

Síla na náboj  $q$  způsobená nábojem  $Q$ :  $\vec{F} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{qQ}{r^2} \frac{\vec{r}}{r}$

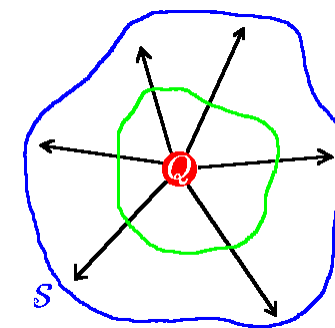
Intenzita pole:  $\vec{\mathcal{E}} = \frac{\vec{F}}{q} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q}{r^2} \frac{\vec{r}}{r}$

Potenciál:  $\phi = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q}{r}$ , platí  $\vec{\nabla}\phi \equiv \frac{\partial}{\partial \vec{r}}\phi \equiv \text{grad } \phi \equiv \left( \frac{\partial}{\partial x'}, \frac{\partial}{\partial y'}, \frac{\partial}{\partial z} \right) \phi = -\vec{\mathcal{E}}$

Celkový tok el. pole kulovou plochou (sférou) o poloměru  $r$ :  $\int_{\text{sféra}} \vec{\mathcal{E}} \cdot d\vec{s} = \frac{Q}{\epsilon_0}$

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

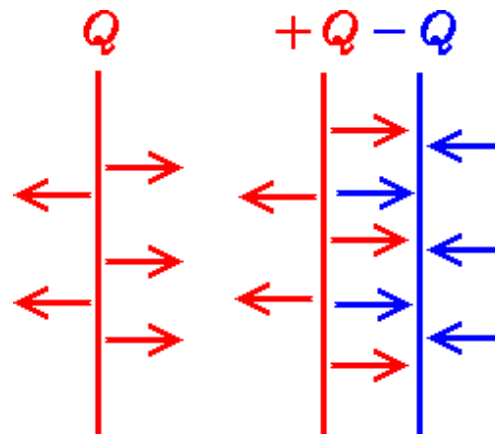
$\Rightarrow$  pro náboj **uvnitř** plochy  $S$  platí:  $\frac{Q}{\epsilon_0} = \oint_S \vec{\mathcal{E}} \cdot d\vec{s}$



Intenzita pole těsně u rovinné desky:  $\mathcal{E} = \frac{Q}{2\epsilon_0\mathcal{A}}$

Intenzita pole mezi deskami kondenzátoru:  $\mathcal{E} = \frac{Q}{\epsilon_0\mathcal{A}}$

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



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

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

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

Efektivní náboj klesne v poměru  $1 : \epsilon_r$  (= definice  $\epsilon_r$ ):

$$Q - Q_s = Q/\epsilon_r$$

Ve stejném poměru klesne intenzita pole ( $\propto$  síla):

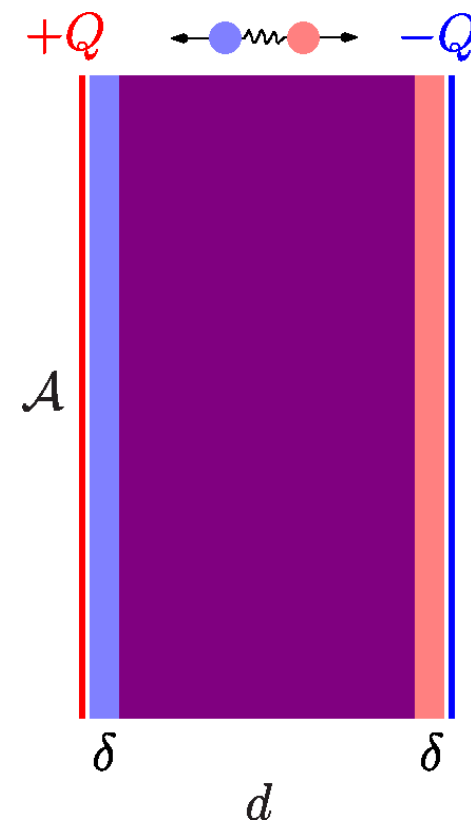
$$\mathcal{E} = \frac{Q}{\mathcal{A}\epsilon_r\epsilon_0} = \frac{Q}{\mathcal{A}\epsilon} \quad (\text{def. } \epsilon = \epsilon_r\epsilon_0)$$

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

$$Q_s = \mathcal{A}\delta\rho = \mathcal{A}P = Q - \frac{Q}{\epsilon_r}, \quad \text{tj. } Q = \frac{Q}{\epsilon_r} + Q_s = \frac{Q}{\epsilon_r} + \mathcal{A}P$$

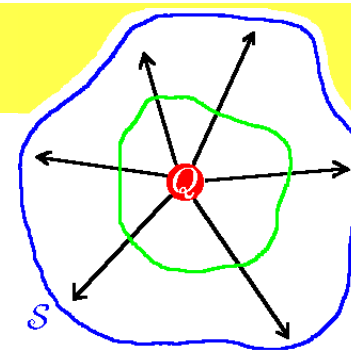
vydělíme  $\mathcal{A}$  a *definujeme* elektrickou indukci:  $D \equiv \frac{Q}{\mathcal{A}} = \epsilon\mathcal{E} = \frac{Q}{\mathcal{A}\epsilon_r} + P = \epsilon_0\mathcal{E} + P$

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



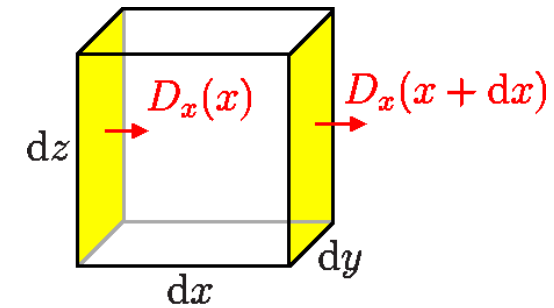
Zachovává se počet el. indukčních čar:

$$Q = \oint_S \vec{D} \cdot d\vec{s}, \quad \vec{D} = \epsilon \vec{E}$$



Integrál spočítáme přes povrch krychličky  $dx \times dy \times dz$ :

$$\begin{aligned} dQ = dV\rho = \oint_S \vec{D} \cdot d\vec{s} &= dydz[D_x(x+dx) - D_x(x)] \\ &+ dx dz[D_y(y+dy) - D_y(y)] \\ &+ dx dy[D_z(z+dz) - D_z(z)] \end{aligned}$$



$$= dx dy dz \left( \frac{\partial D_x}{\partial x} + \frac{\partial D_y}{\partial y} + \frac{\partial D_z}{\partial z} \right) = -dV \epsilon \left( \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} \right)$$

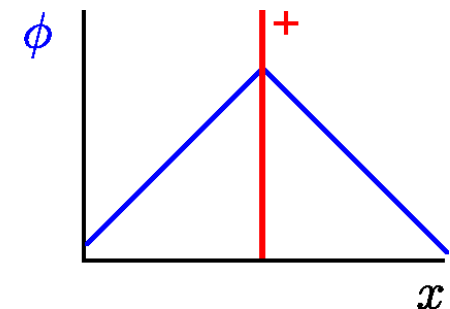
kde  $\rho = dQ/dV$  je hustota náboje a permitivita je konstantní.

zde  $\Delta$  značí:

$$\Delta \phi = \phi^{\text{vpravo}} - \phi^{\text{vlevo}}$$

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

**Poissonova rovnice:**  $\nabla^2 \phi = -\frac{\rho}{\epsilon}$  nebo v 1D:  $\frac{d^2 \phi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\epsilon}$



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

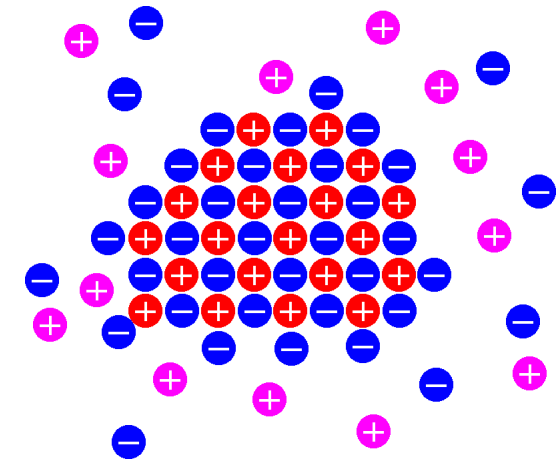
- Ionizace (disociace/protonizace) skupin (-COOH se nabije záporně, -NH<sub>2</sub> kladně)

- Přednostní rozpouštění či adsorpce iontů (AgCl v  $\ominus$  NaCl se nabije záporně)

Ionty se adsorbují z  $\ominus$  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

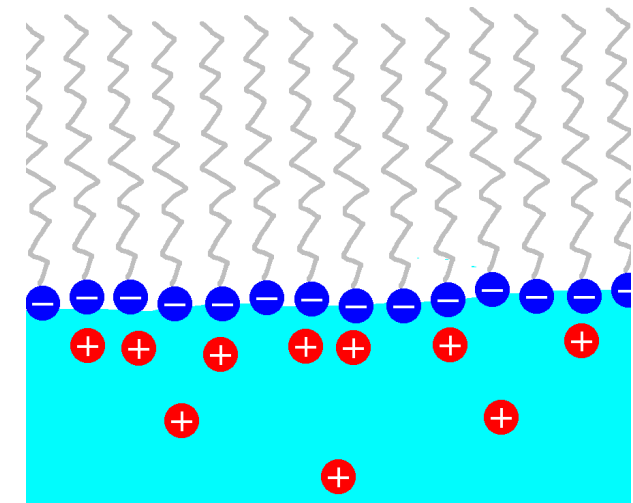


- Přednostní adsorpce povrchově aktivní látky (povrch mýdlové vody je záporný)

- Izomorfní substituce (Al<sup>3+</sup>/Si<sup>4+</sup> na povrchu jílu)

- Rozštípnutí krystalu

**Otázka: co tento náboj udělá v  $\ominus$ ?**



# Elektrická dvojvrstva: Tak ne!

Mějme  $\odot$  NaCl mezi elektrodami. Intenzita elektrostatického pole =  $\mathcal{E}$ .

Ionty s elektrodou neinteragují (o interakci až později...)

Jak se bude měnit koncentrace  $\text{Na}^+$  a  $\text{Cl}^-$  mezi elektrodami?

## Naivní řešení:

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

~~pot. energie kationtu =  $e\phi(x)$~~

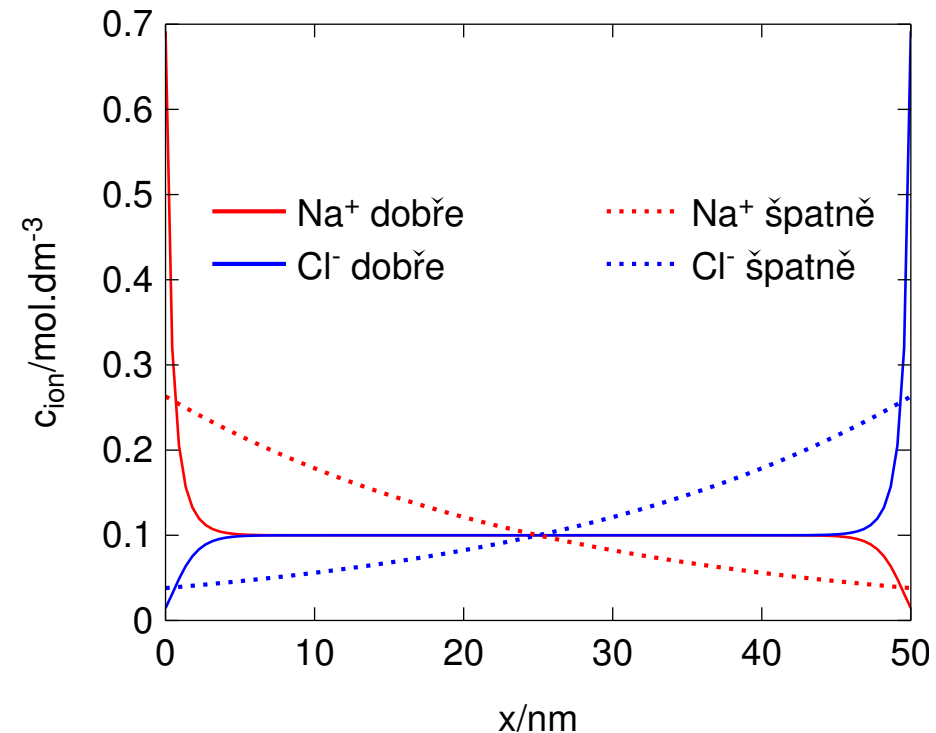
~~pravděpodobnost:~~

$$\exp[-e\phi(x)/k_B T] = \exp(e\mathcal{E}x/k_B T)$$

~~pot. energie aniontu =  $-e\phi(x)$~~

~~pravděpodobnost:~~

$$\exp[-e\phi(x)/k_B T] = \exp(-e\mathcal{E}x/k_B T)$$



**Př.** NaCl  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ , vzdálenost elektrod = 50 nm, napětí = 50 mV  $\uparrow$

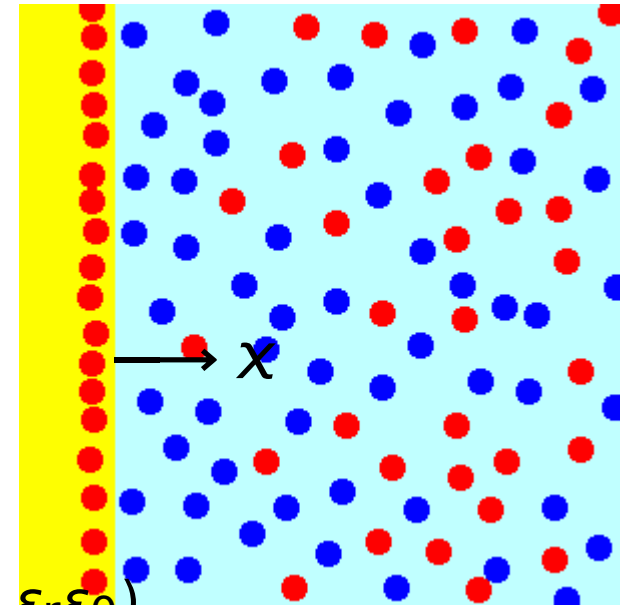
Neutralita (nulový potenciál) uprostřed

1 eV = 96 485 J/mol

— : správně

..... : naivní řešení odporuje požadavku elektroneutality objemové fáze

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



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

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

$$\rho_+ = cF \exp\left[-\frac{\phi(x)e}{k_B T}\right] \quad \rho_- = cF \exp\left[\frac{\phi(x)e}{k_B T}\right]$$

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

Rovnice pro potenciál (Poisson–Boltzmann):

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

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

$$\exp(x) = \frac{x^0}{0!} + \frac{x^1}{1!} + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots \approx 1 + x \Rightarrow \frac{d^2\phi}{dx^2} = \frac{2cF}{\varepsilon} \frac{\phi e}{k_B T} \Rightarrow \phi = \phi_0 e^{-x/\lambda}$$

$$\lambda = \sqrt{\frac{\varepsilon k_B T}{2cF e}} = \sqrt{\frac{\varepsilon R T}{2cF^2}} = \text{Debyeova stínící délka, směr: } \lambda = \sqrt{\frac{\varepsilon R T}{2I_c F^2}}$$

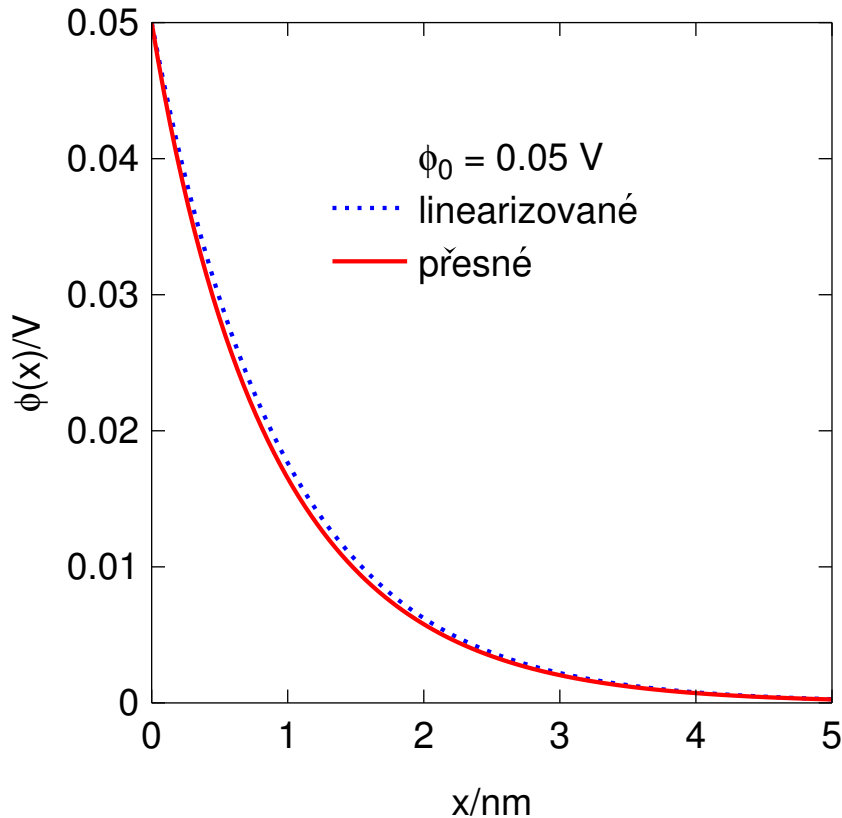
**Příklad.** NaCl ve vodě  $c = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $25^\circ\text{C} \Rightarrow \lambda = 0.96 \text{ nm}$   
( $\varepsilon = \varepsilon_r \varepsilon_0$ ,  $\varepsilon_r = 78.4$ ,  $\varepsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$ )

## Pro srovnání:

- O–O vzdálenost ve vodě  $\approx 0.28 \text{ nm}$ , 120 molekul v  $\lambda$ -kouli

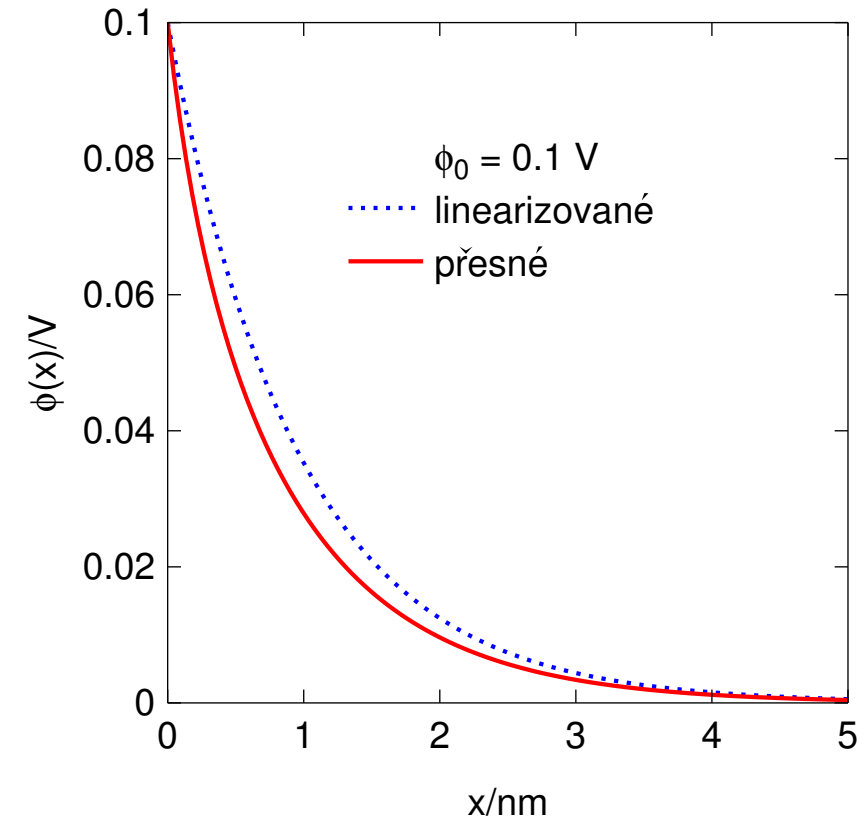
- Bjerrumova délka (energie páru elem. nábojů =  $k_B T$ ):  $\lambda_B = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon k_B T} \approx 0.7 \text{ nm}$

$\phi_0 = 50 \text{ mV}$



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

$\phi_0 = 100 \text{ mV}$



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



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

## Gouy-Chapman

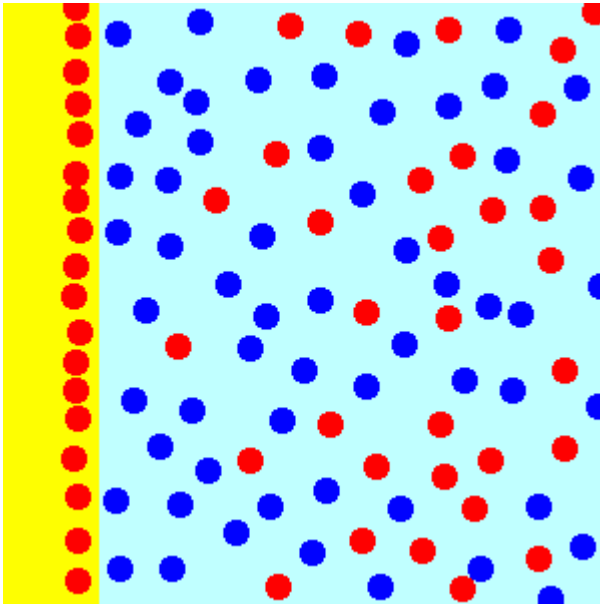
nabitý povrch

---

difuzní vrstva postupně  
odstíní náboj

---

neutrální roztok



## Helmholtz

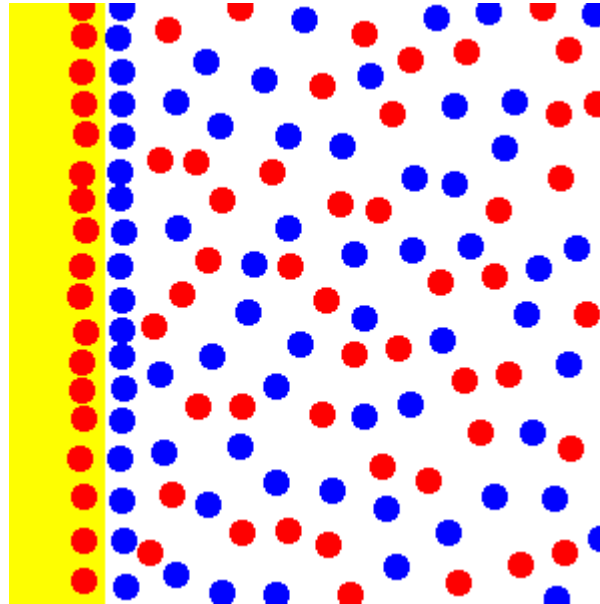
nabitý povrch

---

adsorbované protiionty  
stíní celý náboj

---

neutrální roztok



## Stern

nabitý povrch

---

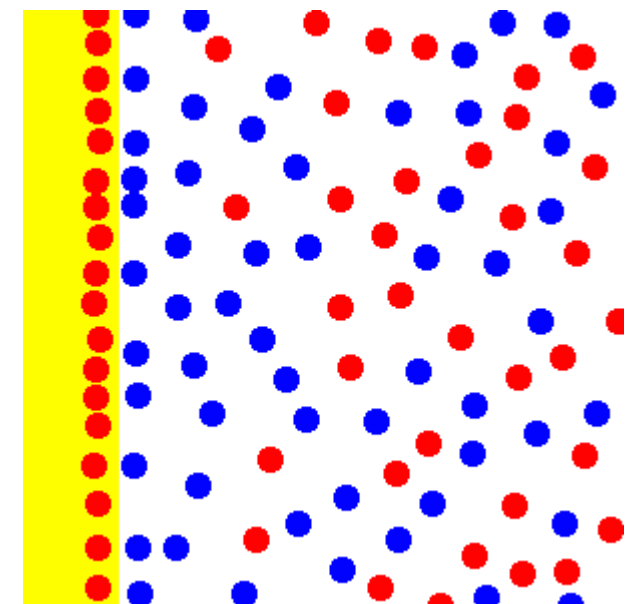
adsorbované protiionty  
stíní část náboje

---

difuzní vrstva stíní  
zbylý náboj

---

neutrální roztok



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

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

Použijeme linearizovanou teorii,  $\exp(x) \approx 1 + x$ , protože  $\phi(x)e/k_B T \ll 1$

$$\sigma \approx \int_0^{\infty} 2cF \frac{\phi(x)e}{k_B T} dx = 2\lambda cF \phi_0 \frac{e}{k_B T} = \frac{\epsilon}{\lambda} \phi_0 \quad (1)$$

Kapacita Gouyovy–Chapmanovy dvojvrstvy jako kondenzátoru:

$$\frac{C}{A} = \frac{\sigma}{\phi_0} = \frac{\epsilon}{\lambda}$$

Zpravidla se měří diferenciální kapacita,  $d\sigma/d\phi$ , protože obecně  $\sigma \propto \phi$

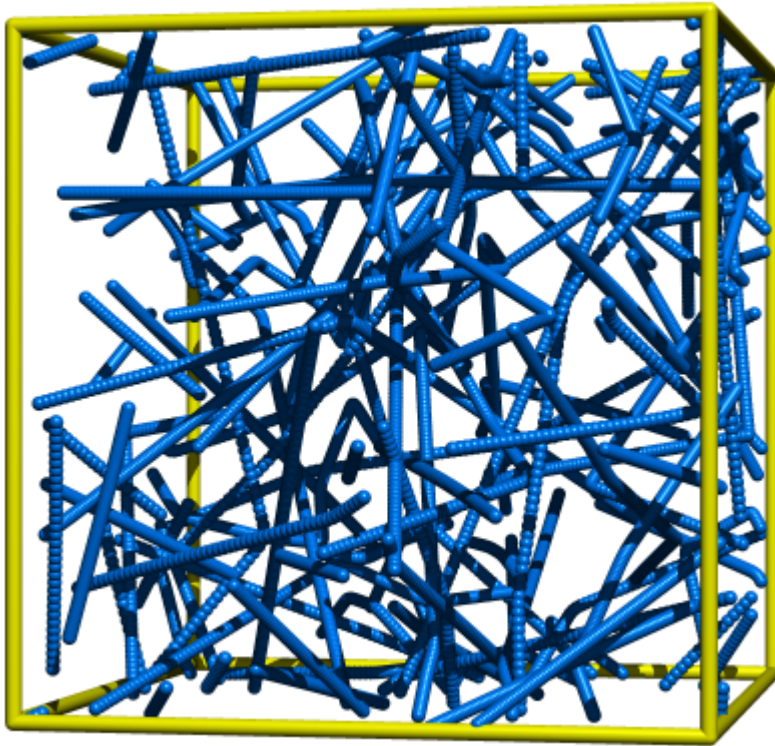
**Příklad.** Molekula mýdla zaujímá na povrchu plochu asi  $a = 0.2 \text{ nm}^2$ . Protionty jsou v  $\odot$  o koncentraci  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  v průměru  $\lambda = 1 \text{ nm}$  daleko.

- Jaký je povrchový náboj?
- Jaké kapacitě kondenzátoru (na  $\text{m}^2$ ) to odpovídá? ( $\epsilon_r = 78$ .)
- Jaký je potenciál povrchu mýdlové vody?

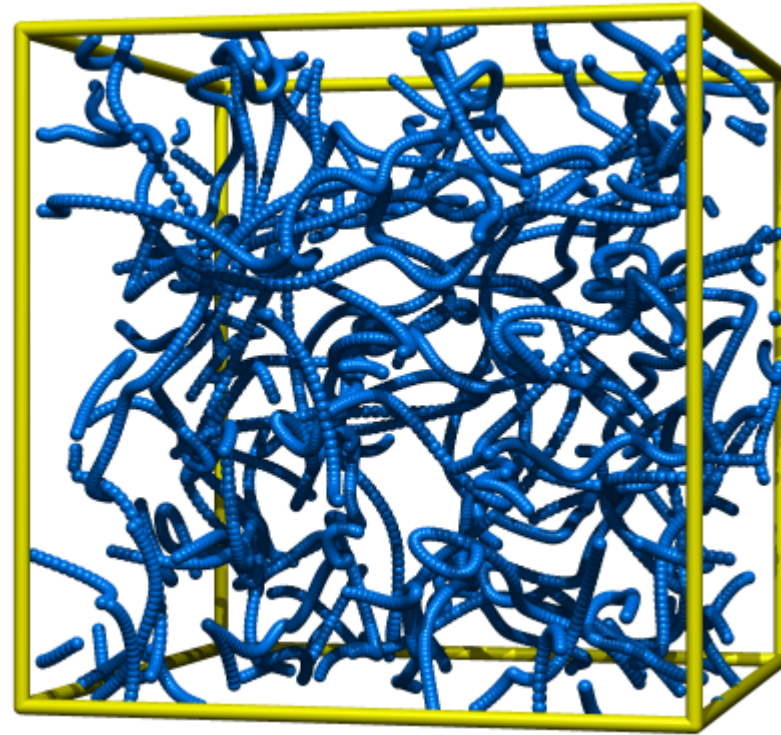
a)  $-0.8 \text{ C m}^{-2}$ , b)  $0.7 \text{ F m}^{-2}$ , c)  $-1.1 \text{ V}$  (mnohem méně, protože nejsou splněny předpoklady)

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

Zjednodušující předpoklady:

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

---

**Iontová síla:**

$$I_c = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i$$

často pomocí molalit:  $I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 m_i$

sčítá se přes všechny ionty v roztoku

Výsledky (stíněný Coulombův nebo Yukawův potenciál)

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

stínění

Debyeova délka (velikost iontové atmosféry):

často se značí  $\kappa = 1/\lambda$

$$\lambda = \sqrt{\frac{\epsilon RT}{2I_c F^2}}$$

$\lambda = 0.96 \text{ nm}$  pro 1:1,  $c = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$   
v kouli o poloměru  $\lambda$  je 120  $\text{H}_2\text{O}$

Aktivitní koeficient iontu:

$$\ln \gamma_i = -Az_i^2 \frac{\sqrt{I_c}}{1 + a\sqrt{I_c}}$$

$\sigma \approx 0 \rightarrow -Az_i^2 \sqrt{I_c}$  bodové ionty  
(limitní zákon)

$$A = \frac{e^3 N_A^2 \sqrt{2}}{8\pi(\epsilon RT)^{3/2}} \quad (= 1.176 \text{ dm}^{3/2} \text{ mol}^{-1/2} \text{ pro vodu } 25^\circ\text{C})$$

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

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



Obecně:



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

$$\nu_{\oplus}z_{\oplus} = \nu_{\ominus}z_{\ominus}$$

$\Rightarrow \gamma_{\oplus}$  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** ( $\nu = \nu_{\oplus} + \nu_{\ominus}$ )

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

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

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

## Střední aktivitní koeficient

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

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

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

Test pro  $\odot$  NaCl:

Definice středního chem.pot.

$$\nu_{\oplus} z_{\oplus} = \nu_{\ominus} z_{\ominus}$$

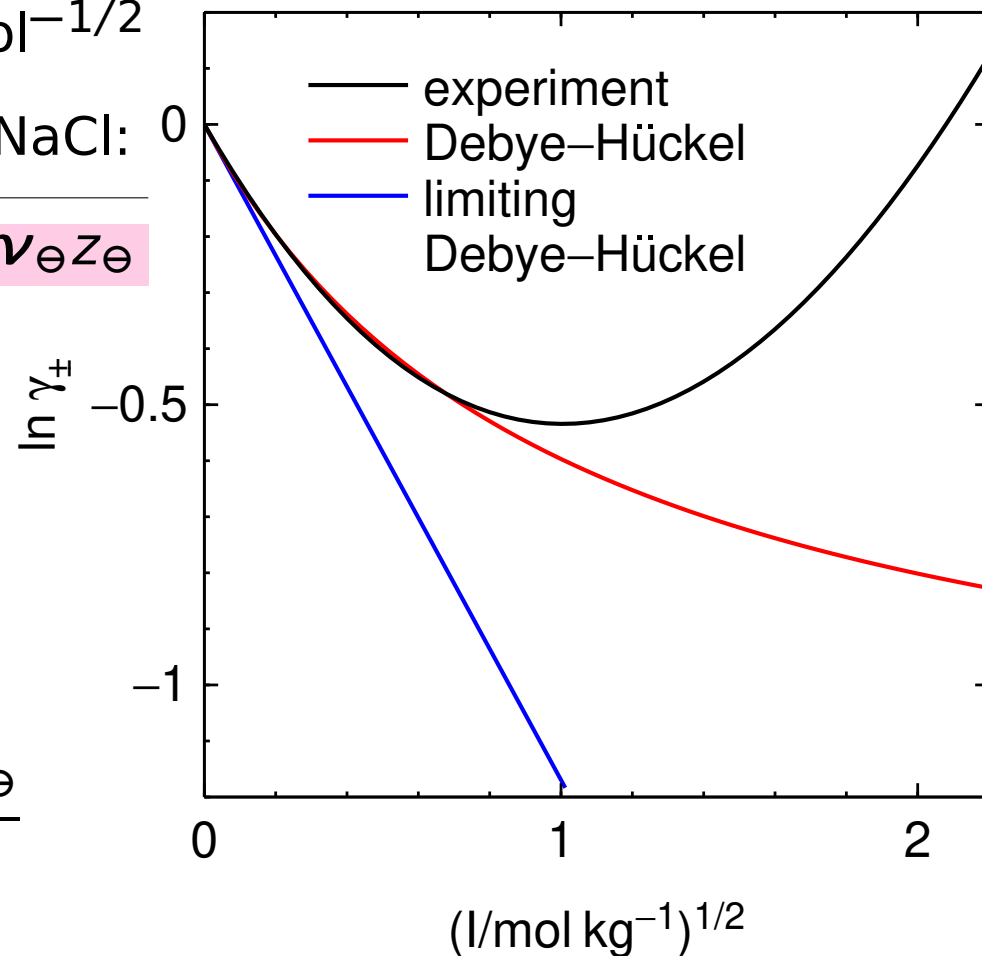
$$\mu_{2\pm} = \frac{\nu_{\oplus} \mu_{\oplus} + \nu_{\ominus} \mu_{\ominus}}{\nu_{\oplus} + \nu_{\ominus}}$$

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

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

$$= \frac{\nu_{\ominus} z_{\ominus} z_{\oplus} + \nu_{\oplus} z_{\oplus} z_{\ominus}}{\nu_{\oplus} + \nu_{\ominus}}$$

$$= z_{\ominus} z_{\oplus}$$



## Vypočtete

- střední aktivní koeficient iontů v  $\ominus$   $\text{CaCl}_2$ ,  $c = 0.01 \text{ mol dm}^{-3}$  117'0
- střední aktivní koeficient iontů v  $\ominus$   $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $c = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ , je-li stupeň disociace  $\alpha = 0.013$  096'0
- aktivní koeficient protonů v  $\ominus$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $c = 0.01 \text{ mol dm}^{-3}$ , je-li disociace do 1. stupně úplná a do 2. stupně 60% 658'0

Rozpustnost málo rozpustné soli (např.  $\text{BaSO}_4$ ):

- klesne v  $\ominus$  obsahujícím jeden z iontů (např.  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  nebo  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )
- poněkud stoupne v přítomnosti jiných iontů, protože klesnou aktivní koeficienty  $\text{Ba}^{2+}$  a  $\text{SO}_4^{2-}$

**Příklad.** Součin rozpustnosti síranu barnatého je  $1.0 \times 10^{-10}$ . Vypočtete rozpustnost  $\text{BaSO}_4$  a) v čisté vodě a b) v 0.01 M roztoku  $\text{NaCl}$ .

$10 \mu\text{mol dm}^{-3}$ ,  $15 \mu\text{mol dm}^{-3}$

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