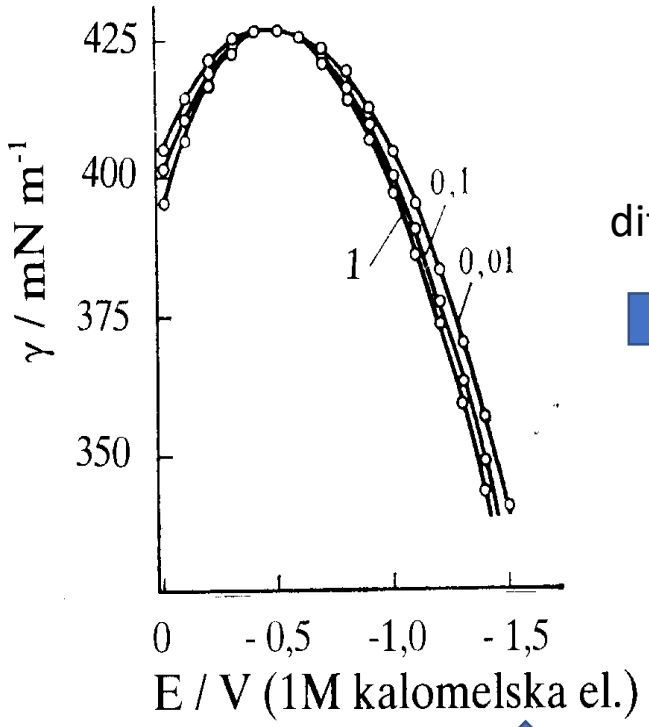
integracija

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

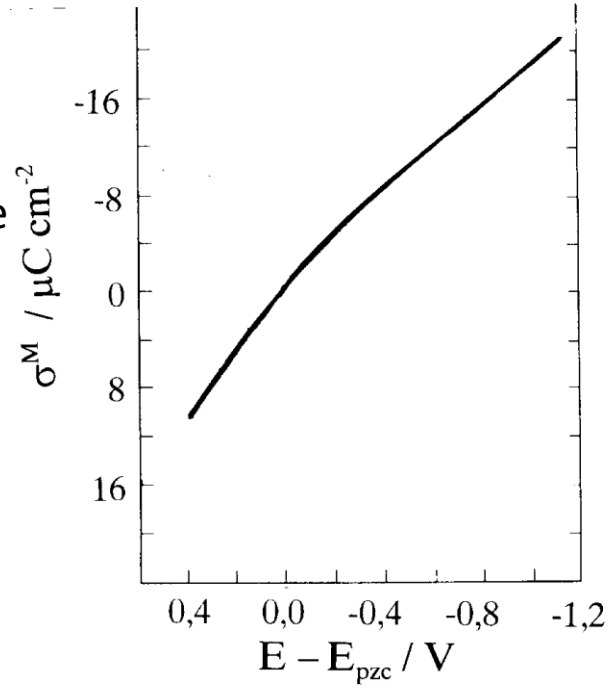
integracija

Most naizmenične struje daje kapacitet

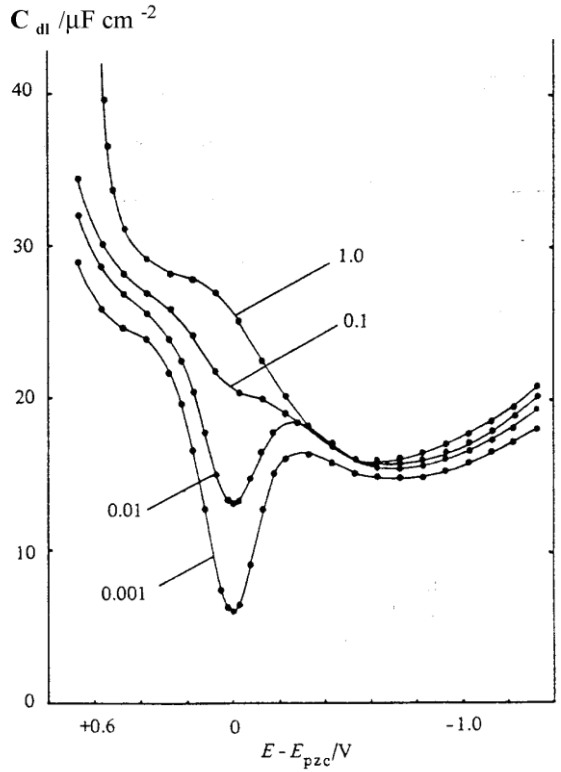
Rezultati ispitivanja osobina dvojnog električnog sloja u realnim sistemima



diferenciranje

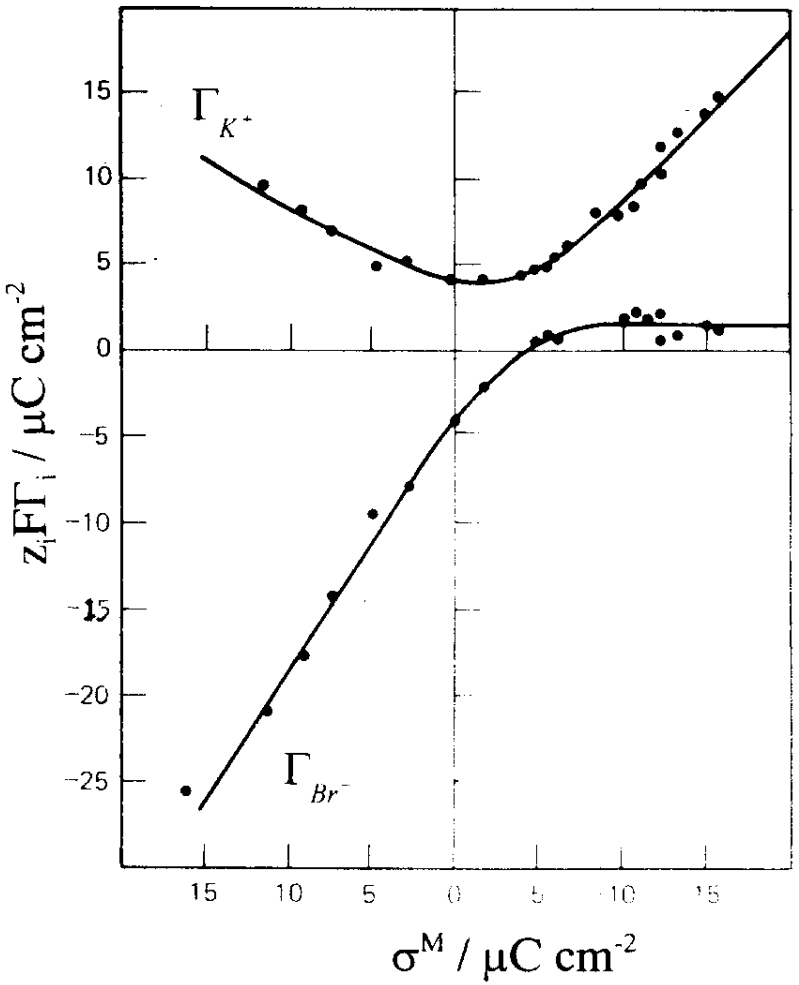


diferenciranje



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 µF cm^{-2}

Možemo li razumeti i objasniti?

Možemo li videti dvojni električni sloj?