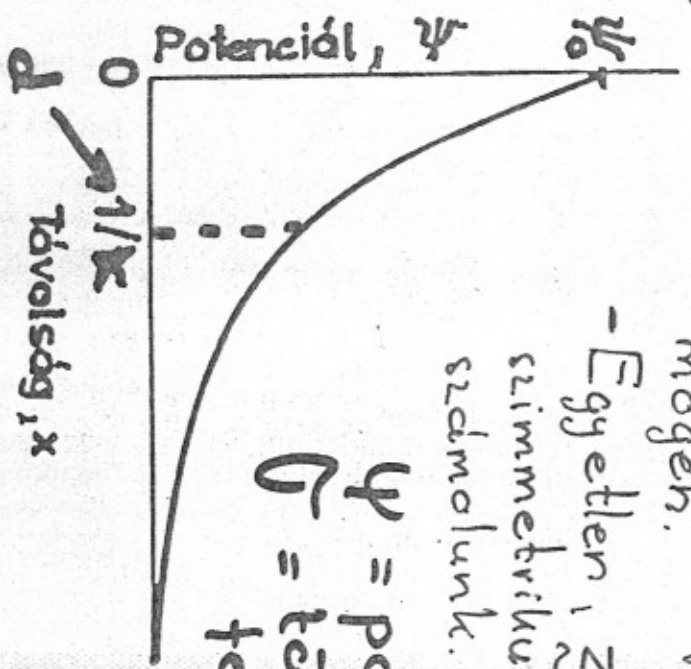
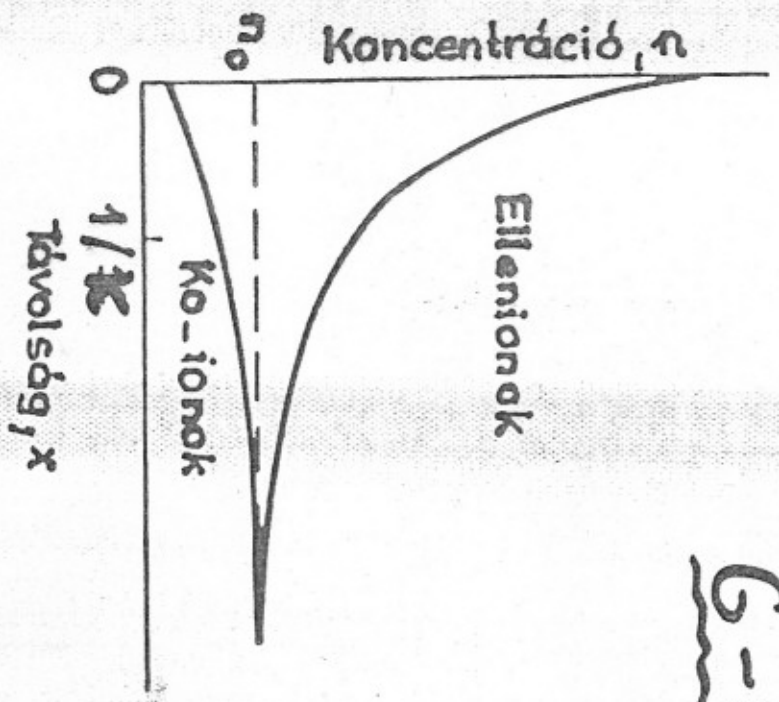


KINDULÁSI FELT.

- Végteleen nagy, sík felület a töltéssűrűség és a potenciál mindenütt azonos.
- A töltések pontszerűek; a diffúz réteg eloszlása Boltzmann helyzeti energidától csak a Coulomb pot. származik meg.
- Az oldószer csak a permittivitást befolyásolja, ami hógén.
- Egyetlen,  $Z$  töltéssűrűségi szimmetrikus elektróllal számolunk.

GOUY-CHAPMAN  
G-Ch.



$\psi = \text{potenciál}$   
 $\sigma = \text{töltéssűrűség a felületen}$   
 $(\psi_0\text{-nál } \sigma_0)$



# AZ ELEKTROMOS KETTŐSRÉTEG LEÍRÁSA (Helmholtz és Gouy-Chapman)

$n_+$  és  $n_-$  = egységnyi térfogatban lévő ionok száma, ahol a pot.  $\psi$ .

$n_0$  = az egyes ionos anyagok koncentrációja a térfázisban

$\rho$  = netto térfogati töltéssűrűség, ahol a pot.  $\psi$ .

PEREFELTÉTELEK:

$$x=0\text{-nél } \psi = \psi_0$$

$$x=\infty\text{-nél } \psi = 0 \text{ és } d\psi/dx = 0$$

$$n_+ = n_0 e^{-\frac{ze\psi}{kT}} \quad n_- = n_0 e^{\frac{ze\psi}{kT}} \quad \text{Boltzmann}$$

$$\rho = (n_+ - n_-)ze = n_0ze \left[ e^{-\frac{ze\psi}{kT}} - e^{\frac{ze\psi}{kT}} \right]$$

Sík kettősréteg esetén:

$$\boxed{\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\epsilon}}$$

ahol  $\epsilon$  a permittivitás  
Poisson-egyenlet

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{2zn_0e}{\epsilon} \operatorname{sh} \frac{ze\psi}{kT}$$

Ha  $\frac{ze\psi}{kT} \ll 1$  ( $\frac{kT}{e} = 25,6 \text{ mV } 25^\circ\text{C-on}$ )  
Debye-Hückel közelítés

$$\text{Akkor } e^{\frac{ze\psi}{kT}} \approx 1 + \frac{ze\psi}{kT} \quad \frac{ze\psi}{kT} = y$$

$$e^{-y} - e^{+y} = 1 - y - 1 - y = -2y = -\frac{2ze\psi}{kT}$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{-n_0 z e}{\epsilon} \left( -\frac{2ze\psi}{kT} \right) = \frac{2n_0 z^2 e^2 \psi}{\epsilon kT} = -\frac{\rho}{\epsilon}$$

Ha  $\frac{2n_0 z^2 e^2}{\epsilon kT} = \kappa^2$ ,  $\frac{d^2\psi}{dx^2} = \kappa^2 \psi / -2 \frac{d\psi}{dx}$

$$2 \frac{d^2\psi}{dx^2} \frac{d\psi}{dx} = \frac{d}{dx} \left( \frac{d\psi}{dx} \right)^2 \text{ segítségével}$$

$$\frac{d}{dx} \left( \frac{d\psi}{dx} \right)^2 = 2 \frac{d\psi}{dx} \kappa^2 \psi \xrightarrow{\text{int.}} \left( \frac{d\psi}{dx} \right)^2 = \kappa^2 \psi^2 \xrightarrow{\text{int.}}$$

$$-\int_{\psi_0}^{\psi} \frac{d\psi}{\psi} = \int_0^x \kappa dx$$

$$\psi = \psi_0 e^{-\kappa x}$$

$$\sigma_0 = -\int_0^{\infty} \rho dx$$

A felületi töltést a kettősréteg diffúz részében levő nettó töltéssel tesszük egyenlővé.

$$\sigma_0 = \int_0^{\infty} \frac{2n_0 z e^2 \psi}{kT} dx = \int_0^{\infty} \epsilon \kappa^2 \psi_0 e^{-\kappa x} dx = \underline{\underline{\epsilon \kappa \psi_0}}$$

$$\psi = \psi_0 e^{-\kappa x} \quad \sigma_0 = \epsilon \kappa \psi_0$$

$$\psi = \frac{\sigma_0}{\epsilon \kappa} e^{-\kappa x}$$

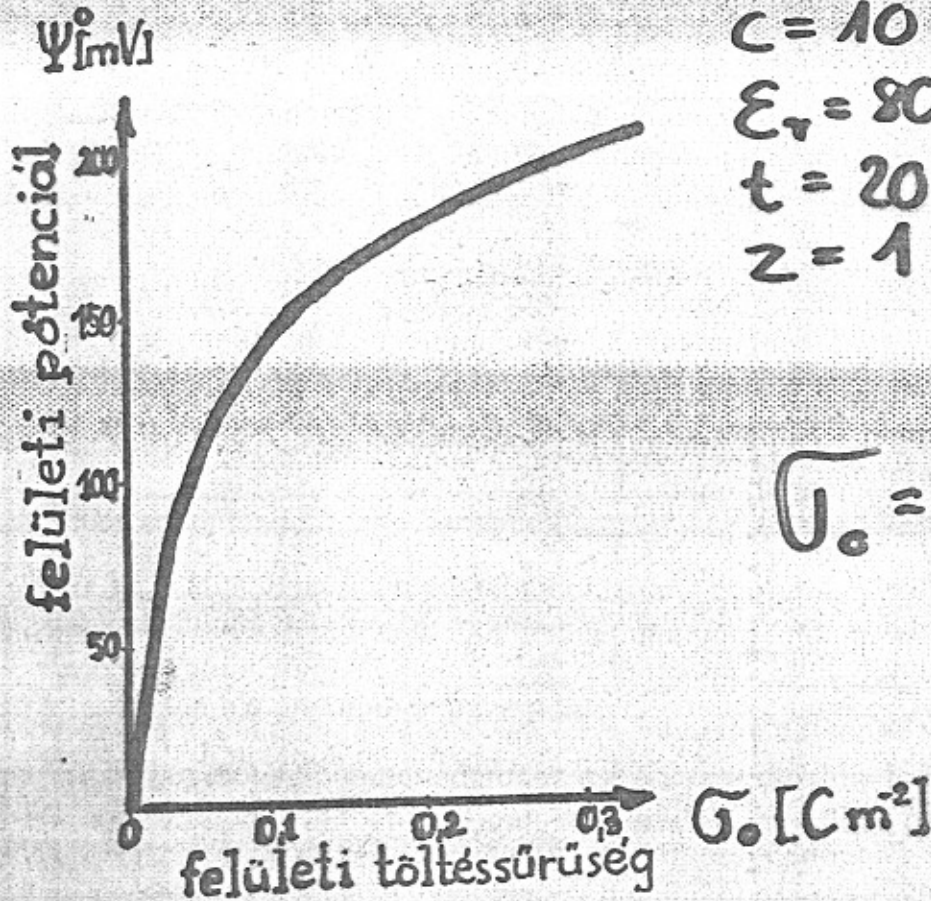
# Szimm. elektrolit

$$c = 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$$

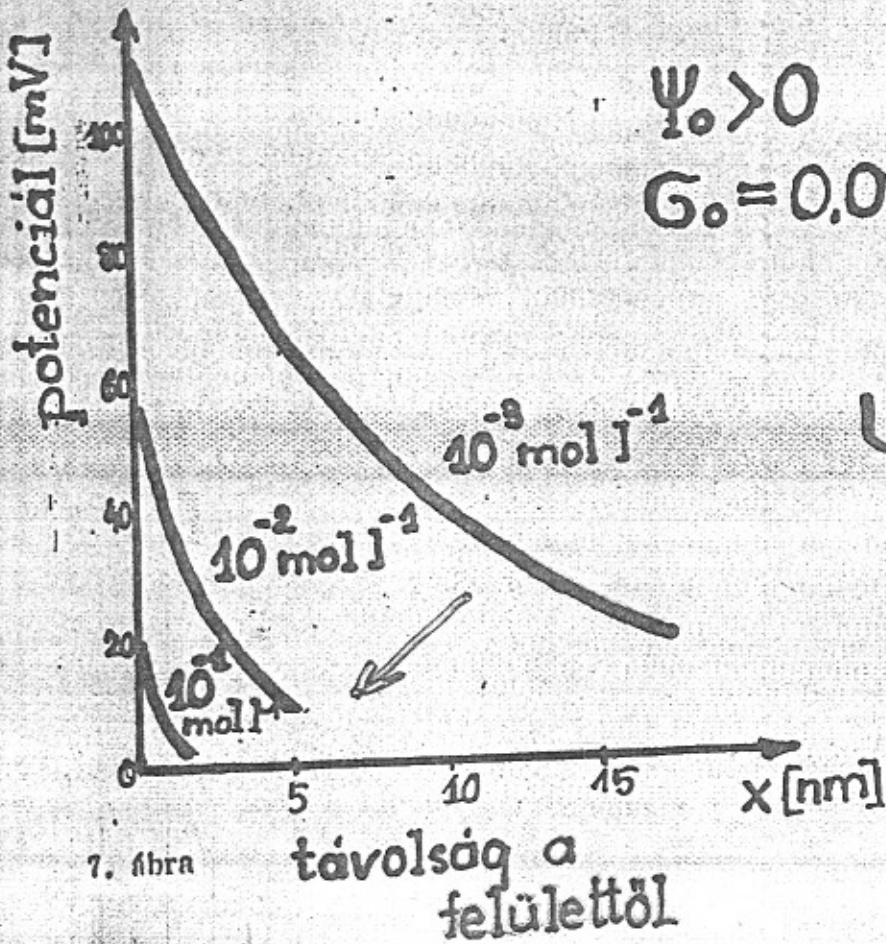
$$\epsilon_r = 80$$

$$t = 20^\circ \text{C}$$

$$z = 1$$



6. ábra



7. ábra

## KÖVETKEZTETÉSEK

A potenciál ( $\psi$ ) a kétféle rétegben a feltételek ( $\bar{N}_0$ ) és az elektrolit konc. szabja meg.

-  $\psi$  a felületi töltéssűrűséggel együtt - kis  $\psi$ -re lineárisan - nő.

-  $\psi$  a konc. növekedésével csökken.

-  $\psi$  a távolsággal  $\sim$  exponenciálisan csökken.

-  $\psi$  a pot.  $e$ -ad részére  $1/\kappa$  távolságban csökken; ez a diffúz kétféle réteg „vastagsága”

$C_d = \frac{\bar{N}_0 e}{\psi_0}$  A kétféle réteget síkkondenzátornak tekintve,  $C_d$  az egységnyi felület kapacitása.

$$C_d = \frac{\epsilon}{1/\kappa} = \frac{\epsilon}{d}$$

$\frac{\epsilon}{d}$	$z=1$	$z=2$
$10^{-3}$	10 nm	5 nm
$10^{-5}$	100 nm	50 nm

$$\kappa = 3,3 \cdot 10^9 z \sqrt{c} \text{ [m}^{-1}\text{]}$$

( $t = 20^\circ\text{C}$ ;  $\epsilon_r = 80$ ; szimm. elektrolit; a konc. mól/dm<sup>3</sup>.)

## MEGJEGYZÉSEK:

- A kétféle rétegben dipólusok is részt vehetnek.

-  $\epsilon_r$  függ a helytől ( $\psi$ ).

- Az ionok töltése nem pontszerű (töltéssűrűség mértéke, felület-töltés táv.)

- A felületi töltés nincs széthúva; adsz. lehetőségek.

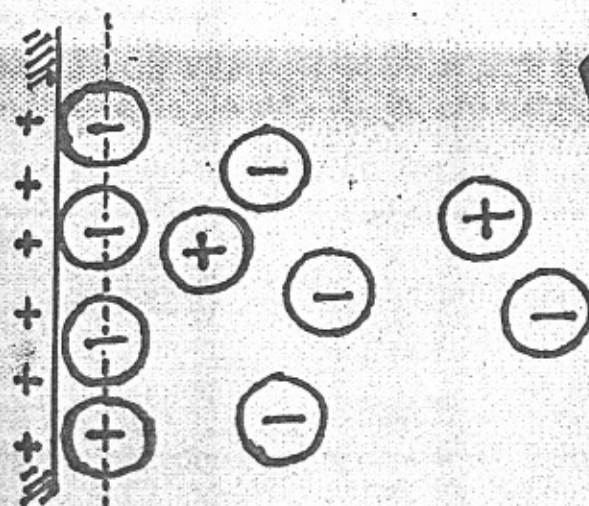
-  $ze\psi \ll kT$  gyakran nem teljesül.

Mind ezek ellenére a kvalitatív kép jó; következtetések levonhatók.

# A kétfázisú STERN-féle elmélete

1. Az ionok csak az effektív sugaruknak megfelelő távolságig közelíthetik meg a felületet.
2. A felülethez közel spec. kölcsönhatással is számolni kell!

$$\sigma_0 = -(\sigma_{st} + \sigma_d)$$



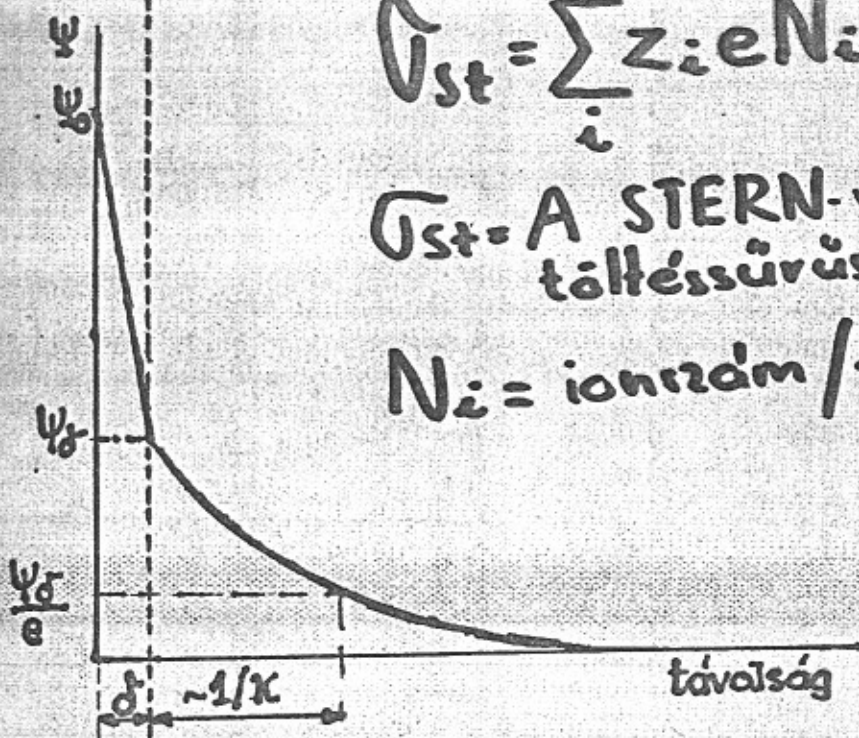
$\sigma_{st}$  és  $\sigma_d$  a STERN és a diffúz rétegeli töltései.

A felületre merőlegesen álló, egységnyi keresztmetszetű oszlopok szabad töltéseinek összegeként értelmezhetők.

$$\sigma_{st} = \sum_i z_i e N_i = z_+ e N_+ + z_- e N_-$$

$\sigma_{st} = A$  STERN-réteg  $K^+ A$  töltéssűrűsége

$N_i =$  ionszám / felület-egység



9. ábra

Felhasználjuk a Langmuir izotermát.

$$N_{st} = N_{st,u} \frac{x_0(K_{\oplus} + K_{\ominus})}{1 + x_0(K_{\oplus} + K_{\ominus})}$$

$$n^s = n_u^s \frac{bx}{1+bx}$$

$$N_{st} = N_{\oplus} + N_{\ominus}$$

$$b = \frac{k_1}{k_2} = K$$

$N_{st,u}$  = a Stern-réteg iontartalma a felületi töltés teljes kompenzációja esetén

$x_0$  = az elektrolit móltörtje az oldatban

$K_{\oplus}; K_{\ominus}$  = az ionok adszójának megoszlási hányadosa

$\bar{U}_{st,u}$  = a Stern réteg felületi töltéssűrűsége, ha az ellenionok monorétege  $\bar{U}_0$ -t teljesen kompenzálja.

$$\bar{U}_{st} = N_{st} \cdot z \cdot e \quad [!?!]$$

$$\bar{U}_{st} = \frac{z \cdot e \cdot N_{st,u} \cdot x_0 (K_{\oplus} - K_{\ominus})}{1 + x_0 (K_{\oplus} + K_{\ominus})}$$

Jesin-Mar-  
kov egyenlet

$$\bar{U}_{st} = -\bar{U}_{st,u} \cdot x_0 K_{\ominus} \frac{ze\psi_s + \Phi}{kT}$$

$x_0 \ll 1$  (híg oldat)

$$\bar{U}_{st} = -\bar{U}_{st,u} \cdot x_0 \cdot e \frac{ze\psi_s + \Phi}{kT}$$

A koion adsz.  
elhanyagolható.

$$\bar{U}_d = -\epsilon K \psi_s$$

$\Phi$  = van der Waals  
kötési energia

$$\bar{U}_0 = \bar{U}_{st,u} \cdot x_0 \cdot e \frac{ze\psi_s + \Phi}{kT} + \epsilon K \psi_s$$

Graham kiegészítései:

- Az ionok egy része - dehidratálódva a felület felé - szorosan illeszkedik; a másik része - hidratáltan - kissé hátrább helyezkedik el.
- A felületi töltés <sup>nem ellenf.</sup> felület ionjainak helyi potenciáljai szabályozza a belső réteg állapotát

# Gömbült felületek

- Kristályok (többszörös felület) a síkmodellel számolunk.
- Emulziók (gömbmodell)

$$\psi = \psi_0 \left( \frac{a}{r} \right) e^{-\kappa(r-a)}$$

$$Q = \epsilon \cdot a \psi_0 (1 + \kappa \cdot a)$$

$$Q = \epsilon a^2 \kappa \psi_0 \ll [ \kappa a \gg 1 ]$$

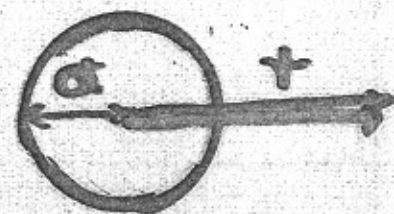
$$\psi_0 = \frac{Q}{4a^2\pi} = \frac{\kappa \epsilon}{4\pi} \psi_0$$

$a$  = részecske sugár

$r$  = középponttól mért helykoordináta

$Q$  = részecsketöltés

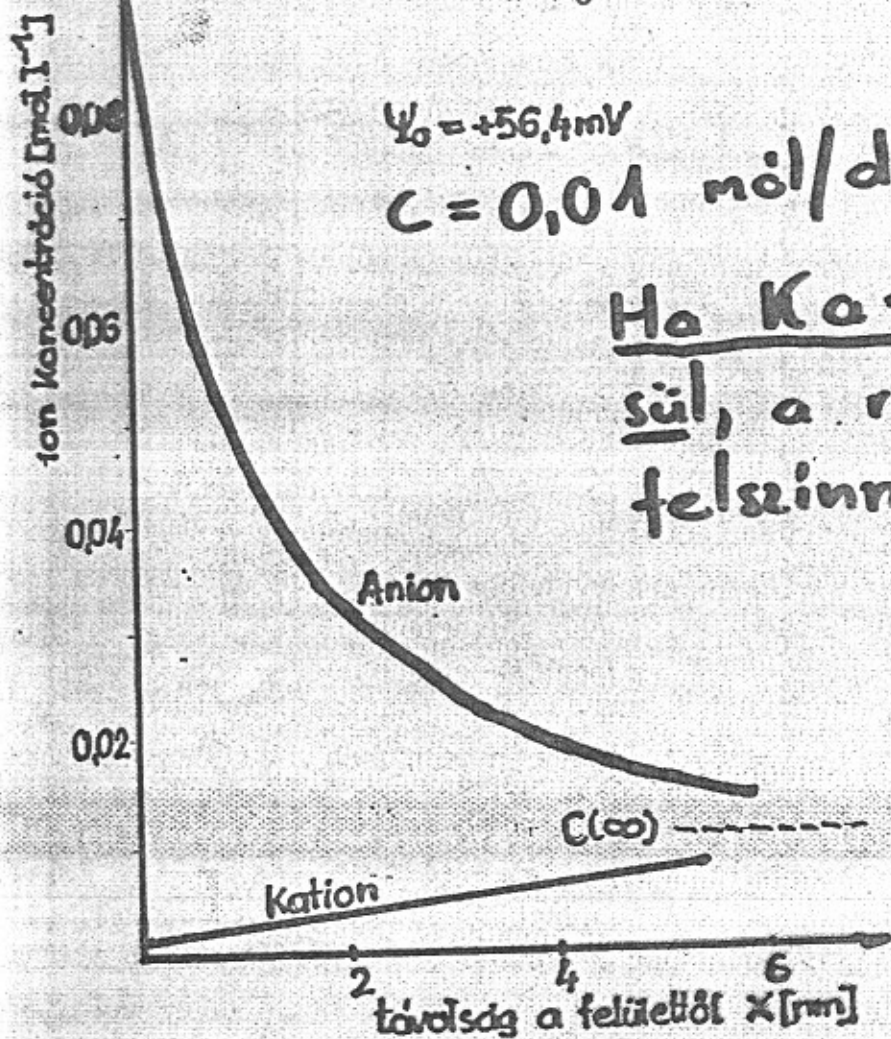
Gyors pot. lecsengés!  $\left( \frac{1}{r} \right)$



$$\psi_0 = +56,4 \text{ mV}$$

$$C = 0,01 \text{ mol/dm}^3$$

Ha  $\kappa a \ll 1$  nem teljesül, a részecskék sík felülettel közelíthetők!



8. ábra



# ÖSSZEFOGLALÁS

- $\bar{U}_0$ -t egy véges vastagságú réteg szabad töltései kompenzálják.
  - A réteg két részből (szoros illeszkedésű Stern- és diffúz G-C-rétegből) áll. Utóbbit a pot. energia és a hőmozgás határozza meg.
  - A Stern-réteg  $\Psi$ -esése számítható, helyfüggése nem.
  - $\Psi$  a diffúz rétegben  $\sim \exp.$  változik.
  - A két réteg tulajdonságait alapvetően a szilárd réteg (felület) tulajdonságai ( $\bar{U}_0$  és  $\Phi$ ) valamint  $N_0$  határozza meg.
- Kis  $n_0$ -nál  $\Psi$  <sup>pot. esése</sup> kicsi, a diffúziós réteg vastag, utóbbi a meghatározó.
- Nagy  $n_0$ -nál a diffúz réteg igen vékony.
- $\kappa$  nagy, a potenciál lefutása meredek.
  - A Stern-réteg ellenion-tartalma és ezzel potenciál-esése nagy; a Stern-réteg a meghatározó.

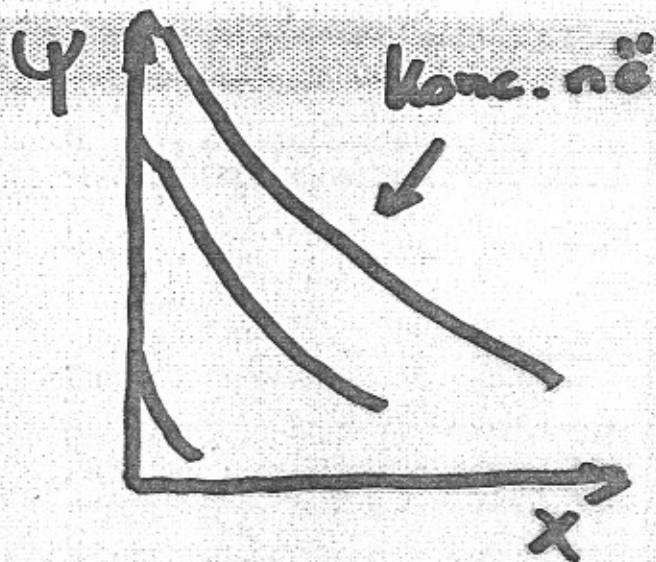
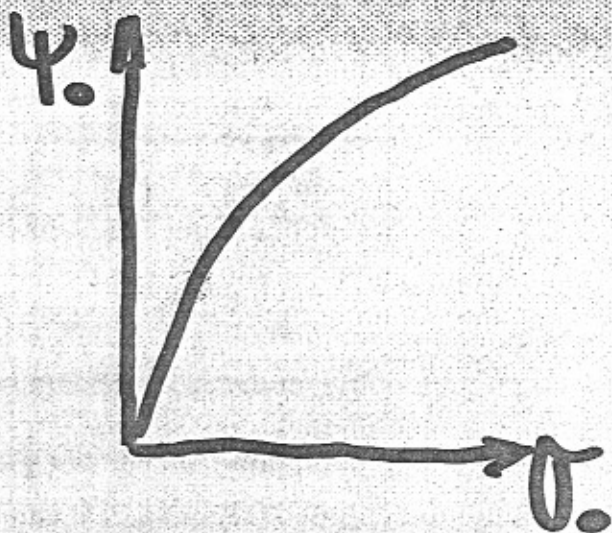
Az elméletek ellenőrzése nehéz, a paraméterek jelentős része nem mérhető.

Helyességüket az elektrokinetikus jelek és a diszperzió-stabilitással kapcs. tapasztalatok igazolják.

$$\Psi = \Psi_0 e^{-\kappa x}$$

$$\sigma_0 = \epsilon \kappa \Psi_0$$

$$\Psi = \frac{\sigma_0}{\epsilon \kappa} e^{-\kappa x}$$



$$C_d = \frac{\sigma_0}{\Psi_0} = \frac{\epsilon}{1/\kappa} = \frac{\epsilon}{d}$$

$$\kappa = \sqrt{\frac{2n_0 z^2 e^2}{\epsilon k T}} = 3,3 \cdot 10^9 z \sqrt{c} \text{ [m}^{-1}\text{]}$$

$c$   
mol/dm<sup>3</sup>

10<sup>-3</sup>

10<sup>-5</sup>

10

1/κ (d)

z=1

10 nm

100 nm

z=2

5 nm

50 nm