

ДВОЙНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ СЛОЙ

Возникновение двойного электрического

слоя

При погружении металла в раствор, содержащий его ионы, происходит переход последних из металла в раствор или наоборот. Переход вызван разницей электрохимических потенциалов частиц в твердой и жидкой фазах:

$$\bar{\mu}_{i(M)} \neq \bar{\mu}_{i(L)}$$

Поскольку ионы заряжены, то при их переходе совершается электрическая работа, приводящая к выравниванию электрохимических потенциалов частиц в обеих фазах:

$$\bar{\mu}_{i(M)} = \bar{\mu}_{i(L)}$$

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + zF\varepsilon_{ML}$$

ε_{ML} – скачок потенциала металл – раствор, возникающий при переходе ионов.

В результате поверхность металла приобретает заряд того или иного знака по отношению к раствору, вследствие чего притягивает из раствора соответствующее количество частиц с зарядами противоположного знака.

Заряженная поверхность металла вместе с прилегающим к нему противоположно заряженным слоем электролита называется *двойным электрическим слоем (ДЭС)*.

$$q_M = -q_L$$

Граница раздела, через которую заряженные частицы переходят из одной фазы в другую, называется *неполяризуемой*.

Скачок потенциала на границе металл – электролит, обусловленный переходом ионов, называется *ионным скачком потенциала*, а образованный ДЭС – *ионным ДЭС*.

Однако при соприкосновении металла с раствором не всегда возможен переход ионов через границу раздела фаз. Например, ртуть в растворе KF. В широкой области потенциалов (от потенциала реакции образования амальгамы калия до потенциала реакции ионизации ртути) электрохимические реакции на таком электроде не протекают. Подобные электроды называются *идеально поляризуемыми*, а область потенциалов, в которой на электроде исключено протекание электрохимических реакций – *областью идеальной поляризуемости*.

На идеально поляризуемых электродах можно реализовать с помощью внешнего источника тока в широких пределах любое значение заряда. При отрицательном заряде поверхности электрода к ней притягиваются катионы, а при положительном – анионы. Если же заряд поверхности равен нулю, то электростатическое взаимодействие ионов с поверхностью отсутствует.

Электролиты, в которых наблюдается только электростатическое взаимодействие ионов с поверхностью, называются *поверхностно-неактивными*.

Кроме ионного, на границе металл-раствор возможен *адсорбционный скачок потенциала*, ε_{ad} возникающий при специфической адсорбции ионов или нейтральных молекул. При ориентации в электрическом поле полярных молекул растворителя или органического вещества возникает *дипольный скачок потенциалов*, ε_{dip} . Таким образом, скачок потенциала на границе металл – раствор складывается из:

$$E_{ML} = \varepsilon_i + \varepsilon_{ad} + \varepsilon_{dip}$$

Ионный или адсорбционный скачки потенциалов могут быть равны нулю. Потенциал электрода, при котором , а раствор не содержит поверхностно-активных веществ (ПАВ), называется *нулевой точкой*. Потенциал электрода, при котором ε_{dip} , а потенциалы и не равны нулю, называется *потенциалом нулевого заряда*.

Согласно теории электродвижущих сил соотношение между скачком потенциала на границе металл – раствор и потенциалом электрода в водородной шкале описывается уравнением:

$$E = \varepsilon_{ML} - \varepsilon_{LPt} + \varepsilon_{MPt}$$

ε_{ML} – скачок потенциала на границе металл – раствор;

ε_{LPt} – скачок потенциала на границе платина – раствор;

ε_{MPt} – контактная разность потенциалов.

ε_{LPt} для водородного электрода принят равным нулю.

Выражения потенциалов нулевой точки и нулевого заряда в водородной шкале если :

$$E_N = \varepsilon_{MPt} \quad E_{H3} = \varepsilon_{ad} + \varepsilon_{dip} + \varepsilon_{MPt}$$

Это указывает на возможность теоретического расчета E_N . Такой расчет был выполнен А.Н.Фрумкиным и С.В. Карпачевым.

Возьмем разность нулевых точек двух металлов. В качестве известного металла выбираем ртуть.

$$E_N^1 - E_N^2 = \frac{\omega_{M_1}^e - \omega_{M_2}^e}{F} \quad E_N^{Hg} = -0,19B \quad \frac{\omega_{Hg}^e}{F} = 4,52$$

Тогда $E_N^M = \frac{\omega_M^e}{F} - 4,52 - 0,19 = \frac{\omega_M^e}{F} - 4,71$

а

Таким образом, для любого металла

$$E_N = \frac{\omega_M^e}{F} - const,$$

ω_M^e – работа выхода электрона из этого металла;
 $const$ – изменяется в пределах 4,5 – 4,7 В.