

Karel Teige

Adsorpce elektrolytu v elektrických dvojvrstvách

Časopis pro pěstování matematiky a fysiky, Vol. 60 (1931), No. 3, 176--182

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/123938>

Terms of use:

© Union of Czech Mathematicians and Physicists, 1931

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

Adsorpce elektrolytu v elektrických dvojvrstvách.

Dr. Karel Teige.

(Došlo 27. října 1930.)

V práci „Elektrické dvojvrstvy v elektrolytech“¹⁾ jsem odvodil vzorce pro množství iontů v místě, kde je elektrický potenciál φ , který, přihlížíme-li k změně dielektrické konstanty s koncentrací elektrolytu, možno psáti ve tvaru

$$n_+ = ne^{-\alpha\varphi} \cdot \sqrt{\frac{n_-}{n_+}} \cdot e^{\frac{\varepsilon^2}{kT} \sqrt{\frac{8\pi e^2}{kT}} \left(\frac{\sqrt{n_+ n_-}}{D^{1/2}(n_+, n_-)} - \frac{\sqrt{n_-}}{D^{1/2}(n, n)} \right)} \quad (1)$$

$$n_- = ne^{\alpha\varphi} \cdot \sqrt{\frac{n_+}{n_-}} \cdot e^{\frac{\varepsilon^2}{kT} \sqrt{\frac{8\pi e^2}{kT}} \left(\frac{\sqrt{n_+ n_-}}{D^{1/2}(n_+, n_-)} - \frac{\sqrt{n_+}}{D^{1/2}(n, n)} \right)}; \quad (2)$$

při tom je

ε elementární náboj elektrický,

k Boltzmannova konstanta,

T absolutní teplota,

$D(n_+, n_-)$ dielektrická konstanta v místě, kde je počet kationtů n_+ v cm^3 a počet aniontů n_- v cm^3 , a konečně

$$\alpha = \frac{\varepsilon}{kT}.$$

Závisí-li dielektrická konstanta na hustotě iontů, tu z odvozených vzorců plyne zvláštní druh adsorpce elektrolytu, který má svůj původ, jak z odvození hořejších vzorců v uvedené práci plyne, v elektrostatických silách meziiontových. Ovšem abychom tento problém ovládli matematicky, musíme se omeziti na malé koncentrace, kde můžeme předpokládati, že dielektrická konstanta ubývá lineárně s hustotou iontů, kdy tedy možno psáti

$$D(n_+, n_-) = D_0 - D_1(n_+ + n_-).$$

¹⁾ Čas. pro pěst. mat. a fys. sv. 58, str. 125, r. 1928.

Je-li, jak předpokládáme, druhý člen pravé strany velmi malý proti prvnímu, možno psáti dále

$$\frac{1}{D_0^{\frac{3}{2}}(n_+, n_-)} = \frac{1}{D_0^{\frac{3}{2}}} \left(1 + \frac{3}{2} \frac{D_1}{D_0} (n_+ + n_-) \right).$$

Znásobíme-li pak navzájem rovnice (1) a (2) a dosadíme-li tam tuto hodnotu za $D^{\frac{3}{2}}$, dostaneme po odmocnění

$$\sqrt{n_+ n_-} = n \cdot e^{\psi}, \quad (3)$$

kde

$$\psi = \frac{\varepsilon^2}{D_0 k T} \sqrt{\frac{8\pi\varepsilon^2}{D_0 k T}} \left\{ \sqrt{n_+ n_-} \left(1 + \frac{3}{2} \frac{D_1}{D_0} (n_+ + n_-) \right) - \sqrt{n} \left(1 + 3 \frac{D_1}{D_0} n \right) \right\}.$$

Vzájemným dělením výrazů (1) a (2) máme

$$n_+ = n_- \cdot e^{-\alpha\varphi}. \quad (4)$$

Do výrazu pro $\sqrt{n_+ n_-}$, který, jelikož se omezujeme na malá ψ , možno psáti ve tvaru

$$\sqrt{n_+ n_-} = n(1 + \psi),$$

dosadíme za n_+ a n_- přibližnou hodnotu

$$n_+ = n \cdot e^{-\frac{1}{2}\alpha\varphi}, \quad n_- = n \cdot e^{\frac{1}{2}\alpha\varphi},$$

čímž máme

$$\sqrt{n_+ n_-} = n \left(1 + \frac{\varepsilon^2}{D_0 k T} \sqrt{\frac{8\pi\varepsilon^2}{D_0 k T}} \left\{ \sqrt{n} \left[1 + \frac{3}{2} \frac{D_1}{D_0} n \left(2 + \left(\frac{\alpha}{2} \right)^2 \varphi^2 \right) \right] - \sqrt{n} \left(1 + 3 \frac{D_1}{D_0} n \right) \right\} \right) = n(1 + \zeta \cdot n^{\frac{3}{2}} \varphi^2),$$

kde značí

$$\zeta = \frac{\varepsilon^2}{D_0 k T} \cdot \sqrt{\frac{8\pi\varepsilon^2}{D_0 k T}} \cdot \frac{3}{2} \frac{D_1}{D_0} \cdot \left(\frac{\alpha}{2} \right)^2. \quad (5)$$

Dosadíme-li pak do vzorce pro $\sqrt{n_+ n_-}$ po prvé za n_- podle vzorce (3), po druhé za n_+ , obdržíme konečně

$$n_+ = n e^{-\frac{1}{2}\alpha\varphi} \{ 1 + \zeta n^{\frac{3}{2}} \varphi^2 \},$$

$$n_- = n e^{\frac{1}{2}\alpha\varphi} \{ 1 + \zeta n^{\frac{3}{2}} \varphi^2 \}.$$

Hustota elektrického náboje v místě, kde je elektrický potenciál φ , bude

$$\varepsilon(n_+ - n_-) = n\varepsilon(1 + \zeta n^{\frac{3}{2}} \varphi^2) (e^{-\frac{1}{2}\alpha\varphi} - e^{\frac{1}{2}\alpha\varphi}),$$

čímž Poissonova diferenciální rovnice pro φ nabude tvaru

$$\begin{aligned} \frac{d^2\varphi}{dz^2} &= \frac{4\pi n\varepsilon}{D} (1 + \zeta n^{\frac{2}{3}} \varphi^2) (e^{\frac{1}{2}a\varphi} - e^{-\frac{1}{2}a\varphi}) = \\ &= \frac{4\pi n\varepsilon}{D_0} \left(1 + \frac{D_1}{D_0} (e^{-\frac{1}{2}a\varphi} + e^{\frac{1}{2}a\varphi}) n \right) (1 + \zeta n^{\frac{2}{3}} \varphi^2) (e^{\frac{1}{2}a\varphi} - e^{-\frac{1}{2}a\varphi}) = \\ &= \frac{4\pi n\varepsilon}{D_0} \left\{ 1 + n \frac{D_1}{D_0} \left[2 + \left(\frac{\alpha}{2} \right)^2 \varphi^2 \right] \right\} (1 + \zeta n^{\frac{2}{3}} \varphi^2) (e^{\frac{1}{2}a\varphi} - e^{-\frac{1}{2}a\varphi}) = \\ &= \frac{4\pi n\varepsilon}{D_0} \left\{ 1 + 2n \frac{D_1}{D_0} + \varphi^2 \left[\zeta n^{\frac{2}{3}} + n \frac{D_1}{D_0} \left(\frac{\alpha}{2} \right)^2 \right] \right\} (e^{\frac{1}{2}a\varphi} - e^{-\frac{1}{2}a\varphi}). \end{aligned}$$

Zavedeme-li označení

$$\begin{aligned} 1 + 2n \frac{D_1}{D_0} &= K, \\ \zeta n^{\frac{2}{3}} + n \frac{D_1}{D_0} \left(\frac{\alpha}{2} \right)^2 &= L, \end{aligned} \tag{8}$$

možno tuto rovnici psáti ve tvaru

$$\frac{d^2\varphi}{dz^2} = \frac{4\pi n\varepsilon}{D_0} (K + L\varphi^2) (e^{\frac{1}{2}a\varphi} - e^{-\frac{1}{2}a\varphi}).$$

Znásobíme-li obě strany této rovnice výrazem $d\varphi/dz$, tu integraci dostaneme

$$\frac{1}{2} \left(\frac{d\varphi}{dz} \right)^2 = \frac{4\pi n\varepsilon}{D_0} \left[\frac{2K}{\alpha} (e^{\frac{1}{2}a\varphi} + e^{-\frac{1}{2}a\varphi}) + \frac{L}{\alpha^3} \{ (2\alpha^2\varphi^2 - 8a\varphi + 16) e^{\frac{1}{2}a\varphi} + (2\alpha^2\varphi^2 + 8a\varphi + 16) e^{-\frac{1}{2}a\varphi} \} + c \right].$$

Při tom c značí integrační konstantu. Integrace byla provedena podle vzorce

$$\int x^2 e^{ax} dx = \frac{\alpha^2 x^2 - 2ax + 2}{\alpha^3} e^{ax}.$$

Jelikož pro $z = \infty$ je $\varphi = 0$ a $d\varphi/dz = 0$, máme pro c rovnici

$$\frac{4K}{\alpha} + 32 \frac{L}{\alpha^3} + c = 0,$$

čímž

$$\begin{aligned} \left(\frac{d\varphi}{dz} \right)^2 &= \frac{16\pi n\varepsilon}{D_0\alpha} \left[K(e^{\frac{1}{2}a\varphi} - e^{-\frac{1}{2}a\varphi})^2 + \frac{L}{2\alpha^2} \{ (2\alpha^2\varphi^2 - 8a\varphi + \right. \\ &\quad \left. + 16) e^{\frac{1}{2}a\varphi} + (2\alpha^2\varphi^2 + 8a\varphi + 16) e^{-\frac{1}{2}a\varphi} \} - 16 \frac{L}{\alpha^2} \right]. \end{aligned}$$

Počet adsorbovaných iontů na povrchové jednotce elektrody bude

$$N = \int_0^{\infty} (n_+ + n_- - 2n) dz = \\ = n \int_0^{\infty} [e^{-\frac{1}{2}\alpha\varphi} (1 + \zeta n^{\frac{3}{2}} \varphi^2) + e^{\frac{1}{2}\alpha\varphi} (1 + \zeta n^{\frac{3}{2}} \varphi^2) - 2] dz.$$

Dosadíme-li sem za dz z dříve uvedené rovnice, při čemž místo mezi prostorových zavedeme celkový potenciální rozdíl polarisované elektrody, dostaneme

$$N = n \cdot \int_0^{\varphi} \frac{A}{\sqrt{B}} \cdot d\varphi,$$

kde

$$A = \sqrt{\frac{D_0 \alpha}{16 \pi n \varepsilon}} \{ (e^{\frac{1}{2}\alpha\varphi} - e^{-\frac{1}{2}\alpha\varphi})^2 + \zeta n^{\frac{3}{2}} \varphi^2 (e^{\frac{1}{2}\alpha\varphi} + e^{-\frac{1}{2}\alpha\varphi}) \} \\ a \\ B = K (e^{\frac{1}{2}\alpha\varphi} - e^{-\frac{1}{2}\alpha\varphi})^2 + \frac{L}{2\alpha^2} \cdot \{ (2\alpha^2 \varphi^2 - 8\alpha\varphi + 16) e^{\frac{1}{2}\alpha\varphi} + \\ + (2\alpha^2 \varphi^2 + 8\alpha\varphi + 16) e^{-\frac{1}{2}\alpha\varphi} - 32 \}.$$

Tento výraz rozvineme podle mocností veličiny L a ζ , které spolu souvisí podle vzorce (6), a podržíme z něho členy s první mocností těchto veličin. Tím dostaneme

$$N = \sqrt{\frac{D_0 n \alpha}{16 \pi \varepsilon}} \left\{ \frac{1}{\sqrt{K}} \int_0^{\varphi} (e^{\frac{1}{2}\alpha\varphi} - e^{-\frac{1}{2}\alpha\varphi}) d\varphi + \frac{\zeta n^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{K}} \int_0^{\varphi} \frac{\varphi^2 (e^{\frac{1}{2}\alpha\varphi} + e^{-\frac{1}{2}\alpha\varphi})}{e^{\frac{1}{2}\alpha\varphi} - e^{-\frac{1}{2}\alpha\varphi}} d\varphi = \right. \\ \left. - \frac{L}{4K^{\frac{1}{2}} \cdot \alpha^2} \times \right. \\ \left. \times \int_0^{\varphi} \frac{\{ (2\alpha^2 \varphi^2 - 8\alpha\varphi + 16) e^{\frac{1}{2}\alpha\varphi} + (2\alpha^2 \varphi^2 + 8\alpha\varphi + 16) e^{-\frac{1}{2}\alpha\varphi} - 32 \} d\varphi}{(e^{\frac{1}{2}\alpha\varphi} - e^{-\frac{1}{2}\alpha\varphi})} \right\} - \\ = \sqrt{\frac{D_0 n \alpha}{16 \pi \varepsilon}} \left[\frac{1}{\sqrt{K}} \int_0^{\varphi} (e^{\frac{1}{2}\alpha\varphi} - e^{-\frac{1}{2}\alpha\varphi}) d\varphi + \left\{ \frac{\zeta n^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{K}} - \frac{L}{2K^{\frac{1}{2}}} \right\} \times \right. \\ \left. \times \int_0^{\varphi} \frac{\varphi^2 (e^{\frac{1}{2}\alpha\varphi} + e^{-\frac{1}{2}\alpha\varphi})}{e^{\frac{1}{2}\alpha\varphi} - e^{-\frac{1}{2}\alpha\varphi}} d\varphi + \frac{2L}{K^{\frac{1}{2}} \alpha} \int_0^{\varphi} \frac{\varphi (e^{\frac{1}{2}\alpha\varphi} - e^{-\frac{1}{2}\alpha\varphi})}{e^{\frac{1}{2}\alpha\varphi} - e^{-\frac{1}{2}\alpha\varphi}} d\varphi - \right. \\ \left. - \frac{4L}{K^{\frac{1}{2}} \alpha^2} \int_0^{\varphi} (e^{\frac{1}{2}\alpha\varphi} - e^{-\frac{1}{2}\alpha\varphi}) d\varphi \right].$$

Výraz pro množství adsorbovaných iontů skládá se ze dvou částí. První část, která závisí pouze jakýmsi členem korekčním na změně dielektrické konstanty s koncentrací elektrolytu, nazveme primární elektroadsorpcí elektrolytu a označíme ji

$$\begin{aligned} A_e^I &= \sqrt{\frac{D_0 n \alpha}{16 \pi \varepsilon K}} \int_0^v (e^{i \alpha \varphi} - e^{-i \alpha \varphi}) d\varphi = \sqrt{\frac{D_0 n}{\pi \alpha \varepsilon K}} (e^{i \alpha V} + e^{-i \alpha V} - 2) = \\ &= \sqrt{\frac{D_0 n}{\pi \alpha \varepsilon K}} (e^{i \alpha V} - e^{-i \alpha V})^2 = \frac{1}{16} \sqrt{\frac{D_0 n \alpha}{\pi \varepsilon K}} \alpha V^2. \end{aligned}$$

Druhou část nazveme sekundární elektroadsorpcí elektrolytu a označíme ji

$$\begin{aligned} A_e^{II} &= \sqrt{\frac{D_0 n \alpha}{16 \pi \varepsilon}} \left[\left\{ \frac{\zeta n^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{K}} - \frac{L}{2 K^{\frac{3}{2}}} \right\} \int_0^v \frac{\varphi^2 (e^{i \alpha \varphi} + e^{-i \alpha \varphi}) d\varphi}{e^{i \alpha \varphi} - e^{-i \alpha \varphi}} + \right. \\ &\left. + \frac{2L}{K^{\frac{3}{2}} \alpha^2} \int_0^v \{ \alpha \varphi (e^{i \alpha \varphi} + e^{-i \alpha \varphi}) - 2 (e^{i \alpha \varphi} - e^{-i \alpha \varphi}) \} d\varphi \right]. \end{aligned}$$

Přesný výpočet uvedených integrálů byl by obtížný. Nám však jde pouze o jejich přibližnou hodnotu pro malé potenciály. Ta je

$$\begin{aligned} A_e^{II} &= \sqrt{\frac{D_0 n \alpha}{16 \pi \varepsilon}} \left[\left\{ \frac{\zeta n^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{K}} - \frac{L}{2 K^{\frac{3}{2}}} \right\} \cdot \int_0^v \frac{\varphi^2 \cdot 2}{2 \cdot \frac{1}{2} \cdot \alpha \varphi} d\varphi + \frac{2L}{K^{\frac{3}{2}} \alpha^2} \cdot \right. \\ &\left. \int_0^v (2 \alpha \varphi - 4 \cdot \frac{1}{2} \alpha \varphi) d\varphi \right] = \frac{\zeta}{2} \sqrt{\frac{D_0}{K \pi \alpha \varepsilon}} \cdot n^2 \cdot V^2. \end{aligned}$$

Dosadíme-li sem za ζ podle rovnice (5) a za α výraz ε/kT , dostaneme

$$\begin{aligned} A_e^{II} &= \frac{1}{2} \frac{\varepsilon^2}{D_0 k T} \cdot \sqrt{\frac{8 \varepsilon}{K k T \alpha}} \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{D_1}{D_0} \cdot \left(\frac{\alpha}{2} \right)^2 \cdot n^2 \cdot V^2 = \\ &= \frac{3\sqrt{2}}{8\sqrt{K}} \cdot \frac{D_1}{D_0^2} \cdot \varepsilon \cdot \left(\frac{\varepsilon}{kT} \right)^3 \cdot n^2 \cdot V^2. \end{aligned}$$

Vložíme-li sem numerické hodnoty

$$\varepsilon = 4.77 \cdot 10^{-10} \text{ abs. jed. elektros.},$$

$$k = 1.37 \cdot 10^{-16} \frac{\text{erg}}{\text{stupeň}},$$

$n = 6 \cdot 2 \cdot 10^{20} N$, kde N značí normalitu roztoku,

$$K \doteq 1,$$

$$\frac{\varepsilon^4}{(kT)^3} = 7 \cdot 457 \cdot 10^2,$$

dostaneme pro poměr množství adsorbovaného na cm^2 elektrody k hustotě iontů v roztoku

$$\frac{A_e^{II}}{n} = 1 \cdot 2 \cdot D_1 n \cdot V^2.$$

Podobně při primární elektroadsorpci dostaneme pro obdobný poměr

$$\frac{A_e^I}{n} = \frac{9\varepsilon}{16} \cdot \frac{V^2}{\sqrt{\pi n k^3 T^3}} = \frac{9 \cdot 4 \cdot 77 \cdot 10^{-10} V^2}{16 \sqrt{\pi \cdot 6 \cdot 2 \cdot 10^{20} (4 \cdot 10^{-14})^3 N}} = 0 \cdot 75 \frac{V^2}{\sqrt{N}}.$$

Při tom je V vyjádřeno v absolutních jednotkách elektrostatických. Chceme-li mítí napětí na polarisované elektrodě vyjádřeno ve voltech, nutno uvedené výrazy dělit $300^2 = 9 \cdot 10^4$, čímž obdržíme

$$\frac{A_e^I}{n} = 0 \cdot 8 \cdot 10^{-5} \frac{V^2}{\sqrt{N}},$$

$$\frac{A_e^{II}}{n} = 1 \cdot 3 \cdot 10^{-5} \cdot D_1 n \cdot V^2,$$

při čemž $D_1 n$ značí změnu dielektrické konstanty roztoku, který má v cm^3 n iontů.

Závislost dielektrické konstanty na teplotě vystihnouti vzorcem, je věc velmi obtížná, poněvadž experimentálního materiálu v tom směru je dosud velmi málo. A nejen to. Je zde ještě další závažná otázka, totiž zda dielektrická konstanta, jak se v posledních letech i u roztoků elektrolytů měří, má také význam pro vnitřní přitažlivost iontů v elektrolytu. Myslím, že zde jsou poměry mnohem komplikovanější, neboť hydratovaná voda bude jistě měniti jinak dielektrickou konstantu než okolní voda, abychom tak řekli, volná. Přesto, že je zde ještě řada otázek, které potřebují jak po stránce teoretické, tak i praktické dalšího objasnění, spokojíme se se vzorcem pro dielektrickou konstantu pro malé koncentrace, jak k němu vedou experimentální výsledky posledních let, ve tvaru

$$D = 80 (1 - 7N),$$

čímž máme

$$\frac{A_e^{II}}{n} = 75 \cdot 10^{-4} \cdot N \cdot V^2.$$

Ovšem uvedené vzorce mají platnost toliko pro malé hodnoty N , neboť jen tehdy je splněn předpoklad, že sekundární elektro-adsorpce je malá proti primární, pouze za kteréhožto předpokladu jsou uvedené vzorce odvozeny.

*

L'adsorption d'un électrolyte dans les feuillets électriques.

(Extrait de l'article précédent.)

La densité des ions dans des électrolytes est plus grande, par suite de l'action des forces électriques, sur les feuillets électriques que dans la solution; une adsorption de l'électrolyte a lieu. La cause de cette adsorption est, d'une part, le potentiel électrique du feuillet, d'autre part, les forces électrostatiques agissant entre les ions. La grandeur de cette adsorption est exprimée par le rapport du nombre des ions adsorbés sur un centimètre carré de l'électrode à la densité des ions du même signe dans la solution. J'ai remarqué, dans le calcul approché de cette adsorption, qu'il y a lieu de la partager en deux parties dont l'une, ne dépendant pas de la constante diélectrique de la solution, est donnée par la formule

$$\frac{A_e^I}{n} = 8 \cdot 10^{-4} \frac{V^2}{\sqrt{n}},$$

la deuxième, laquelle dépend de la variation de la constante diélectrique avec la densité des ions d'après la relation

$$D = D_0 - D_1(n_+ + n_-),$$

est donnée par la formule

$$\frac{A_e^{II}}{n} = 1.3 \cdot 10^{-5} D_1 n \cdot V^2.$$

Dans ces formules, V désigne la tension de la polarisation, n la normalité de la solution.