

Lehký úvod do elektrostatiky: vakuum

1/20
μ09

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


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

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

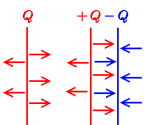
Celkový tok el. pole kulovou plochou (sférou) o poloměru r : $\int_{\text{sféra}} E \cdot dS = \frac{Q}{\epsilon_0}$

Zachování počtu siločar (∫ nezavisí na r ani směru plochy)

⇒ pro náboj **uvnitř** plochy S platí: $\frac{Q}{\epsilon_0} = \int_S E \cdot dS$



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



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

(A = plocha desky, $S = 2A$)

Difúzní vrstva: Gouy-Chapman

6/20
μ09

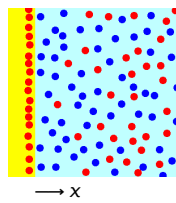
- elektrický potenciál v objemové fázi je $\phi(\infty) = 0$
- elektrický potenciál na elektrodě je $\phi(0) = \phi_0$ (o původ ϕ_0 se zatím nebudeme starat)
- ionty jsou nabité body, elektroda je tuhá zed'
- elektroda neinteraguje (žádná adsorpce)
- koncentraci iontů nahradíme průměrnou hodnotou (zanedbáváme korelace iontů)
- rozpuštědlo je dielektrické kontinuum (permitivita = $\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0$)
- omezíme se na roztok soli 1:1 o koncentraci c (lze snadno zobecnit)

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

Objemová hustota náboje: $\rho = \sum_i z_i \rho_i = \rho_+ - \rho_-$, 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: $\frac{d^2\phi}{dx^2} = \frac{cF}{\epsilon} [e^{\phi e/k_B T} - e^{-\phi e/k_B T}]$



Lehký úvod do elektrostatiky: dielektrikum

2/20
μ09

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

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

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

Efektivní náboj klesne v poměru 1 : ϵ_r (= definice ϵ_r):

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

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

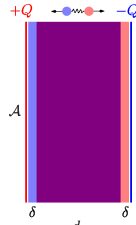
$$E = \frac{Q}{A\epsilon_r \epsilon_0} = \frac{Q}{A\epsilon} \quad (\text{def. } \epsilon = \epsilon_r \epsilon_0)$$

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

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

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

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



Difúzní vrstva: Gouy-Chapman

7/20
μ09

Rovnice pro potenciál (Poisson-Boltzmann):

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

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

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

$$\lambda = \sqrt{\frac{\epsilon k_B T}{2cF e}} = \sqrt{\frac{\epsilon RT}{2cF^2}} = \text{Debyeova stínící délka, směřs: } \lambda = \sqrt{\frac{\epsilon RT}{2IcF^2}}$$

Příklad. NaCl ve vodě $c = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$, $25^\circ\text{C} \Rightarrow \lambda = 0.96 \text{ nm}$
($\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0$, $\epsilon_r = 78.4$, $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$)

Pro srovnání:

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

Poissonova rovnice

3/20
μ09

Zachovává se počet el. indukčních čar:

$$Q = \int_S \vec{D} \cdot d\vec{S}, \quad \vec{D} = \epsilon \vec{E}$$

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

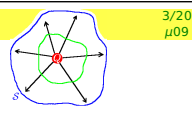
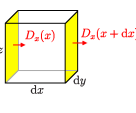
$$dQ = dV\rho = \int_S \vec{D} \cdot d\vec{S} = dydz[D_x(x+dx) - D_x(x)] + dx dz[D_y(y+dy) - D_y(y)] + dx dy[D_z(z+dz) - D_z(z)]$$

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

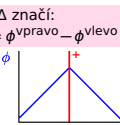
kde $\rho = dQ/dV$ je hustota náboje a permitivita je konstantní.

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: $\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\epsilon}$

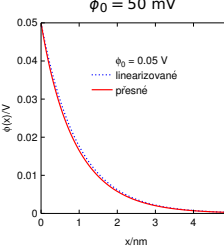
zde Δ značí:
 $\Delta\phi = \phi_{\text{vpravo}} - \phi_{\text{vlevo}}$



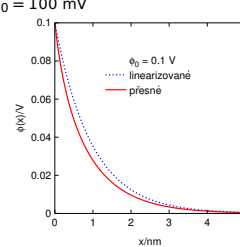
Difúzní vrstva: Gouy-Chapman

8/20
μ09

$\phi_0 = 50 \text{ mV}$



$\phi_0 = 100 \text{ mV}$



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

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

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

Elektrická dvojvrstva - vznik

4/20
μ09

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

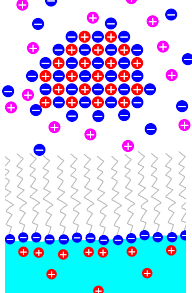
- Ionizace (disociace/protonizace) skupin (-COOH se nabije záporně, -NH₂ kladně)
- Přednostní rozpouštění či adsorpce iontů (AgCl v \ominus NaCl se nabije záporně)

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)
- Izomorfnní substituce ($\text{Al}^{3+}/\text{Si}^{4+}$ na povrchu jílu)
- Rozštěpnutí krystalu

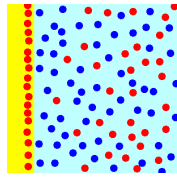
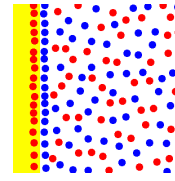
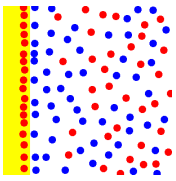
Otázka: co tento náboj udělá v \ominus ?



Elektrická dvojvrstva II

9/20
μ09

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

Gouy-Chapman	Helmholtz	Stern
nabíty povrch	nabíty povrch	nabíty povrch
difúzní vrstva postupně odstíní náboj	adsorbované protiionty stíní celý náboj	adsorbované protiionty stíní část náboje
neutrální roztok	neutrální roztok	difúzní vrstva stíní zbylý náboj
		

Elektrická dvojvrstva: Tak ne!

5/20
μ09

Mějme \ominus NaCl mezi elektrodami. Intenzita elektrostatického pole = E . Ionty s elektrodou neinteragují (o interakci až později...)

Jak se bude měnit koncentrace Na^+ a Cl^- mezi elektrodami?

Naivní řešení:

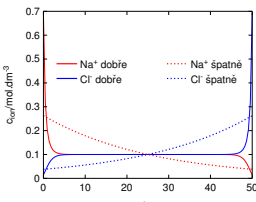
elst. potenciál = $\phi(x) = -Ex$

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

pravděpodobnost: $\exp[-e\phi(x)/k_B T] = \exp(eEx/k_B T)$

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

pravděpodobnost: $\exp[-e\phi(x)/k_B T] = \exp(-eEx/k_B T)$



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

Neutralita (nulový potenciál) uprostřed 1 eV = 96485 J/mol

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

Povrchový náboj

10/20
μ09

(povrchový náboj) = - (náboj Gouy-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 $\phi(x)e/k_B T \ll 1$

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

Kapacita Gouy-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 $\sigma \neq \phi$

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

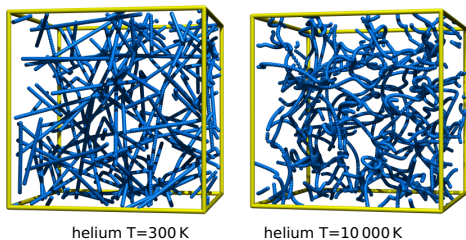
- Jaký je povrchový náboj?
- Jaké kapacitě kondenzátoru (na m^2) to odpovídá? ($\epsilon_r = 78$.)
- Jaký je potenciál povrchu mýdlové vody?

(a) -0.8 C m^{-2} , (b) 0.7 F m^{-2} , (c) -1.1 V (mohlo by měnit se, protože nejsou vzhledem k předpokladům)

Ionty [traj/traj.sh] 11/20 μ09

Plazma, roztoky elektrolytů:

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



Debyeova-Hückelova teorie pro roztoky elektrolytů 12/20 μ09

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 $ze\phi \ll k_B T$ - 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:

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

sčítá se přes všechny ionty v roztoku

Aktivní koeficienty iontů – příklad 1 16/20 μ09

Vypočítejte střední aktivní koeficient iontů v ϕ CaCl_2 , $c = 0.01 \text{ mol dm}^{-3}$

$$I_c = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i = \frac{1}{2} [2^2 c + 1^2 \cdot 2c] = 3c$$

$$\ln \gamma_{\pm} = -A z_{\oplus} z_{\ominus} \frac{\sqrt{I_c}}{1 + a \sqrt{I_c}} = -A \cdot 2 \cdot 1 \cdot \frac{\sqrt{I_c}}{1 + a \sqrt{I_c}} = -1.176 \cdot 2 \cdot \frac{\sqrt{0.03}}{1 + \sqrt{0.03}} = -0.3473 \Rightarrow \gamma_{\pm} = 0.71$$

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

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

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

$$a = 1 \text{ dm}^{3/2} \text{ mol}^{-1/2}$$

Debyeova-Hückelova teorie pro roztoky elektrolytů 13/20 μ09

Výsledky (stíněný Coulombův nebo Yukawův potenciál)

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

Debyeova délka (velikost iontové atmosféry):

často se značí $\kappa = 1/\lambda$

$$\lambda = \sqrt{\frac{\epsilon RT}{2I_c F^2}} \quad \lambda = 0.96 \text{ nm pro } 1:1, c = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$$

v kouli o poloměru λ je 120 H_2O

Aktivní koeficient iontu:

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

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

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

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

Aktivní koeficienty iontů – příklad 2 17/20 μ09

Vypočítejte střední aktivní koeficient iontů v ϕ CH_3COOH , $c = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$, je-li stupeň disociace $\alpha = 0.013$

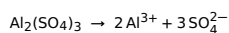
$$c_{\oplus} = c_{\ominus} = \alpha c, \quad I_c = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i = \frac{1}{2} [1^2 c_{\oplus} + 1^2 c_{\ominus}] = c_{\oplus} = \alpha c = 0.0013 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\ln \gamma_{\pm} = -A \cdot 1 \cdot 1 \cdot \frac{\sqrt{I_c}}{1 + a\sqrt{I_c}} = -1.176 \cdot \frac{\sqrt{0.0013}}{1 + \sqrt{0.0013}} = -0.0409 \Rightarrow \gamma_{\pm} = 0.96$$

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

$$a = 1 \text{ dm}^{3/2} \text{ mol}^{-1/2}$$

Roztok silného elektrolytu 14/20 μ09



Obecně:



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

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

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

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

$$\mu_i = \mu_i^{\ominus} + RT \ln a_i$$

$$a_i = \exp\left(\frac{\mu_i - \mu_i^{\ominus}}{RT}\right)$$

Roztok silného elektrolytu 15/20 μ09

Střední aktivní koeficient

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

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

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

Test pro ϕ NaCl \rightarrow

Z definice středního chem. pot. $\nu_{\oplus} z_{\oplus} = \nu_{\ominus} z_{\ominus}$

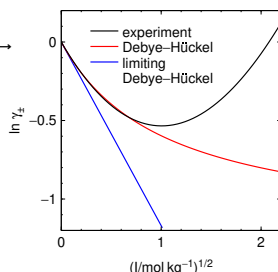
$$\mu_{2\pm} = \frac{\nu_{\oplus} \mu_{\oplus} + \nu_{\ominus} \mu_{\ominus}}{\nu_{\oplus} + \nu_{\ominus}}$$

která platí i pro dodatkový chem. pot. $\mu^E = RT \ln \gamma$

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

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

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



Rozpustnost málo rozpustné soli 19/20 μ09

Příklad. Součin rozpustnosti síranu barnatého je 1.0×10^{-10} . Vypočítejte rozpustnost BaSO_4

a) v čisté vodě:

$$K_S = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = c^2 \Rightarrow c = \sqrt{K_S} = 1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} = 10 \mu\text{mol L}^{-1}$$

$$I_c = \frac{1}{2} [2^2 c + 2^2 c] = 4c$$

$$\ln \gamma_{\pm} = -A \cdot 2 \cdot 2 \sqrt{I_c} = -1.176 \cdot 4 \cdot \sqrt{4 \times 10^{-5}} \Rightarrow \gamma_{\pm} = 0.971$$

$$K_S = a_{\text{Ba}^{2+}} a_{\text{SO}_4^{2-}} = \gamma_{\pm}^2 [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = \gamma_{\pm}^2 c^2 \Rightarrow c = \sqrt{K_S/\gamma_{\pm}} = 10.3 \mu\text{mol L}^{-1} \approx 10 \mu\text{mol L}^{-1}$$

Obecně vede k transcendentní rovnici, lze řešit numericky softwarem nebo iteracemi (z nové koncentrace spočítáme nový aktivní koeficient).

b) v 0.01 M roztoku NaCl:

$$[\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] \ll [\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-] \Rightarrow I_c \approx [\text{NaCl}] = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$$

$$\ln \gamma_{\pm} = -A \cdot 2 \cdot 2 \sqrt{I_c} (1 + \sqrt{I_c}) = -1.176 \cdot 4 \cdot \sqrt{0.01} (1 + \sqrt{0.01}) \Rightarrow \gamma_{\pm} = 0.652$$

$$K_S = a_{\text{Ba}^{2+}} a_{\text{SO}_4^{2-}} = \gamma_{\pm}^2 [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = \gamma_{\pm}^2 c^2 \Rightarrow c = \sqrt{K_S/\gamma_{\pm}} = 15.3 \mu\text{mol L}^{-1} \approx 15 \mu\text{mol L}^{-1}$$

Rozpustnost málo rozpustné soli 20/20 μ09

- klesne v ϕ obsahujícím jeden z iontů
např. rozpustnost BaSO_4 klesne po přidání $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ nebo Na_2SO_4
- poněkud stoupne v přítomnosti jiných (neinteragujících) iontů, protože klesnou aktivní koeficienty iontů tvořících sůl
např. BaSO_4 v roztoku NaCl
- může se také změnit v důsledku změny pH, dochází-li k hydrolyze
např. vápenc a oxid uhličitý, štavelan vápenatý v ϕ kyseliny štavelové
- může se změnit v důsledku komplexace
např. AgCl v roztoku KCl má několikanásobně vyšší rozpustnost než v čisté vodě, protože vznikají komplexní ionty AgCl_2^- , AgCl_3^{2-} , AgCl_4^{3-}