Lehký úvod do elektrostatiky: vakuum

Síla na náboj q způsobená nábojem Q: $\vec{F} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{qQ}{r^2}\frac{\vec{r}}{r}$

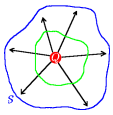
Intenzita pole: $\vec{\mathcal{E}} = \frac{\vec{F}}{q} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Q}{r^2}\frac{\vec{r}}{r}$

Potenciál: $\phi = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Q}{r}$, platí $\vec{\nabla}\phi \equiv \frac{\partial}{\partial\vec{r}}\phi \equiv \mathrm{grad}\,\phi \equiv \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}\right)\phi = -\vec{\mathcal{E}}$

Celkový tok el. pole kulovou plochou (sférou) o poloměru r: $\int_{\text{sféra}} \vec{\mathcal{E}}\cdot\mathrm{d}\vec{s} = \frac{Q}{\varepsilon_0}$

Zachování počtu siločar ($\int$ nezávisí na r ani směru plochy)

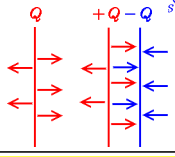
⇒ pro náboj **uvnitř** plochy $\mathcal{S}$ platí: $\frac{Q}{\varepsilon_0} = \oint_{\mathcal{S}} \vec{\mathcal{E}}\cdot\mathrm{d}\vec{s}$



Intenzita pole těsně u rovinné desky: $\mathcal{E} = \frac{Q}{2\varepsilon_0\mathcal{A}}$

Intenzita pole mezi deskami kondenzátoru: $\mathcal{E} = \frac{Q}{\varepsilon_0\mathcal{A}}$

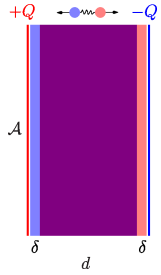
($\mathcal{A}$ = plocha desky, $\mathcal{S} = 2\mathcal{A}$)



Lehký úvod do elektrostatiky: dielektrikum

Dielektrikum = „kladný náboj (hustota $+\rho$) + záporný náboj ($-\rho$)“

V el. poli v kondenzátoru $Q||-Q$ se náboje posunou o δ



Stínící náboj vlevo je $-Q_\mathrm{s}$, vpravo $+Q_\mathrm{s}$, $Q_\mathrm{s} = \mathcal{A}\delta\rho$

Efektivní náboj klesne v poměru $1:\varepsilon_\mathrm{r}$ (= *definice* ε_r):

$$Q - Q_\mathrm{s} = Q/\varepsilon_\mathrm{r}$$

Ve stejném poměru klesne intenzita pole (∝ síla):

$$\mathcal{E} = \frac{Q}{\mathcal{A}\varepsilon_\mathrm{r}\varepsilon_0} = \frac{Q}{\mathcal{A}\varepsilon} \quad (\text{def. } \varepsilon = \varepsilon_\mathrm{r}\varepsilon_0)$$

Objemová hustota dipólového momentu (= *polarizace*) v každém objemu V je $(V\rho\delta)/V = \rho\delta = P$. Dohromady:

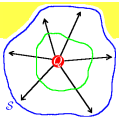
$$Q_\mathrm{s} = \mathcal{A}\delta\rho = \mathcal{A}P = Q - \frac{Q}{\varepsilon_\mathrm{r}}, \quad \text{tj. } Q = \frac{Q}{\varepsilon_\mathrm{r}} + Q_\mathrm{s} = \frac{Q}{\varepsilon_\mathrm{r}} + \mathcal{A}P$$

vydělíme $\mathcal{A}$ a *definujeme* elektrickou indukci: $D \equiv \frac{Q}{\mathcal{A}} = \varepsilon\mathcal{E} = \frac{Q}{\mathcal{A}\varepsilon_\mathrm{r}} + P = \varepsilon_0\mathcal{E} + P$

Kapacita kondenzátoru: $C = \frac{Q}{\phi} = \frac{\mathcal{A}D}{\phi} = \frac{\mathcal{A}\varepsilon\mathcal{E}}{\phi} = \frac{\mathcal{A}\varepsilon}{d}$, kde $\mathcal{E} = \frac{\phi}{d}$

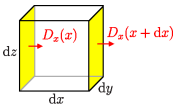
Poissonova rovnice

Zachovává se počet el. indukčních čar:



$$Q = \oint_{\mathcal{S}} \vec{D}\cdot\mathrm{d}\vec{s}, \quad \vec{D} = \varepsilon\vec{\mathcal{E}}$$

Integrál spočítáme přes povrch krychličky $\mathrm{d}x \times \mathrm{d}y \times \mathrm{d}z$:

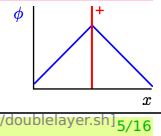


$$\begin{aligned}\mathrm{d}Q = \mathrm{d}V\rho = \oint_S \vec{D}\cdot\mathrm{d}\vec{s} &= \mathrm{d}y\mathrm{d}z[D_x(x+\mathrm{d}x) - D_x(x)] \\ &+ \mathrm{d}x\mathrm{d}z[D_y(y+\mathrm{d}y) - D_y(y)] \\ &+ \mathrm{d}x\mathrm{d}y[D_z(z+\mathrm{d}z) - D_z(z)]\end{aligned}$$

$$= \mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z\left(\frac{\partial D_x}{\partial x} + \frac{\partial D_y}{\partial y} + \frac{\partial D_z}{\partial z}\right) = -\mathrm{d}V\varepsilon\left(\frac{\partial^2\phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\phi}{\partial z^2}\right)$$

kde $\rho = \mathrm{d}Q/\mathrm{d}V$ je hustota náboje a permitivita je konstantní.

zde Δ značí: $\Delta\phi = \phi^{\text{vpravo}} - \phi^{\text{vlevo}}$



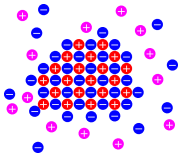
Laplaceův operátor: $\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) \equiv \nabla^2 \overset{\text{často}}{\equiv} \Delta$

Poissonova rovnice: $\nabla^2\phi = -\frac{\rho}{\varepsilon}$ nebo v 1D: $\frac{\mathrm{d}^2\phi}{\mathrm{d}x^2} = -\frac{\rho}{\varepsilon}$

Elektrická dvojvrstva – vznik

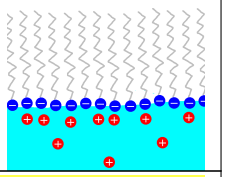
Na rozhraní (pevné látky, bublina) a iontového roztoku vzniká **povrchový náboj** v důsledku různé afinity iontů různého znaménka, např.:

- Ionizace (disociace/protonizace) skupin (-COOH se nabije záporně, -NH_2 kladně)
- Přednostní rozpouštění či adsorpce iontů (AgCl v ⊙ NaCl se nabije záporně)
  Ionty se adsorbují z ⊙ na povrchu krystalu, jestliže tvoří s iontem opačného znaménka málo rozpustnou sloučeninu
  Kazimierz Fajans, Friedrich Paneth, Otto Hahn
  Hahn: Nobelova cena za radiochemii, štěpení uranu



- Přednostní adsorpce povrchově aktivní látky (povrch mýdlové vody je záporný)
- Izomorfní substituce (Al^{3+}/Si^{4+} na povrchu jílu)
- Rozštípnutí krystalu

Otázka: co tento náboj udělá v ⊙?



Elektrická dvojvrstva: Tak ne!

[show/doublelayer.sh]

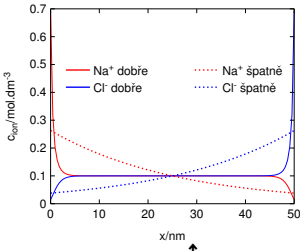
Mějme ⊙ NaCl mezi elektrodami. Intenzita elektrostatického pole = $\mathcal{E}$.
Ionty s elektrodou neinteragují (o interakci až později. . .)
Jak se bude měnit koncentrace Na^+ a Cl^- mezi elektrodami?

Naivní řešení:

elst. potenciál = $\phi(x) = -\mathcal{E}x$

pot. energie kationtu = $e\phi(x)$
pravděpodobnost:
$\exp[-e\phi(x)/k_\mathrm{B}T] = \exp(e\mathcal{E}x/k_\mathrm{B}T)$

pot. energie aniontu = $-e\phi(x)$
pravděpodobnost:
$\exp[-e\phi(x)/k_\mathrm{B}T] = \exp(-e\mathcal{E}x/k_\mathrm{B}T)$



Př. NaCl 0.1 mol dm^{-3}, vzdálenost elektrod = 50 nm, napětí = 50 mV

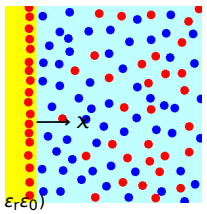
Neutralita (nulový potenciál) uprostřed

1 eV = 96 485 J/mol

— : správně
····· : naivní řešení odporuje požadavku elektroneutrality objemové fáze

Difuzní vrstva: Gouy–Chapman

- elektrický potenciál v objemové fázi je $\phi(\infty) = 0$
- elektrický potenciál na elektrodě je $\phi(0) = \phi_0$
  (o původ ϕ_0 se zatím nebudeme starat)
- ionty jsou nabité body, elektroda je tuhá zeď
- elektroda neinteraguje (žádná adsorpce)
- koncentraci iontů nahradíme průměrnou hodnotou (zanedbáváme korelace iontů)
- rozpouštědlo je dielektrické kontinuum (permitivita = $\varepsilon = \varepsilon_\mathrm{r}\varepsilon_0$)
- omezíme se na roztok soli 1:1 o koncentraci c (lze snadno zobecnit)



Poissonova rovnice: $\frac{\mathrm{d}^2\phi}{\mathrm{d}x^2} = -\frac{\rho}{\varepsilon}$

Objemová hustota náboje: $\rho = \sum_i z_i\rho_i = \rho_+ - \rho_-$, kde

$$\rho_+ = cF\exp\left[-\frac{\phi(x)e}{k_\mathrm{B}T}\right] \qquad \rho_- = cF\exp\left[\frac{\phi(x)e}{k_\mathrm{B}T}\right]$$

Poissonova–Boltzmannova rovnice pro potenciál: $\frac{\mathrm{d}^2\phi}{\mathrm{d}x^2} = \frac{cF}{\varepsilon}\left[\mathrm{e}^{\phi e/k_\mathrm{B}T} - \mathrm{e}^{-\phi e/k_\mathrm{B}T}\right]$

Difuzní vrstva: Gouy–Chapman

Rovnice pro potenciál (Poisson–Boltzmann):

$$\frac{\mathrm{d}^2\phi}{\mathrm{d}x^2} = \frac{cF}{\varepsilon}\left[\mathrm{e}^{\phi e/k_\mathrm{B}T} - \mathrm{e}^{-\phi e/k_\mathrm{B}T}\right], \quad \phi(0) = \phi_0,\ \phi(\infty) = 0$$

- Linearizace aneb přibližné řešení pro malé potenciály
  ($\phi e/k_\mathrm{B}T \ll 1$, tj. $\phi \ll 26$ mV pro 298 K):

$$\exp(x) = \frac{x^0}{0!} + \frac{x^1}{1!} + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \cdots \approx 1 + x \quad \Rightarrow \quad \frac{\mathrm{d}^2\phi}{\mathrm{d}x^2} = \frac{2cF}{\varepsilon}\frac{\phi e}{k_\mathrm{B}T} \quad \Rightarrow \quad \phi = \phi_0\mathrm{e}^{-x/\lambda}$$

$$\lambda = \sqrt{\frac{\varepsilon k_\mathrm{B}T}{2cFe}} = \sqrt{\frac{\varepsilon RT}{2cF^2}} = \textbf{Debyeova stínící délka}, \quad \text{směs: } \lambda = \sqrt{\frac{\varepsilon RT}{2I_cF^2}}$$

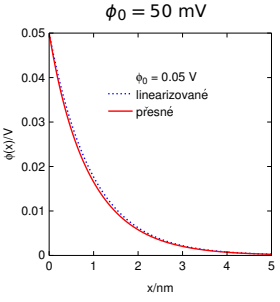
Příklad. NaCl ve vodě $c = 0.1$ mol dm^{-3}, 25 °C ⇒ $\lambda = 0.96$ nm
($\varepsilon = \varepsilon_\mathrm{r}\varepsilon_0$, $\varepsilon_\mathrm{r} = 78.4$, $\varepsilon_0 = 8.854\times10^{-12}$ F m^{-1})

Pro srovnání:

- O–O vzdálenost ve vodě ≈ 0.28 nm, 120 molekul v λ-kouli
- Bjerrumova délka (energie páru elem. nábojů = $k_\mathrm{B}T$): $\lambda_\mathrm{B} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon k_\mathrm{B}T} \approx 0.7$ nm

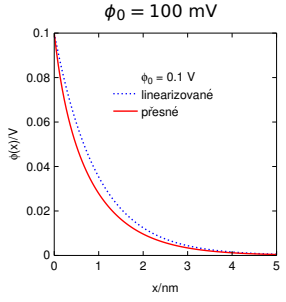
Difuzní vrstva: Gouy–Chapman

$\phi_0 = 50$ mV



1:1 elektrolyt, $c = 0.1$ mol dm^{-3}

$\phi_0 = 100$ mV



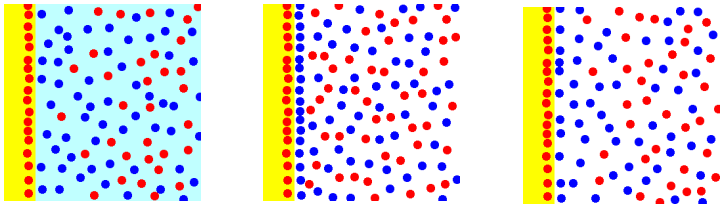
Potenciál (v závislosti na vzdálenosti od povrchu) ubývá exponenciálně v důsledku stínění náboje ionty opačného znaménka

Nazývá se **difuzní vrstva**, protože lze ekvivalentně vysvětlit jako rovnováhu mezi difuzí a přitahováním k elektrodě

Elektrická dvojvrstva II

Nabitý povrch přitahuje **protiionty** (*counterions*).

Gouy-Chapman	**Helmholtz**	**Stern**
nabitý povrch	nabitý povrch	nabitý povrch
difuzní vrstva postupně odstíní náboj	adsorbované protiionty stíní celý náboj	adsorbované protiionty stíní část náboje
neutrální roztok	neutrální roztok	difuzní vrstva stíní zbylý náboj
		neutrální roztok



Povrchový náboj

(povrchový náboj) = − (náboj Gouyovy–Chapmanovy vrstvy)

$$\sigma = -\int_0^\infty (\rho_+ - \rho_-)\mathrm{d}x = -\int_0^\infty cF\left\{\exp\left[-\frac{\phi(x)e}{k_\mathrm{B}T}\right] - \exp\left[\frac{\phi(x)e}{k_\mathrm{B}T}\right]\right\}\mathrm{d}x$$

Použijeme linearizovanou teorii, $\exp(x) \approx 1 + x$, protože $\phi(x)e/k_\mathrm{B}T \ll 1$

$$\sigma \approx \int_0^\infty 2cF\frac{\phi(x)e}{k_\mathrm{B}T}\mathrm{d}x = 2\lambda cF\phi_0\frac{e}{k_\mathrm{B}T} = \frac{\varepsilon}{\lambda}\phi_0 \qquad (1)$$

Kapacita Gouyovy–Chapmanovy dvojvrstvy jako kondenzátoru:

$$\frac{C}{\mathcal{A}} = \frac{\sigma}{\phi_0} = \frac{\varepsilon}{\lambda}$$

Zpravidla se měří diferenciální kapacita, $\mathrm{d}\sigma/\mathrm{d}\phi$, protože obecně $\sigma \not\propto \phi$

Příklad. Molekula mýdla zaujímá na povrchu plochu asi $a = 0.2\,\mathrm{nm}^2$. Protiionty jsou v ⊙ o koncentraci $0.1\,\mathrm{mol\,dm}^{-3}$ v průměru $\lambda = 1$ nm daleko.

a) Jaký je povrchový náboj?
b) Jaké kapacitě kondenzátoru (na m^2) to odpovídá? ($\varepsilon_\mathrm{r} = 78.$)
c) Jaký je potenciál povrchu mýdlové vody?

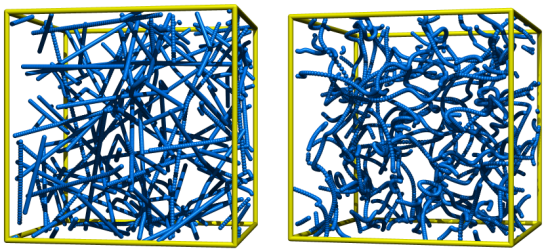
a) $-0.8\,\mathrm{C\,m}^{-2}$, b) $0.7\,\mathrm{F\,m}^{-2}$, c) -1.1 V (mohem méně, protože nejsou splněny předpoklady)

Ionty

[traj/traj.sh]

Plazma, roztoky elektrolytů:

- interakce náboj-náboj ubývá pomalu
- velké odchylky od ideálního chování
- neexistuje B_2



helium T=300 K helium T=10 000 K

Debyeova–Hückelova teorie pro roztoky elektrolytů

Zjednodušující předpoklady:

- rozpouštědlo je homogenní dielektrické kontinuum
- ionty (může být několik druhů) aproximujeme tuhou nabitou kuličkou o průměru σ; jiné než elektrostatické interakce zanedbáváme
- rozložení iontů v okolí vybraného iontu popisujeme pravděpodobnostně jako spojité rozložení náboje (iontová atmosféra); korelace iontů v atmosféře zanedbáváme
- platí $ze\phi \ll k_\mathrm{B}T$ – alespoň „pro většinu iontů“
  – pro 1:1 nastane pro dostatečně zředěný roztok (< $0.1\,\mathrm{mol\,dm}^{-3}$)
  – pro $|z| > 1$ nutné mnohem zředěnější roztoky

Iontová síla:

$$I_c = \frac{1}{2}\sum_i z_i^2 c_i \qquad \text{často pomocí molality: } I = \frac{1}{2}\sum_i z_i^2 \underline{m}_i$$

sčítá se přes všechny ionty v roztoku

Debyeova–Hückelova teorie pro roztoky elektrolytů

Výsledky (stíněný Coulombův nebo Yukawův potenciál) stínění

$$\phi(r) = \frac{1}{4\pi\varepsilon}\frac{ze}{r} \quad \rightarrow \quad \phi(r) = \frac{1}{4\pi\varepsilon}\frac{ze}{r}\exp(-r/\lambda)$$

Debyeova délka (velikost iontové atmosféry): často se značí $\kappa = 1/\lambda$

$$\lambda = \sqrt{\frac{\varepsilon RT}{2I_cF^2}} \qquad \lambda = 0.96\,\mathrm{nm} \text{ pro 1:1, } c = 0.1\,\mathrm{mol\,dm}^{-3}$$
v kouli o poloměru λ je 120 H_2O

Aktivitní koeficient iontu:

$$\ln\gamma_i = -Az_i^2\frac{\sqrt{I_c}}{1+a\sqrt{I_c}} \overset{\sigma=0}{\approx} -Az_i^2\sqrt{I_c} \qquad \text{bodové ionty (limitní zákon)}$$

$$A = \frac{e^3N_\mathrm{A}^2\sqrt{2}}{8\pi(\varepsilon RT)^{3/2}} \qquad (= 1.176\,\mathrm{dm}^{3/2}\,\mathrm{mol}^{-1/2} \text{ pro vodu } 25\,^\circ\mathrm{C})$$

$$a = \sqrt{\frac{2F^2}{\varepsilon RT}}\sigma \qquad (\doteq 1\,\mathrm{dm}^{3/2}\,\mathrm{mol}^{-1/2} \text{ pro } \sigma = 0.3\,\mathrm{nm})$$

- Použitelnost max. do $I_c = 0.1\,\mathrm{mol\,dm}^{-3}$ (jednomocné), jinak ještě míň

Roztok silného elektrolytu

$$\mathrm{Al_2(SO_4)_3} \rightarrow 2\,\mathrm{Al}^{3+} + 3\,\mathrm{SO_4}^{2-}$$

Obecně:

$$\mathrm{K}_{\nu_\oplus}\mathrm{A}_{\nu_\ominus} \rightarrow \nu_\oplus\mathrm{K}^{z_\oplus+} + \nu_\ominus\mathrm{A}^{z_\ominus-}$$

Elektroneutralita (zde definuji: $z_\oplus > 0$, $z_\ominus > 0$):

$$\nu_\oplus z_\oplus = \nu_\ominus z_\ominus$$

⇒ $\gamma_\oplus$ a $\gamma_\ominus$ nejsou samostatně měřitelné běžnými metodami

Střední chemický potenciál (1 = rozpouštědlo, 2 = sůl)

$$\mu_{2\pm} = \frac{\nu_\oplus\mu_\oplus + \nu_\ominus\mu_\ominus}{\nu_\oplus + \nu_\ominus}$$

Střední aktivita ($\nu = \nu_\oplus + \nu_\ominus$)

$$a_{2\pm} = \sqrt[\nu]{a_\oplus^{\nu_\oplus}a_\ominus^{\nu_\ominus}}$$

Iontová síla pro sůl o molaritě c (použije se elektroneutralita):

$$I_c = \frac{1}{2}z_\ominus z_\oplus(\nu_\ominus + \nu_\oplus)c$$

Roztok silného elektrolytu

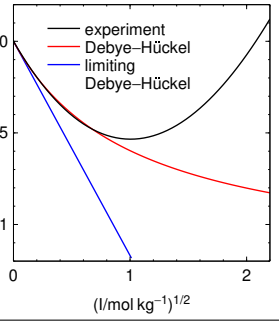
Střední aktivitní koeficient

$$\gamma_{2\pm} = \sqrt[\nu]{\gamma_\oplus^{\nu_\oplus}\gamma_\ominus^{\nu_\ominus}}$$

$$\ln\gamma_{2\pm} \overset{\text{Debye–Hückel}}{=} -z_\ominus z_\oplus A\frac{\sqrt{I_c}}{1+a\sqrt{I_c}}$$

kde $A = 1.176\,\mathrm{dm}^{3/2}\,\mathrm{mol}^{-1/2}$, $a = 1\,\mathrm{dm}^{3/2}\,\mathrm{mol}^{-1/2}$

Test pro ⊙ NaCl:



Definice středního chem.pot. $\nu_\oplus z_\oplus = \nu_\ominus z_\ominus$

$$\mu_{2\pm} = \frac{\nu_\oplus\mu_\oplus + \nu_\ominus\mu_\ominus}{\nu_\oplus + \nu_\ominus}$$

platí i pro dodatkový chem.pot. $= RT\ln\gamma$

$$\frac{\ln\gamma_{2\pm}}{-A\sqrt{I_c}/(1+a\sqrt{I_c})} = \frac{\nu_\oplus z_\oplus^2 + \nu_\ominus z_\ominus^2}{\nu_\oplus + \nu_\ominus} = \frac{\nu_\ominus z_\ominus z_\oplus + \nu_\oplus z_\oplus z_\ominus}{\nu_\oplus + \nu_\ominus} = z_\ominus z_\oplus$$

Aktivitní koeficienty iontů

Vypočtěte

- střední aktivitní koeficient iontů v ⊙ $CaCl_2$, $c = 0.01\,\mathrm{mol\,dm}^{-3}$

  0.71

- střední aktivitní koeficient iontů v ⊙ CH_3COOH, $c = 0.1\,\mathrm{mol\,dm}^{-3}$, je-li stupeň disociace $\alpha = 0.013$

  0.960

- aktivitní koeficient protonů v ⊙ H_2SO_4, $c = 0.01\,\mathrm{mol\,dm}^{-3}$, je-li disociace do 1. stupně úplná a do 2. stupně 60 %

  0.859

Rozpustnost málo rozpustné soli (např. $BaSO_4$):

- klesne v ⊙ obsahujícím jeden z iontů (např. $Ba(NO_3)_2$ nebo Na_2SO_4)
- poněkud stoupne v přítomnosti jiných iontů, protože klesnou aktivitní koeficienty Ba^{2+} a $SO_4{}^{2-}$

Příklad. Součin rozpustnosti síranu barnatého je 1.0×10^{-10}. Vypočtěte rozpustnost $BaSO_4$ a) v čisté vodě a b) v 0.01 M roztoku NaCl.

a) $10\,\mu\mathrm{mol\,dm}^{-3}$, b) $15\,\mu\mathrm{mol\,dm}^{-3}$

- může se také změnit v důsledku změny pH, dochází-li k hydrolýze (šťavelan vápenatý v ⊙ kys. šťavelové, vápenec a oxid uhličitý) aj.