



Janusz Stafiej

A-24-7  
K-g-145

**ZASTOSOWANIE TERMODYNAMIKI STATYSTYCZNEJ DO OPISU  
IDEALNIE POLARYZOWALNEJ GRANICY FAZ ELEKTRODA/ROZTWÓR ELEKTROLITU**

Praca doktorska

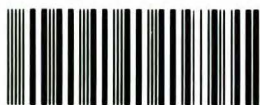
wykonana w Instytucie Chemii Fizycznej PAN w Warszawie

promotor

dr hab. Zofia Dunin Borkowska

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

**F-B.287/91**



**7000000001679**

**WARSZAWA 1990**





B 287/91

Praca wykonana w ramach Centralnego Programu Badań Podstawowych 01.15.

#### **PODZIĘKOWANIA**

Pani dr hab. Zofii Dunin - Borkowskiej składam podziękowanie za wieloletnią opiekę naukową i promocję niniejszej pracy.

Funkcję promotora niniejszej pracy pełnił przez ponad rok Pan prof. dr hab. Edward Dutkiewicz, za co pragnę Mu serdecznie podziękować.

## SPIS TREŚCI

1. Przedmiot i cel pracy . . . . .	7
2. Część literaturowa . . . . .	9
2.1 Podstawowe definicje i zależności termodynamiczne . . . . .	9
2.2 Metodyka badań eksperymentalnych idealnie polaryzowalnej granicy faz elektroda/roztwór elektrolitu. . . . .	12
2.3 Przegląd danych doświadczalnych . . . . .	14
2.4 Opis teoretyczny i modele molekularne idealnie polaryzowalnej granicy faz elektroda/roztwór elektrolitu . . . . .	15
2.4.1 Podwójna warstwa elektryczna. . . . .	15
2.4.2 Model Gouya, Chapmana, Sterna i Grahame, a. . . . .	16
2.4.3 Modele warstwy wewnętrznej . . . . .	17
2.4.4 Udział metalu w właściwościach idealnie polaryzowalnej granicy faz z elektrolitem. . . . .	18
2.4.5 Modele struktury elektrolitu na granicy faz z elektrodą. . . . .	21
2.4.6 Symulacje komputerowe . . . . .	22
2.4.7 Opis granicy faz metal/elektrolit. . . . .	24
2.4.8 Podsumowanie i wnioski . . . . .	27
3. Część teoretyczna . . . . .	29
3.1 Wprowadzenie . . . . .	29
3.2 Podstawy termodynamiki statystycznej granicy faz - wielki zespół kanoniczny . . . . .	30
3.3 Zespół stałego ładunku . . . . .	37
3.4 Zależności temperaturowe - entropia tworzenia granicy faz elektroda/roztwór elektrolitu . . . . .	44
3.5 Warunki brzegowe a mikroskopowa interpretacja pomiarów i pojęcie układu zupełnie otwartego . . . . .	46

3.6 Półfenomenologiczny opis idealnie polaryzowalnej granicy faz elektroda/elektrolit nawiązujący do prostych modeli molekularnych . . . . .	52
3.7 Związki entropii tworzenia i pojemności różniczkowej granicy faz elektroda/elektrolit dla ciągłego zbioru stanów . . . . .	62
3.8 Podsumowanie części teoretycznej . . . . .	63
4. Część doświadczalna . . . . .	65
4.1 Przygotowanie odczynników . . . . .	65
4.2 Wyznaczanie napięcia międzyfazowego metodą pomiaru największego ciśnienia w kropli . . . . .	68
4.3 Wyznaczanie napięcia międzyfazowego przez pomiar czasu trwania kropli . . . . .	74
4.4 Wyznaczanie pojemności różniczkowej podwójnej warstwy elektrycznej metodą kompensacyjną z zastosowaniem potencjostatu . . . . .	80
5. Dyskusja wyników . . . . .	87
5.1 Entropia tworzenia nienaładowanej powierzchni rtęci . . . . .	87
5.2 Zależność entropii tworzenia granicy faz rtęć/roztwór elektrolitu od stanu elektrycznego . . . . .	89
6. Podsumowanie . . . . .	95
7. Streszczenie . . . . .	97
8. Literatura . . . . .	101

## 1. PRZEDMIOT I CEL PRACY

Przedmiotem niniejszej pracy doktorskiej jest granica faz elektroda/roztwór elektrolitu, a celem poznanie i opis właściwości tego układu fizykochemicznego na podstawie zmierzonych zależności napięcia międzyfazowego i pojemności różniczkowej od temperatury i stanu elektrycznego granicy faz elektroda/roztwór elektrolitu oraz zależności potencjału zerowego ładunku od temperatury.

Tak się złożyło, że końcowy okres przygotowania tej rozprawy zbiegł się ze wzrostem zainteresowania i wzmożoną aktywnością w dziedzinie będącej jej przedmiotem. Objawem tego jest rosnąca ostatnio liczba publikacji prac oryginalnych i artykułów przeglądowych poświęconych strukturze granicy faz elektroda/roztwór elektrolitu, co w pewnym stopniu utrudniło przygotowanie części literaturowej.

Przyczyn wzrostu zainteresowania interpretacją wyników doświadczalnych i modelowaniem, jako narzędziem tej interpretacji, należy upatrywać w następujących faktach:

- nagromadzono już znaczny materiał eksperymentalny dotyczący w wielkiej części granicy faz rtęć/roztwór elektrolitu w różnych rozpuszczalnikach [1-9] i istnieje potrzeba jego syntetycznego ujęcia,
- coraz więcej prac poświęca się granicy faz na metalicznych elektrodach poli- i monokrystalicznych [10-13],
- rozwój starych i pojawienie się nowych technik badania powierzchni przyczynia się do uzyskania informacji o strukturze obszaru międzyfazowego niezależnie od konwencjonalnych metod elektrochemicznych [14-22].

W obszarze granicy faz elektroda/roztwór elektrolitu zachodzą adsorpcja składników roztworu na elektrodzie (elektrosorpcja) i/lub reakcje elektrodowe. Zatem badanie jego właściwości jest nieodzowne dla zrozumienia tych zjawisk i przyczynia się do unifikacji różnych działów



elektrochemii [23,24].

Elektrochemiczne badania doświadczalne granicy faz polegają na pomiarze krzywej elektrokapilarnej, czyli izobaryczno - izotermicznej zależności napięcia międzyfazowego,  $\gamma$ , od potencjału elektrody,  $\phi$ , mierzonego względem odpowiedniego układu odniesienia w takim zakresie potencjałów, w którym nie zachodzą reakcje elektrodowe. Przedmiotem bezpośredniego pomiaru mogą być i najczęściej są wielkości pochodne względem krzywej elektrokapilarnej takie, jak: powierzchniowa gęstość ładunku i pojemność różniczkowa granicy faz.

Stosunkowo niewiele prac poświęcono badaniu zależności krzywej elektrokapilarnej i wielkości pochodnych od temperatury [7,8], zatem istotną część niniejszej pracy poświęcono uzyskaniu dodatkowych danych doświadczalnych w tym zakresie. Wyznaczono współczynniki temperaturowe napięcia powierzchniowego w maksimum elektrokapilarnym dla 0,1 molarnego nadchloranu sodu w dwumetyloformamidzie (DMF), N-metyloformamidzie (NMF) i w dwumetylosulfotlenku (DMSO). Ponadto wykonano podobne pomiary w 0.1 molarnych nadchloranach litu i potasu, azotanie litu i sześciofluorofosforanie potasu w dwumetylosulfotlenku. W przypadku 0.1 molarnego nadchloranu sodu w dwumetylosulfotlenku wyznaczono zależność entropii tworzenia warstwy wewnętrznej od ładunku. Większa część tych wyników została już opublikowana [27,28].

Opis zależności temperaturowych na poziomie mikroskopowym wymaga oparcia się na termodynamice statystycznej. W związku z tym w części teoretycznej niniejszej pracy przedstawiono wyrażenia wiążące pojemność różniczkową i entropię tworzenia granicy faz elektroda/roztwór elektrolitu, tak aby mogły służyć jako podstawa do ścisłego wnioskowania o strukturze granicy faz elektroda/roztwór elektrolitu na gruncie termodynamiki statystycznej.



## 2. CZĘŚĆ LITERATUROWA

### 2.1 Podstawowe definicje i zależności termodynamiczne

Opis fenomenologiczny granicy faz elektroda/roztwór elektrolitu opiera się na równaniu elektrokapilarnym Gibbsa [29,30 i odnośniki tam zawarte]:

$$-d\gamma = \Gamma_S dT + \Gamma_V dp + \Gamma_{\mp} d\mu_{\text{sol}} + \sigma d\epsilon_{\pm}$$

lub

(2.1)

$$-d\xi_{\pm} = \Gamma_S dT + \Gamma_V dp + \Gamma_{\mp} d\mu_{\text{sol}} - \epsilon_{\pm} d\sigma$$

gdzie  $\gamma$  oznacza napięcie międzyfazowe,  $\Gamma_S$  - nadmiar powierzchniowy entropii,  $\Gamma_V$  - nadmiarową objętość powierzchniową,  $\Gamma_{\mp}$  - względny nadmiar powierzchniowy anionu, (-), lub kationu, (+),  $\sigma$  - gęstość powierzchniową ładunku na elektrodzie,  $T$  - temperaturę,  $p$  - ciśnienie,  $\mu_{\text{sol}}$  - potencjał chemiczny soli,  $\epsilon_{\pm}$  potencjał elektryczny elektrody odniesiony do półogniwa odwracalnego względem kationu lub anionu,  $\xi_{\pm} = \gamma + \sigma\epsilon_{\pm}$  oznacza funkcję napięcia powierzchniowego przy stałym ładunku powierzchniowym, zwaną też funkcją Parsonsa.

Z równania elektrokapilarnego w warunkach stałej temperatury i stałego ciśnienia wynika równanie Lipmanna:

$$\left( \frac{\partial \gamma}{\partial \phi^{\text{MR}}} \right)_{p, T, \{\mu_i\}} = -\sigma$$
(2.2)

gdzie  $\phi^{\text{MR}} = \epsilon_{\pm} + \text{const}(p, T, \{\mu_i\})$  jest spadkiem potencjału na granicy faz elektroda/roztwór elektrolitu. Biorąc pod uwagę definicję pojemności różniczkowej,  $C = \left( \frac{\partial \sigma}{\partial \phi^{\text{MR}}} \right)_{p, T, \{\mu_i\}}$  otrzymujemy:

$$\left( \frac{\partial^2 \gamma}{\partial (\phi^{\text{MR}})^2} \right)_{p, T, \{\mu_i\}} = -C$$
(2.3)

Z zależności napięcia powierzchniowego od temperatury wyznacza się nadmiarową entropię powierzchniową, przedstawianą następującym wzorem [31,32]:

$$\Gamma_S = - \left[ \frac{\partial \gamma}{\partial T} \right]_{p, T, \{m_i^\beta\}} =$$

$$= \sum_i m_i^\pi s_i^\pi - m_{\text{Hg}}^\pi s_{\text{Hg}}^\beta - m_{\text{rozp}}^\pi \left[ s_{\text{rozp}}^\beta + s_{\text{soli}}^\beta \frac{m_{\text{soli}}^\beta}{m_{\text{rozp}}^\beta} \right] \quad (2.4)$$

gdzie  $\{m_i^\beta\}$  oznaczają stężenia składników we wnętrzu obu faz. Wskaźniki  $\pi$  i  $\beta$  odnoszą się odpowiednio do fazy powierzchniowej i faz objętościowych. Symbolami,  $s_i^\pi$  i  $s_i^\beta$ , oznaczono cząstkowe molowe entropie składników w odpowiednich fazach. Wskaźniki "Hg", "soli", "rozp" odnoszą się do rtęci, soli użytej jako elektrolit i rozpuszczalnika odpowiednio.

Entropię tworzenia fazy powierzchniowej,  $\Delta S^{\text{MR}}$ , określa następujący wzór:

$$\Delta S^{\text{MR}} = \sum_i m_i^\pi s_i^\pi - \sum_i m_i^\pi s_i^\beta \quad (2.5)$$

Autorzy prac [31,32] przekształcają powyższy wzór do postaci:

$$\Delta S^{\text{MR}} = \Gamma_S - \Gamma_{-} s_{-}^\beta - \Gamma_{+} s_{+}^\beta$$

$$= \Gamma_S - \Gamma_{-} s_{\text{soli}}^\beta + \frac{\sigma s_{+}^\beta}{F} = \Gamma_S - \Gamma_{-} s_{\text{soli}}^\beta + \frac{\sigma s_{-}^\beta}{F} \quad (2.6)$$

gdzie F oznacza stałą Faradaya.

Z powyższych wzorów wynika, że entropia tworzenia nie jest wielkością mierzalną, gdyż do jej obliczenia potrzebne są wartości entropii cząstkowych anionu,  $s_{-}^\beta$ , i kationu,  $s_{+}^\beta$ , w elektrolicie, co wymaga wprowadzenia niezależnych założeń. Na szczęście wielkości te można

wiarogodnie oszacować [31-37].

Z zależności termodynamicznych można wyprowadzić następujący wzór [33]:

$$\left[ \frac{\partial \Delta S^{\text{MR}}}{\partial \sigma} \right]_{p, \{m_i\}, T} = - \left[ \frac{\partial \phi^{\text{MR}}}{\partial T} \right]_{p, \{m_i\}, \sigma} \quad (2.7)$$

a ze wzorów 2.1-2.5 wynikają następujące równania [33, 37]:

$$\begin{aligned} \Delta S^{\text{MR}} &= \Delta S^{\text{MR}}_0 - \int_0^\sigma \left[ \frac{\partial \phi^{\text{MR}}(\sigma')}{\partial T} \right]_{p, \{m_i\}, \sigma} d\sigma' = \\ &= \Delta S^{\text{MR}}_0 - \sigma \left[ \frac{\partial \phi^{\text{MR}}_0}{\partial T} \right]_{p, \{m_i\}} - \int_0^\sigma \int_0^{\sigma'} \left[ \frac{\partial C^{-1}(\sigma'', \sigma')}{\partial T} \right]_{p, \{m_i\}, \sigma} d\sigma'' d\sigma' \end{aligned} \quad (2.8)$$

gdzie  $\Delta S^{\text{MR}}_0$  i  $\left[ \frac{\partial \phi^{\text{MR}}_0}{\partial T} \right]_{p, \{m_i\}}$  oznaczają entropię tworzenia i współczynnik temperaturowy spadku potencjału przy zerowym ładunku. Powyższy wzór pozwala obliczyć entropię tworzenia warstwy podwójnej opierając się na niezależnych od siebie wyznaczeniach stałych:  $\Delta S^{\text{MR}}_0$ ,  $\left[ \frac{\partial \phi^{\text{MR}}_0}{\partial T} \right]_{p, \{m_i\}}$  oraz zależności  $\left[ \frac{\partial C^{-1}}{\partial T} \right]_{p, \{m_i\}, \sigma}$  od gęstości ładunku. Przy potencjale zerowego ładunku, gdy  $\Gamma_+ = \Gamma_-$  otrzymujemy:

$$\Delta S^{\text{MR}}_0 = - \left[ \frac{\partial \gamma_0}{\partial T} \right]_{\{m_i\}, p} \quad (2.9)$$

gdzie  $\gamma_0$  oznacza napięcie powierzchniowe przy potencjale zerowego ładunku.

W literaturze dyskutuje się założenie o pomijalnej entropii gazu elektronowego wewnątrz metalu [37]. Założenie to pochodzące od Randlesa i Whiteleya [34] stało się przedmiotem krytycznej analizy Guidelli'ego i wsp [38]. Próby oceny tego założenia na podstawie prostych modeli molekularnych opublikowano wcześniej w pracach naszego zespołu [25, 26, 37].



## 2.2 Metodyka badań doświadczalnych idealnie polaryzowalnej granicy faz elektroda/roztwór elektrolitu.

Podstawową charakterystykę termodynamiczną idealnie polaryzowalnej granicy faz ciekłych stanowi krzywa elektrokapilarna, jak zwyczajowo określa się izotermiczno - izobaryczną zależność napięcia międzyfazowego od potencjału polaryzacji mierzonego względem odpowiedniego układu odniesienia będącego idealnie niepolaryzowalną granicą faz [39-41]. Charakterystykę tę uzupełniają zależności krzywej elektrokapilarnej od temperatury, ciśnienia i składu obu faz ciekłych. Jednakże w przypadku powyższych zależności problemem jest oddzielenie właściwości idealnie polaryzowalnej granicy faz od właściwości układu odniesienia [29-35].

Opisano szereg metod wyznaczania krzywej elektrokapilarnej poprzez pomiar napięcia międzyfazowego przy zadanej polaryzacji elektrody. Najwcześniej używano elektrometr kapilarny Lippmanna [39,40,42]. Metodę maksymalnego ciśnienia w kropli (pęcherzyku - maximum bubble pressure method) wynalezioną dla granicy faz gaz/ciecz do granicy faz rtęć/roztwór elektrolitu zastosował Schiffrin [43,44]. Napięcie międzyfazowe można wyznaczać metodą pomiaru czasu trwania kropli względnie metodą pomiaru masy i objętości kropli [42]. Najdokładniejsze metody oparte są na analizie kształtu kropli (sessile drop method) [45].

Polskojęzyczne przeglądowe opracowania dotyczące metod wyznaczania krzywej elektrokapilarnej są również dostępne [46,47].

W praktyce częstokroć dogodniej jest mierzyć zależności pochodne względem krzywej elektrokapilarnej, które wraz z niezależnie zmierzonymi odpowiednimi stałymi całkowania zawierają tę samą informację termodynamiczną, co krzywa elektrokapilarna.

Metody kulometryczne [46] wraz z niezależnie zmierzonym potencjałem zerowego ładunku pozwalają wyznaczyć krzywą potencjał - ładunek. Z kolei

ta krzywa wraz z niezależnie zmierzonym napięciem powierzchniowym przy potencjale zerowego ładunku pozwala na odtworzenie krzywej elektrokapilarnej (por. wzór 2.2).

Potencjał zerowego ładunku metali ciekłych w roztworze elektrolitu mierzy się metodą elektrody strumieniowej oraz wyznacza się jako potencjał maksimum elektrokapilarnego [46].

Pojemność różniczkową podwójnej warstwy elektrycznej wyznacza się z pomiaru impedancji idealnie polaryzowalnej granicy faz. Szereg układów służących do tego celu skonstruowano i opisano w literaturze elektrochemicznej [46].

Zależność pojemności różniczkowej od polaryzacji idealnie polaryzowalnej granicy faz określać niekiedy będziemy krótko mianem krzywej pojemności różniczkowej podwójnej warstwy elektrycznej lub krócej krzywej pojemnościowej. Odtworzenie krzywej elektrokapilarnej na podstawie wyznaczonej krzywej pojemności różniczkowej wymaga dodatkowego zmierzenia tych samych stałych, co różnicowe metody kulometryczne, (por. wzory 2.2 i 2.3). Związek krzywej pojemnościowej z krzywą elektrokapilarną, w oczywisty sposób wynikający z równania adsorpcji Gibbsa, sprawdzany był eksperymentalnie celem weryfikacji metod pomiaru [np. 42,48].

Podobnie entropię tworzenia można wyznaczać dwiema metodami [31]. Pierwsza metoda polega na pomiarze krzywej elektrokapilarnej w kilku temperaturach i niezależnym oszacowaniu współczynnika temperaturowego spadku potencjału w warstwie podwójnej przy zerowym ładunku elektrody. Druga metoda polega na wyznaczeniu współczynnika temperaturowego odwrotności pojemności oraz, niezależnie, współczynników temperaturowych napięcia powierzchniowego przy potencjale zerowego ładunku i współczynnika temperaturowego potencjału zerowego ładunku.

Ponadto w literaturze opisano ciekawą metodę wyznaczania zależności współczynnika temperaturowego spadku potencjału na granicy faz rtęć/



roztwór elektrolitu,  $\left[ \frac{\partial \phi^{MR}}{\partial T} \right]_{P, \{m_i\}, \sigma}$  [49]. Polega ona na nagrzewaniu granicy faz laserem w sposób modulowany i pomiarze generowanej w ten sposób odpowiedzi układu.

Jak dotąd niewiele prac ukazało się na temat pomiaru zależności krzywej elektrokapilarnej od ciśnienia [50].

### 2.3 Przegląd danych doświadczalnych.

Od czasu opublikowania przez Grahame'a wyników jego dokładnych, często określanych jako klasyczne, pomiarów pojemności różniczkowej granic faz rtęć/wodne roztwory fluorku sodu jako nie adsorbującego się specyficznego elektrolitu [51], nagromadził się znaczny materiał doświadczalny dotyczący granicy faz rtęć/elektrolit w różnych rozpuszczalnikach [1-10].

Zależność entropii tworzenia warstwy podwójnej od gęstości ładunku wyznaczyli po raz pierwszy dla roztworów wodnych Harrison, Randles i Schiffrin [31] i, nieco później od nich, Nguyen, D'Alkaine, Jenard i Hurwitz [32]. Entropię tworzenia granicy faz dla węglanu propylenu, jako pierwszego rozpuszczalnika organicznego, wyznaczyli Nguyen, Jenard i Hurwitz [52].

Do tej pory wyznaczono:

- współczynniki temperaturowe potencjału powierzchniowego na granicy faz z rtęcią dla: wody, metanolu, etanolu, formamidu, n-metyloformamidu, dwumetyloformamidu, węglanu propylenu i dwumetylosulfotlenku [8 i odnośniki tamże]

- entropię tworzenia warstwy wewnętrznej dla granicy faz rtęci i roztworu nie adsorbującego się specyficznego elektrolitu w : wodzie, węglanie propylenu, metanolu, dwumetyloformamidzie, n-metyloformamidzie oraz dwumetylosulfotlenku [8 i odnośniki tamże].



Podsumowanie pomiarów zależności temperaturowych dla niespecyficznie adsorbujących się elektrolitów w rozpuszczalnikach organicznych zawierają prace Borkowskiej i Fawcetta [6,7] oraz Borkowskiej [8], sugerujące również podział rozpuszczalników na dwie grupy opierając się na morfologii krzywych zależności pojemności różniczkowej i entropii tworzenia warstwy podwójnej od gęstości ładunku. Podział ten pokrywa się z klasyfikacją rozpuszczalników jako protycznych i aprotycznych.

## 2.4 Opis teoretyczny i modele molekularne idealnie polaryzowalnej granicy faz elektroda/roztwór elektrolitu.

### 2.4.1 Podwójna warstwa elektryczna.

Występowanie różnicy potencjałów,  $\phi^{MR}$ , między obiema stronami granicy faz elektroda/roztwór elektrolitu wiąże się, jak zauważył pierwszy Helmholtz [53], z przestrzennym rozdziałem ładunku w obszarze międzyfazowym. Ten rozdział może być scharakteryzowany powierzchniową gęstością momentu dipolowego,  $\mu_d$ . Wzór Helmholtza wiąże spadek potencjału,  $\phi^{MR}$ , z powierzchniową gęstością dipolową,  $\mu_d$ .

$$\phi^{MR} = \frac{\mu_d}{\epsilon_0} \quad (2.9)$$

Helmholtz wprowadził też pojęcie podwójnej warstwy elektrycznej, jako układu dwóch równoodległych, jednorodnie i przeciwnie naładowanych powierzchni. Wówczas  $\mu_d = \sigma d$  i  $C = \epsilon_0/d$ , gdzie  $d$  jest odległością między tymi powierzchniami. Model taki tłumaczył, dlaczego obserwowane pojemności są stosunkowo duże i dawał pojęcie o mikroskopowych rozmiarach obszaru międzyfazowego. Jakkolwiek tak prostego modelu nie dało się utrzymać, to jednak pojęcie podwójnej warstwy elektrycznej zwanej czasami krótko warstwą podwójną, jako układu kwazi-dwuwymiarowego obdarzonego powierzchniową gęstością momentu dipolowego zachowuje swoją ważność. Wzór

Helmholtza nadal łączy mikroskopowe teorie z mierzalnymi wielkościami pochodnymi. W przypadku polaryzowalnych granic faz określenia "obszar międzyfazowy" i "podwójna warstwa elektryczna" używa się często zamiennie jako równoważne [53].

#### 2.4.2 Model Gouya, Chapmana, Sterna i Grahame, a.

Gouy [54] i Chapman [55] podali analityczne rozwiązania równań Poissona - Boltzmana dla mieszaniny anionów i kationów w ośrodku dielektrycznym ograniczonym płaszczyzną ekwipotencjalną. Układ taki nazywa się warstwą rozmytą. Od Sterna pochodzi pojęcie warstwy wewnętrznej Helmholtza zwanej też warstwą zwartą lub warstwą Sterna [56]. Od Sterna również bierze początek pogląd, że jest to pojedyncza warstwa cząsteczek rozpuszczalnika.

Stosowany do dzisiaj model podwójnej warstwy elektrycznej zaproponował Grahame [57,58]. Według tego modelu podwójną warstwę elektryczną można przedstawić jako złożenie przestrzennie odrębnych obszarów: warstwy wewnętrznej i warstwy rozmytej. Pojemność różniczkowa warstwy podwójnej wyraża się wzorem odpowiadającym modelowi dwu szeregowo połączonych kondensatorów:

$$C^{-1} = C_H^{-1} + C_D^{-1} \quad (2.11)$$

gdzie  $C_H$  jest, w przypadku adsorbujących się niespecyficznie elektrolitów, niezależną od stężenia elektrolitu częścią mierzonej pojemności identyfikowaną z pojemnością warstwy wewnętrznej. Pojemność,  $C_D$ , wyliczana z teorii Gouya i Chapmana jest częścią odwrotnej pojemności zależną od stężenia elektrolitu i identyfikowaną z pojemnością warstwy rozmytej.

### 2.4.3 Modele warstwy wewnętrznej

Wyrosłe z powyższego podejścia tak zwane proste modele molekularne podwójnej warstwy elektrycznej [37 i odnośniki tamże] zajmują się w istocie rzeczą warstwą wewnętrzną jako obszarem wolnym od swobodnych nośników ładunku w przypadku niespecyficznego adsorpcji jonów. Modele te przyjmują, że zależność pojemności warstwy wewnętrznej od ładunku określa ją w całości właściwość dielektryczna rozpuszczalnika w jednorodnym polu pochodzącym od swobodnych ładunków w warstwie rozmytej i na powierzchni metalu. Modele te wskutek powyższych założeń są mieszaniną pojęć mikroskopowych i makroskopowych, co jest źródłem szeregu niekonsekwencji. Stanowi to cenę za szereg uproszczeń umożliwiających otrzymanie krzywych pojemnościowych i entropowych w ramach stosunkowo prostych schematów formalnych i obliczeniowych. Modele te są przedmiotem szeregu analiz i prac przeglądowych [3-7, 25, 26, 59-77].

Zagadnienia związane z poprawnością modeli warstwy wewnętrznej są w literaturze elektrochemicznej żywo dyskutowane [np. 73-74]. Jednym z takich zagadnień jest problem tzw. katastrofy Coopera - Harrisona [62, 63] polegającej na przewidywaniu przez te modele dla "rozsądnie" dobranych parametrów ujemnych wartości pojemności różniczkowej sprzecznie z sensem fizycznym tej wielkości. Opublikowano szereg prac odnoszących się do tego problemu [25, 62-72, 78]. W jednej z tych prac [69] całą sprawę traktuje się jako nieporozumienie i sugeruje się przestrzeganie w formalizmie modeli molekularnych reguł ciągłości wziętych z elementarnej elektrostatyki, dotyczących idealnych granic między makroskopowymi dielektrykami, celem uniknięcia ujemnych i nieskończonych pojemności warstwy wewnętrznej. Autor opiera się na analizie przeprowadzonej w pracach [66, 67], z której wynika, że modele warstwy wewnętrznej mogą łamać te reguły. Ponieważ nie było dla mnie jasne, dlaczego reguły obowiązujące układy makroskopowe miałyby obowiązywać modele mikroskopowych układów, starałem się o inne ujęcie problemu, które



przedstawiam w części teoretycznej niniejszej pracy.

Modele warstwy wewnętrznej były również przedmiotem drobiazgowych analiz Sangaranarayananana i Rangarajana [76,77] w związku z opisem adsorpcji samego rozpuszczalnika i adsorpcji z układów wieloskładnikowych.

Modele warstwy wewnętrznej tworzone były na użytek interpretacji wyników pomiarów na rtęci jako materiału elektrody i pomijały wpływ metalu na właściwości podwójnej warstwy elektrycznej na granicy faz z elektrolitem. Wpływ ten udowodniono zarówno doświadczalnie [np. 79,80] jak i teoretycznie [np. 78,81-82].

Krytykę tych modeli a zarazem rozwój teorii warstwy podwójnej można zgrupować wokół trzech zagadnień:

- uwzględnienie udziału metalu w właściwościach podwójnej warstwy elektrycznej na granicy faz metal/elektrolit [78,81-82]

- ściślejsze od teorii Gouya, Chapmana i Sterna uwzględnienie mikroskopowej struktury roztworu w obszarze przyelektrodowym [83-85].

- połączenie powyższych dwóch zagadnień w spójny opis idealnie polaryzowalnej granicy faz rtęć/elektrolit.

#### 2.4.4 Udział metalu w właściwościach idealnie polaryzowalnej granicy faz z elektrolitem.

Pomysł zastosowania teorii gazu elektronowego w metalach do przypadku idealnie polaryzowalnej granicy faz metalu i roztworu elektrolitu powstał już w 1928 r, został jednak na długi czas zarzucony [86]. Ponownie sprawa ta zaczęła odzywać w literaturze elektrochemicznej pod koniec lat 70-tych [81]. Jednak dopiero prace Badiali'ego, Rosinberga i Goodismana [87] oraz Schmicklera [88] przyniosły konkretne modele. Rekapitulacje dokonań w tej dziedzinie zawierają prace [78,82,89-92]. Podstawą tych dokonań jest zastosowanie metod teorii gazu elektronowego

metal na granicy faz z próżnią do przypadku granicy faz z roztworem elektrolitu. Metody te opierają się na teorii funkcjonału gęstości i teorii pseudopotencjału [89,90].

W metodach tych formułuje się funkcjonał energii gazu elektronowego od rozkładu gęstości elektronowej,  $n_e(\underline{r})$  w następującej postaci [89]:

$$E[n_e(\underline{r})] = T_s[n_e(\underline{r})] + E_{xc}[n_e(\underline{r})] + E_{ps}[n_e(\underline{r})] + \frac{1}{2} \int \frac{n_e(\underline{r})n_e(\underline{r}')}{|\underline{r} - \underline{r}'|} d^3\underline{r}d^3\underline{r}' \quad (2.12)$$

gdzie  $T_s$  jest funkcjonałem energii kinetycznej gazu,  $E_{xc}$  jest funkcjonałem energii wymiany związanym z zakazem Pauli'ego,  $E_{ps}$  jest funkcjonałem energii związanym z zewnętrznymi źródłami pseudopotencjału zadawanym następująco:

$$E_{ps}[(n_e(\underline{r}))] = \int V(\underline{r})n_e(\underline{r})d^3\underline{r} \quad (2.13)$$

gdzie  $V(\underline{r})$  jest pseudopotencjałem. Ostatni wyraz równania 2.12 stanowi samoodziaływanie elektrostatyczne gazu elektronowego. "Prawdziwy" rozkład gęstości elektronowej,  $n_e(\underline{r})$ , minimalizuje funkcjonał energii i znalezienie go jest problemem wariacyjnym. W praktyce rozwiązuje się go numerycznie poprzez, mniej lub bardziej, trafny dobór funkcji próbnych.

Dyskusja i krytyka modeli opartych na powyższym schemacie może dotyczyć samej procedury otrzymywania odpowiednich pseudopotencjałów i kryjącego się za tym modelu metalu oraz oddziaływania ze składnikami roztworu w fazie powierzchniowej, a także doboru funkcji próbnych. Dotychczasowe modele są wynikiem z reguły trudnego do sprecyzowania kompromisu między poprawnością i dokładnością a możliwością wykonania obliczeń. Względy te powodują, że w literaturze elektrochemicznej rozważa się wyłącznie modele określane angielskim terminem "jellium models" [92]. W zasadzie ten termin odnosi się do modeli rozważających gaz elektronowy



oddziałujący z jednorodnym tłem dodatniego ładunku, które w przypadku płaskiej powierzchni metalicznej zanika skokowo na płaszczyźnie zwanej krawędzią jellium (jellium edge) ograniczającej półprzestrzeń o niezerowej gęstości dodatniego ładunku. W literaturze elektrochemicznej termin "jellium" używa się również w stosunku do modeli modyfikujących obraz jednorodnego tła ładunku przez wprowadzenie pseudopotencjałów. W związku z tym w niniejszej pracy przyjęto za Badialim zmienione użycie tego terminu, ujęte następująco: "Odtąd przez modele jellium będziemy rozumieć wszystkie modele pochodzące od oryginalnego [modelu jellium] i zachowujące jednowymiarową geometrię" [92]. W istocie chodzi tu o posłużenie się powierzchniowo jednorodnymi, zmiennymi tylko w wymiarze prostopadłym do krawędzi jellium, rozkładami gęstości elektronowej do opisu trójwymiarowego gazu elektronowego w metalu.

Sukcesem modeli jellium jest wykazanie wpływu objętościowej gęstości elektronowej metalu na właściwości granicy faz z elektrolitem. Jakościowo wpływ ten można wyjaśnić przez uogólnienie wzoru 2.11 [93]:

$$1/C = 1/C_M + 1/C_H + 1/C_D \quad (2.14)$$

gdzie  $1/C_M$  jest udziałem metalu zależnym od jego objętościowej gęstości elektronowej, tym mniejszym im większa gęstość elektronowa metalu. Zależność odwrotności pojemności,  $1/C_{\text{Hexp}} = 1/C_H + 1/C_M$ , wyznaczonej doświadczalnie warstwy podwójnej od udziału metalu,  $1/C_M$ , przy potencjale zerowego ładunku dla różnych metali i wody jako rozpuszczalnika wykazuje pewien stopień korelacji zgodnej z równaniem 2.14 [89,93].

Uznając sukcesy modeli uwzględniających właściwości gazu elektronowego nie pokładam zaufania w ich próbach wyjaśnienia kształtu krzywej pojemnościowej [89], gdyż pomijają one specyficzne właściwości rozpuszczalnika, takie jak protyczność lub aprotyczność, od których kształt krzywych pojemnościowych zależy [1,2,7,8].

Ponadto można mieć szereg zastrzeżeń do modeli objaśniających udział



metalu w właściwościach warstwy podwójnej wyłącznie udziałem powierzchniowo jednorodnego gazu elektronowego [89-92] (jellium models). Wiadomo, że modele te opisują poprawnie tylko metale typu sp, (np. metale alkaliczne) [77,78]. W modelach tych używa się uśrednionych, jednowymiarowych rozkładów gęstości elektronowej  $n_e(\underline{r}) = n_e(x)$  [89,90], gdzie  $x$  jest współrzędną wzdłuż prostej prostopadłej do powierzchni elektrody. Nawet w przypadku pełnej symetrii translacyjnej w kierunkach równoległych do powierzchni może zachodzić spontaniczne łamanie tej symetrii. W pozostałych przypadkach użycie jednowymiarowych funkcji próbnych jest jeszcze mniej uzasadnione.

Struktura swobodnej powierzchni rtęci jest dosyć skomplikowana, co wynika z symulacji komputerowej [94]. Część atomów rtęci jest jakby doczepiona do powierzchni wyznaczonej przez główne maksimum profilu gęstości tworząc dodatkowe wyraźne maksimum. Kwestionuje to statyczny obraz tła do jakiego sprowadzone są atomy metalu w powyższych modelach.

#### 2.4.5 Modele struktury elektrolitu na granicy faz z elektrodą.

Szereg prac nad mikroskopowym opisem elektrolitu po stronie roztworu w warstwie podwójnej wykonano na gruncie metod zaczerpniętych z teorii roztworów jednorodnych [89]. W pracach tych powierzchnię elektrody zastępuje się jednorodnie naładowaną nieprzenikalną lub częściowo przenikalną ścianą. Natomiast roztwór w tych modelach reprezentowany jest przez mieszaninę nieprzenikalnych kul obdarzonych ładunkiem, jeśli kula ma reprezentować jon, lub momentem dipolowym, jeśli molekułą rozpuszczalnika. Analityczne wyrażenia na pojemność różniczkową otrzymano w ramach zlinearyzowanego przybliżenia HNC (hypernetted chain approximation) - tak zwanego MSA (mean spherical approximation) [89].

Opierając się na przybliżeniu MSA Henderson i wsp. stwierdzili, że wzór 2.11 jest wprawdzie formalnie poprawny, ale jego konwencjonalna interpretacja błędna i wprowadzająca w błąd [95]. Mianowicie rozkłady

gęstości ładunku obliczone w ramach tego przybliżenia przebiegają podobnie do rozkładu polaryzacji rozpuszczalnika. Rozkłady te charakteryzują się największymi wartościami gęstości ładunku i gęstości polaryzacji w odległości promienia kuli od nieprzenikalnej ściany i zanikają w głąb roztworu wykładniczo z długością zaniku równą odwrotności stałej Gouya - Chapmana. Nie tworzy się zatem obszar wolny od jonów a wypełniony wyłącznie molekułami rozpuszczalnika, jak to założono w konwencjonalnym obrazie warstwy podwójnej. Mimo to można wyodrębnić zależny od stężenia elektrolitu udział jonów w pojemności podwójnej warstwy elektrycznej zgodnie ze wzorem 2.11.

Przybliżenie MSA krytykował Badiali [90] twierdząc, że słabo opisuje ono objętościowe właściwości roztworów elektrolitów, gdyż nie uwzględnia solwatacji jonów. Istotnie, prace [96,97] oparte na bardziej wyrafinowanym przybliżeniu uwzględniającym solwatację jonów stwierdzają, że w przypadku, gdy średnica jonu jest dwukrotnie mniejsza od średnicy molekuly rozpuszczalnika, a więc siły solwatacji elektrostatycznej mają duże znaczenie, maksimum rozkładu gęstości jonów jest odsunięte od ściany i tworzy się coś w rodzaju warstwy wewnętrznej - obszaru tuż przy nieprzenikalnej ścianie trudniej dostępnego dla jonów. Efekt ten zanika w znacznym stopniu, gdy średnice molekuł rozpuszczalnika i jonów są takie same lub ich stosunek odwrócony. Rozkłady gęstości przypominają wówczas te, otrzymywane w ramach MSA. Praca ta uzasadnia zatem w pewnym stopniu konwencjonalny obraz warstwy podwójnej i jego związek z pojęciami niespecyficznej i specyficznej adsorpcji jonów.

#### 2.4.6 Symulacje komputerowe

Istniejące modele granicy faz elektroda/roztwór elektrolitu dalekie są od tego, co można by nazwać w pełni realistycznym i mikroskopowym modelem rozpatrywanego układu. Fakt ten zwraca uwagę na metody symulacji numerycznych Monte Carlo MC, czy dynamiki molekularnej MD. Jest rzeczą



charakterystyczną, że metody te traktuje się jako narzędzie weryfikacji teorii przybliżonych, jako że przedmiotem symulacji numerycznej mogą być mieszaniny nieprzenikalnych kul przy nieprzenikalnej ścianie - układy, które nie występują w rzeczywistym eksperymencie, a którymi te teorie się zajmują [96-98]. Taka weryfikacja miała miejsce w przypadku tak zwanych modeli prymitywnych, to jest traktujących roztwór elektrolitu jako mieszaninę nieprzenikalnych kul - anionów i kationów w jednorodnym dielektrycznym ośrodku ciągłym [99]. Planuje się przeprowadzenie jej dla modeli cywilizowanych, jak nazywa się czasem modele wprowadzające kule z momentem dipolowym zamiast dielektrycznego ośrodka [98]. Prace Caillola i wsp. dyskutują związane z tym zagadnienia [99,100].

Ciekawsze jednak jest przeprowadzanie symulacji dla układów bardziej zbliżonych do rzeczywistych. Symulacje oparte na teorii pseudopotenjału wykonano, aby otrzymać informację o strukturze metali ciekłych na granicy faz z ich parą nasyconą dla rtęci, dla cezu i sodu oraz ich stopów [94,101,102]. Wykonano szereg prac dotyczących objętościowych właściwości wody [zob. 98 i odnośniki tamże] i rozpuszczalników organicznych: metanolu [103-105], etanolu [106] tetrahydrofuranu i innych [zob. 107 i odnośniki tamże]. Wykonano również symulacje struktury rozpuszczalnika wokół pojedynczego jonu sodu w nieskończonym rozcieńczeniu w wodzie, metanolu i tetrahydrofuranie [108] i struktury wody wokół jonów litowego, sodowego, potasowego, fluorkowego i chlorkowego [109] oraz wodnego roztworu nadchloranu sodu o stężeniu 2.2M [110]. Dość niedawno pojawiły się prace dotyczące struktury wody na granicach faz z własną parą i z powierzchnią hydrofobową [zob 98,111 i odnośniki tamże,112], czy też prace dla wody na granicy faz z powierzchnią metaliczną [113-117]. Chociaż symulacje komputerowe właściwości objętościowych wody i polarnych rozpuszczalników organicznych mają dość długą tradycję, to praca dotycząca objętościowych właściwości dielektrycznych wody pojawiła się dopiero niedawno [118]. Opiera się ona na podstawach sformułowanych

również stosunkowo niedawno w pracach Neumanna [119,120] i dotyczących kluczowego zagadnienia wpływu warunków brzegowych na wyniki obliczeń w przypadku występowania długozasięgowych oddziaływań kulombowskich i dipolowych. Łączy się to z koniecznością przeprowadzenia oceny stosowanych strategii obliczeniowych i modeli cząsteczki wody, jak również innych rozpuszczalników polarnych, pod kątem poprawnego przewidywania stałej dielektrycznej - parametru mającego znaczenie również dla powierzchniowych właściwości rozpuszczalnika.

Można w tym miejscu wspomnieć o stosowaniu symulacji komputerowych do modeli warstwy wewnętrznej, w szczególności do dwuwymiarowych warstw monomolekularnych przez Parsonsa i Reevesa [64], przez Brasseura i Hurwitza [121], przez Guidelli'ego i wsp. [122]. W tej ostatniej pracy symulacja komputerowa została potraktowana jako argument na rzecz opracowanego przez Guidelli'ego modelu warstwy wewnętrznej stosującego tzw. przybliżenie kwazichemiczne [123,124].

Można przypuszczać, że połączenie symulacji rtęci [94] i elektrolitu [np. 110] celem otrzymania właściwości idealnie polaryzowalnej granicy faz obu ośrodków na drodze symulacji komputerowej stanie się faktem w niedalekiej przyszłości. Połączenie mikroskopowego modelu metalu z mikroskopowym modelem elektrolitu nastrocza jednak szereg problemów, co omówimy poniżej.

#### 2.4.7 Opis granicy faz metal/elektrolit.

Stosunkowo niedawno pojawiły się prace rozważające uproszczone modele fazy przewodzącej jako dwuwymiarowej jednoskładnikowej plazmy (two dimensional one component plasma) czyli układu ładunków punktowych jednego znaku rozmieszczonych w ośrodku o ustalonym, ciągłym rozkładzie ładunku przeciwnego znaku. Modele te można ściśle rozwiązać dla szczególnych wartości temperatury i ładunku, dla których parametr sprężenia:  $\Gamma = \beta e^2 = 2$  [125-129 i odnośniki tamże],  $\beta=1/kT$ ,  $e$  jest

wartością ładunku punktowego. Nieco później okazało się, że dwuwymiarowy, standardowy gaz kulombowski, to jest mieszanina równych ilości różnoimiennie naładowanych, a poza tym jednakowych, punktowych cząstek, stanowi model mający również ścisłe rozwiązania dla wartości parametru  $\Gamma = 2$  [129 i odnośniki tamże]. Praca Cornu i Jancovici [129] przedstawia modele podwójnej warstwy elektrycznej oparte na dwuwymiarowym gazie kulombowskim przy  $\Gamma = 2$ . W modelach tych granicę faz reprezentuje nieprzepuszczalna membrana w postaci linii rozdzielającej gaz kulombowski pomiędzy dwie półpłaszczyzny. Różnica właściwości dwu stykających się faz,  $a$  i  $b$ , wynika stąd, że aktywności,  $m_a$  i  $m_b$ , gazu kulombowskiego po obu stronach granicy faz różnią się od siebie. Różnica potencjałów elektrycznych obu faz jest związana z różnymi aktywnościami składników różnego znaku w każdej z faz.

Autorzy rozważają jako szczególne przypadki graniczne następujące modele.

- model elektrody prymitywnej, czyli jednorodnie naładowanej ściany, w którym aktywność gazu kulombowskiego w jednej z faz jest zerowa,  $m_a = 0$ .

- model elektrody metalicznej, czyli wykonanej z idealnego przewodnika otrzymuje się w granicy nieskończonej aktywności gazu kulombowskiego w jednej z faz,  $m_a = \infty$ .

- model elektrody niepolaryzowalnej przepuszczalnej dla cząstek jednego ze znaków, dla której  $\Delta\phi = \ln(m_a/m_b)/\beta e$ .

Cornu i Jancovici [116] podają ścisłe wzory na pojemność elektrody prymitywnej,  $C = \frac{m}{\pi} \cosh \frac{2\Delta\phi}{e}$ , i granicy faz w przypadku równych aktywności,  $m_a = m_b = m$ , gazu kulombowskiego po obu stronach membrany:  $C = \frac{m}{4} \cosh \frac{\Delta\phi}{e}$ , które tylko współczynnikami liczbowymi różnią się od siebie.

Prostota powyżej omówionych modeli pozwala na formalnie jednakowe traktowanie obu faz i przez to wypuklenie różnicy między elektrodą prymitywną i elektrodą z doskonałego przewodnika. Takie uniwersalne ujęcie nie powstało dla układów trójwymiarowych. Tylko modele elektrody



omówione w podrozdziale 2.4.5, które w istocie rzeczy odpowiadały modelowi elektrody prymitywnej, pozwalały na uzyskanie przewidywań dotyczących struktury elektrolitu w obszarze przyelektrodowym. Otrzymanie analogicznych przewidywań jest znacznie trudniejsze dla elektrody z doskonałego przewodnika, której powierzchnia, stanowi płaszczyznę odbicia dla tworzenia obrazów elektrostatycznych ładunków występujących w roztworze. Obrazy elektrostatyczne w ogólności są metodą rozwiązywania problemów elektrostatycznych, w których występują granice obszarów różniących się stałą dielektryczną [130-132]. Problem taki dla granicy faz elektroda metaliczna/roztwór elektrolitu został sformułowany i przedyskutowany w literaturze już dość dawno w pracach Buffa i Stillingera [133] oraz Buffa i Goela [134].

Kjellander i Marcelja zaproponowali metodę, która może okazać się narzędziem do rozwiązania analogicznego problemu [135,136 i odnośniki tamże] w układzie cienkowarstwowym. Mianowicie trójwymiarowy problem płynu kulombowskiego pomiędzy dwoma doskonale przewodzącymi elektrodami przekształcają w problem dwuwymiarowego wieloskładnikowego i jednorodnego ośrodka, który może być rozwiązany metodami opracowanymi dla mieszanin jednorodnych. Wieloskładnikowość dwuwymiarowego problemu wynika stąd, że cząstki tego samego rodzaju różniące się trzecią współrzędną w ujęciu dwuwymiarowym są traktowane jako różne.

Pewien sukces odnotować można w przypadku połączenia modelu "jellium" metalu z modelem nieprzenikliwych kulek (hard spheres) dla jonów i cząsteczek rozpuszczalnika w przybliżeniu MSA. Wyliczona z tego modelu zależność odwrotnej pojemności warstwy wewnętrznej przy potencjale zerowego ładunku od gęstości gazu elektronowego metalu dość dobrze zgadza się z danymi doświadczalnymi dla szeregu metali w dwumetylosulfotlenku i acetonitrylu i w wodzie [89].

Model jellium nie uwzględnia tworzenia obrazów elektrostatycznych w metalu przez ładunki elektryczne obecne w roztworze, choć pewien aspekt



tego zjawiska, zależność położenia płaszczyzny odbijającej od gęstości ładunku w metalu, omawia się opierając się na tym modelu [89]. Pod tym względem model "jellium" wydaje się być bliższy elektrodzie prymitywnej niż elektrodzie z doskonałego przewodnika.

Ze względu na swoją ogólność zwraca uwagę użycie nielokalnej elektrostatyki do formułowania teorii warstwy podwójnej. Podejście to stosowane jest zwłaszcza przez uczonych radzieckich [81,137,138]. Przyczyniło się ono do wyjaśnienia udziału metalu w mierzonej pojemności różniczkowej [139]. Formalizm ten daje możliwość użycia eleganckich metod matematycznych, ale chyba bardziej nadaje się do opisu niejednorodności makroskopowych, takich jak plazma stratosferyczna, gdyż posługuje się uogólnionymi funkcjami dielektrycznymi w miejsce stałej dielektrycznej, które są trudne do określenia w obszarze mikroskopowym, jaki stanowi granica faz elektroda/roztwór elektrolitu.

#### 2.4.8 Podsumowanie i wnioski

Omówione powyżej podejścia teoretyczne nie opisują zadowalająco materiału doświadczalnego dotyczącego granicy faz elektroda/roztwór elektrolitu. Na ogół starają się uzasadnić wybrany aspekt tego materiału pomijając pozostałe. Na przykład połączenie modelu "jellium" i nieprzenikliwych kulek [89] uwzględnia wpływ metalu i różnicę między nośnikami ładunku dodatniego i ujemnego w metalu pomijając analogiczną różnicę między anionem i kationem w roztworze.

Proste modele warstwy wewnętrznej wypełniają lukę między teorią i doświadczeniem, i dlatego, mimo stałej i zadawnionej krytyki, są stosowane w praktyce do opisu wyników doświadczalnych. Sądzę, że w tej roli oddawały i mogą nadal oddawać cenne usługi przy interpretacji wyników doświadczeń. Jednak w tym celu należy je pozbawić, moim zdaniem, charakteru "modeli molekularnych", którymi w istocie nie są, gdyż posługują się dużą liczbą parametrów dobieralnych. Natomiast należy

zastanowić się, czy i jaką informację o mikroskopowej strukturze granicy faz elektroda/roztwór elektrolitu zawierają termodynamiczne pomiary elektrochemiczne.

W tym celu w części teoretycznej pracy przedstawiam opracowanie termodynamiki statystycznej idealnie polaryzowalnej granicy faz służące jako podstawa do sformułowania półfenomenologicznego opisu tej granicy faz nawiązując do modeli molekularnych warstwy wewnętrznej.

Podstawy termodynamiki i mechaniki statystycznej idealnie polaryzowalnej granicy faz zostały opracowane przez Badiali'ego i Goodismana [140-142]. Wzorując się na pracach Buffa [143 i odnośniki tamże] Badiali i Goodisman wyprowadzają równanie adsorpcji Gibbsa dla idealnie polaryzowalnej granicy faz, skąd już wynika równanie Lippmanna.

Oprócz powyższych prac oraz ogólnych podręczników termodynamiki i mechaniki statystycznej [144-148] korzystałem z monograficznych opracowań dla swobodnej powierzchni cieczy [149,150] i z opracowania teoretycznych podstaw elektrochemii Goodismana [151].

### 3. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

#### 3.1 Wprowadzenie

Wobec rozwoju różnych technik doświadczalnych służących badaniu granicy faz elektroda/roztwór elektrolitu, takich jak metody *ex situ* wysokiej próżni [14-18] i metody *in situ*: spektroskopowe [17,18], metody radioizotopowe [19,20] oraz skaningowa mikroskopia tunelowa [21,22] istotne staje się pytanie o znaczenie jakie dla określenia i poznania właściwości obszaru międzyfazowego miały, mają lub mogą mieć termodynamiczne pomiary elektrochemiczne.

Szczegółowe problemy w ramach tak ogólnie nakreślonego zagadnienia rozważane w niniejszej pracy są następujące. Czy jest możliwa i przy jakich założeniach mikroskopowa interpretacja zależności napięcia międzyfazowego od stanu elektrycznego granicy faz i temperatury? Jaką informację niosą wyrażające tę zależność krzywe pojemności różniczkowej i entropii tworzenia granicy faz elektroda/roztwór elektrolitu? W następnym rozdziale przedstawię podstawowe pojęcia termodynamiki statystycznej z punktu widzenia powyższych problemów.

Częstym postępowaniem jest wzięcie pod uwagę jakiegoś modelu granicy faz i porównanie przewidywań modelu z danymi doświadczalnymi. Takie postępowanie łączy się z przyjęciem uproszczonego obrazu fizykochemicznego modelowanego układu. Zbyt daleko idące uproszczenia mogą prowadzić do sprzeczności i нефizycznych wyników, jak to ma miejsce w przypadku katastrofy Coopera-Harrisona [25,62-73]. Dotyczy to w szczególności tak zwanych prostych modeli molekularnych granicy faz elektroda roztwór elektrolitu, które do początku lat 80-tych były w zasadzie jedynym stosowanym narzędziem interpretacji wyników doświadczalnych dla granicy faz metal/roztwór elektrolitu [3-7]. Rozwój modeli



gazu elektronowego metalu i mikroskopowych teorii elektrolitu w zastosowaniu do obszarów międzyfazowych pozwoliły na stworzenie bardziej realistycznego obrazu fizykochemicznego granicy faz elektroda/roztwór elektrolitu, jednak nie opisują one całości danych doświadczalnych.

### 3.2 Podstawy termodynamiki statystycznej granicy faz - wielki zespół kanoniczny.

Rozpatrując właściwości dowolnej granicy faz dogodnie jest wyodrębnić obszar międzyfazowy jako dowolny obszar makroskopowy zawierający obie fazy objętościowe i tym samym ich makroskopową powierzchnię. Jeśli założyć, że granice tego obszaru mają ustaloną formę geometryczną i są przenikalne dla składników głębi obu faz, to taki układ opisany jest przez wielki zespół kanoniczny i wielki potencjał  $\Omega$  wyrażający się następująco [150]:

$$\Omega = F - \underline{\mu}\underline{N} \quad (3.1)$$

gdzie  $F$  jest energią swobodną Helmholtza tego obszaru. Zastosowano zapis wektorowy, w którym  $\underline{\mu} \equiv [\bar{\mu}_e, \bar{\mu}_j, \mu_r, \bar{\mu}_a, \bar{\mu}_k]$  reprezentuje całkowite potencjały chemiczne składników obu faz. Wskaźniki  $e, j, r, a, k$  odnoszą się do elektronów, jonowych rdzeni metalu, cząsteczek rozpuszczalnika, anionów i kationów odpowiednio. Określenie "całkowite potencjały chemiczne" oznacza, że w przypadku naładowanych elektrycznie składników obu faz chodzi o ich potencjały elektrochemiczne. Symbol,  $\underline{N} \equiv [N_e, N_j, N_r, N_a, N_k]$ , reprezentuje makroskopowe ilości składników obu faz w obszarze międzyfazowym a  $\underline{\mu}\underline{N} \equiv \sum_i \mu_i N_i$ , gdzie  $i = e, j, r, a, k$ , jest iloczynem skalarnym wektorów  $\underline{\mu}$  i  $\underline{N}$ . Wielki potencjał kanoniczny, jako potencjał charakterystyczny wielkiego zespołu kanonicznego, wyraża się przez wielką sumę statystyczną,  $\Xi$ , następująco [144-150]:

$$\Omega = -kT \ln \Xi \quad (3.2)$$

gdzie wielka suma statystyczna wyraża się wzorem [144-148]:

$$\Xi(\underline{\mu}, \underline{\lambda}, T) = \sum_{\underline{n}} e^{\underline{\mu}\underline{n}/kT} Z(\underline{n}, \underline{\lambda}, T) \quad (3.3)$$

gdzie  $Z(\underline{n}, \underline{\lambda}, T)$  oznacza sumy statystyczne (kanoniczne funkcje podziału) dla zespołów kanonicznych układów, których skład przedstawiono w zapisie macierzowym:  $\underline{n} \equiv [n_e, n_j, n_s, n_a, n_k]$ , jako zestaw liczb określających ilości poszczególnych indywiduów w układzie.  $\underline{N}$  oznaczały makroskopowe zawartości, zatem,  $\underline{N} = \langle \underline{n} \rangle$ . Podobnie  $\underline{\lambda}$  reprezentuje zestaw parametrów charakteryzujących geometryczną formę obszaru międzyfazowego [152]. W klasycznej termodynamice statystycznej suma stanów [144-148]:

$$Z(\underline{n}, \underline{\lambda}, T) = \int e^{-(H(\underline{n}, \underline{\lambda}, \Gamma))/kT} w(\underline{n}) d\Gamma(\underline{n}) \quad (3.4)$$

gdzie  $H(\underline{n}, \underline{\lambda}, \Gamma)$  jest hamiltonianem układu,  $\Gamma$  - położeniem układu w przestrzeni fazowej a  $w(\underline{n})d\Gamma(\underline{n})$  odpowiednio unormowanym elementem objętości przestrzeni fazowej.

Dla makroskopowego obszaru międzyfazowego często przyjmuje się, że wystarczająco charakteryzują go objętość,  $V$ , i powierzchnia granicy faz,  $A$ , co można ująć następująco:  $\underline{\lambda} \equiv [V, A]$ . W ogólności parametry  $\underline{\lambda}$  mogą ujmować również warunki brzegowe narzucane na rozpatrywany układ [152].

Równania pierwszej zasady termodynamiki dla tak określonego układu wyrazić można następująco [152]:

$$\begin{aligned} dU &= TdS - \underline{\Lambda}d\underline{\lambda} + \underline{\mu}d\underline{N} \\ dF &= -SdT - \underline{\Lambda}d\underline{\lambda} + \underline{\mu}d\underline{N} \\ dG &= -SdT + \underline{\lambda}d\underline{\Lambda} + \underline{\mu}d\underline{N} \\ d\Omega &= -SdT - \underline{\Lambda}d\underline{\lambda} - \underline{N}d\underline{\mu} \end{aligned} \quad (3.5)$$

gdzie  $U = U(S, \underline{\lambda}, N)$  jest energią wewnętrzną,  $F = F(T, \underline{\lambda}, N)$  jest - energią swobodną Helmholtza. W zapisie wektorowym  $\underline{\Lambda}$  reprezentuje siły uogólnione sprzężone z parametrami  $\underline{\lambda}$ . Dla makroskopowych obszarów międzyfazowych  $\underline{\Lambda} \equiv [p, -\gamma_\infty]$ . Potencjał  $G(T, \underline{\Lambda}, N)$  odpowiada energii swobodnej Gibbsa dla układów jednorodnych -  $G(T, p, N)$ .  $\Omega(T, \underline{\lambda}, \mu)$  jest wielkim potencjałem kanonicznym. O parametrach  $\underline{\lambda}$  zakłada się, że spełniają równanie Gibbsa - Duhema [152]:

$$-SdT + \underline{\lambda}d\underline{\Lambda} - Nd\mu = 0 \quad (3.6)$$

oraz, że  $\Omega = 0$ , gdy  $N = 0$  [152]. Przy tych założeniach:

$$\Omega = -\underline{\Lambda}\underline{\lambda} \quad (3.7)$$

Dla makroskopowych powierzchni [128, 152, 153]:

$$\Omega \approx -pV + \gamma_\infty A \quad (3.8)$$

gdzie przy odpowiedniej geometrii układu [129]:

$$p = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{\Omega}{V} \quad (3.9)$$

$$\gamma_\infty = \lim_{V, A \rightarrow \infty} \frac{\Omega + pV}{A}$$

Wielkość  $\gamma_\infty$  spełniająca powyższe zależności asymptotyczne można utożsamiać z mierzalnym napięciem powierzchniowym. Przejście asymptotyczne i odpowiednia geometria układu służą wyeliminowaniu wpływu dodatkowych granic faz obecnych w skończonym obszarze międzyfazowym. W literaturze często rozważa się obszar międzyfazowy między płaszczyznami równoległymi do płaskiej powierzchni rozdziału rozmieszczonymi w ten sposób że, obejmują one całą niejednorodność granicy faz. Pozostałe granice tego obszaru wyznacza kontur zamykający powierzchnię  $A$  i objętość  $V$ . Wówczas  $V/A$  jest grubością obszaru międzyfazowego. Tak określony układ nazywa się za Guggenheimem fazą powierzchniową [29, 147]. Zakłada się przy tym, że granice fazy powierzchniowej nie zakłócają struktury



kontaktujących się faz objętościowych i nie wnoszą tym samym dodatkowych napięć międzyfazowych, co w rzeczy samej oznacza, że faza powierzchniowa jest rozpatrywana jako część umownie wydzielona większego układu. Powyższe założenie pozwala wyrazić mierzalne napięcie powierzchniowe jako następujące pochodne wielkiego potencjału kanonicznego fazy powierzchniowej [154]:

$$\gamma_{\infty} = \left[ \frac{\partial \Omega}{\partial A} \right]_{V, \mu, T} = \left[ \frac{\partial \Omega}{\partial A} \right]_{V/A, \mu, T} + \frac{pV}{A} \quad (3.10)$$

Powyższe rozważania odnoszą się do dowolnej granicy faz w układzie faz będących w równowadze termodynamicznej. Posłużenie się potencjałami elektrochemicznymi pozwala na rozciągnięcie powyższych rozważań na przypadek idealnie polaryzowalnej granicy faz [142]. Przedstawmy w tym celu całkowite potencjały chemiczne składników obu faz w postaci potencjałów elektrochemicznych [40]:

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i e \phi^M, \quad i = e, j \quad (3.11)$$

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i e \phi^R, \quad i = r, a, k$$

gdzie  $z_i$  oznaczają wartościowości naładowanych indywidualów. Dla składników nienaładowanych przyjęto:  $z_i = 0$ ,  $e$  jest ładunkiem elementarnym.  $\phi^M$  i  $\phi^R$  oznaczają potencjały elektryczne w głębi obu faz przewodzących. Z postulatu elektroobojętności głębi obu faz wynika, że potencjały elektryczne  $\phi^M$  i  $\phi^R$  oraz potencjały chemiczne,  $\underline{\mu}_0 \equiv [\mu_e, \mu_j, \mu_r, \mu_a, \mu_k]$ , są tam jednoznacznie określone przez całkowite potencjały chemiczne,  $\underline{\mu} \equiv [\bar{\mu}_e, \bar{\mu}_j, \bar{\mu}_r, \bar{\mu}_a, \bar{\mu}_k]$ , następującymi równaniami:

$$\phi^M = (\bar{\mu}_j / z_j - \bar{\mu}_e) / 2e$$

$$\phi^R = (\bar{\mu}_a / z_a + \bar{\mu}_k / z_k) / 2e$$

$$\mu_i = \bar{\mu}_i - z_i e \phi^M, \quad i = e, j$$

$$\mu_i = \bar{\mu}_i - z_i e \phi^R, \quad i = r, a, k$$

(3.12)

Z równań 3.3, 3.11 i 3.12 wynikają następujące równania:

$$\left( \frac{\partial \Omega}{\partial \phi^M} \right)_{\phi^R, \mu_0, \lambda, T} = - (z_j N_j - N_e) = - \langle Q^M \rangle \quad (3.13)$$

$$\left( \frac{\partial \Omega}{\partial \phi^R} \right)_{\phi^M, \mu_0, \lambda, T} = - (z_a N_a + z_k N_k) = - \langle Q^R \rangle \quad (3.14)$$

gdzie  $Q^M$  i  $Q^R$  oznaczają ładunki po stronie metalu i roztworu odpowiednio.

Niech  $\phi^{MR} = \phi^M - \phi^R$ . Wówczas postulat elektrobojętności przyjmie postać:

$$\left( \frac{\partial \Omega}{\partial \phi^{MR}} \right)_{\phi^{MR}, \mu_{oi}, \lambda, T} = - \langle Q^M \rangle - \langle Q^R \rangle = 0 \quad (3.15)$$

Jeśli spełniony jest postulat elektrobojętności granicy faz (równanie 3.15) to wielki potencjał kanoniczny zależy od różnicy potencjałów między obiema fazami, a nie od ich bezwzględnych wartości. Postulat elektrobojętności obszaru międzyfazowego wynika stąd, że we wnętrzach makroskopowych faz przewodzących pole Maxwella znika. W przypadku elektrolitu mikroskopowe uzasadnienie stanowią warunki Stillingera - Lovetta [155], których uogólnienie i zastosowanie do symulacji komputerowych opracowano ostatnio [88,89].

Równania 3.13-14 dla makroskopowych obszarów międzyfazowych przyjmują postać równań Lippmana. Aby zobaczyć to wyraźnie należy posłużyć się równaniem 3.8 i zauważyć, że gęstość ładunku,  $\sigma^M = \frac{\langle Q^M \rangle}{A}$ , oraz, że przy odpowiednim układzie odniesienia zmiany potencjału  $\phi^M$  są mierzalne, gdyż  $d\phi^M = d\phi^{MR} = d\epsilon_{\pm}$ . W ściśle mikroskopowy sposób równanie Lippmana zostało wyprowadzone w pracach Badiali'ego i Goodismana [142] oraz Sluckina [156].

Biorąc pod uwagę postulat elektroneutralności i różniczkując powtórnie równania 3.13-14 otrzymuje się:

$$\begin{aligned}
C_A &= - \left[ \frac{\partial^2 \Omega}{\partial (\phi^M)^2} \right]_{\phi^R, \mu_e, \lambda, T} = - \left[ \frac{\partial \Omega^2}{\partial (\phi^R)^2} \right]_{\phi^M, \mu_o, \lambda, T} = \\
&= \frac{\langle (Q^M)^2 \rangle - \langle Q^M \rangle^2}{kT} = \frac{\langle (Q^R)^2 \rangle - \langle Q^R \rangle^2}{kT} \quad (3.17)
\end{aligned}$$

gdzie  $C_A$  jest pojemnością różniczkową powierzchni A.

Powyższy wzór wiąże różniczkową pojemność granicy faz z fluktuacją ładunku,  $D^2(Q^M) = \langle (Q^M)^2 \rangle - \langle Q^M \rangle^2$ . w metalu równą na mocy postulatu elektrycznej neutralności fluktuacji ładunku w roztworze,  $D^2(Q^R) = \langle (Q^R)^2 \rangle - \langle Q^R \rangle^2$ . Związek pomiędzy różniczkową pojemnością elektryczną dowolnego układu wymieniającego ładunek z otoczeniem a fluktuacją ładunku w tym układzie jest w ogólności dobrze znany [148]. Jednak z przeglądu literatury nie wynika, aby był on stosowany do granicy faz elektroda/roztwór elektrolitu. Wziąwszy pod uwagę jego prosty i jasny sens warto chyba spróbować oprzeć na nim interpretację krzywych pojemności różniczkowej.

W powyższym celu dogodnie jest przedstawić wielką sumę statystyczną w następującej postaci:

$$e^{-\beta \Omega} = \Xi = \sum_{\zeta} e^{-\beta \Omega(\zeta)} \quad (3.18)$$

gdzie  $\zeta$  przebiega wszystkie możliwe stany układu. Stan  $\zeta$  układu w powyższym wzorze określony jest przez liczby poszczególnych indywiduów zawartych w układzie  $n(\zeta)$  oraz komórkę w przestrzeni fazowej zajmowaną przez układ w stanie  $\zeta$ . Całkę po przestrzeni fazowej zastąpiono sumą po komórkach w przestrzeni fazowej. Następujące wzory wyjaśniają znaczenie  $\Omega(\zeta)$ :

$$\begin{aligned}
\Omega(\zeta) &= F(\zeta) - \mu n(\zeta) \\
F(\zeta) &= U(\zeta) - kT \ln w(\zeta) \quad (3.19)
\end{aligned}$$



gdzie  $U(\zeta)$  jest średnią energią układu w komórce  $\zeta$  przestrzeni fazowej. Przy dostatecznie drobnym podziale przestrzeni fazowej na komórki  $U(\zeta) = H_{\underline{n}(\zeta)}(\Gamma(\zeta))$ , gdzie  $H_{\underline{n}(\zeta)}$  jest hamiltonianem układu o składzie  $\underline{n}(\zeta)$ , a  $\Gamma(\zeta)$  punktem w środku komórki  $\zeta$  przestrzeni fazowej,  $w(\zeta)$  jest wagą statystyczną stanu  $\zeta$  równą odpowiednio unormowanej objętości komórki przestrzeni fazowej.

Zauważmy, że  $\underline{\mu n}(\zeta) = \underline{\mu}_0 \underline{n}(\zeta) + \phi_{Q^M}^M(\zeta) + \phi_{Q^R}^R(\zeta)$ . Postulat elektro-neutralności pozwala wyeliminować formalnie ładunek z jednej strony faz przez przyjęcie konwencji,  $\phi^R = 0$  i  $\phi^M = \phi^{MR}$ . Wówczas:

$$\Omega(\zeta) = F(\zeta) - \underline{\mu}_0 \underline{n}(\zeta) - \phi_{Q^M}^{MR}(\zeta) \quad (3.20)$$

Przyjęcie odwrotnej konwencji,  $\phi^M=0$ , eliminującej formalnie ładunek po stronie metalu, nada powyższemu wyrażeniu następującą postać:

$$\Omega(\zeta) = F(\zeta) - \underline{\mu}_0 \underline{n}(\zeta) - \phi_{Q^R}^{RM}(\zeta) \quad (3.21)$$

gdzie  $\phi^{RM} = -\phi^{MR}$ ,

Jak widać, energie swobodne stanów  $\Omega(\zeta)$  są liniowo zależne zarówno od różnicy potencjałów  $\phi^{MR}$  jak i od ładunku  $Q^M$ .

Korzystając z przedstawienia wielkiej sumy statystycznej wzorami 3.18 i 3.20-21 można w dogodny sposób otrzymać równoważnik wzoru 3.17 na pojemność różniczkową:

$$C_A = \frac{1}{2kT} \sum_{\zeta_a, \zeta_b} f(\zeta_a) f(\zeta_b) [Q^M(\zeta_a) - Q^M(\zeta_b)]^2 \quad (3.22a)$$

lub

$$C_A = \frac{1}{2kT} \sum_{\zeta_a, \zeta_b} f(\zeta_a) f(\zeta_b) [Q^R(\zeta_a) - Q^R(\zeta_b)]^2 \quad (3.22b)$$

gdzie

$$f(\zeta) = e^{-\beta(\Omega(\zeta)-\Omega)} \quad (3.23)$$

jest prawdopodobieństwem stanu  $\zeta$  w wielkim zespole kanonicznym.

We wzorach 3.22a i b przedstawiono fluktuację ładunku jako sumę po możliwych przejściach od stanu początkowego  $\zeta_a$  do stanu końcowego  $\zeta_b$ . W warunkach równowagi termodynamicznej  $f(\zeta_a)f(\zeta_b)$  jest prawdopodobieństwem takiego przejścia po dostatecznie długim czasie,  $(Q^M(\zeta_a)-Q^M(\zeta_b))^2$  jest kwadratem zmiany ładunku towarzyszącej przejściu od  $\zeta_a$  do  $\zeta_b$ .

Wzory 3.22 a i b sugerują określoną formę interpretacji i sposób tworzenia modeli wyjaśniających postać krzywej pojemnościowej. Polegałaby ona na identyfikacji procesów wymiany ładunku jakie zachodzą w rozpatrywanym układzie i tworzeniu hipotez dotyczących tych procesów. Oznacza to jawne wprowadzenie adsorpcji ładunku do obrazu fizykochemicznego obszaru międzyfazowego.

Zauważmy, że wzory 3.17 oraz 3.22 przedstawiają pojemność różniczkową idealnie polaryzowalnej granicy faz jako wielkość nieujemną niezależnie od wszelkich szczegółów konkretnego modelu odpowiadającego jakiemś zbiorowi procesów wymiany ładunku. Zatem kłopoty z katastrofą Coopera - Harrisona nie dotyczą powyżej nakreślonego podejścia.

### 3.3 Zespół stałego ładunku.

Zachodzi naturalnie pytanie o związek powyżej przedstawionego podejścia z tym, na jakim oparte są proste modele molekularne. Proste modele molekularne i szereg innych modeli używają w swoich rozważaniach pojęcia pola elektrody wywołanego obecnością swobodnych ładunków na elektrodzie - a więc niezależną zmienną jest gęstość ładunku. W modelach typu jellium pole to oddziałuje na gaz elektronowy metalu. W szeregu

teorii statystykomechanicznych roztworu, w tym w teorii Gouya i Chapmana, oblicza się wpływ tego pola na rozkład gęstości anionów i kationów przy elektrodzie. Wreszcie proste modele molekularne obliczają orientację dipoli rozpuszczalnika w tym polu.

Kwestia wyboru zmiennej elektrycznej była w swoim czasie przedmiotem dyskusji w literaturze elektrochemicznej w kontekście wyboru modelu szeregowo lub równoległe połączonych kondensatorów np. przy opisie adsorpcji związków organicznych na elektrodach [157].

Zapiszmy wielką sumę statystyczną w następującej postaci:

$$\Xi(\underline{\mu}_0, \phi^{MR}, \underline{\lambda}, T) = \sum_{Q^M} e^{\left(\frac{\phi^{MR} Q^M}{kT}\right)} \tilde{\Xi}^M(\underline{\mu}_0, Q^M, \underline{\lambda}, T) \quad (3.23)$$

gdzie  $\tilde{\Xi}^M(\underline{\mu}_0, Q^M, \underline{\lambda}, T)$  jest sumą statystyczną zespołu stałego ładunku zdefiniowaną następującym wzorem:

$$\tilde{\Xi}^M(\underline{\mu}_0, Q^M, \underline{\lambda}, T) = \sum_{n_r, n_a, n_k=1}^{\infty} \sum_{\substack{n_e, n_j \\ z_j n_j - n_e = Q^M}}^{\infty} e^{\underline{\mu}_0 n / kT} Z(Q^M, \underline{n}, \underline{\lambda}, T) \quad (3.24)$$

gdzie przyjmiemy  $Z(Q^M, \underline{n}, \underline{\lambda}, T) \equiv Z(\underline{n}, \underline{\lambda}, T)$ , gdyż  $Q^M = z_j n_j - n_e$ .

Zespół stałego ładunku jest szczególnym przypadkiem wielkiego zespołu kanonicznego podobnie jak zespół kanoniczny i mikrokanoniczny [144]. Zatem obowiązują podobne warunki równoważności tych zespołów. Rozkład gęstości prawdopodobieństwa stanów wyrażony jako funkcja ładunku powinien charakteryzować się ostrym maksimum odpowiadającym najbardziej prawdopodobnej wartości ładunku. Oznacza to, że fluktuacja ładunku, a zatem i różniczkowa pojemność elektryczna takiego układu powinny być niewielkie w stosunku do liczby cząstek naładowanych zawartych w danym układzie, co zwykle ma miejsce dla układów makroskopowych. W takich



przypadkach powszechnie przyjętym postępowaniem jest zastąpienie wielkiej sumy kanonicznej przez jej najbardziej prawdopodobny wyraz odpowiadający najbardziej prawdopodobnemu ładunkowi,  $Q^M$ . Wówczas potencjał charakterystyczny zespołu stałego ładunku,  $\tilde{\Omega}^M$ , można wyrazić następującymi wzorami [129]:

$$\tilde{\Omega}^M(\mu_0, Q^M, \lambda, T) = -kT \ln \tilde{\Xi}^M(\mu_0, Q^M, \lambda, T) = \Omega(\mu_0, \phi^{MR}, \lambda, T) + \phi^{MR} Q^M \quad (3.25)$$

Posługując się funkcją stałego ładunku,  $\xi^{MR} = \gamma_\infty + \sigma \phi^{MR}$ , analogiczną do funkcji Parsonsa i korzystając z wzorów 3.8 i 3.25 otrzymujemy:

$$\tilde{\Omega}^M(\mu_0, \sigma^M, A, V, T) = -pV + \xi^{MR} A \quad (3.26)$$

Ze wzoru 3.25 wynika następujące równanie na różnicę potencjałów po obu stronach granicy faz:

$$\phi^{MR} = \left[ \frac{\partial \tilde{\Omega}^M}{\partial Q^M} \right]_{\mu_0, \lambda, T} = - \frac{kT}{\tilde{\Xi}^M} \left[ \frac{\partial \tilde{\Xi}^M}{\partial Q^M} \right]_{\mu_0, \lambda, T} \quad (3.27)$$

oraz na odwrotność pojemności różniczkowej granicy faz:

$$\frac{1}{C_A} = \left[ \frac{\partial \phi^{MR}}{\partial Q^M} \right]_{\mu_0, \lambda, T} = - \frac{kT}{\tilde{\Xi}^M} \left[ \frac{\partial^2 \tilde{\Xi}^M}{\partial (Q^M)^2} \right]_{\mu_0, \lambda, T} + \left[ \frac{kT}{\tilde{\Xi}^M} \frac{\partial \tilde{\Xi}^M}{\partial Q^M} \right]_{\mu_0, \lambda, T}^2 \quad (3.28)$$

Z postaci powyższego równania trudno jest wyciągnąć jednoznaczne wnioski co do znaku wyliczanej na jego podstawie odwrotnej pojemności granicy faz,  $1/C_A$ . Można się tylko spodziewać, że w przypadku gdy spełniony jest warunek równoważności wielkiego zespołu kanonicznego i zespołu stałego ładunku odwrotna pojemność,  $1/C_A$ , jest dużą wielkością dodatnią, tym większą, im ściślej ta równoważność zachodzi. Aby szczegółowiej rozstrzygnąć problem ewentualnych ujemnych pojemności wygodnie jest przedstawić sumę statystyczną zespołu stałego ładunku w

postaci analogicznej do wzoru 3.18:

$$e^{-\tilde{\Omega}^M/kT} = \tilde{\Xi}^M(\underline{\mu}_0, Q^M, \underline{\lambda}, T) = \sum_{\zeta} e^{-\tilde{\Omega}^M(\zeta, Q^M)/kT} \quad (3.29)$$

gdzie, podobnie jak uprzednio  $\tilde{\Omega}^M(\zeta, Q^M)$  dane jest przez:

$$\tilde{\Omega}^M(\zeta, Q^M) = F(\zeta, Q^M) - \underline{\mu}_0 \underline{n}(\zeta) = \Omega(\zeta, Q^M) + \phi^{MR} Q^M \quad (3.30)$$

Oznaczmy

$$\varphi(\zeta, Q^M) = \left[ \frac{\partial \tilde{\Omega}^M(\zeta, Q^M)}{\partial Q^M} \right]_{\zeta} \quad (3.31)$$

Zauważmy, że w powyższym wzorze zakłada się możliwość dokonania zmiany ładunku  $Q^M$  w układzie bez zmiany jego stanu  $\zeta$ . Takiej możliwości nie ma, jeśli zmiana ładunku łączy się ze zmianą składu i zmiana składu ze zmianą stanu  $\zeta$ , jak to dotąd zakładaliśmy. Zatem konieczne jest rozprzężenie jednej z tych dwóch zależności.

Aby nawiązać do postych modeli warstwy wewnętrznej wygodnie będzie rozważać proces ładowania obszaru międzyfazowego jako stopień swobody rozpatrywanego układu niezależny od jego składu, a więc nie sprzęgamy zmian ładunku ze zmianą składu rozpatrywanego układu. W tym celu można potraktować ładunek,  $Q^M$ , jako źródło zewnętrznego pola,  $E = Q^M/\epsilon_0 A$ , wypełniającego całą objętość rozpatrywanego układu. Można wyobrazić sobie to jako umieszczenie obszaru międzyfazowego wewnątrz kondensatora. Ładunek,  $Q^M$ , pozostaje na okładkach tego kondensatora, stanowiących jednocześnie granice rozpatrywanego układu. Wielkość  $\varphi(\zeta, Q^M)$  określa reakcję układu pozostającego w stanie  $\zeta$  na ładowanie okładek kondensatora. Jednakże w tym podejściu rozkład ładunku będący źródłem pola pozostaje poza rozpatrywanym układem i nie musi być jednoznacznie określony, co powoduje możliwą niejednoznaczność potencjałów termodynamicznych związanych z wytworzeniem tego rozkładu ładunku i jego

udziału w potencjale  $\tilde{\Omega}^M$ . Najprościej jest przyjąć, że udział ten odpowiada energii wypełnienia objętości układu polem  $E$  i wynosi  $\frac{1}{2}\epsilon_0 VE^2$ .

Korzystając ze wzoru 3.31 można wzór 3.27 przepisać w następującej postaci:

$$\phi^{MR} = \langle \varphi(Q^M) \rangle = \sum_{\zeta} f(\zeta) \varphi(\zeta, Q^M) \quad (3.32)$$

gdzie:

$$f(\zeta) = e^{(\tilde{\Omega}^M - \tilde{\Omega}^M(\zeta))/kT} \quad (3.33)$$

Natomiast wzór 3.28 na odwrotną pojemność przyjmie postać:

$$1/C_A = \left\langle \frac{\partial \varphi(Q^M)}{\partial Q^M} \right\rangle - \frac{\langle [\varphi(Q^M)]^2 \rangle - \langle \varphi(Q^M) \rangle^2}{kT} \quad (3.34)$$

A warunek na równowagę zespołów wielkiego kanonicznego i stałego ładunku wymagający, aby pojemność układu,  $C_A$ , była niewielka, zapiszmy w postaci:

$$\left\langle \frac{\partial \varphi(Q^M)}{\partial Q^M} \right\rangle \gg \frac{\langle [\varphi(Q^M)]^2 \rangle - \langle \varphi(Q^M) \rangle^2}{kT} \quad (3.35)$$

Ze wzoru 3.34 wynika, że modele zakładające liniową zależność energii swobodnej  $\tilde{\Omega}^M(\zeta, Q^M)$  od ładunku  $Q^M$ , to jest  $\partial \varphi(Q^M)/\partial Q^M = 0$  przewidują ujemne pojemności. Wniosek ten wydaje się być sprzeczny z wynikiem pracy Bluma i wsp. [158], w której wychodząc z założenia o liniowej zależności energii stanów od gęstości ładunku otrzymano dodatnie pojemności. Zwrócili na to uwagę Partenski i Feldman w swojej pracy, w której podają odpowiednik wzoru 3.34 dla kondensatora płaskiego z płaską siecią dipoli między okładkami [72]:

$$\frac{1}{C} = \frac{d}{\epsilon_0} - \frac{\langle \varphi^2 \rangle - \langle \varphi \rangle^2}{kT} \quad (3.36a)$$



$$\frac{1}{C} = \frac{d}{\epsilon_0} - \frac{\langle P_{int}^2 \rangle - \langle P_{int} \rangle^2}{\epsilon_0^2 A kT} \quad (3.36b)$$

gdzie  $\varphi(\zeta) = \sigma^M d / \epsilon_0 - P_{int}(\zeta) / \epsilon_0 A$  oraz  $P_{int}(\zeta)$  oznacza moment dipolowy układu pomiędzy okładkami kondensatora. W tym miejscu należy podkreślić, że  $P_{int}(\zeta)$  może oznaczać również moment dipolowy dowolnego układu elektroobojętnego pomiędzy okładkami zewnętrznego kondensatora i w ogólności nie ma powodu, aby zawęzać stosowanie wzoru 3.36 do płaskiej sieci dipoli.

Blum i wsp. w swojej pracy używają układu odwróconego, gdyż wyrażają pojemność jako fluktuację całkowitego momentu dipolowego:  $P_{ext} = A\psi$ , po stronie roztworu w obszarze międzyfazowym [158].

$$\frac{1}{C} = \frac{\partial \langle \psi \rangle}{\epsilon_0 \partial E} = \frac{\langle \psi^2 \rangle - \langle \psi \rangle^2}{\epsilon_0^2 kT} \quad (3.37a)$$

$$\frac{1}{C} = \frac{\langle P_{ext}^2 \rangle - \langle P_{ext} \rangle^2}{\epsilon_0^2 A kT} - \frac{d}{\epsilon_0} \quad (3.37b)$$

gdzie  $\psi = \sum x_i z_i e$ ,  $x_i$  jest współrzędną jonu w roztworze. Autorzy ci dzielą hamiltonian na część elektryczną i nieelektryczną,  $H = H_0 + U_E$  i  $U_E = -E \sum x_i z_i e$  odnosząc go do jednostkowej powierzchni. Jednakże wówczas wzór 3.37a nie może opisywać wielkości mierzalnej, gdyż jej wartość zależałaby od wyboru układu współrzędnych. Łatwo się o tym przekonać wykonując przesunięcie układu współrzędnych o  $d$  wzdłuż osi prostopadłej do powierzchni elektrody,  $x'_i = x_i - d$ . Wówczas  $\langle \psi' \rangle = \langle \psi \rangle - Ed$ ,  $D^2(\psi') = D^2(\psi)$  i  $1/C' = 1/C + d$ , gdzie wielkości prymowane odnoszą się do nowego układu współrzędnych. Wzór 3.37a na pojemność odnosi się do szczególnego układu współrzędnych, gdy  $d = 0$  i różni się znakiem od wzoru 3.36. W ogólności pojemność w układzie odwróconym wyraża się wzorem 3.37b.

Obliczanie pojemności różniczkowej w zespole stałego ładunku jest nieco paradoksalne, gdyż dotyczy układów charakteryzujących się niejako z definicji zerową pojemnością różniczkową. Wydaje się, że sensownie jest interpretować wzory 3.35 i 3.37 jako przedstawiające nadmiary polaryzowalności rozpatrywanych układów odniesione do równoważnych objętości wypełnionych próżnią i doskonałym przewodnikiem odpowiednio. Różniąc się znakiem są one równe co do wartości bezwzględnej mierzonej pojemności granicy faz, o ile spełniony jest warunek równoważności obu zespołów 3.36. Warunek 3.36 oznaczałby, że polaryzowalność układu jest niewielka w stosunku do jego objętości, co trudno zapewnić dla układów wypełnionych fazami przewodzącymi, których polaryzowalność jest niewiele mniejsza od objętości.

Interpretacja zależności pojemności różniczkowej od ładunku jako skutku przejść dipolowych wymaga przyjęcia określonej wartości dla  $d$ , co wiąże się z wyborem określonej płaszczyzny odniesienia lub grubości kondensatora wytwarzającego pole elektryczne.

Fluktuację momentu dipolowego można, podobnie jak uprzednio fluktuację ładunku, przedstawić w postaci sumy po przejściach dipolowych:

$$\langle P^2 \rangle - \langle P \rangle^2 = \sum_{\zeta_a, \zeta_b} \frac{1}{2} f(\zeta_a) f(\zeta_b) [ P(\zeta_a) - P(\zeta_b) ]^2 \quad (3.38)$$

Z przedstawionych powyżej rozważań wynika, że wyrażenie pojemności różniczkowej granicy faz elektroda roztwór elektrolitu przez fluktuację ładunku w wielkim zespole kanonicznym charakteryzuje większa ogólność, jednoznaczność i prostota założeń w porównaniu z zespołem stałego ładunku pozwalająca ominąć problemy związane z ujemnymi pojemnościami.

### 3.4 Zależności temperaturowe - entropia tworzenia granicy faz elektroda/ roztwór elektrolitu

Entropię układu można wyrazić następującym wzorem [147]:

$$S_A^\pi = \left[ \frac{\partial}{\partial T} (kT \ln \Xi) \right]_{\underline{\mu}, \underline{\lambda}} = -k \sum_{\zeta} f(\zeta) \ln \frac{f(\zeta)}{w(\zeta)} \quad (3.39)$$

gdzie  $k \ln w(\zeta) = -[\partial \Omega(\zeta) / \partial T]_{\underline{\mu}, \underline{\lambda}} = S(\zeta)$  można określić entropią wewnętrzną stanu  $\zeta$ .

W warunkach przeprowadzanych doświadczeń od temperatury nie zależą ciśnienie,  $p$ , i składy obu faz objętościowych wyrażone w ułamkach molowych,  $\underline{x} \equiv \underline{n} / \sum n_i$ . Rozważmy, zatem, wzór biorący ten fakt pod uwagę:

$$\begin{aligned} - \left[ \frac{\partial \Omega}{\partial T} \right]_{\underline{x}, p, \underline{\lambda}} &= - \left[ \frac{\partial \Omega}{\partial T} \right]_{\underline{\mu}} - \left[ \frac{\partial}{\partial \underline{\mu}} \Omega \right]_T \left[ \frac{\partial \underline{\mu}}{\partial T} \right]_{\underline{x}, p, \underline{\lambda}} = -k \sum_{\zeta} f(\zeta) \ln \frac{f(\zeta)}{w_{xp}(\zeta)} = \\ &= S_A^\pi - \underline{N} \underline{s}^\beta + Q^M \left[ \frac{\partial \phi^{MR}}{\partial T} \right]_{\underline{x}, p, \underline{\lambda}} = A \left[ S^\pi - \underline{m} \underline{\pi} \underline{s}^\beta + \sigma^M \left[ \frac{\partial \phi^{MR}}{\partial T} \right]_{\underline{x}, p, \underline{\lambda}} \right] = \\ &= A \left[ \Delta S^{MR} + \sigma^M \left[ \frac{\partial \phi^{MR}}{\partial T} \right]_{\underline{x}, p, \underline{\lambda}} \right] \end{aligned} \quad (3.40)$$

gdzie  $k \ln w_{xp}(\zeta) = -[\partial \Omega(\zeta) / \partial T]_{\underline{x}, p, \underline{\lambda}}$  i przez  $\underline{x}, p, \underline{\lambda}$  oznaczono warunki, w których ułamki molowe składników faz objętościowych,  $\underline{x}$ , ciśnienie,  $p$ , oraz geometria obszaru międzyfazowego,  $\underline{\lambda}$ , pozostają stałe. W tych warunkach:  $d\mu_o = -\underline{s}^\beta dT$ , gdzie  $\underline{s}^\beta \equiv (-\partial \mu_o / \partial T)_{\underline{x}, p} \equiv [s_e^\beta, s_j^\beta, s_r^\beta, s_a^\beta, s_k^\beta]$ , reprezentuje cząstkowe molowe entropie składników obu faz. Ponadto  $\underline{m}^\pi = \underline{N} / A$  oznaczają stężenia powierzchniowe składników,  $\Delta S^{MR}$  - entropię tworzenia fazy powierzchniowej.

Niech  $\phi^{MR}_{\underline{x}, p, \underline{\lambda}}$  oznacza warunki, w których dodatkowo spadek potencjału,  $\phi^{MR}$ , nie zależy od temperatury. Wówczas dla makroskopowych



powierzchni otrzymujemy na podstawie wzorów 3.8 i 3.40:

$$-\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{\phi^{MR}, \underline{x}, p, \underline{\lambda}} = -\left(\frac{1}{A} \frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{\phi^{MR}, \underline{x}, p, \underline{\lambda}} = \Delta S^{MR} \quad (3.41)$$

Zależność entropii obszaru międzyfazowego i entropii tworzenia warstwy podwójnej od stanu naładowania najlepiej wyrazić przez pochodne względem zmiennej elektrycznej. Ze wzorów 3.13 oraz 3.39 otrzymujemy:

$$\left(\frac{\partial S_A^\pi}{\partial \phi^{MR}}\right)_{T, \underline{\mu}_0, \underline{\lambda}} = -\frac{\partial^2 \Omega}{\partial \phi^{MR} \partial T} = \left(\frac{\partial \langle Q^M \rangle}{\partial T}\right)_{\underline{\mu}, \underline{\lambda}} = \frac{\text{cov}(U - \underline{\mu}_n, Q^M)}{kT^2} \quad (3.42)$$

gdzie  $\text{cov}(X, Y) \equiv \langle XY \rangle - \langle X \rangle \langle Y \rangle$  oznacza kowariancję wielkości  $X$  i  $Y$ ,  $\langle XY \rangle \equiv \sum_{\zeta} f(\zeta) X(\zeta) Y(\zeta)$ ,  $\langle X \rangle \equiv \sum_{\zeta} f(\zeta) X(\zeta)$ ,  $\langle Y \rangle \equiv \sum_{\zeta} f(\zeta) Y(\zeta)$ . Zauważmy, że  $U(\zeta) - \underline{\mu}_n(\zeta) = [\partial \beta \Omega(\zeta) / \partial \beta]_{\underline{\mu}}$ , gdzie  $\beta = 1/kT$ . Podobnie korzystając ze wzorów 3.13 i 3.41 można pochodną entropii tworzenia względem różnicy potencjałów  $\phi^{MR}$  wyrazić następującymi wzorami:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \Delta S^{MR}}{\partial \phi^{MR}}\right)_{T, \underline{\mu}_0, \underline{\lambda}} &= \left(\frac{\partial}{\partial \phi^{MR}} - \left(\frac{\partial \Omega}{A \partial T}\right)_{\phi^{MR}, \underline{x}, p, \underline{\lambda}}\right)_{T, \underline{\mu}_0, \underline{\lambda}} = \\ &= -\left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial}{\partial \phi^{MR}} \frac{\partial \Omega}{A}\right)_{T, \underline{\mu}_0, \underline{\lambda}}\right)_{\phi^{MR}, \underline{x}, p, \underline{\lambda}} = \left(\frac{\partial \sigma^M}{\partial T}\right)_{\phi^{MR}, \underline{x}, p, \underline{\lambda}} \end{aligned} \quad (3.43)$$

Analogiczne przekształcenia można przeprowadzić posługując się zespołem stałego ładunku:

$$\left(\frac{\partial \Delta S^{MR}}{\partial \sigma}\right)_{T, \underline{\mu}_0, \underline{\lambda}} = -\left(\frac{\partial \phi^{MR}}{\partial T}\right)_{\sigma, \underline{x}, p, \underline{\lambda}} = -\left(\frac{\partial \langle \varphi^M \rangle}{\partial T}\right)_{\sigma, \underline{x}, p, \underline{\lambda}} = \frac{1}{\epsilon_0 A} \left(\frac{\partial \langle P_{int} \rangle}{\partial T}\right)_{\sigma, \underline{x}, p, \underline{\lambda}} \quad (3.44)$$

gdzie  $P_{int}(\zeta) = \epsilon_0 A [\sigma^M d - \varphi^M(Q^M, \zeta)]$ . Wzory 3.40 i 3.41 można przekształcić do następującej postaci:

$$\left( \frac{\partial \Delta S^{\text{MR}}}{\partial \phi^{\text{MR}}} \right)_{T, \mu_0, \lambda} = \frac{\text{cov}(U - \underline{h}_n^\beta, Q^{\text{M}})}{AkT^2} = \frac{\text{cov}(\Delta H^{\text{MR}}, Q^{\text{M}})}{AkT^2} \quad (3.45)$$

gdzie  $\Delta H^{\text{MR}} = U(\zeta) - \underline{h}_n^\beta(\zeta) = \{\partial[\beta\Omega(\zeta)]/\partial\beta\}_{\phi, x, p, \lambda}^{\text{MR}}$  i  $\underline{h}^\beta = [\partial(\beta\mu)/\partial\beta]_{x, p}$  reprezentuje całkowite cząstkowe entalpie indywiduów obecnych w głębi obu faz.

$$\left( \frac{\partial \Delta S^{\text{MR}}}{\partial \sigma} \right)_{T, \mu_0, \lambda} = - \frac{\text{cov}(U_\sigma - \underline{h}_\sigma^\beta, \varphi^{\text{M}})}{AkT^2} = \frac{\text{cov}(\Delta H_\sigma^{\text{MR}}, P_{\text{int}})}{AkT^2} \quad (3.46)$$

gdzie  $\Delta H_\sigma^{\text{MR}} = U_\sigma(\zeta) - \underline{h}_\sigma^\beta(\zeta) = \{\partial[\beta\tilde{\Omega}^{\text{M}}(\zeta)]/\partial\beta\}_{\sigma, x, p, \lambda}$ ,  $\underline{h}_\sigma^\beta = [\partial(\beta\mu_\sigma)/\partial\beta]_{x, p}$ , reprezentuje entalpie cząstkowe składników głębi obu faz bez części elektrycznej,  $\underline{h}_\sigma^\beta = \underline{h}_\sigma^\beta - \phi^{\text{MR}Q^{\text{M}}}$ . W warunkach rozpatrywanego doświadczenia elektrochemicznego i dla rozpatrywanego układu ciśnienie i objętość są stałe, zatem  $pV = \text{const}$  i entalpia,  $H(\zeta) = U(\zeta) + pV$ , może zastąpić energię wewnętrzną w powyższych wzorach.

### 3.5 Warunki brzegowe a mikroskopowa interpretacja pomiarów i pojęcie układu zupełnie otwartego

Wyznaczane doświadczalnie napięcie powierzchniowe i wielkości względem niego pochodne charakteryzują układy o makroskopowych powierzchniach granicy faz i makroskopowych ilościach faz użytych do pomiaru. Obliczenia modelowe dotyczą na ogół małego układu, składającego się z niewielkiej liczby cząsteczek bądź indywiduów naładowanych. Często też rozważa się zagadnienie odwrotne; jak na podstawie pomiarów charakteryzujących makroskopowy układ określić stan układu mikroskopowego - pojedynczego miejsca adsorpcji na elektrodzie czy zaadsorbowanej cząsteczki lub jonu. Właściwości małego podukładu większego układu makroskopowego zależą od sposobu wydzielenia tego podukładu i jego

wielkości. Ogólnie ujmuje się to jako wpływ warunków brzegowych.

Termodynamika małych podukładów układu jednorodnego i jej związek z termodynamiką statystyczną zostały monograficznie opracowane przez Hilla [159]. W jego ujęciu wielki potencjał kanoniczny małego podukładu ( $\mu, V, T$ ) wyraża się przez zależność:  $\Omega = -\hat{p}V$ , gdzie  $\hat{p}$  nie jest w ogólności równe makroskopowemu ciśnieniu w układzie,  $p$ . Dla małego podukładu ( $\mu, p, A, T$ ) z granicą faz można napisać:  $\Omega + pV = \hat{\gamma}A$ , gdzie  $\hat{\gamma}$  pełni rolę podobną do  $\hat{p}$  w odniesieniu do napięcia międzyfazowego,  $\gamma$ . Z kolei potencjał termodynamiczny zdefiniowany następująco:

$$\Omega_B = \Omega + pV - \gamma A = (\hat{\gamma} - \gamma)A \quad (3.47)$$

ujmuje wpływ warunków brzegowych jako różnicę wielkiego potencjału kanonicznego małego podukładu i wielkiego potencjału kanonicznego układu równoważnego co do powierzchni i objętości o właściwościach makroskopowych. Potencjał termodynamiczny,  $\Omega_B$ , w powyższym ujęciu jest odpowiednikiem potencjału podziału (subdivision potential) Hilla i oznaczanego w jego pracy  $\mathcal{E}$  [159]. Dla układu ( $\mu, V, T$ ) potencjał ten wyraża się:  $\mathcal{E} = (p - \hat{p})V$ .

Jest oczywiste, że postać potencjału  $\Omega_B$  silnie zależy od postaci warunków brzegowych narzuconych na mały podukład i od wielkości tego podukładu. Za Buffem i Stillingerem przyjmujemy, że istnieją parametry,  $\lambda_B$ , o charakterze parametrów ekstensywnych, to jest takie, że ze sprzężonymi z nimi siłami,  $\Lambda_B$ , spełniają równanie Gibbsa - Duhema [152]. Załóżmy dalej, że mały podukład o nieustalonej objętości,  $V$ , i powierzchni,  $A$ , pozostaje w równowadze termodynamicznej z jego otoczeniem. W ujęciu Hilla oznacza to, że temperatura,  $T$ , ciśnienie,  $p$ , makroskopowe napięcie międzyfazowe,  $\gamma$ , i całkowite potencjały chemiczne,  $\mu$ , są zmiennymi zewnętrznymi (environmental variables) [159]. Wówczas potencjał  $\Omega_B$  zadany jest przez następujące równania:



$$\begin{aligned}\Omega_B &= - \Lambda_B \lambda_B \\ d\Omega_B &= - \Lambda_B d\lambda_B - S_B dT + V_B dp - A_B d\gamma - N_B d\mu_0 - Q_B^M d\phi^{MR} \\ \Omega_B &= - kT \ln Y(\mu_0, \phi^{MR}, p, \gamma, \lambda_B, T)\end{aligned}\quad (3.48)$$

gdzie wskaźnik B odnosi się do wielkości związanych z warunkami brzegowymi układu, Y oznacza sumę statystyczną, jak ujmuje to Hill, "zupełnie otwartego układu" [159], daną przez:

$$\begin{aligned}e^{-\Omega_B/kT} &= Y(\mu_0, \phi^{MR}, p, \gamma, \lambda_B, T) = \\ &= \sum_{\zeta} e^{-(U(\zeta) - TS(\zeta) + pV(\zeta) - \gamma A(\zeta) - \mu_0 n(\zeta) - \phi^{MR} Q^M)/kT}\end{aligned}\quad (3.49)$$

Sumę statystyczną,  $Y(\mu_0, \phi^{MR}, p, \gamma, \lambda_B, T)$ , można określić jako sumę statystyczną ustalonych warunków brzegowych układu. Będziemy dalej uważać, że ustalone warunki brzegowe układu charakteryzujące się skończonymi wartościami potencjału  $\Omega_B$  zapewniają skończony rozmiar układu, co jest warunkiem uniknięcia problemu "totalnego zespołu statystycznego" pojawiającego się dla makroskopowych układów [159,160].

Warunki brzegowe tego rodzaju można obrazowo realizować przez naczynia o charakterze zamkniętej powłoki wykonanej z przepuszczalnego i łatwo deformowalnego materiału. Powłoka taka mając ustaloną powierzchnię zamyka zmienną, ale ograniczoną objętość.

Jeśli dodatkowo założyć, że materiał ten jest pozbawiony ładunku, czyli,  $Q_B = 0$ , wówczas równanie 3.49 wiąże postać krzywej elektrokapilarnej ze strukturą mikrostanów małego podukładu. Aby to wyraźniej zobaczyć wprowadźmy następujące oznaczenie na entalpię swobodną tworzenia fazy powierzchniowej w stanie  $\zeta$ :  $\Delta G(\zeta) = \Omega(\zeta) + pV(\zeta) = U(\zeta) + pV(\zeta) - TS(\zeta) - \mu_0 n(\zeta)$ . Wówczas równanie 3.49 zapisać można w postaci:

$$\sum_{\zeta} e^{(\gamma A(\zeta) - \Delta G(\zeta) - \Omega_B)/kT} = Y_0(\mu_0, \phi^{MR}, p, \gamma, T, \Omega_B) = 1 \quad (3.50)$$

Zauważmy, że lewa strona równania 3.50 jest ciągłą, rosnącą funkcją  $\gamma$  jako zmiennej rzeczywistej przy ustalonych pozostałych parametrach intensywnych oraz ustalonej wartości potencjału  $\Omega_B$ . Funkcja ta przyjmuje wartości z przedziału  $[0, \infty]$ . Zatem istnieje dokładnie jedna wartość  $\gamma$  spełniająca równanie 3.50. Zadaje ono  $\gamma$  jako funkcję uwikłaną pozostałych parametrów intensywnych i potencjału  $\Omega_B$ . Z twierdzenia o różniczkowaniu funkcji uwikłanych można otrzymać:

$$\left( \frac{\partial \gamma}{\partial \phi^{MR}} \right)_{T, \mu_0, p} = - \frac{\left( \frac{\partial Y_0}{\partial \phi^{MR}} \right)_{T, \mu_0, p, \gamma, \Omega_B}}{\left( \frac{\partial Y_0}{\partial \gamma} \right)_{T, \mu_0, p, \phi^{MR}, \Omega_B}} = - \frac{\langle Q^M \rangle}{\langle A \rangle} = -\sigma^M \quad (3.51)$$

gdzie  $\langle X \rangle = \sum_{\zeta} f(\zeta) X(\zeta)$  i prawdopodobieństwa stanów układu dane są następująco:  $f(\zeta) = \exp [\gamma A(\zeta) - \Delta G(\zeta) - \Omega_B] / kT$ . Różniczkując powtórnie otrzymujemy:

$$\left( \frac{\partial^2 \gamma}{\partial (\phi^{MR})^2} \right)_{T, \mu_0, p} = - \frac{\langle (Q^M - \sigma^M A)^2 \rangle}{\langle A \rangle kT} = -C \quad (3.52)$$

Zwróćmy uwagę, że przy założeniu jednakowych powierzchni dla rozpatrywanych mikrostanów układu,  $\langle A \rangle = A = \text{const}(\zeta)$ , wzory 3.51 i 3.52 redukują się do wzorów 3.13 i 3.22.

Podobnie przy założeniu:  $S_B = 0$ , można wyprowadzić następujące wzory:

$$\Delta S^{MR} = - \left( \frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_{\phi^{MR}, \underline{x}, p} = \frac{\left( \frac{\partial Y_0}{\partial T} \right)_{\phi^{MR}, \underline{x}, p, \gamma}}{\left( \frac{\partial Y_0}{\partial \gamma} \right)_{\mu, p, T}} = \frac{-k \sum_{\zeta} f(\zeta) \ln \frac{f(\zeta)}{w_{\text{exp}}(\zeta)}}{\langle A \rangle} \quad (3.53)$$

oraz

$$\left( \frac{\partial \Delta S^{MR}}{\partial \phi^{MR}} \right)_{T, \mu_0, p} = \left( \frac{\partial^2 \gamma}{\partial T \partial \phi^{MR}} \right) = \frac{\text{cov}(Q - \sigma A, H_B)}{\langle A \rangle kT^2} \quad (3.54)$$

gdzie  $H_B(\zeta) = [\partial(\beta \Omega_B(\zeta))/\partial \beta]_{\phi^{MR}, \underline{x}, p}$ ,  $\Omega_B(\zeta) = \Delta G(\zeta) - \gamma A(\zeta)$ .

Podobne zależności można wyprowadzić w przypadku, gdy gęstość ładunku jest ustalonym parametrem zewnętrznym i  $Q^M(\zeta) = \sigma^M A(\zeta)$ . Wówczas równanie 3.50 przyjmie następującą postać:

$$\sum_{\zeta} e^{(\xi^{MR} A(\zeta) - \Delta G_{\sigma^M}(\zeta) - \Omega_B)/kT} = Y_0(\mu_0, \sigma^M, p, \xi^{MR}, T, \Omega_B) = 1 \quad (3.55)$$

gdzie  $\xi^{MR} = \gamma + \sigma \phi^{MR}$  jest funkcją stałej gęstości ładunku, wskaźnik  $\sigma$  odnosi się do wielkości obliczanych przy ustalonej gęstości ładunku  $\sigma^M$ , a entalpia swobodna przy ustalonej gęstości ładunku zdefiniowana jest następująco:  $\Delta G_{\sigma^M}(\zeta) = \Delta G(\zeta) + \phi^{MR} Q^M(\zeta) = U(\zeta) + pV(\zeta) - TS(\zeta) - \mu_0 n(\zeta)$ .

Przyjmijmy następujące oznaczenie:  $\Phi(\zeta) = \partial \Delta G_{\sigma^M}(\zeta) / \partial \sigma$ . Załóżmy ponadto liniową zależność  $\Phi$  od gęstości ładunku, w następującej postaci:  $\Phi = E V_p(\zeta) - P_{int}(\zeta) / \epsilon_0$ . Objętość  $V_p(\zeta)$  jest objętością układu w stanie  $\zeta$  pomniejszoną o jego polaryzowalność. Inaczej mówiąc  $V_p$  oznacza efektywną objętość, którą wypełnia pole  $E$ . Odpowiedniki wzorów 3.51 - 3.54 wyglądają wówczas następująco:

$$\left( \frac{\partial \xi^{MR}}{\partial \sigma^M} \right)_{T, \mu_0, p} = \frac{\langle \Phi \rangle}{\langle A \rangle} = \frac{\sigma^M \langle V_p \rangle - \langle P_{int} \rangle}{\epsilon_0 \langle A \rangle} = \phi^{MR} \quad (3.56)$$

oraz

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial^2 \xi^{MR}}{\partial (\sigma^M)^2} \right)_{T, \mu_0, p} &= \frac{1}{\langle A \rangle} \left\langle \left( \frac{\partial \Phi}{\partial \sigma} \right)_{T, \mu_0, p} \right\rangle - \frac{\langle (\Phi - \phi^{MR} A)^2 \rangle}{\langle A \rangle kT} = \\ &= \frac{\langle V_p \rangle}{\epsilon_0 \langle A \rangle} - \frac{\langle (\sigma^M V_p - P_{int} - \epsilon_0 \phi^{MR} A)^2 \rangle}{\epsilon_0^2 \langle A \rangle kT} = \frac{1}{C} \end{aligned} \quad (3.57)$$

oraz



$$\Delta S^{MR} = - \left[ \frac{\partial \xi^{MR}}{\partial T} \right]_{\sigma, \underline{x}, p} = \frac{-k \sum_{\zeta} f(\zeta) \ln \frac{f(\zeta)}{w_{\exp}(\zeta)}}{\langle A \rangle} \quad (3.58)$$

oraz

$$\begin{aligned} \left[ \frac{\partial \Delta S^{MR}}{\partial \sigma} \right]_{T, \mu_0, p} &= - \left[ \frac{\partial}{\partial \sigma} \left[ \frac{\partial \xi^{MR}}{\partial T} \right]_{\exp} \right]_{T, \mu_0, p} = \frac{\text{cov}(\Phi - \phi^{MR}_A, H_{\sigma B})}{\langle A \rangle kT^2} = \\ &= \frac{\text{cov}(\sigma^M V_p - P_{\text{int}} - \epsilon_0 \phi^{MR}_A, H_{\sigma B})}{\epsilon_0 \langle A \rangle kT^2} \end{aligned} \quad (3.59)$$

gdzie  $H_{\sigma B}(\zeta) = \{\partial[\beta \Omega_B(\zeta)]/\partial \beta\}_{\sigma, \underline{x}, p}$ .

Podobnie jak uprzednio zauważmy, że wzory 3.57 i 3.59 upraszczają się do wzorów 3.35 i 3.46, jeśli założyć:  $\langle A \rangle = A = \text{const}$  i  $\langle V_p \rangle = Ad = \text{const}$ . Zauważmy również, że tylko stany różniące się gęstością ładunku lub momentu dipolowego od zadanych zewnątrz  $\sigma$  i  $\phi^{MR}$  dają wkład do wielkości obliczanych we wzorach 3.52, 3.54, 3.57 i 3.59.

Zastanówmy się, kiedy fluktuacje powierzchni rozpatrywanego małego układu nie będą miały znaczenia dla makroskopowej powierzchni złożonej z pewnej liczby,  $N_M$ , małych układów uważanych za niezależne od siebie. Odpowiedź daje poniższe oszacowanie:

$$\frac{\sqrt{D^2(A_M)}}{A_M} < \frac{1}{\sqrt{N_M}} \frac{(A_{\max} - A_{\min})}{A_{\min}} \quad (3.60)$$

gdzie  $A_M$  oznacza makroskopową powierzchnię,  $\sqrt{D^2(A_M)}$  jej fluktuację,  $A_{\max}$  i  $A_{\min}$  oznaczają maksymalną i minimalną powierzchnię małego układu:  $A_{\min} \leq A(\zeta) \leq A_{\max}$ . Zatem przy dostatecznie drobnym podziale makroskopowej powierzchni na małe podukłady i skończonej wartości stosunku  $A_{\max}/A_{\min}$  względna fluktuacja makroskopowej powierzchni jest pomijalna. Wówczas liczba małych układów,  $N_M$ , może być uznana za ustaloną

przy ustalonym stanie elektrycznym granicy faz.

### 3.6 Półfenomenologiczny opis idealnie polaryzowalnej granicy faz elektroda/ roztwór elektrolitu nawiązujący do prostych modeli molekularnych.

Nawiązując do prostych modeli molekularnych rozważymy zastosowanie zespołu stałego ładunku do interpretacji wyznaczanych doświadczalnie zależności pojemności różniczkowej i entropii tworzenia od stanu elektrycznego granicy faz. Z tych modeli zaczerpniemy pogląd, że zależności te są odzwierciedleniem mikroskopowych procesów, którym towarzyszy zmiana momentu dipolowego rozpatrywanego układu. Pozostawimy na boku szczegółowe dociekania natury tych procesów np. wiązanie ich wyłącznie z dyskretnymi zmianami orientacji molekuly rozpuszczalnika w warstwie wewnętrznej. Skupimy się nad zagadnieniem związku ogólnych właściwości widma tych procesów z obserwowanymi doświadczalnie zależnościami. Ogólnie zakładamy, że istnieje mały układ o ustalonych warunkach brzegowych opisany w poprzednim rozdziale, podlegający tym procesom.

Aby obliczyć zależność pojemności różniczkowej od gęstości ładunku na podstawie wzoru 3.57 trzeba określić zbiór stanów  $\zeta$  małego układu i zbiór charakteryzujących je parametrów: powierzchnie  $A(\zeta)$ , objętości  $V_p(\zeta)$ , momenty dipolowe  $P(\zeta)$ , i entalpie swobodne tworzenia tych stanów przy zerowym polu,  $\Delta G_{\sigma=0}(\zeta) \equiv \Delta G_o(\zeta)$ , gdyż:

$$\Delta G_{\sigma}(\zeta) = \Delta G_o(\zeta) - EP(\zeta) + \frac{1}{2}\epsilon_o E^2 V_p(\zeta) \quad (3.61)$$

Zakładamy, że objętość  $V_p$  jest stała,  $V_p(\zeta) = \epsilon_o^2 [\partial^2 \Delta G_{\sigma}(\zeta) / \partial \sigma^2]_{p,T} = \text{const}$ . Nie utożsamiamy jednak tej objętości z objętością układu,

$V(\zeta) = \left[ \frac{\partial}{\partial p} \Delta G_o(\zeta) \right]_{T, \mu_o}$ , ani z objętością tworzenia granicy faz,  $V^{MR}(\zeta) =$   
 $= \left[ \frac{\partial}{\partial p} \Delta G_o(\zeta) \right]_{X, T}$ . W rozważaniach tego rozdziału przyjmijmy jednakowe  
 powierzchnie rozpatrywanych stanów,  $A$ , i przyjmijmy oznaczenie:  $d = V_p/A$ .

Zależności temperaturowe (wzory 3.58 i 3.59) wymagają dodatkowo  
 przypisania wag statystycznych,  $w_{exp}(\zeta)$ , lub entropii tworzenia,  
 $\Delta S^{MR}(\zeta) = k \ln w_{exp}(\zeta)$ , stanom  $\zeta$ .

Sposób postępowania przyjęty w części modeli można z punktu widzenia  
 termodynamiki statystycznej małych układów opisać następująco. Zamiast  
 zewnętrznego pola  $E$  na mały układ działa zmodyfikowane pole, za Fawcettem  
 [161] oznaczmy je  $\mathcal{E}$ , oraz  $\mathcal{E} = E + X$ . Pole  $X$  pochodzi od otoczenia małego  
 układu. Dla układu pozbawionego otoczenia lub dostatecznie dużego, by  
 pominąć wpływ otoczenia,  $\mathcal{E} = E$ . W pozostałych przypadkach związek obu pól  
 musi być zawarty w założeniach modelu i stosowanych przybliżeniach. W  
 ogólności spodziewać się należy, że ekranujące właściwości ośrodka  
 ograniczają dwa idealne przypadki - doskonałego przewodnika i próżni:  
 $0 \leq \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial E} \leq 1$ , gdzie  $\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial E} = 0$  odpowiada całkowitemu ekranowaniu zmian  
 zewnętrznego pola i w tym sensie zachowanie otoczenia układu przypomina  
 zachowanie przewodnika. Natomiast  $\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial E} = 1$  odpowiada zachowaniu przypomi-  
 nającemu zachowanie próżni.

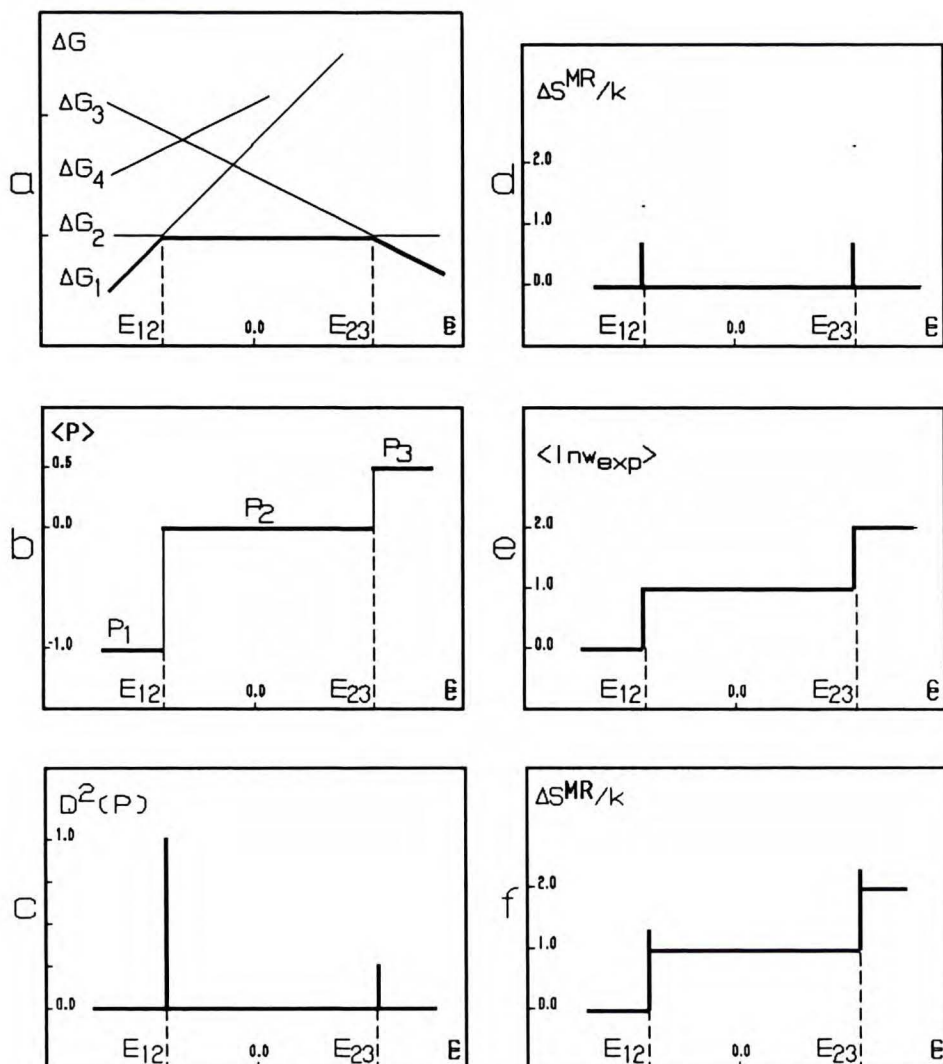
Najpierw rozważę zachowanie się układu, w którym wyłączono wpływ  
 otoczenia i przyjęto:  $\mathcal{E} = E$ . Układ taki w ogólności charakteryzują wzory  
 3.56 + 3.59. Zbiór stanów określonego modelu takiego układu dogodnie jest  
 przedstawić w postaci zbioru linii prostych będących wykresami zależności  
 entalpii swobodnej tworzenia tych stanów od zewnętrznego pola  $E$  obierając  
 odpowiednio poziom odniesienia, przy którym  $V_p = 0$  (por. wzór 3.61).  
 Możemy też przyjąć, że każdy taki zbiór linii prostych wraz ze stałą  $V_p$   
 lub  $d$  określa pewien model. Na rys. 1a przedstawiono hipotetyczny model o  
 czterech stanach. Nachylenie linii prostej na tym rysunku równe jest  
 momentowi dipolowemu odpowiadającego jej stanu.



Przedstawiona na rysunku 1a pogrubioną linią wielokątna figura wypukła jest wykresem najniższej entalpii swobodnej układu w funkcji pola  $\mathcal{E}$ , identycznego w rozważanym przypadku z polem  $E$ . Załóżmy, że ta geometryczna reprezentacja modelu nie zależy od temperatury, innymi słowy utożsamiliśmy entalpię swobodną z entalpią i przypisaliśmy jednakowe entropie tworzenia poszczególnym stanom. Przy tym założeniu powyższa figura pokrywa się z wykresem entalpii stanu podstawowego i wyznacza zachowanie się układu w granicy niskotemperaturowej,  $T = 0^{\circ}\text{K}$ .

Średni moment dipolowy,  $\langle P \rangle$ , pokrywa się wówczas z momentem dipolowym stanu podstawowego i jego zależność od pola  $\mathcal{E}$  ma postać funkcji schodkowej (rys.1b), której punkty nieciągłości,  $E_{12}$  i  $E_{23}$  na rysunkach 1a i b, odpowiadają wierzchołkom wielokąta zależności energii swobodnej Gibbsa stanu podstawowego od pola  $\mathcal{E}$ . Jeśli zmieniać polaryzację elektrody od skrajnie ujemnych do skrajnie dodatnich gęstości ładunku,  $\sigma = \epsilon_0 \mathcal{E}$ , to, w modelu przedstawionym na rysunku 1, w punktach nieciągłości następuje skokowe przejście między kolejnymi stanami; od stanu "1" do stanu "2", gdy  $\mathcal{E} = E_{12}$  i od stanu "2" do stanu "3", gdy  $\mathcal{E} = E_{23}$ .

Pochodna zależności średniego momentu dipolowego,  $\langle P \rangle$ , od pola  $\mathcal{E}$  wiąże się z fluktuacją momentu dipolowego  $D^2(P)$  i pojemnością różniczkową następująco:  $\frac{\partial \langle P \rangle}{\partial \mathcal{E}} = \frac{D^2(P)}{kT} = \epsilon_0 V_p - \epsilon_0^2 AC^{-1}$  (por. wzory 3.35, 3.56 i 3.57). Dla dostatecznie dużych objętości,  $V_p$ , fluktuacja  $D^2(P)$  jest rosnącą funkcją pojemności  $C$  i może charakteryzować zależność pojemności od gęstości ładunku. Fluktuacja  $D^2(P)$  charakteryzuje się również skończonymi wartościami w temperaturze  $T = 0^{\circ}\text{K}$ . Dlatego na rysunku 1c przedstawiono właśnie tę wielkość zamiast pojemności różniczkowej lub pochodnej średniego momentu dipolowego, które są nieskończone w punktach przejść dipolowych,  $E_{12}$  i  $E_{23}$ .



Rys. 1a/ Wykres zależności od całkowitego pola elektrycznego,  $\epsilon$ , energii Gibbsa,  $\Delta G_1$ , czterech stanów dipolowych układu (—) i jego stanu podstawowego (—) określającego zachowanie dla  $T = 0^{\circ}\text{K}$ . Momenty dipolowe stanów i powierzchnia układu wynoszą  $P_1 = -1$ ,  $P_2 = 0$ ,  $P_3 = 0,5$  i  $A = 1$ , w dowolnych jednostkach, /b/ Zależność średniego momentu dipolowego,  $\langle P \rangle$  i /c/ fluktuacji momentu dipolowego,  $D^2(P)$  od całkowitego pola,  $\epsilon$ . Związek pojemności różniczkowej z fluktuacją  $D^2(P)$  - zob. na str. 54 /d/ Zależność entropii tworzenia,  $\Delta S^{MR}$  przy założeniu wag stanów  $w_1 = w_2 = w_3 = 1$  od całkowitego pola  $\epsilon$  /e/ Średnia waga stanów  $\langle \ln w_{exp} \rangle$  i /f/ entropia tworzenia,  $\Delta S^{MR}$  przy założeniu  $w_1 = w_2/e = w_3/e^2 = 1$  w zależności od całkowitego pola  $\epsilon$ .

W dostatecznie niskiej temperaturze w otoczeniu punktu przejścia między stanami  $\zeta_a$  i  $\zeta_b$  ( $a = 1,2$  i  $b = 2,3$  na rys 2) wkład do fluktuacji momentu dipolowego pochodzi praktycznie tylko od tego przejścia i wynosi:  $f(\zeta_a)f(\zeta_b)(P_a - P_b)^2$  (por. wzór 3.38) i jest maksymalny dla  $f(\zeta_a) = f(\zeta_b) = \frac{1}{2}$ . Poza otoczeniami tych punktów fluktuacja momentu dipolowego,  $D^2(P)$ , praktycznie znika a pojemność wynosi  $C = \epsilon_0/d$ .

Przy założeniu równych wag stanów entropia takiego układu wynosi  $-k\langle \ln f \rangle$  i również charakteryzuje się wąskimi maksimami w granicy niskich temperatur w punktach przejść dipolowych z tą różnicą, że jej wartość maksymalna jest skończona dla  $T = 0^\circ\text{K}$  i wynosi  $k \ln 2$  (rys 1d).

Model zakładający dyskretne widmo stanów rozpada się na szereg modeli dwustanowych w dostatecznie niskiej temperaturze. Model dwustanowy charakteryzuje się maksimum pojemności dla tej wartości zmiennej elektrycznej, przy której oba stany są jednakowo prawdopodobne. Przy założeniu równych wag (jednakowych *a priori* prawdopodobieństw) obu stanów entropia osiąga maksimum dla tej samej wartości zmiennej elektrycznej.

Efekt zwiększania temperatury jest poszerzanie się, obniżanie i - w modelu o więcej niż dwu stanach - zlewanie maksimów. Ich liczba jest nie większa od liczby możliwych przejść dipolowych. Zatem minimalna liczba stanów potrzebna do wyjaśnienia kształtu krzywej pojemnościowej jest o jeden większa od liczby maksimów przypisanych tej krzywej. Liczby i położenia maksimów zależności pojemności i entropii odpowiadają sobie w temperaturze na tyle niskiej, by efekt zlewania się nie miał na nie wpływu. Pod wpływem temperatury mogą uaktywnić się przejścia dipolowe z udziałem stanów o zbyt wysokich energiach, aby miały wpływ na zachowanie się układu w niskich temperaturach, co na rysunku 1a zaznaczono symbolicznie wprowadzając stan "4" nie będący nigdy stanem podstawowym, a zatem nie mający wpływu na zachowanie układu w granicy niskich temperatur.



Zastanówmy się nad konsekwencjami rezygnacji z założenia o jednakowych entropiach tworzenia stanów. Jedną z nich jest to, że entalpie swobodne zerowego pola zmieniają się z temperaturą, a z nimi wzajemne położenie prostych reprezentujących stany układu oraz położenia maksimów pojemności odpowiadające punktom przecięcia tych prostych w wierzchołkach wielokąta najmniejszej entalpii swobodnej. Związek pojemności różniczkowej i entropii tworzenia jest mniej przejrzysty, gdyż zależność entropii tworzenia od ładunku nie pochodzi wyłącznie od przejść między stanami różniącymi się momentem dipolowym, co ujmuje następująca modyfikacja wzoru 3.53.

$$\Delta S^{MR} = \frac{-k\langle \ln f \rangle + k\langle \ln w_{\text{exp}} \rangle}{A} \quad (3.62)$$

Jeśli założyć, że  $\zeta$  jednoznacznie określa moment dipolowy stanu, to  $-k\langle \ln f \rangle$  pochodzi od przejść dipolowych, a zatem związane jest z pojemnością różniczkową natomiast  $k\langle \ln w_{\text{exp}} \rangle$  pochodzi od przejść bez zmiany momentu dipolowego nie wchodzących jawnie do wzoru na pojemność i nie mających z nią bezpośredniego związku.

Warunek na maksimum pojemności w modelu dwustanowym pozostaje niezmienny:

$$f(\zeta_a) = f(\zeta_b) = \frac{1}{2} \quad (3.63)$$

Natomiast entropia osiąga maksimum, gdy

$$\frac{f(\zeta_a)}{w_{\text{exp}}(\zeta_a)} = \frac{f(\zeta_b)}{w_{\text{exp}}(\zeta_b)} \quad (3.64)$$

Ze wzorów 3.63 i 3.64 wynika, że położenie obu maksimów pokrywa się wtedy, i tylko wtedy, gdy  $w_{\text{exp}}(\zeta_a) = w_{\text{exp}}(\zeta_b)$ , o ile  $f(\zeta_a)$  i  $f(\zeta_b)$  są ciągłymi, jednoznacznymi funkcjami gęstości ładunku, co ma miejsce w

skończonych temperaturach. Część powyższych rozważań zilustrowano na rysunkach 1d, 1e, 1f. Jednak w granicy temperatury  $0^{\circ}\text{K}$  różnica położenia maksimów pojemności różniczkowej i entropii tworzenia zanika, gdyż  $f(\zeta_a)$  i  $f(\zeta_b)$  są nieciągłe w tej granicy.

Rozważymy poniżej, jaki wpływ na powyżej omówione zachowanie układu będzie miało włączenie ekranowania pola  $E$  w sposób odpowiadający przybliżeniu pola średniego. Podstawowe równanie tego przybliżenia zapiszemy w nieco innej postaci niż spotykana w literaturze elektrochemicznej:

$$E = \mathcal{E} + \frac{\langle P \rangle}{\epsilon_0 V_{\text{pol}}} \quad (3.65)$$

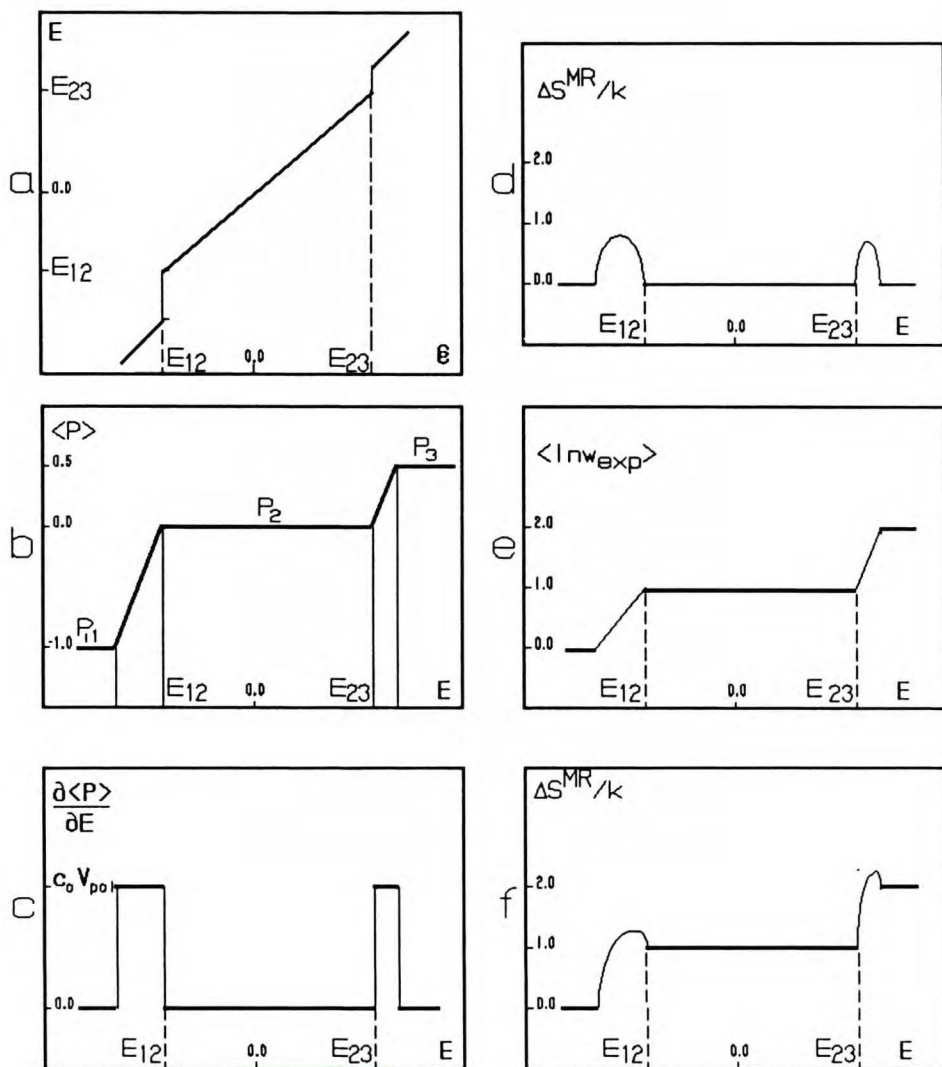
gdzie  $V_{\text{pol}} = 4\pi\epsilon_0 a^3/C_e$ , gdzie  $a$  jest stałą heksagonalnej sieci,  $C_e$  jest efektywną liczbą koordynacyjną [161,162]. Równanie 3.65 można zinterpretować w duchu teorii dielektryków. Przedstawia ono związek indukcji elektrycznej  $E$  (oznaczanej w elektrostatyce przez  $D$ ), natężenia pola maxwellowskiego  $\mathcal{E}$  (zamiast  $E$ ) i objętościowej gęstości momentu dipolowego dla dielektryka o objętości  $V_{\text{pol}}$  [130,131].

Przyjmując, że spadek potencjału w warstwie wewnętrznej dany jest przez:

$$\phi^{\text{MR}} = \frac{EV_{\text{p}}}{A} - \frac{\langle P \rangle}{\epsilon_0 A} \quad (3.66)$$

Z równań 3.65 i 3.66 otrzymuje się następujący wzór na pojemność różniczkową:

$$\frac{1}{C} = \frac{V_{\text{p}}}{\epsilon_0 A} - \frac{\frac{D^2(P)}{\epsilon_0^2 kTA}}{1 + \frac{D^2(P)}{\epsilon_0 kTV_{\text{pol}}}} \xrightarrow{T \rightarrow 0} \frac{V_{\text{p}} - V_{\text{pol}}}{\epsilon_0 A} \quad (3.67)$$



Rys. 2a/ Zależność pól elektrycznych zewnętrznego,  $E$ , i całkowitego,  $\varepsilon$ , w przybliżeniu pola średniego w temperaturze  $0^\circ\text{K}$  dla układu z rys.1. /b/ Średni moment dipolowy,  $\langle P \rangle$  i /c/ jego pochodna  $\frac{\partial \langle P \rangle}{\partial E}$  w funkcji zewnętrznego pola  $E$ . (por. wzory 3.65-7) /d/ Zależność entropii tworzenia  $-k\langle \ln f \rangle$  od pola  $E$ , jeśli  $w_1 = w_2 = w_3 = 1$  oraz /e/ średniej wagi stanów  $\langle \ln w_{\text{exp}} \rangle$  /f/. entropii tworzenia,  $\Delta S^{\text{MR}}$ , jeśli  $w_1=1, w_2=e, w_3=e^2$  (por. rys. 1d, 1e, 1f).



Zachowanie się układu jest szczególnie proste, jeśli analizować je w granicy niskich temperatur w sposób omówiony poprzednio dla wyłączono ekranowania zewnętrznego pola. Pole  $\mathcal{E}$  spełnia teraz rolę pola  $E$ , a rysunki 1a do 1f omawiane uprzednio można zastosować bez zmiany do scharakteryzowania odpowiednich zależności od pola  $\mathcal{E}$ . Rysunek 2a pokazuje prosty sposób uzyskania w temperaturze zera bezwzględnej zależności obu pól na podstawie równania 3.65 i rysunku 1b. Pozwala to wyrazić średni moment dipolowy,  $\langle P \rangle$  w funkcji pola  $E$  (rys. 2b), i wyznaczyć jego pochodną  $\partial \langle P \rangle / \partial E$  (rys. 2c). Charakterystyczne jest też to, że ostre maksima o różnej wysokości pod wpływem przybliżenia pola średniego uzyskały kształt prostokątów o jednakowej wysokości wynoszącej  $\epsilon_0 V_{\text{pol}}$  a różnej szerokości podstawy:  $\frac{P(\zeta_a) - P(\zeta_b)}{\epsilon_0 V_{\text{pol}}}$ .

W granicy niskich temperatur dielektryk zachowuje się podobnie jak przewodnik w obszarach przejść dipolowych i jak próżnia w pozostałych.

W skończonych temperaturach pole  $\mathcal{E}$  jest jednoznaczna i rosnącą funkcją pola  $E$  co powoduje, że charakterystyka zależności entropii tworzenia  $\Delta S^{\text{MR}}$  od pola  $\mathcal{E}$ , w postaci występowania ekstremów, ich rodzaju i liczby, jest taka sama jak dla zależności z wyłączonym ekranowaniem pola  $E$ , gdy  $\mathcal{E} = E$ .

Tak samo jest dla fluktuacji momentu dipolowego,  $D^2(P)$ , i dla pojemności różniczkowej, która w obu przypadkach jest rosnącą funkcją fluktuacji momentu dipolowego,  $D^2(P)$ . Zatem szereg ogólnych wniosków dotyczących występowania maksimów krzywej pojemnościowej i entropowej pozostaje jednakowo ważnych w przypadku nieekranowania pola  $E$  i ekranowania w ujęciu przybliżenia pola średniego. W szczególności dotyczy to warunków wystąpienia maksimów entropowego i pojemnościowego. Dla modelu dwustanowego warunki te są ujęte we wzorach 3.63 i 3.34 i wynika z nich, że położenia obu maksimów pokrywa się w przypadku równych wag obu stanów.. Rysunki 2d, 2e i 2f przedstawiają zależność  $\Delta S^{\text{MR}} = -k \langle \ln f \rangle$ ,

$\langle \ln w_{\text{exp}} \rangle$  i  $\Delta S^{\text{MR}} = -k \langle \ln f \rangle + k \langle \ln w_{\text{exp}} \rangle$  (por. wzór 3.62) od gęstości ładunku.

Rozważmy problem "katastrofy Coopera-Harrisona" dla modeli korzystających z przybliżenia pola średniego. Z równania 3.67 wynika, że warunkiem dodatnich pojemności w pełnym zakresie temperatur jest dostatecznie duża objętość wypełniona zewnętrznym polem,  $V_p > V_{\text{pol}}$ , aby mogła pomieścić dielektryk reprezentujący heksagonalną sieć dipoli rozpuszczalnika (por. objaśnienie wzoru 3.65). Warunek ten wyrażony w symbolice i przy założeniach modelu Fawcetta i de Nobrigi [161,162]:  $a = d$ ,  $A = 1/N_T = 2/(\sqrt{3}a^2)$  i  $V_{\text{pol}} = 4\pi\epsilon_0 a^3/C_e$ , przyjmuje postać  $C_e \geq 8\pi/\sqrt{3}$  i został tak podany w jednej z prac wykonanych w ramach niniejszej pracy doktorskiej [25]. Nie podano jednak wówczas prostego sensu fizycznego tego warunku: niedopasowanych objętości  $V_p$  i  $V_{\text{pol}}$ . Wyjaśnia to również, dlaczego modele traktujące warstwę wewnętrzną jako kondensator o mikroskopowych wymiarach wypełniony makroskopowym dielektrykiem unikały tego problemu [69,163]. Uniknął tego problemu model Wattsa-Tobina [164], który miał takie założenie wbudowane niejawnie w formalizmie modelu [25]. Analizy Conwaya i Marshalla odwołujące się do reguł ciągłości makroskopowych dielektryków [66,67] okazały się w tym sensie trafne, że przybliżenie pola średniego zmienia mikroskopowy w zamierzeniu układ w makroskopowy dielektryk o mikroskopowej grubości. Niedopasowanie objętości objawiło się w ujęciu tych autorów jako pogwałcenie reguł ciągłości obowiązujących makroskopowe granice między dielektrykami.

Zwróćmy jeszcze uwagę, że problem ujemnych pojemności nie dotyczy wyłącznie przybliżenia pola średniego, ale również układów z wyłączonym ekranowaniem pola i dyskretnym zbiorem stanów. Dla tych układów w dostatecznie niskiej temperaturze maksymalna polaryzowalność,  $\frac{1}{4kT}[P(\zeta_a)-P(\zeta_b)]^2$  jest większa od dowolnej objętości,  $V_p$ , co prowadzi do

ujemnych pojemności. Warunkiem uniknięcia tej katastrofy polaryzacyjnej jest skończona wartość drugiej pochodnej zależności energii stanu podstawowego od gęstości ładunku. Pochodna ta jest równa polaryzowalności układu w temperaturze  $0^{\circ}\text{K}$  i wyrażona w jednostkach objętości wyznacza minimalną objętość zewnętrznego kondensatora.

### 3.7 Związki krzywej entropowej i pojemnościowej dla ciągłego i jednowymiarowego widma stanów.

Założmy, że układ o stałej powierzchni charakteryzuje się jednowymiarowym zbiorem stanów różniących się między sobą gęstością ładunku,  $\sigma = Q/A$ , lub polaryzacją,  $\phi^{\text{MR}} = P/\epsilon_0 A$ . Niech  $f(\zeta)$  oznacza rozkład prawdopodobieństwa zmiennej  $\zeta$  parametryzującej zbiór stanów i mogącej być ładunkiem  $Q$  lub momentem dipolowym  $P$ . Rozważmy funkcjonal entropii:

$$S[f(\zeta)] = -k \int f(\zeta) \ln \frac{f(\zeta)}{w_{\text{exp}}(\zeta)} d\zeta \quad (3.68)$$

Rozkład równowagowy znaleźć można szukając maksimum tego funkcjonału związane następującymi warunkami [148]:

$$\int \zeta f(\zeta) d\zeta = \langle \zeta \rangle \quad (3.69)$$

$$\int (\zeta - \langle \zeta \rangle)^2 d\zeta = D^2(\zeta) \quad (3.70)$$

Szukany rozkład ma postać rozkładu normalnego wokół średniej  $\langle \zeta \rangle$  z wariancją  $D^2(\zeta)$  ważonego wagą  $w_{\text{exp}}(\zeta)$  [148]. Jeśli założyć, że  $w_{\text{exp}}(\zeta)$  jest wolno zmienną funkcją  $\zeta$  w stosunku do  $D^2(\zeta)$ , to entropia tworzenia dana jako największa wartość funkcjonału 3.68 wynosi:



$$\Delta S^{MR}(\langle \zeta \rangle, D^2(\zeta)) = \frac{\frac{1}{2}k\ln(2\pi e D^2(\zeta)) + k\ln w_{\exp}(\langle \zeta \rangle)}{A} \quad (3.71)$$

Wstawiając do powyższego wzoru Q lub P i korzystając ze wzorów 3.17 i 3.35 oraz pomijając niektóre stałe addytywne otrzymamy:

$$\Delta S^{MR} = \frac{\frac{1}{2}k\ln(AkTC) + k\ln w_{\exp}(\phi^{MR})}{A} \quad (3.72)$$

$$\Delta S^{MR} = \frac{\frac{1}{2}k\ln(AkT(d-\epsilon_o C^{-1}) + k\ln w_{\exp}(\sigma^M))}{A} \quad (3.73)$$

Oba powyższe wzory wyrażają entropię tworzenia jako rosnącą funkcję pojemności, jeśli przyjąć  $k\ln w_{\exp} = \text{const}$  i  $A = \text{const}$ . Zatem przewidują, że krzywa entropowa powtarza kształt krzywej pojemnościowej.

### 3.8 Podsumowanie części teoretycznej

W części teoretycznej niniejszej pracy rozpatrzono problem wyboru zmiennej elektrycznej, spadku potencjału lub gęstości ładunku, przy opisie modelowym granicy faz elektroda/roztwór elektrolitu jako problem wyboru odpowiedniego zespołu - wielkiego zespołu kanonicznego i jego szczególnego przypadku - zespołu stałego ładunku. Pojemność różniczkową granicy faz przewodzących przedstawiono w postaci wiążącej ją z fluktuacją ładunku lub momentu dipolowego rozpatrywanego obszaru międzyfazowego.

Stwierdzono, że użycie wielkiego zespołu kanonicznego, a zatem przedstawienie pojemności w postaci fluktuacji ładunku, charakteryzuje większa ogólność i poprawność, przez co unika się problemu ujemnych pojemności (katastrofa polaryzacyjna Coopera i Harrisona). W ujęciu niniejszej pracy problem ujemnych pojemności wynika z nieprzestrzegania warunku równoważności wielkiego zespołu kanonicznego i zespołu stałego

ładunku, z którego wynika, że polaryzowalność układu musi być znacznie mniejsza od jego objętości.

Rozpatrzono problem interpretacji wyników termodynamicznych pomiarów elektrochemicznych posługującej się pojęciem mikroskopowego podukładu - np. zaadsorbowanej pojedynczej molekuly rozpuszczalnika lub jonu w podwójnej warstwie elektrycznej. O właściwościach takiego podukładu można wnioskować na podstawie pomiarów o tyle, o ile określi się wpływ warunków brzegowych. Z kolei postulat ustalonych warunków brzegowych konstituuje pewien zespół statystyczny odpowiadający pojęciu zupełnie otwartego małego układu w termodynamice małych układów Hilla [159] i właściwości takiego układu można odnieść do makroskopowych wielkości mierzonych.

Właściwości małego układu określa zbiór stanów, w jakich może on przebywać. Wyznaczenie zależności pojemności różniczkowej od stanu elektrycznego granicy faz pozwala na uzyskanie ogólnej charakterystyki tego zbioru stanów - np. minimalnej liczby stanów zawartej w tym zbiorze. Określenie względnych entalpii swobodnych tworzenia tych stanów. Natomiast zależność entropii tworzenia pozwala na określenie entalpii i entropii tworzenia (wag statystycznych) tych stanów.

## 4. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### 4.1 Przygotowanie odczynników.

#### Rozpuszczalniki.

N-metyloformamid, dwumetyloformamid i dwumetylosulfotlenek (Merck, analytical ) przetrzymywano przez kilka dni nad sitami molekularnymi 4A. Następnie destylowano pod próżnią w przepływie argonu używając 1,5-metrowej kolumny wypełnionej pierścieniami Raschiga. Przebieg destylacji kontrolowano sprawdzając skład poszczególnych frakcji metodą chromatografii gazowej. Zawartość zanieczyszczeń organicznych w głównej frakcji nie przekraczała 0,001%. Zawartość wody po pomiarach sprawdzana metodą Karla-Fischera wynosiła poniżej 0.05% w przypadku dwóch pierwszych rozpuszczalników, w przypadku dwumetylosulfotlenku poniżej 0,1% , co wiąże się z silną higroskopijnością tego rozpuszczalnika. Na szczęście w literaturze stwierdza się brak wpływu zawartych w tym rozpuszczalniku i trudnych do usunięcia małych ilości wody na właściwości powierzchniowe tego rozpuszczalnika [165].

Dodatkowym kryterium czystości stosowanych w moich badaniach rozpuszczalników jest to, że były one z powodzeniem używane w równoległe prowadzonych pracach na stałej elektrodzie złotej [np. 166], znacznie bardziej czulej na zanieczyszczenia od elektrody rtęciowej.

#### Przygotowanie czterokrotnie destylowanej wody.

Destylat z dwustopniowej, handlowej destylarki ponownie destylowano w dwustopniowej destylarce kwarcowej. Podobnie jak w przypadku DMSO dodatkową kontrolę czystości tak otrzymanej wody stanowiło użycie jej w



badaniach na elektrodzie złotej [167].

#### Elektrolity.

Nadchlorany sodu i potasu oraz azotan litu dwukrotnie krystalizowano z czterokrotnie destylowanej wody i suszono w suszarce próżniowej. Bezwodnego nadchloranu litu (K&K Laboratories, USA) używano bez dodatkowych przygotowań w oryginalnej postaci.

Sześciofluorofosforan potasu krystalizowano z wody i acetonu.

#### Przygotowanie rtęci.

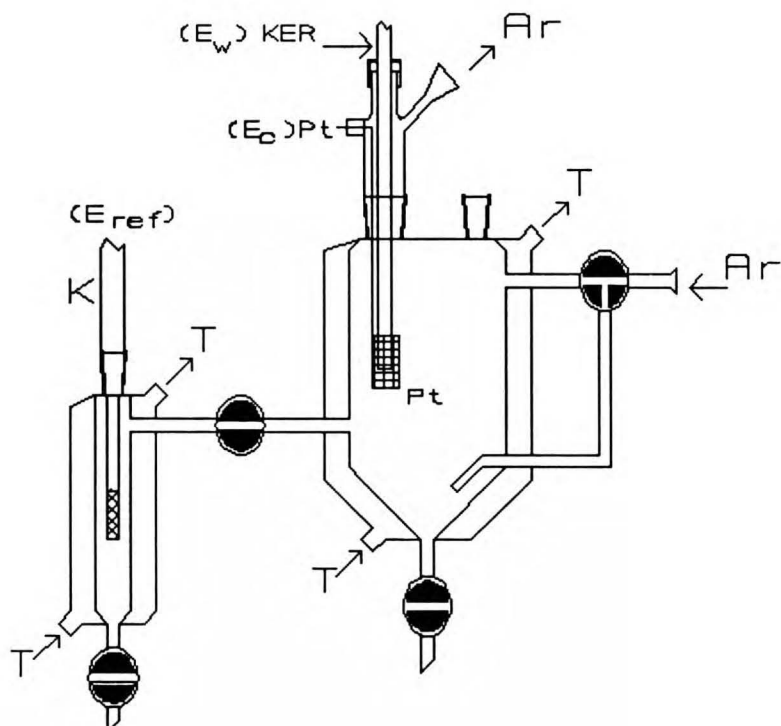
Rtęć (cz.d.a.,POCH) wytrząsano przez kilka godzin z 5% procentowym kwasem azotowym. Następnie wytrząsano wielokrotnie z czterokrotnie destylowaną wodą, oddzielano od wody, suszono i sączono przez irchę.

#### Odtlenianie roztworów.

Handlowy argon z butli przepuszczano przez kolumnę z wiórkami miedzi ogrzaną do temperatury około 150°C celem usunięcia resztek tlenu i następnie przez kolumnę zawierającą środki suszące oraz nasycano parą rozpuszczalnika w roztworze badanym celem uniknięcia zmiany składu roztworu w naczynku pomiarowym w trakcie odtleniania.

#### Naczynko pomiarowe.

Konstrukcję naczynka pomiarowego przedstawiono na rysunku 3.



Rys. 3 Schematyczne przedstawienie naczynka pomiarowego. Ar oznacza wlot i ujście gazu odtleniającego roztwór, Pt odnosi się do elektrody pomocniczej ( $E_c$ ) w postaci cylindrycznej siatki platynowej otaczającej koniec kapilary. K odnosi się do nóżki klucza elektrolitycznego elektrody odniesienia, ( $E_{ref}$ ). KER odnosi się do kapiącej elektrody rtęciowej będącej elektrodą pracującą ( $E_w$ ), T - do połączenia z termostatem.

Naczynko składa się z dwóch części - naczynka przejściowego i właściwego naczynka pomiarowego, połączonych ze sobą na stałe poprzez rurkę z zaworem umożliwiającym oddzielenie obu części. Przed napełnieniem naczynka roztworem wypełniano obie części argonem. Przez szlify w wierzchniej części właściwego naczynka pomiarowego wprowadzano elektrodę pracującą i elektrodę pomocniczą oraz termometr. Następnie zamykano zawór oddzielający i napełniano roztworem tylko właściwe naczynko pomiarowe i roztwór odtleniano. Po czym otwierano zawór oddzielający i odtlenionym

roztworem napełniano naczynko przejściowe. W szlif naczynka przejściowego wprowadzano klucz elektrolityczny elektrody odniesienia zakończony spiekem. Spiek oddziela roztwór badany od roztworu elektrody odniesienia i w nim tworzy się złącze ciekłe.

Elektrodę pomocniczą stanowiła najczęściej dotopiona do platynowego drutu cylindryczna siatka platynowa otaczająca koniec kapilary z kroplową elektrodą rtęciową.

Elektrody odniesienia.

Używano wodnych elektrod kalomelowych z 1M NaCl i 0,1M NaCl oznaczanych NEK i 0,1 NEK odpowiednio.

Zmierzono różnicę potencjałów ogniwa w 25°C:

$\text{Hg}(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) \mid 0,1\text{M NaCl aq.} \mid 0,1\text{M NaClO}_4, \text{DMSO} \mid 1\text{M NaCl aq.} \mid \text{Hg}(\text{Hg}_2\text{Cl}_2)$

Wynosiła ona -96 mV i tę wartość używano przy przeliczaniu danych literaturowych i własnych.

Elektrodę odniesienia utrzymywano w temperaturze 25°C. Złącze ciekłe w naczynku przejściowym utrzymywano w temperaturze pomiaru.

W przypadku dwumetyloformamidu używano nasyconej elektrody  $\text{Hg}(\text{Cd})\text{CdCl}_2$  w dwumetyloformamidzie a w przypadku n-metyloformamidu elektrody  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  w  $0,05 \text{ AgClO}_4 + 0,05 \text{ NaClO}_4$  w węglanie propylenu [27]. Podyktowane to było dążeniem do zmniejszenia potencjału złącza ciekłego.

#### 4.2 Wyznaczanie napięcia międzyfazowego metodą pomiaru maksymalnego ciśnienia w kropli.

Metoda ta została wprowadzona przez Schiffrina [43] do praktyki elektrochemicznej w miejsce elektrometru Lippmanna celem uniknięcia



błędów systematycznych związanych z niestałością kąta zwilżania. Polega ona na pomiarze minimalnej różnicy ciśnień,  $\Delta p$ , wywieranej na rtęć u wylotu kapilary, potrzebnej do spowodowania wypływu rtęci. Jest to jednocześnie maksymalne ciśnienie wewnątrz kropli rtęci pojawiającej się u wylotu kapilary w warunkach równowagi hydrostatycznej układu. Przyjmuje się, że napięcie międzyfazowe,  $\gamma = r\Delta p/2$ , gdzie  $r$  jest promieniem ujścia kapilary co nadaje prosty sens fizyczny kalibrowaniu elektrometru poprzez pomiar wzorca. Stała kalibracji jest równa połowie promienia kapilary.

W niniejszej pracy używano elektrometru kapilarnego Schiffrina zestawionego uprzednio w naszym Zakładzie i opisanego w pracach doktorskich Koźmińskiej i Drogowskiej [168,169].

Zasadniczym problemem w tych pomiarach jest otrzymywanie i selekcja prawidłowo działających kapilar. Dobierano kapilary o średnicy  $10 + 15\mu\text{m}$  z gładkim brzegiem, wolne od rys i podłużnych pęknięć w pobliżu ujścia, o nieco stożkowym kształcie wnętrza zewężające się w kierunku ujścia. Kapilary takie rokują najwięcej szans na poprawne działanie. Kapilary wyselekcjonowane na podstawie wstępnych oględzin pod mikroskopem wmontowywano w układ pomiarowy i sprawdzano ich zachowanie w roztworze używanym do kalibrowania elektrometru -  $0.05 \text{ Na}_2\text{SO}_4$  aq. Do dalszej pracy wybierano kapilary charakteryzujące się stabilnym ciśnieniem potrzebnym do wywołania wypływu rtęci w tym roztworze.

Stabilna praca kapilary jest wynikiem ustalenia się linii granicznej trzech faz: rtęci, roztworu elektrolitu i szkła - ogólniej materiału, z jakiego została wykonana kapilara. Dla prawidłowego kształtowania się tej linii znaczenie mają kształt ujścia kapilary i właściwości trzech wchodzących tutaj w grę powierzchni międzyfazowych: rtęć - roztwór, rtęć - szkło i szkło - roztwór. Silne oddziaływanie powierzchni szkła z wodą jest uznane za przyczynę niestabilnej pracy kapilar szklanych w roztworach wodnych. Zapobiega się temu stosując silikonowanie szkła we

wnętrzu kapilary lub zastępując szkło innym materiałem - tworzywem sztucznym [169,170] celem uzyskania powierzchni kapilar o hydrofobowych właściwościach.

Czynniki powodujące niestabilną pracę kapilary szklanej w rozpuszczalnikach organicznych są trudniejsze do opanowania. Powodem tego może być sporo niższa niż w roztworach wodnych wartość napięcia międzyfazowego roztworu w kontakcie z rtęcią w maksimum elektrokapilarnym oraz tendencja do wnikania rozpuszczalnika do wnętrza kapilary. Niestabilności powierzchni szkło - rozpuszczalnik organiczny odpowiadają za wynikające z praktyki eksperymentalnej obserwacje, że w jednych rozpuszczalnikach pracuje się łatwiej, w innych trudniej. Cenna jest, moim zdaniem, metodyczna praca Nikitasa i Pappa - Louisi'ego, poświęcona temu problemowi [171].

Wniknięcie roztworu do wnętrza kapilary objawia się załamaniem stabilnej pracy kapilary polegającym na uzyskiwaniu zaniżonych i nieodtwarzalnych wartości napięcia powierzchniowego [169]. Niekiedy załamanie się pracy kapilary związane jest z transportem, osadzaniem i usuwaniem zanieczyszczeń w okolicach otworu kapilary. Jest to szczególnie prawdopodobne przy otrzymywaniu zawyżonych wartości napięcia międzyfazowego i bywa przyczyną zatkania kapilary.

Stabilną pracę kapilary na ogół udaje się przywrócić przez wymycie, a w przypadku zatkania wygotowanie w 30% kwasie azotowym, wypłukanie wodą czterokrotnie destylowaną, wysuszenie przez przepuszczanie argonu i wygrzanie. Powyższe zabiegi wymagają wymontowania kapilary z układu i stosowano je, gdy zawiodło długotrwałe wykapywanie rtęci z kapilary w powietrzu lub w wodzie destylowanej lub w 5% kwasie azotowym. Te mniej kłopotliwe zabiegi okazały się wystarczające w większości przypadków.

Pomiary zależności napięcia międzyfazowego od temperatury przeprowadzono według następującego schematu. Najpierw kalibrowano



elektrometr roztworem o znanym napięciu międzyfazowym w kontakcie z rtęcią. W przypadku NMF i DMF był to metanolowy roztwór 0,1M nadchloranu sodu z wartością napięcia powierzchniowego  $392,7 \pm 0,2 \text{ mNm}^{-1}$  w maksimum elektrokapilarnym [26]. W przypadku DMSO był to wodny roztwór siarczanu sodu, 0,05M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  aq, dla którego wartość napięcia powierzchniowego w maksimum elektrokapilarnym,  $\gamma_0$ , wynosi  $426,5 \text{ mNm}^{-1}$  w  $25^\circ\text{C}$  [172]. Następnie wyznaczano napięcie międzyfazowe rozpuszczalnika w  $25^\circ\text{C}$ . Wyznaczona w  $25^\circ\text{C}$  wartość napięcia międzyfazowego w badanym roztworze służyła do kalibrowania elektrometru dla pomiarów w innych temperaturach. Stabilną pracę kapilary sprawdzano powracając do pomiaru w temperaturze  $25^\circ\text{C}$ .

Wyniki pomiarów zebrano w Tabeli I. Powtarzalność wyznaczenia napięcia międzyfazowego względem wzorca wynosiła  $0,2 \text{ mNm}^{-1}$  dla NMF i DMF oraz  $0,1 \text{ mNm}^{-1}$  dla DMSO. Zależność napięcia międzyfazowego od temperatury opisano dopasowując metodą najmniejszych kwadratów wielomian drugiego stopnia:  $a_0 + a_1t + a_2t^2$ , gdzie  $t = (T - 273.15)^\circ\text{C}$ . Współczynniki wielomianu i oszacowane metodą najmniejszych kwadratów błędy tych współczynników zamieszczono w Tabeli I.

W przypadku dwumetylosulfotlenku otrzymane wyniki są w dobrej zgodności z otrzymanymi przez Payne'a [173] dla nadchloranu litu i sześciofluorofosforanu potasu w  $25^\circ\text{C}$ , a nieco wyższe od podawanych przez Hillsa i Reevesa [165]. W związku z tym wartość podana w pracy [174] dla 0,1M  $\text{NaClO}_4$  w DMSO:  $372.5 \text{ mNm}^{-1}$  wydaje się zawyżona.

Ze względu na mniejszą pracochłonność i łatwość automatyzacji pomiaru do wyznaczania krzywych elektrokapilarnych zastosowano pomiar czasu trwania kropli.



TABELA I

Współrzędne maksimum elektrokapilarnego dla elektrody rtęciowej w roztworach elektrolitów w NMF, DMF i DMSO w różnych temperaturach oraz współczynniki dopasowanego wielomianu,  $\gamma_o = a_0 + a_1 t + a_2 t^2$

roztwór elektrolitu	temperatura t/°C	napięcie mi dzyfazowe $\gamma_o / \text{mNm}^{-1}$	potencjał zerowego ładunku $-\phi_{pzc} / \text{V}$
DMF 0,1M NaClO <sub>4</sub>	7	-	0,683 <sup>a)</sup>
	25	-	0,684 <sup>a)</sup>
	37	-	0,685 <sup>a)</sup>
	72	-	0,686 <sup>a)</sup>
DMF 0,1M NaClO <sub>4</sub>	10	376,73	-
	15	376,49	-
	20	376,26	-
	25	376,00	-
	30	375,71	-
	35	375,43	-
	40	375,11	-
$a_0 = 377,1 \pm 0,05$ ; $a_1 = -0,035 \pm 0,005$ ; $a_2 = (-3.0 \pm 1) \cdot 10^{-4}$			
NMF 0,1M NaClO <sub>4</sub>	3	-	1,088 <sup>b)</sup>
	25	-	1,091 <sup>b)</sup>
	55	-	1,092 <sup>b)</sup>
	86	-	1,110 <sup>b)</sup>
NMF 0,1M NaClO <sub>4</sub>	5	381,74	-
	10	381,61	-
	15	381,43	-
	20	381,22	-
	25	381,00	-
	30	380,78	-
	40	380,26	-
$a_0 = 381,8 \pm 0,02$ ; $a_1 = -0,025 \pm 0,001$ ; $a_2 = (-4.0 \pm 1) \cdot 10^{-4}$			
DMSO 0,1M NaClO <sub>4</sub>	20	370,7	0,410 <sup>c)</sup>
	25	370,45	0,410 <sup>c)</sup>
	35	369,8	-
	45	369,1	-
$a_0 = 371,8 \pm 0,03$ ; $a_1 = -0.047 \pm 0,002$ ; $a_2 = (-2.7 \pm 1) \cdot 10^{-4}$			

TABELA I c. d.

Współrzędne maksimum elektrokapilarnego dla elektrody rtęciowej w roztworach elektrolitów w DMSO w różnych temperaturach oraz współczynniki dopasowanego wielomianu,  $\gamma_o = a_0T + a_1T + a_2T^2$

roztwór elektrolitu	temperatura $t/^\circ\text{C}$	napięcie mi dzyfazowe $\gamma_o/\text{mNm}^{-1}$	potencjał zerowego ładunku $-\phi_{\text{pzc}}/\text{V}$
DMSO 0,1M LiClO <sub>4</sub>	25	370,45	0,410 <sup>c)</sup>
	30	370,2	-
	35	370,0	-
	40	369,9	-
	45	369,0	-

$$a_0 = 370,4 \pm 0,2 ; a_1 = 0,04 \pm 0,01 ; a_2 = (-16 \pm 1) * 10^{-4}$$

DMSO 0,1M KClO <sub>4</sub>	20	370,7	-
	25	370,45	-
	30	370,2	-
	35	369,9	-
	40	369,65	-
	45	369,4	-

$$a_0 = 371,5 \pm 0,1 ; a_1 = -0,034 \pm 0,005 ; a_2 = (-2,7 \pm 0,8) * 10^{-4}$$

DMSO 0,1M KPF <sub>6</sub>	20	370,3	0,410 <sup>c)</sup>
	25	370,15	-
	30	369,7	-
	40	369,4	-
	45	368,8	-

$$a_0 = 370,4 \pm 0,4 ; a_1 = 0,02 \pm 0,03 ; a_2 = (-12 \pm 5) * 10^{-4}$$

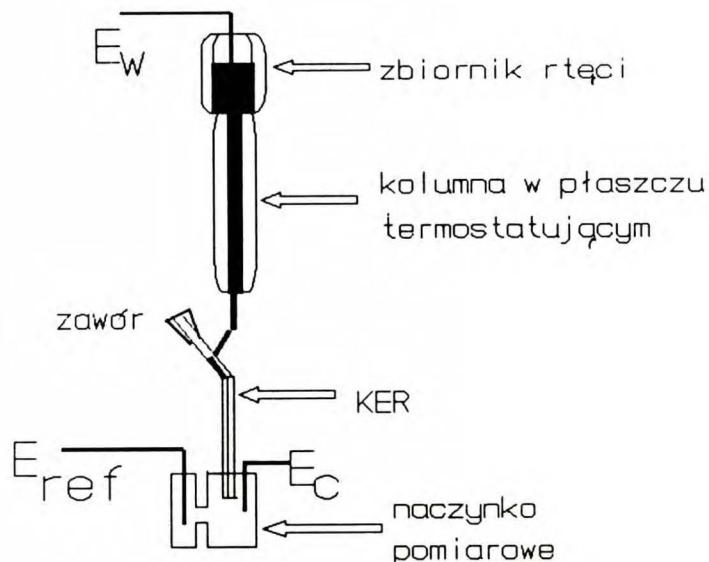
DMSO 0,1M LiNO <sub>3</sub>	20	370,2	0,400 <sup>c)</sup>
	25	370,0	-
	35	369,3	-
	45	368,55	-

$$a_0 = 371,0 \pm 0,4 ; a_1 = -0,2 \pm 0,3 ; a_2 = (-8 \pm 4) * 10^{-4}$$

- a) względem nasyconej elektrody Hg(Cd)CdCl<sub>2</sub> w DMF w 25<sup>o</sup>C  
 b) względem elektrody Ag/Ag<sup>+</sup> w 0,05M AgClO<sub>4</sub> + 0,05M NaClO<sub>4</sub> w węglanie propylenu w 25<sup>o</sup>C  
 c) względem wodnej elektrody kalomelowej 0,1 NaCl w 25<sup>o</sup>C

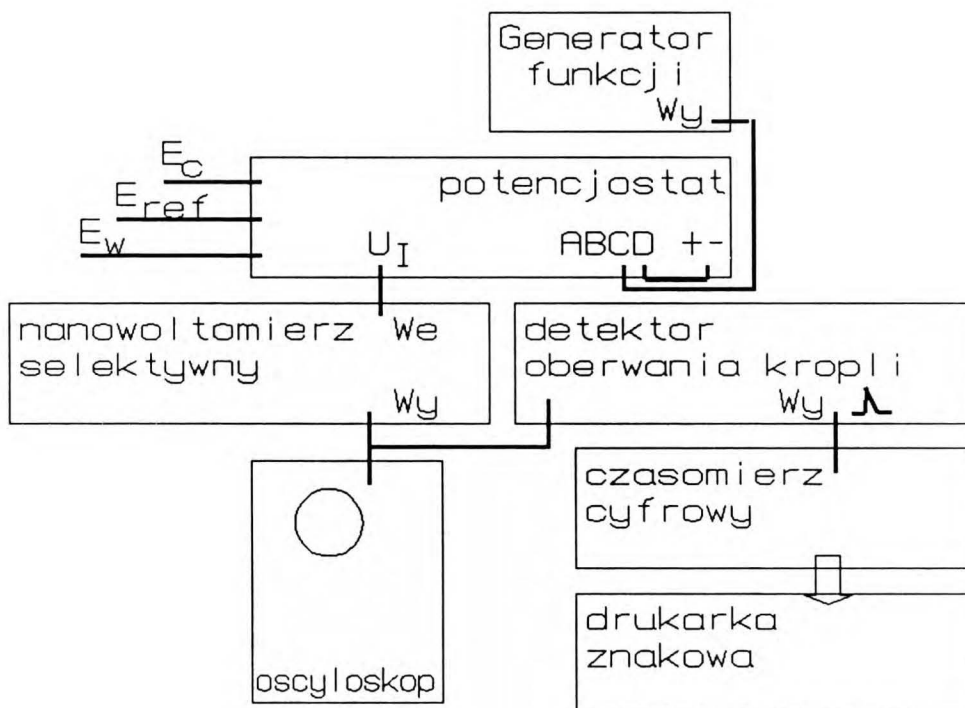
#### 4.3 Wyznaczanie napięcia międzyfazowego przez pomiar czasu trwania kropli.

Układ eksperymentalny przedstawiono na rysunkach 3, 4a i 4b. Zbiornik rtęci przechodzący u dołu w pionową szklaną rurkę jest wraz z nią otoczony płaszczem wodnym połączonym z termostatem (rys.4a). Kapilarę podłączano poprzez zawór umożliwiający odcięcie dużych mas rtęci w razie konieczności wymiany kapilary. Dolna część kapilary znajdowała się we właściwym naczynku pomiarowym. Całość układu spoczywała na płycie zawieszanej na grubych węzłach gumowych. Chroniło to układ od wibracji mechanicznych. Układ również ekranowano od zakłóceń elektrycznych otaczając go osłoną z siatki miedzianej.



Rys.4a Schematyczne przedstawienie układu do pomiaru zależności czasu trwania kropli rtęci kapiącej elektrody rtęciowej KER od polaryzacji elektrody pracującej,  $E_w$ , względem elektrody odniesienia,  $E_{ref}$ .  $E_c$  oznacza elektrodę pomocniczą (por. rys.3)





Rys.4b. Schemat blokowy oprzyrządowania elektronicznego układu do pomiaru czasu trwania kropli rtęci w funkcji polaryzacji, opis poniżej.

Schemat połączeń oprzyrządowania elektronicznego przedstawia rys. 4b. Źródłem polaryzacji był potencjostat (EP20, ELPAN, Lubawa). Układ sumatora napięć potencjostatu zastosowano do sumowania zadanego stałego potencjału polaryzacji względem elektrody odniesienia z niewielkim napięciem zmiennym o częstotliwości 2000 Hz i amplitudzie 5 mV. To niewielkie napięcie zmienne wykorzystywano do detekcji oberwania kropli. W tym celu sygnał z wyjścia przetwornika prąd-napięcie potencjostatu podawano na wejście detektora oberwania kropli (Zakład II IChF PAN, konstrukcja M. Przasnyskiego). Detektor ten reaguje na spadek natężenia prądu zmiennego w momencie oberwania kropli. Jego zasadniczą część stanowi układ dwustabilnego komparatora napięć, którego wyjście przez układ różniczkujący jest źródłem ostrego impulsu w momencie oderwania kropli. Impuls ten służył do wyzwalania i zatrzymywania

czasomierza cyfrowego (Universal Counter, KZ-2026a-2, ZOPAN, Warszawa). Do czasomierza cyfrowego poprzez wyjścia cyfrowe dołączona była drukarka cyfrowa służąca do automatycznego zapisu wskazań przyrządu. W trakcie trwania nierejestrowanej kropli (ok. 20 s) łatwo było ręcznie zmienić potencjał polaryzacji.

W ostatecznej wersji tego układu zastosowano złącze (interfejs, Pracownia Elektroniki, IChF PAN) obsługujące wyjścia cyfrowe przyrządów i automatyczne przestawianie potencjału. Proces pomiarowy może być sterowany i kontrolowany przez mikrokomputer.

Podobnie jak w przypadku poprzednio omówionej metody najważniejszą rolę w uzyskaniu odtwarzalnych wyników odgrywa dobór stabilnie pracującej kapilary. Pracowano w roztworach 0,1 M NaClO<sub>4</sub> w dwumetylosulfotlenku. Sprawdzono pracę szeregu kapilar, w tym również oryginalnej kapilary czeskiej Smolera i Novotnego [175] specjalnie wykonanej dla pomiaru czasu trwania kropli. Powtarzalne wyniki uzyskano również stosując grubościenną kapilarę polarograficzną o średnicy nominalnej 40 μm i długości 35 cm. Przy całkowitej wysokości słupa rtęci, 1,2 m, czas trwania kropli wynosił ok. 20 s. Czas trwania kolejnych kropli był dla tej kapilary najbardziej stabilny.

Zastosowano procedurę każdorazowej kalibracji względem czasu trwania kropli przy określonym potencjale rtęci. Mianowicie wybrano potencjał -350 mV NEK (NaCl<sub>aq</sub>) do kontrolnego pomiaru czasu trwania kropli przy tym potencjale. Wykonywano serie pomiarów czasu trwania kropli ustawiając potencjał według schematu: -350 mV, x<sub>1</sub> mV, -350 mV, x<sub>2</sub> mV, -350 mV itd. otrzymując czasy trwania kropli: t<sub>1,ref</sub>, t<sub>x1</sub>, t<sub>2,ref</sub>, t<sub>x2</sub>, t<sub>3,ref</sub>, itd. dla co drugiej, kolejnej kropli. Z szeregu serii pomiarowych wybrano dwie uzyskane w temperaturze 25°C i dwie w temperaturze 35°C pokrywające obszary potencjału 0 + -1000 mV i 0 + -800 mV względem NEK. Serie te charakteryzowały się szczególnie stabilnymi czasami odniesienia.

Odtwarzalność pomiaru oszacowano wzorem:

$$\sqrt{(\Delta\gamma)^2} = \sqrt{\frac{\sum (\gamma_{xn1} - \gamma_{xn2})^2}{N-2}} \quad (4.1)$$

gdzie  $x_{n1}$  i  $x_{n2}$  odnoszą się do różnych serii a  $N$  jest liczbą punktów w serii. Oszacowana w ten sposób odtwarzalność pomiarów wynosiła poniżej  $0.1 \text{ mNm}^{-1}$ , przy znormalizowaniu zredukowanej krzywej elektrokapilarnej do uprzednio zmierzonych wartości napięcia międzyfazowego w maksimum elektrokapilarnym i tę wartość przyjęto jako oszacowanie błędu wyznaczenia napięcia międzyfazowego w dalszych rozważaniach. Z reguły słabo odtwarzalne są wyniki dla polaryzacji spoza zakresu  $0 \pm -800 \text{ mV}$  mimo nawet stabilnego poziomu odniesienia  $t_{n,ref}$ .

Zależność czasu trwania kropli od temperatury określa następujący wzór [176]:

$$t = \frac{\text{const}}{\eta_{\text{Hg}}} \left[ \frac{\rho_{\text{Hg}} - \rho_{\text{rozp}}}{\rho_{\text{Hg}}} \right]^2 \quad (4.2)$$

gdzie  $\eta_{\text{Hg}}$  jest lepkością rtęci,  $\rho_{\text{Hg}}$  jest gęstością rtęci,  $\rho_{\text{rozp}}$  jest gęstością rozpuszczalnika. Stała  $\text{const}$  zależy od długości i średnicy kapilary, różnicy ciśnień wywołującej przepływ rtęci i napięcia międzyfazowego. Najsilniej od temperatury zależy lepkość rtęci i wpływ tego zjawiska na zależność czasu trwania kropli od temperatury jest dominujący w porównaniu z efektem związanym z mierzoną zależnością napięcia międzyfazowego od temperatury, która jest dość niewielka. Dlatego pomiary przeprowadzone w różnych temperaturach standaryzowano w każdej temperaturze na wartości napięcia powierzchniowego zmierzone w maksimum elektrokapilarnym metodą maksymalnego ciśnienia w kropli. Taki sposób postępowania sugeruje się w pracy [176].



Napięcie międzyfazowe,  $\gamma$ , jest proporcjonalne do pewnej potęgi czasu trwania kropli,  $t$ , co można wyrazić w następującej postaci [176+179]:

$$\gamma = \frac{\gamma_0}{t_0^K} t^K \quad (4.3)$$

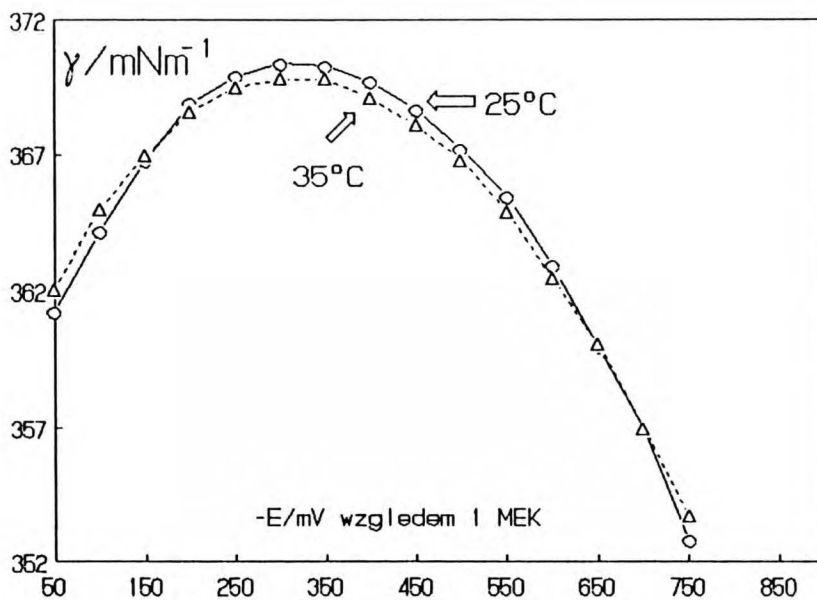
gdzie  $\gamma_0/t_0^K$  i  $K$  są stałymi charakteryzującymi układ eksperymentalny,  $\gamma_0$  i  $t_0$  oznaczają napięcie międzyfazowe i czas trwania kropli dla pomiaru kalibrującego układ, w naszym przypadku odnoszą się do maksimum elektrokapilarnego.

Wartości  $K$  w warunkach przeprowadzanych eksperymentów nie różnią się wiele od jedności ( $0.97 < K < 1$ ) i można je wyznaczyć metodą regresji liniowej jak opisano w pracy [180]. Również względne wartości napięcia powierzchniowego zmieniają się nieznacznie,  $\frac{\gamma}{\gamma_0} \approx 1$ , w dostępnym zakresie potencjału. Błąd związany z założeniem,  $K=1$ , okazuje się nie mieć znaczenia w porównaniu z błędem pomiarów.

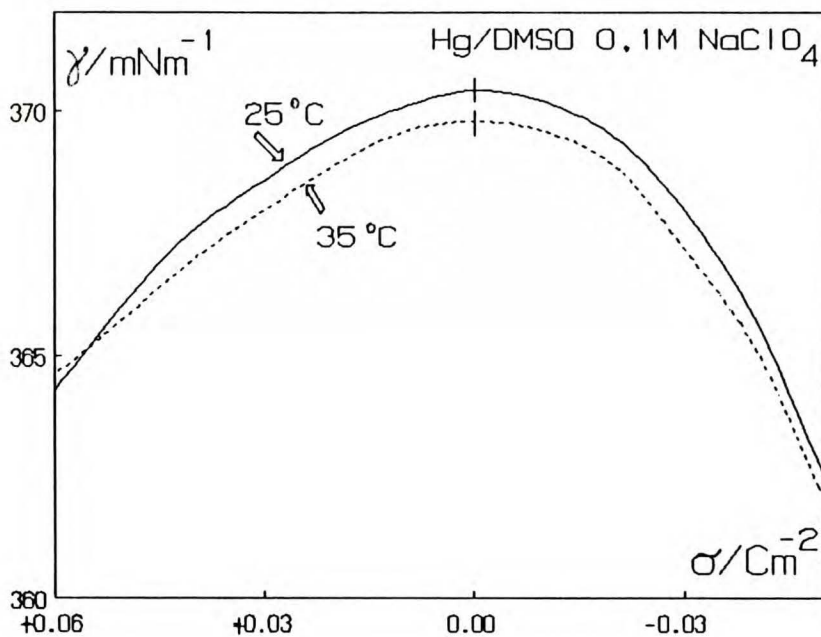
Wyniki pomiarów przedstawiono na rysunkach 5 + 7. Rysunek 5. przedstawia krzywe elektrokapilarne otrzymane w 0,1M NaClO<sub>4</sub> w dwumetylosulfotlenku w temperaturach 25°C i 35°C. Rysunek 6 przedstawia wykresy napięcia powierzchniowego w funkcji gęstości ładunku wyliczone na podstawie krzywych elektrokapilarnych z rysunku 5. Rysunek 7 przedstawia zależność entropii tworzenia warstwy wewnętrznej,  $\Delta S^{M2}$  wyliczoną ze wzoru:

$$\Delta S^{M2} = \Delta S^{MR} - S_D = - \left[ \frac{\partial \gamma}{\partial T} \right]_{\sigma, \underline{x}, p} - \sigma \left[ \frac{\partial \phi_0^{MR}}{\partial T} \right]_{\sigma, \underline{x}, p} - S_D \quad (4.5)$$

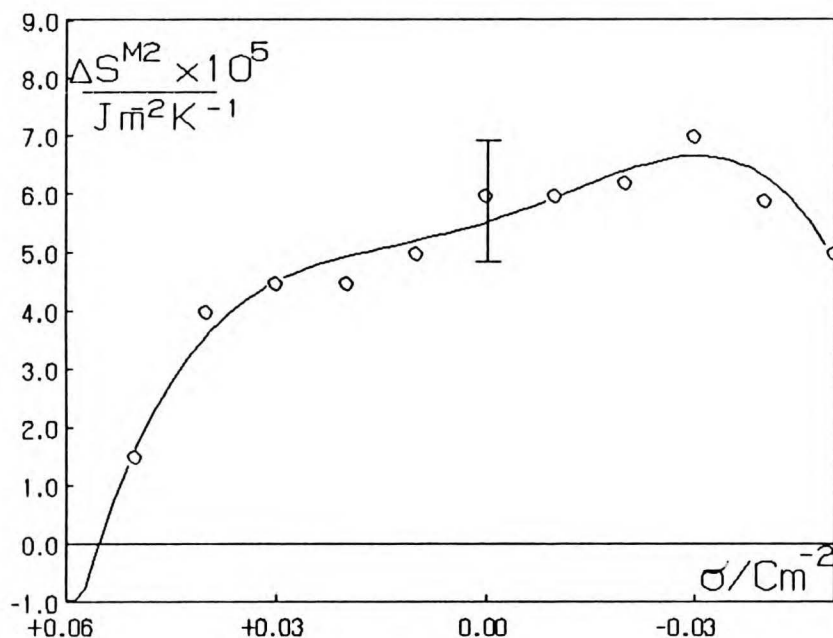
gdzie  $S_D$  jest udziałem warstwy rozmytej wyliczonym zgodnie z teorią Gouya i Chapmana korzystając z wzoru 25 w pracy Harrisona, Randlesa i Schiffrina [31]. Zależność temperaturową stałej dielektrycznej



Rys.5 Krzywe elektrokapilarne rtęci w 0,1M  $\text{NaClO}_4$  w DMSO w  $25^\circ\text{C}$  i  $35^\circ\text{C}$  uzyskane z pomiaru czasu trwania kropli.



Rys.6 Napięcie międzyfazowe w funkcji gęstości ładunku na podstawie danych z rys 5.



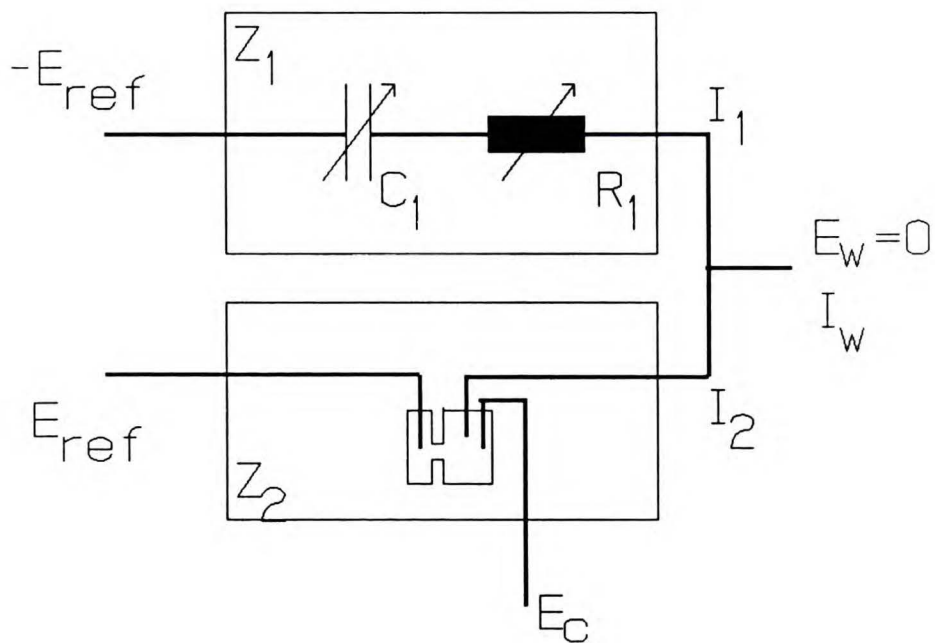
Rys.7 Entropia tworzenia warstwy wewnętrznej na granicy faz rtęć 0,1M  $\text{NaClO}_4$  w DMSO obliczona na podstawie danych z rysunków 5 i 6.

dwumetylosulfotlenku potrzebną do tego wyliczenia uzyskano na podstawie danych z prac [181, 182], współczynnik temperaturowy spadku potencjału przy potencjale zerowego ładunku wzięto z pracy [28].

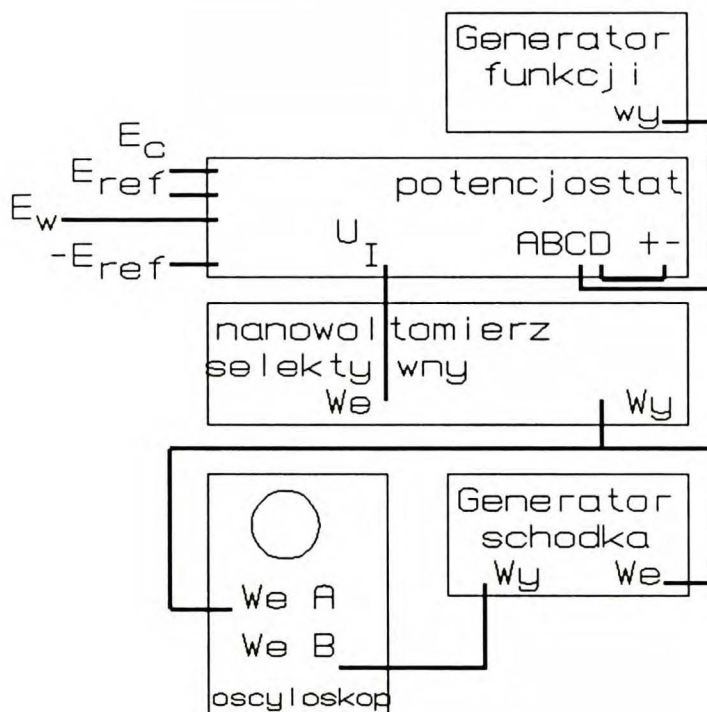
#### 4.4 Wyznaczanie pojemności różniczkowej warstwy podwójnej metodą kompensacyjną w układzie z potencjostatem.

Układ doświadczalny przedstawiono na rysunkach 3, 8a i 8b.





Rys.8a Schemat ideowy układu do pomiaru impedancji granicy faz.



Rys.8b Schemat blokowy oprzyrządowania elektronicznego układu do pomiaru impedancji granicy faz (opis na następnej stronie).

Zasadniczym elementem tego układu jest potencjostat EP20A (ELPAN, Lubawa). Potencjał  $E_{ref}$  przykładany jest do elektrody odniesienia, natomiast elektroda pracująca połączona z wyjściem,  $E_w$ , jest utrzymywana na potencjale pozornej masy. Wyjście  $U_{w-ref}$ , przeznaczone do podłączania rejestratora, woltomierza itp. podaje potencjał przeciwny do potencjału  $E_{ref}$ . W omawianym układzie doświadczalnym wykorzystano ten fakt włączając układ szeregowo połączonych opornicy dekadowej i kondensatora dekadowego między wyjścia:  $U_{w-ref}$  a  $E_w$ , tworząc w ten sposób jakby dodatkową gałąź mostka impedancji, którego punktem rozgałęzienia jest gniazdo  $E_w$  potencjostatu.

Potencjał  $E_{ref}$  może być zadawany bezpośrednio lub przez układ sumatora potencjałów. Z układu sumatora korzystano sumując napięcie stałe z zasilacza wbudowanego w potencjostat z niewielkim napięciem zmiennym.

Jako źródło napięcia zmiennego o przestrajanej płynnie częstotliwości i amplitudzie wykorzystywano generator funkcji (Generator Funkcji, typ G432, MERATRONIK, Warszawa).

Warunkiem analogicznym do warunku kompensacji mostka impedancji jest:  $I_w = I_1 + I_2 = 0$ . Jeśli założyć idealne działanie układu utrzymującego przeciwne co do znaku potencjały zasilające obie gałęzie układu, to ten warunek zachodzi wówczas, gdy impedancje obu gałęzi układu są sobie równe:  $Z_1 = Z_2$ .

To, że punktem rozgałęzienia jest gniazdo  $E_w$ , pozwala wykorzystać układ konwertera prąd - napięcie, którego wejściem w potencjostacie jest właśnie gniazdo  $E_w$ , do pomiaru i obserwacji prądu  $I_w$ . Współczynnik konwersji regulowany jest skokowo przyjmując wartości: 0.01, 0.1, 1., 10, 100, 1000 mA/V. Wyjście układu konwertera, oznaczone,  $U_1$ , na płycie czołowej potencjostatu, podłączano do wejścia nanowoltomierza selektywnego (Selective Nanovoltmeter, type 233, UNIPAN, Warszawa) zestrojonego z częstotliwością napięcia zmiennego dostarczanego przez

generator funkcji. Z kolei odfiltrowany sygnał z wyjścia nanowoltomierza podawany był na wejście kwarcowego generatora impulsu (Kwarcowy Generator Impulsu, IChF PAN, Zakład II) i na jedno z wejść dwuwieżkowego oscyloskopu (Dual Beam Oscilloscope, type 545, Tectronix, USA).

Zadaniem generatora impulsu była detekcja momentu oberwania kropli i generowanie prostokątnego impulsu napięcia zaczynającego się w momencie oberwania kropli i o skokowo regulowanym czasie trwania, co sekundę od jednej do dziewięciu sekund. Impuls ten podawany był na wejście oscyloskopu i nakładany na obraz prądu  $I_w$  w czasie wzrostu kropli, co pozwalało na dogodnie uzyskiwanie kompensacji w momencie ustania tego impulsu w zadanym czasie trwania kropli. Powierzchnię kropli w momencie kompensacji obliczano znając wydajność kapilary wyznaczanej jako stosunek masy rtęci wyciekłej z kapilary w czasie trwania eksperymentu do czasu trwania eksperymentu.

Zasada kompensacji i inne elementy pomiarów na tym układzie doświadczalnym nie różnią się od techniki pracy na konwencjonalnych mostkach impedancji opisanych w literaturze elektrochemicznej i, szczególnie, w pracach doktorskich wykonanych w naszym Zakładzie [168, 169].

Poprawność działania powyżej omówionego układu zależy od tego, jak ściśle jest realizowana inwersja napięć,  $U_{w-ref} = -E_{ref}$ , względem potencjału elektrody pracującej,  $E_w$ , pozornie uziemionej. Zależy to od jakości elementów, głównie wzmacniaczy operacyjnych, układu realizującego inwersję potencjału,  $U_{w-ref} = -E_{ref}$  względem ziemi i układu realizującego pozorne uziemienie elektrody pracującej,  $E_w = 0$ .

Sprawdzono, że układ działa poprawnie w zakresie częstotliwości 0 + 600 Hz. Oznacza to, że  $U_{w-ref} + E_{ref}$  jest poniżej poziomu szumów własnych potencjostatu, których wartość skuteczna jest poniżej 1  $\mu V$  przy selektywności oktawaowej wzmacniacza 54 dB w zakresie 0 + 600 Hz, wyjąwszy

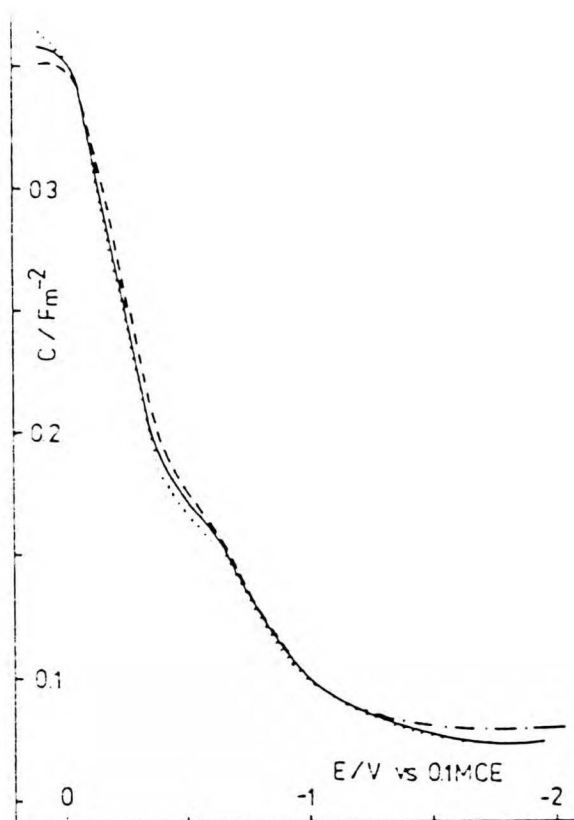


częstotliwości pokrywające się z harmonicznymi podstawowej częstotliwości sieci. W paśmie częstotliwości od 600 do 700 Hz potencjostat generuje zakłócenia rzędu 30  $\mu\text{V}$ . Przy częstotliwości 1kHz przesunięcie fazowe między napięciami  $U_{w\text{-ref}}$  i  $E_{\text{ref}}$  jest na tyle duże, że może być zaobserwowane na oscyloskopie.

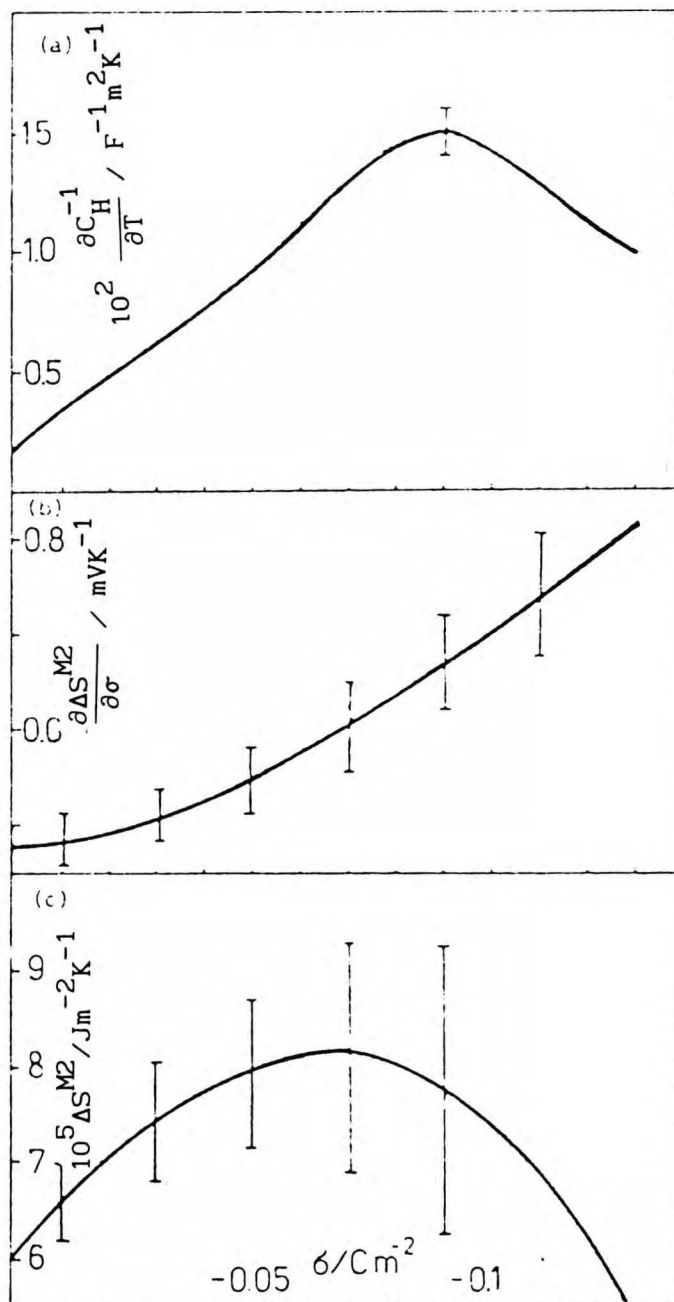
Pomiary przeprowadzono przy ustalonej częstotliwości 315 Hz i amplitudzie 5 mV prądu zmiennego. Dla typowych wartości oporu 1 k $\Omega$  i pojemności 0,1  $\mu\text{F}$  połączonych szeregowo uzyskano prądy kompensacji rzędu  $10^{-11} + 10^{-10}$  A, trzy do czterech rzędów mniej od prądów płynących w obu gałęziach układu. Wynika stąd dokładność wyznaczenia impedancji poniżej 0,1%, co się sprawdza na układach zastępczych. W przypadku pomiarów na kapiącej elektrodzie rtęciowej wygląda to nieco gorzej, powtarzalność pomiaru szacuje się na 0,5%. Oprócz błędu związanego z pomiarem pojemności nakładają się tutaj pozostałe czynniki t. j. dokładność zadawania potencjału, dokładność określenia momentu kompensacji, dokładność wyznaczenia wydajności kapilary i zwiększony poziom tła szumów od układu pomiarowego w porównaniu z układami wzorcowymi.

Na rysunku 9. przedstawiono krzywe zależności pojemności różniczkowej od potencjału dla granicy faz rtęć/0,1M NaClO<sub>4</sub> w dwumetylosulfotlenku w temperaturach 25°C, 40°C i 55°C oraz dla granicy faz rtęć/0,1M LiClO<sub>4</sub> w temperaturze 25°C w dwumetylosulfotlenku. Na rysunku 10a. przedstawiono wyliczoną z powyższych pomiarów zależność współczynnika temperaturowego odwrotności pojemności warstwy wewnętrznej,  $(\partial C_H^{-1}/\partial T)$ , od gęstości ładunku. Pojemność różniczkową warstwy rozmytej w różnych temperaturach obliczano opierając się na wartościach stałej dielektrycznej dwumetylosulfotlenku z prac [181,182]. Rysunek 10b. przedstawia zależność współczynnika temperaturowego spadku potencjału w warstwie wewnętrznej, wyznaczoną jako całka z zależności współczynnika temperaturowego odwrotnej pojemności. Współczynnik temperaturowy spadku potencjału przy

potencjale zerowego ładunku wynosi  $0,5 \pm 0,1$  mV/K [28]. Rysunek 10c. przedstawia zależność entropii tworzenia warstwy wewnętrznej od ładunku. Granice błędu na rysunkach 10b. i 10c. zostały obliczone odpowiednio jako pierwsza i druga całka stałego poziomu największego błędu zależności współczynnika temperaturowego odwrotnej pojemności (por. wzór 2.8), wynikającego z oszacowanej na 0.5% powtarzalności wyznaczenia pojemności różniczkowej.



Rys.9 Zależność pojemności różniczkowej od potencjału dla granicy faz Hg/DMSO w roztworach 0,1M NaClO<sub>4</sub> w trzech temperaturach (---)25°C, (—) 40°C i (.....)55°C. (-·-) Hg/0,1M LiClO<sub>4</sub> w DMSO w 25°C .



Rys.10 Granica faz Hg/DMSO w 0,1M NaClO<sub>4</sub> . /a/ Współczynnik temperaturowy odwrotności pojemności warstwy wewnętrznej,  $\partial(1/C_H)/\partial T$ . /b/ Pochodna entropii tworzenia,  $\partial\Delta S^{M2}/\partial\sigma$ , warstwy wewnętrznej i /c/ entropia tworzenia,  $\Delta S^{M2}$  w funkcji gęstości ładunku.



## 5. Dyskusja Wyników

### 5.1 Entropia tworzenia nienaładowanej powierzchni rtęci.

Entropia tworzenia nienaładowanej powierzchni rozpuszczalnika w kontakcie z rtęcią ( $\sigma = 0$ ) oraz swobodnej powierzchni jest po prostu ujemnym współczynnikiem temperaturowym napięcia międzyfazowego i napięcia powierzchniowego odpowiednio. Zestawienie danych dla obu granic faz zawiera Tabela II. Dane o swobodnej powierzchni zaczerpnięto z prac [132,183]. Entropie tworzenia obu granic są dodatnie, co oznacza, że tworzeniu się granicy faz towarzyszy niszczenie struktury głębi roztworu i głębi metalu w przypadku granicy faz metal/roztwór oraz struktury głębi roztworu w przypadku swobodnej powierzchni.

Założeniem często przyjmowanym w literaturze elektrochemicznej jest to, że udział rtęci w entropii granicy faz jest niezależny od tego, czy rtęć jest w kontakcie z roztworem elektrolitu i wynosi tyle, co dla swobodnej powierzchni rtęci:  $\Delta S_{0,Hg}^{MR} = 21 \times 10^{-5} \text{ J}/(\text{m}^2\text{K})$  [28,31-33]. Założenie to pozwala wydzielić udział roztworu  $\Delta S_{0,r}^{MR} = \Delta S_0^{MR} - \Delta S_{0,Hg}^{MR}$  i wielkość tę utożsamia się z nadmiarową entropią powierzchniową rozpuszczalnika, co jest sensowne w przypadku braku specyficznej adsorpcji interpretowanej jako nieobecność jonów w obszarze międzyfazowym. W Tabeli II podano również molowe entropie powierzchniowe rozpuszczalnika dla obu granic faz przyjmując, że cały udział rozpuszczalnika pochodzi od jednocząsteczkowej warstwy. Stężenie powierzchniowe obliczono z objętości molowej rozpuszczalnika.

Z wyjątkiem węglanu propylenu nadmiarowe entropie powierzchniowe rozpuszczalników ujętych w Tabeli II w kontakcie z rtęcią są ujemne, podczas gdy nadmiarowe entropie tych rozpuszczalników na swobodnej powierzchni są dodatnie. Wynika stąd, że powierzchnia metaliczna jest

TABELA II

Entropia tworzenia,  $\Delta S_o^{MR}$  i nadmiarowa entropia powierzchniowa rozpuszczalnika,  $S_R^\pi - S_R^\beta$ , dla granicy faz rtęć-roztwór elektrolitu przy zerowym ładunku i dla swobodnej powierzchni w temperaturze 25°C.

Roztwór	$m_s \times 10^6 /$ $\text{mol m}^{-2}$	granica faz rtęć/roztwór elektrolitu			swobodna powierzchnia	
		$\Delta S_o^{MR} \times 10^5 /$ $\text{J m}^{-2} \text{K}^{-1}$	$\Delta S_{o,R}^{MR} \times 10^5 /$ $\text{J m}^{-2} \text{K}^{-1}$	$(S_R^\pi - S_R^\beta) \times 10^5 /$ $\text{J m}^{-2} \text{K}^{-1}$	$\Delta S^\sigma \times 10^5 /$ $\text{J m}^{-2} \text{K}^{-1}$	$(S_R^\pi - S_R^\beta) \times 10^5 /$ $\text{J m}^{-2} \text{K}^{-1}$
DMF 0, 1M NaClO <sub>4</sub>	6.52	5.2	-16.5	-23.31	10.6 [132]	16.26
NMF 0, 1M NaClO <sub>4</sub>	7.73	4.5	-15.8	-21.3	9.2 [132]	11.9
MeOH 0, 1M NaClO <sub>4</sub>	10.	6.6 [33]	-14.4	-14.4	8.8 [132]	8.8
PC 0, 1M KPF <sub>6</sub>	6.1	27. [52]	6.0	9.83	11.0 [132]	18.03
woda 0, 1M KF	17.2	13.0 [32]	-8.0	-4.65	14.6 [183]	8.5
DMSO 0, 1M NaClO <sub>4</sub>	6.92	6.1	-14.9	-21.55	11.7 [132]	16.9

"strukturotwórcza" dla rozpuszczalników z wyjątkiem węgla propylenu w stosunku do ich stanu w głębi roztworu w przeciwieństwie do powierzchni swobodnej.

## 5.2 Zależność entropii tworzenia granicy faz rtęć/roztwór elektrolitu od stanu elektrycznego.

Wyznaczona metodą pomiaru czasu trwania kropli zależność entropii tworzenia warstwy wewnętrznej od gęstości ładunku dla granicy faz rtęć 0,1 M NaClO<sub>4</sub> w dwumetylosulfotlenku charakteryzuje się maksimum dla katodowych polaryzacji (rys.7). Ze względu na znaczny błąd ta metoda jest mniej dogodna do wyznaczenia położenia tego maksimum niż metoda podwójnego całkowania współczynnika temperaturowego odwrotności pojemności (rys.10). Wprawdzie w tej drugiej metodzie bezwzględne wartości entropii tworzenia wyznaczone są z porównywalnym a dla najbardziej dodatnich polaryzacji z większym błędem niż z pomiaru czasu trwania kropli, to jednak jej zależność od gęstości ładunku wyznaczana jest w istocie dokładniej poprzez drugą i pierwszą pochodną entropii tworzenia względem gęstości ładunku.

Położenie miejsca zerowego pierwszej pochodnej entropii tworzenia warstwy wewnętrznej względem gęstości ładunku lub inaczej mówiąc gęstość ładunku zerowego współczynnika temperaturowego spadku potencjału w warstwie wewnętrznej odpowiada położeniu maksimum krzywej entropowej (por. wzory 2.7 i 2.8), co pozwala na oszacowanie tego położenia:  $\sigma_{\max} = -0,7 \pm 0,13 \text{ Cm}^{-2}$ , na podstawie rysunku 10b. Biorąc pod uwagę wyniki pomiarów obiema metodami wysokość tego maksimum należy szacować:  $6 < \Delta S_{\max} < 8 \times 10^{-5} \text{ J}/(\text{m}^2\text{K})$ .

Dwumetylosulfotlenek okazał się więc podobny do dwóch pozostałych rozpuszczalników aprotycznych, dwumetyloformamidu i węgla propylenu,



dla których wyznaczono krzywą entropową [7,8]. Rozpuszczalniki te charakteryzują się maksimum pojemności różniczkowej w zakresie anodowych polaryzacji i maksimum entropii tworzenia w zakresie katodowym. Można zatem przypuszczać, że podobne zachowanie charakteryzuje rozpuszczalniki aprotyczne [8]. Przebadane pod tym względem organiczne rozpuszczalniki protyczne, NMF i MeOH charakteryzują się ekstremami pojemności różniczkowej i entropii tworzenia dla tych samych gęstości ładunku [7,8]. Istnieje pokusa uogólnienia tych wniosków [8] tym bardziej, że różnicę zachowania się rozpuszczalników protycznych i aprotycznych stwierdzono w badaniach nad kinetyką reakcji elektrodowych wykonanych w naszym Zakładzie [184].

W części teoretycznej niniejszej pracy wykazano, że z entropii tworzenia można wydzielić część pochodzącą od fluktuacji ładunku lub fluktuacji momentu dipolowego i ta część jest rosnącą funkcją pojemności (wzory 3.71-3.73). Jeśli cała zależność entropii tworzenia od gęstości ładunku pochodziłaby od tych fluktuacji, to krzywa entropowa odtwarzałaby kształt krzywej pojemnościowej charakteryzując się tym samym układem ekstremów w tych samych położeniach. Odstępstwo od tego zachowania obserwowane w przypadku dwumetylosulfotlenku, węglału propylenu, dwumetyloformamidu i wody można wytłumaczyć istnieniem innych stopni swobody skorelowanych z ładunkiem lub momentem dipolowym, od których pochodzi pozostała część entropii tworzenia, nie związana bezpośrednio z pojemnością różniczkową.

Najprostszym modelem tłumaczącym różnicę w położeniu maksimów krzywych pojemnościowej i entropowej jest model zakładający, że mały układ na powierzchni elektrody może występować w dwóch stanach, a przejściu między tymi stanami towarzyszy zmiana ładunku lub momentu dipolowego łącznie ze zmianą powierzchni lub entropii tego fragmentu.

Do tej pory dyskutowano kształt krzywej entropowej i pojemnościowej

odwołując się do zespołu stałego ładunku. Ciekawe jednak i w świetle rozważań części teoretycznej bardziej uzasadnione jest przeprowadzenie takiej dyskusji odwołując się do potencjału jako zmiennej niezależnej. Oznacza to rezygnację z podziału podwójnej warstwy elektrycznej na warstwę wewnętrzną i warstwę rozmytą, przy którym stany pewnego fragmentu powierzchni - małego podukładu, różniły się od siebie momentem dipolowym w warstwie wewnętrznej. Natomiast zakładamy, że stany małego podukładu niepodzielonej podwójnej warstwy elektrycznej różnią się od siebie ładunkiem po stronie roztworu i metalu. Postulat elektroneutralności stanowi, że średnie ładunki po stronie metalu i po stronie roztworu równoważą się, co pozwala formalnie rozważać ładunek tylko w jednej z faz. Faktycznie zaś dla celów półfenomenologicznego opisu sensownie jest przyjąć, że poszczególne, rozważane mikrostanu małego układu spełniają postulat elektroobojętności.

Zależność pojemności różniczkowej warstwy wewnętrznej od potencjału w rozpuszczalnikach aprotycznych charakteryzuje się maksimum dla anodowych polaryzacji. Odpowiada to pojemności całej warstwy podwójnej w stężonych, adsorbujących się niespecyficznym elektrolitach. W rozcieńczonych elektrolitach formuje się minimum warstwy rozmytej sugerujące co najmniej dwa maksima [7,8]. Zatem minimalny zbiór stanów pozwalający na uzyskanie przewidywań jakościowo zgodnych z wynikami doświadczalnymi powinien obejmować co najmniej trzy stany: dwa związane z jonami elektrolitu, o przeciwnym ładunku i trzeci związany z rozpuszczalnikiem i pozbawiony ładunku, którego zwiększony udział w rozcieńczonych elektrolitach odpowiadałby za formowanie się minimum warstwy rozmytej. Jednakże w niniejszej pracy ograniczymy się do rozważenia prostszego modelu dwustanowego dla elektrolitów na tyle stężonych, aby móc pominąć formowanie się minimum warstwy rozmytej i przyjąć, że podukład musi zawierać jon.



Zajmijmy się zatem modelem, w którym stan "1" charakteryzuje się ładunkiem  $Q_1$ , powierzchnią  $A_1$  i wagą statystyczną  $w_1$ , a stan "2" - ładunkiem  $Q_2$ , powierzchnią  $A_2$  i wagą  $w_2$ . Warunek na wystąpienie ekstremum krzywej pojemnościowej otrzymamy różniczkując równanie 3.52:

$$\left[ \frac{\partial^3 \gamma}{\partial (\phi^{MR})^3} \right]_{\mu_0, p, T} \left[ \frac{\partial C}{\partial \phi^{MR}} \right] = - \frac{\langle (Q^M - \sigma A)^3 \rangle}{\langle A \rangle kT^2} \quad (4.6)$$

i przyrównując prawą stronę powyższego równania do zera.

Prawdopodobieństwa stanów "1" i "2" oznaczone,  $f_1$  i  $f_2$ , są w modelu dwustanowym monotonicznymi funkcjami zmiennej elektrycznej oraz  $f_1 + f_2 = 1$ , a więc znaki pochodnych są przeciwne przy tej samej wartości bezwzględnej. Biorąc to pod uwagę warunek na maksimum pojemności różniczkowej można uprościć do następującej postaci:

$$(f_1^3 f_2 - f_2^3 f_1) (A_1 Q_2 - A_2 Q_1) = 0 \quad (4.7)$$

Powyższe równanie jest spełnione, gdy  $f_1 = 0$  albo  $f_2 = 0$  albo  $f_1 = f_2 = \frac{1}{2}$  i to ostatnie jest warunkiem na maksimum. Jest rzeczą ciekawą, że warunek ten nie zależy od powierzchni i wag przypisanych obu stanom. Zauważmy, że równanie 4.7 jest spełnione dla dowolnych  $f_1$  lub  $f_2$ , gdy  $Q_1/A_1 = Q_2/A_2$ . Taki układ nie zmienia gęstości ładunku i charakteryzuje się zerową pojemnością.

Podobnie warunek na ekstremum entropii tworzenia otrzymany na podstawie równań 3.53 i 3.54 przyjmuje prostą postać:

$$\left( \frac{f_1}{w_1} \right)^{A_2} = \left( \frac{f_2}{w_2} \right)^{A_1} \quad (4.8)$$

Z powyższego równania wynika, że maksima entropii tworzenia i pojemności różniczkowej wypadają przy tym samym potencjale niezależnie od



tego, jakie powierzchnie przypisano obu stanom, o ile  $w_1 = w_2 = \frac{1}{2}$ . W ogólności potencjały obu maksimum są różne i pokrywają się w szczególnym przypadku, gdy  $A_2 \ln(2w_1) = A_1 \ln(2w_2)$ .

Rozpatrzmy przypadek jednostkowych wag statystycznych obu stanów,  $w_1 = w_2 = 1$ , i oznaczmy stosunek powierzchni obu stanów,  $\kappa = A_2/A_1$ . Wówczas potencjał maksimum entropii tworzenia spełnia warunek:  $f_1 + (f_1)^\kappa = 1$ , który pokrywa się z warunkiem na maksimum pojemności różniczkowej tylko wówczas, gdy  $\kappa = 1$ , czyli  $A_2 = A_1$ . W przeciwnym razie potencjał maksimum krzywej entropowej przesuwają się względem potencjału maksimum krzywej pojemnościowej w stronę wartości, przy których powierzchnia elektrody pokryta jest gęściej przez małe podukłady. Inaczej ujmując, chodzi o te wartości potencjałów, przy których przeważa stan małego układu charakteryzujący się mniejszą powierzchnią, zatem jednostkowa, makroskopowa powierzchnia zawiera więcej małych układów i przez to charakteryzuje się większą entropią.

Podobnie dzieje się w przypadku, gdy powierzchnie układu w obu stanach są sobie równe,  $A_1 = A_2$ , natomiast ich wagi się różnią. Wówczas maksimum entropowe przesuwają się w stronę potencjałów, przy których przeważa stan o większej entropii (por. wzory 3.63 i 3.64 oraz rys. 2d - 2f).

Rozważmy, czy możemy wytłumaczyć położenie maksimum krzywej pojemnościowej w rozpuszczalnikach aprotycznych w stężonych elektrolitach wymianą kationu na anion. Wymiana taka zachodziłaby w małym układzie przy przechodzeniu od ujemnych do dodatnich polaryzacji elektrody. Model taki dla elektrolitu typu 1-1 musi założyć  $+Q_1 = -Q_2 = e$ , a wówczas maksimum krzywej pojemnościowej wypadłoby przy potencjale zerowego ładunku. Jednak regułą jest, że krzywe pojemności różniczkowej w nie adsorbujących się specyficznie elektrolitach typu 1-1, charakteryzują się maksimami w zakresie anodowych polaryzacji [7,8] w rozpuszczalnikach aprotycznych. Aby odtworzyć ten fakt doświadczalny w modelu dwustanowym należy zamiast

jednowartościowych jonów. rozważać hipotetyczne ładunki różniące się od siebie w następujący sposób  $-Q_2 > Q_1 > 0$ . Jest to niesprzeczne z hipotezą tłumaczącą anodowe położenie maksimów pojemności wpływem gazu elektronowego metalu [89], gdyż można sobie wyobrazić, że ładunek anionu efektywnie sumuje się z ładunkiem gazu elektronowego, natomiast ładunek kationu jest ekranowany przez gaz elektronowy. Ponadto anion i kation adsorbując się mogą w nierównym stopniu tracić swoje atmosfery jonowe Debye'a - Hückela. Można przypuszczać, że kation i towarzyszący mu gaz elektronowy tworzący jego obraz elektrostatyczny są układem mniejszym co do powierzchni i luźniej związanym, a więc o większej entropii niż anion i jonowy rdzeń metalu tworzące analogiczny układ. Odbiciem tego byłyby obserwowany w rozpuszczalnikach aprotycznych układ maksimów pojemnościowego i entropowego.

Zauważmy, że dyskusja obserwowanej różnicy położenia maksimów pojemnościowego i entropowego w duchu prostych modeli molekularnych przywoływałaby obraz cząsteczki rozpuszczalnika orientującej swój moment dipolowy między dwiema stabilnymi pozycjami, różniącymi się wagą (entropią) i/lub powierzchnią. Różnicę w entropii obu pozycji można oddawać dodając do jednej z nich dodatkowe stany o zbliżonej energii i momencie dipolowym [7,185]. Innym sposobem jest wprowadzenie do modelu stałych fenomenologicznych zależnych od temperatury [185,186]. Różnicę w powierzchni obu stanów można uzyskać przez założenie o tworzeniu asocjatu przez cząsteczki rozpuszczalnika zajmujące przyległe miejsca w sieci [186]. Asocjat zajmując dwa lub więcej miejsc w sieci pokrywa większą powierzchnię niż niezasocjowana molekula rozpuszczalnika zajmująca jedno takie miejsce. Wydaje się, że diskutowany model dwustanowy najprościej tłumaczy obserwowaną różnicę położenia maksimów zależności pojemności różniczkowej i entropii tworzenia od stanu elektrycznego granicy faz.



## 6. PODSUMOWANIE

Celem niniejszej pracy było poznanie i opis właściwości granicy faz elektroda/roztwór elektrolitu w czystych rozpuszczalnikach na podstawie zmierzonych i dostępnych w literaturze zależności napięcia międzyfazowego i różniczkowej pojemności elektrycznej od temperatury i stanu elektrycznego granicy faz.

Z przeglądu literatury wyniknęło, że brak jest opisu teoretycznego ujmującego wszystkie istotne aspekty badanego układu fizykochemicznego, w tym różnicę między właściwościami anionu i kationu elektrolitu. Dyskusję powyższych zależności opierano niemal wyłącznie na prostych modelach molekularnych, które budzą zastrzeżenia z powodu dużej liczby parametrów dobieralnych o niejasnym sensie fizycznym.

Aby tę sytuację wyjaśnić opracowano podstawy termodynamiki statystycznej idealnie polaryzowalnej granicy faz elektroda/roztwór elektrolitu z punktu widzenia potrzeb doświadczalnika chcącego użyć wyniki swoich doświadczeń do wnioskowania o mikroskopowych właściwościach badanego układu.

Wzorując się na pracach teoretycznych [129,142] oparto się na wielkim zespole kanonicznym i opisano podwójną warstwę elektryczną jako układ wymieniający cząstki naładowane z głębiami obu faz. Związano pojemność różniczkową podwójnej warstwy elektrycznej z fluktuacją ładunku wymienianego przez układ z głębnią jednej z faz. Stwierdzono, że to podejście jest ogólniejsze i ściślejsze od zespołu stałego ładunku, na którym oparte są proste modele molekularne, gdyż zespół ten jest szczególnym przypadkiem wielkiego zespołu kanonicznego, tylko o ile polaryzowalność opisywanego układu jest mała w stosunku do jego objętości. Ignorowaniem tego warunku wyjaśniono kłopoty z tzw. katastrofą Coopera - Harrisona.



Zauważono, że mierzone zależności napięcia międzyfazowego od stanu elektrycznego granicy faz i temperatury można w ogólności odnieść w ścisły sposób do układu o ustalonych warunkach brzegowych odpowiadającego koncepcji małego, zupełnie otwartego układu w termodynamice małych układów [152]. Podano wzory charakteryzujące taki układ również w przypadku, gdy zajmowana przez niego powierzchnia może fluktuować.

Z rozważań części teoretycznej niniejszej pracy wyłania się obraz zależności pojemności różniczkowej od gęstości ładunku jako widma przejść między stanami rozpatrywanego układu różniącymi się zmienną elektryczną - momentem dipolowym lub ładunkiem. Nadaje to problemowi interpretacji krzywej pojemnościowej charakter zagadnienia spektroskopowego. Każdemu maksimum tej krzywej odpowiada co najmniej jedno takie przejście a minimalna liczba stanów jest o jeden większa od liczby maksimów. Wyznaczenie entropii tworzenia i stwierdzenie, że jej maksimum różni się położeniem od maksimum pojemności różniczkowej ujawnia złożoną naturę postulowanego przejścia w przypadku dwumetylosulfotlenku i pozostałych rozpuszczalników aprotycznych. Prócz zmiany ładunku (momentu dipolowego) przejściu temu towarzyszy zmiana powierzchni i/lub entropii rozpatrywanego układu.

W niniejszej pracy wykorzystano opracowane ujęcie jedynie do jakościowej analizy danych doświadczalnych stosując najprostszy, dwustanowy model. W modelu tym wytłumaczono obserwowane położenie maksimum pojemności różniczkowej względem maksimum entropii tworzenia różnicą właściwości anionu i kationu na granicy faz elektroda/roztwór elektrolitu. Posłużenie się modelem dwustanowym jest sensowne w przypadku stężonych roztworów elektrolitu.

Interesujące byłoby przeprowadzenie ilościowej analizy opartej na modelach o bardziej rozbudowanych zbiorach stanów, umożliwiającym opis danych doświadczalnych również w przypadku rozcieńczonych elektrolitów.

Wydaje się, że realizacja proponowanego podejścia, rezygnującego z ugruntowanego w elektrochemii podziału warstwy podwójnej na warstwę ściśłą i warstwę rozmytą, może przyczynić się do rozwoju mikroskopowego opisu granicy faz elektroda/roztwór elektrolitu.

## 7. STRESZCZENIE

W części teoretycznej niniejszej pracy doktorskiej rozciągnięto opis swobodnej powierzchni przez wielki zespół kanoniczny i wielki potencjał kanoniczny, na przypadek idealnie polaryzowalnej granicy faz używając potencjałów elektrochemicznych dla naładowanych składników głębi obu faz zgodnie z sugestią zawartą w pracy Badiali'ego i Goodismana [142]. Takie postępowanie prowadzi w prosty sposób do równań Lippmanna i do wzoru na pojemność różniczkową granicy faz elektroda/roztwór elektrolitu wiążącego ją z fluktuacją ładunku po stronie metalu lub roztworu w fazie powierzchniowej w warunkach ustalonej różnicy potencjałów obu faz.

Sformułowano pojęcie zespołu stałego ładunku jako szczególnego przypadku wielkiego zespołu kanonicznego i podano warunek, przy którym oba zespoły mogą być równoważnie stosowane. Stwierdzono, że prościej i poprawniej jest opisywać granicę faz przewodzących wielkim zespołem kanonicznym.

Należy zauważyć, że makroskopowa zależność napięcia powierzchniowego granicy faz od potencjału (gęstości ładunku) i temperatury może charakteryzować mikroskopowy układ na powierzchni elektrody o tyle, o ile można określić wpływ warunków brzegowych na ten układ. Zauważono również, że postulat ustalonych warunków brzegowych konstituuje pewien zespół statystyczny odpowiadający koncepcji układu zupełnie otwartego w termodynamice małych układów Hilla [159]. W zespole tym objętość i powierzchnia rozpatrywanego układu są ograniczone przez warunki brzegowe,



nie muszą być jednak ustalone. Podano wzory charakteryzujące zależność napięcia międzyfazowego od potencjału (ładunku) i temperatury w tym zespole będące ogólniejszą postacią równania Lippmanna, równania łączącego pojemność z fluktuacją ładunku oraz równania charakteryzującego zależność entropii tworzenia od potencjału (gęstości ładunku) przez kowariancję entalpii i ładunku (momentu dipolowego). Sformułowano warunek na to, aby makroskopową jednostkową powierzchnię elektrody w ustalonych warunkach móc równoważnie opisywać jako zespół dużej liczby małych układów o zmiennej powierzchni.

Opierając się na powyższych rozważaniach przedstawiono półfenomenologiczny opis granicy faz elektroda/roztwór elektrolitu nawiązujący do prostych modeli molekularnych. W szczególności rozpatrzono przybliżenie pola średniego, aby uwzględnić oddziaływanie małego układu z jego otoczeniem. W tym celu wyznaczono zachowanie się układu charakteryzującego się dyskretną liczbą stanów obdarzonych momentem dipolowym w granicy  $T = 0^{\circ}\text{K}$  w dwóch przypadkach: wyłączonego i włączonego wpływu otoczenia na pole polaryzujące rozważany mały układ. Krzywa pojemności różniczkowej wyliczana w tych modelach określona jest przez polaryzowalność małego układu w funkcji zewnętrznego pola. Przy wyłączonym wpływie otoczenia i w granicy niskich temperatur funkcja ta ma postać widma składającego się z szeregu ostrych maksimum (funkcji  $\delta$  Diraca dla  $T = 0^{\circ}\text{K}$ ) odpowiadającego zbiorowi dostępnych przejść dipolowych. Wysokość maksimum jest proporcjonalna do kwadratu zmiany momentu dipolowego w danym przejściu. Pod wpływem przybliżenia pola średniego ostre maksima przechodzą w prostokąty o podstawie proporcjonalnej do zmiany momentu dipolowego i jednakowej wysokości odpowiadającej objętości dielektryka, w jaki przybliżenie pola średniego przemienia rozpatrywany układ. Problemy z katastrofą Coopera-Harrisona wynikają stąd, że objętość tego dielektryka, a w ogólności



polaryzowalność wyrażona w jednostkach objętości, przewyższają założoną objętość układu.

W skończonych temperaturach następuje poszerzanie i zlewanie się oraz przemieszczanie maksimów. Wynika stąd, że minimalna liczba stanów potrzebna do odtworzenia krzywej pojemnościowej jest o jeden większa od liczby maksimów przypisanych tej krzywej.

Przedyskutowano również wpływ założeń o wagach stanów na wzajemne związki krzywych entropowej i pojemnościowej w modelach dyskretnych stanów dipolowych z wyłączonym i włączonym przybliżeniem pola średniego i przeprowadzono podobne rozważania dla ciągłego widma stanów. Okazało się, że z entropii tworzenia można wydzielić część bezpośrednio związaną z fluktuacją zmiennej elektrycznej zależnej i część związaną z pozostałymi stopniami swobody układu, przy czym część związaną z fluktuacją zmiennej elektrycznej jest rosnącą funkcją pojemności różniczkowej.

W części doświadczalnej niniejszej pracy wyznaczono zależność napięcia powierzchniowego w maksimum elektrokapilarnym od temperatury metodą największego ciśnienia w kropli w 0,1M NaClO<sub>4</sub> w dwumetyloformamidzie, N-metyloformamidzie i dwumetylosulfotlenku. W dwumetylosulfotlenku tę zależność wyznaczono ponadto w roztworach 0,1M LiClO<sub>4</sub>, 0,1M KClO<sub>4</sub>, 0,1M KNO<sub>3</sub> i 0,1M KPF<sub>6</sub>. Wyniki uzyskane w 0,1M NaClO<sub>4</sub> zestawiono z danymi literaturowymi dla wody, węglanu propylenu i metanolu oraz danymi dla swobodnej powierzchni.

Wyznaczono zależność entropii tworzenia od ładunku w przypadku 0,1M NaClO<sub>4</sub> w dwumetylosulfotlenku dwiema metodami: wyznaczając krzywe elektrokapilarne w różnych temperaturach metodą pomiaru czasu trwania kropli i podwójnie całkując zależność temperaturową pojemności różniczkowej od ładunku wyznaczoną przez pomiar krzywej pojemności różniczkowej i potencjału zerowego ładunku w różnych temperaturach.

Jeśli chodzi o wzajemne położenia maksimów zależności pojemności

różniczkowej i entropii tworzenia od gęstości ładunku dwumetylo-sulfotlenek okazał się podobny do pozostałych dwóch rozpuszczalników aprotycznych, dla których takie dane są znane. Rozpuszczalniki te charakteryzują się anodowym położeniem maksimum pojemności różniczkowej i katodowym położeniem maksimum entropii tworzenia. Fakt ten przedyskutowano używając prostego modelu dwustanowego. Takie wzajemne położenie maksimów wynika z tego modelu, jeżeli przy anodowych polaryzacjach przeważa stan małego układu o mniejszej entropii i/lub większej powierzchni od stanu przeważającego przy katodowych polaryzacjach.

## 7. LITERATURA

1. R. Payne, Adv. Electrochem. Electrochem. Eng., 7(1970)1
2. R. Parsons, Electrochimica Acta, 21(1976)681
3. W. R. Fawcett, Israeli J. Chem., 18(1979)3
4. R.M. Reeves, Comprehensive Treatise of Electrochemistry, wydawcy J. O'M Bockris, B. E. Conway i E. Yeager, 1(1980)83
5. R. M. Reeves, Modern Aspects of Electrochemistry, wydawcy B. E. Conway i J. O'M. Bockris, tom 9 str.239, Plenum, Nowy Jork 1977
6. Z. Borkowska i W.R. Fawcett, Elektrokimiya, 16(1980)1692
7. W.R. Fawcett i Z. Borkowska, J. Phys. Chem., 87(1983)4861
8. Z. Borkowska, J. Electroanal. Chem., 244(1988)1
9. S. Trasatti, Electrochimica Acta, 32(1987)843
10. R. Parsons, Croatica Chemica Acta, 53(1980)133
11. A. Hamelin, T. Vitanov, E. Sevastianov i A. Popov, J. Electroanal. Chem., 145(1983)225
12. S. Trasatti, Materials Chemistry and Physics, 12(1985)225
13. E. Dutkiewicz i P. Skořuda, Wiad. Chem., 39(1985)321
14. E. M. Stuve, K. Bange i J. K. Sass w Trends in Interfacial Electrochemistry, A. F. Silva red., Reidel, Dordrecht 1986, str 255
15. F. T. Wagner i T. E. Moylan, Surf. Sci., 182(1987)125
16. P. A. Thiel i T. E. Madey, Surf. Sci. Rep., 7(1987)211
17. A.M. Brodsky, L.I. Daikhin i M.I. Urbakh, J. Electroanal. Chem., 171(1984)1
18. D.M. Kolb i D.A. Scherson, Proc. IX Int. Conf. and V.Int. Conf. on Solid Surf., wyd. J. L. De Segovia, Madrid (1983)
19. V. E. Kazarinovi N. E. Andreev, Comprehensive Treatise of Electrochemistry, wydawcy: J. O'M Bockris, B. E. Conway i E. Yeager, 9(1984)383



20. E. K. Krauskopf, K. Chan i A. Więckowski, *J. Phys. Chem.*, 91(1987)2327
21. J. Wiechers, T. Twomey, D. M. Kolb, R. J. Behm,  
*J. Electroanal. Chem.*, 248(1988)451
22. Third International Conference on Scanning Tunneling Electron  
Microscopy, *J. Microsc.*, 152(1988)1-300
23. R. Parsons, *Electrochimica Acta*, 29(1984)1563
24. B. E. Conway, *Prog. Surf. Sci.*, 16(1983)2
25. Z. Borkowska i J. Stafiej, *J. Electroanal. Chem.*, 182(1985)253
26. Z. Borkowska i J. Stafiej, *J. Phys. Chem.*, 88(1984)2427
27. Z. Borkowska i J. Stafiej, *J. Electroanal. Chem.*, 170(1984)89
28. Z. Borkowska i J. Stafiej, *J. Electroanal. Chem.*, 226(1987)283
29. B. Behr, Adsorpcja na elektrodzie rtęciowej z mieszanych  
rozpuszczalników wodno - organicznych, PWN, Warszawa 1976,  
rozdz. 2 i 3
30. R. Parsons, *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, wydawcy:  
J. O'M Bockris, B. E. Conway i E. Yeager, 1(1980)1
31. J. A. Harrison, J. E. B. Randles i D. J. Schiffrin,  
*J. Electroanal. Chem.*, 48(1973)359
32. Nguyen Huu Cuong, C. V. D'Alkaine, A. Jenard i H. D. Hurwitz  
*J. Electroanal. Chem.*, 51(1974)377
33. Z. Borkowska, W. R. Fawcett, *Can. J. Chem.*, 60(1982)1787
34. J. E. B. Randles i K. S. Whiteley, *Trans. Faraday Soc.*,  
52(1956)1509
35. Z. Borkowska, W. R. Fawcett i S. Anantawan, *J. Phys. Chem.*,  
84(1980)2769
36. C. M. Criss i M. Salomon, *Physical Chemistry of Organic Solvent  
Systems*, wydawcy A. K. Covington i T. Dickinson, Plenum Press,  
Londyn i Nowy Jork 1973, str. 286

37. Z. Borkowska, praca habilitacyjna, Instytut Chemii Fizycznej PAN w Warszawie, 1985
38. R. Guidelli, G. Aloisi, W. Schmickler i E. Leiva, J. Phys. Chem., 92(1988)6671
39. J. Chodkowski, Wstęp do polarografii teoretycznej, PWN, Warszawa, 1958
40. B. Jakuszewski, Współczesne zagadnienia elektrochemii teoretycznej, PWN, Warszawa 1962
41. J O'M Bockris i A. K. N. Reddy, Modern Electrochemistry, Plenum, Nowy Jork 1970
42. F. Kimmerle, H. Menard, B. E. Conway i H. P. Dhar, Electrochimica Acta, 19(1974)
43. D. J. Schiffrin, J. Electroanal. Chem., 23(1969)168
44. D. M. Mohilner i T. Kakiuchi, J. Electrochem. Soc., 128(1981)350
45. H. H Girault, D. J. Schiffrin i B. D. V. Smith, J. Electroanal. Chem., 137(1982)207
46. Elektroanalityczne metody wyznaczania stałych fizykochemicznych, praca zbiorowa pod redakcją Z. Galusa, PWN, Warszawa 1979
47. A. Persona i J. Matysik, Wiad. Chem., 36(1982)501
48. K. G. Baikerikar, J. Buckfelder i R. S. Hansen, J. Electroanal. Chem., 108(1980)17
- 49 V. A. Benderskii i G. I. Velichko, J. Electroanal. Chem., 140(1982)1
50. G. Hills i R. Payne, Trans. Faraday Soc., 61(1965)326
51. D. C. Grahame, J. Am. Chem. Soc., 76(1954)4819
52. Nguyen Huu Cuong, A. Jenard i H. D. Hurwitz, J. Electroanal. Chem., 103(1979)399
53. P. Delahay, Double Layer and Electrode Kinetics, Interscience Publishers, J. Wiley & Sons, Nowy Jork 1965, rozdziały 3.1-3.2
54. G. Gouy, J. Phys., 9(1910)457

55. D. L. Chapman, *Phil. Mag.*, 25(1913)475
56. O. Stern, *Z. Elektrochem.*, 30(1924)508
57. D. C. Grahame, *Chem. Rev.*, 41(1947)441,
58. D. C. Grahame, *J. Chem. Phys.*, 21(1953)1054
59. R. Parsons, *Transactions of SAEST*, 13(1978)239
60. E. Dutkiewicz i S. Lamperski, *Wiad. Chem.*, 36(1982)787
61. R. Guidelli w *Trends in Interfacial Electrochemistry*, A. F. Silva red., Reidel, Dordrecht 1986, str 387
62. I. L. Cooper i J. A. Harrison, *J. Electroanal. Chem.*, 66(1975)85
63. R. Parsons, *J. Electroanal. Chem.*, 109(1980)85
64. R. Parsons i R. M. Reeves, *J. Electroanal. Chem.*, 123(1981)141
65. W. Schmickler, *J. Electroanal. Chem.*, 149(1983)15
66. S. I. Marshall i B. E. Conway, *J. Chem. Phys.*, 81(1984)923
67. B. E. Conway i S. I. Marshall, *J. Electroanal. Chem.*, 178(1984)185
68. P. Nikitas, *Electrochimica Acta*, 32(1987)205
69. J. R. Macdonald, *J. Electroanal. Chem.*, 223(1987)1
70. Z. B. Kim, A. A. Kornyshev i M. B. Partenskii,  
*J. Electroanal. Chem.*, 265(1989)1
71. W. Schmickler i D. Henderson, *J. Electroanal. Chem.*, 265(1989)11
72. M. B. Partenskii i V. J. Feldman, *J. Electroanal. Chem.*,  
273(1989)57
73. P. Nikitas, *J. Electroanal. Chem.*, 227(1988)237
74. S. L. Marshall i B. E. Conway, *J. Electroanal. Chem.*, 227(1988)245
75. R. Guidelli i M. L. Foresti, *J. Electroanal. Chem.*, 250(1988)23
76. S. V. Sangaranarayanan i S. K. Rangarajan,  
*J. Electroanal. Chem.*, 176(1984)1, 29, 45, 65, 99, 119
77. S. K. Rangarajan, *J. Electroanal. Chem.*, 82(1977)93
78. A. A. Kornyshev, *Electrochimica Acta*, 34(1989)1829



79. M. D. Levi, A. V. Shlepakow, B. B. Damaskin i I. A. Bagotskaya,  
J. Electroanal. Chem., 138(1982)1
80. I. A. Bagotskaya i L. M. Dubova, Elektrokimiya, 14(1978)12
81. M. A. Vorotyntsev, A. A. Kornyshev, Elektrokimiya, 20(1984)3
82. J. Goodisman, J. Chem. Phys., 90(1989)5756
83. M. Plischke i D. Henderson, Electrochimica Acta, 34(1989)1863
84. M. Plischke i D. Henderson, J. Chem. Phys., 90(1989)5738
85. L. Blum, M. L. Rosinberg i J. P. Badiali, J. Chem. Phys.,  
90(1989)1285
86. O. K. Rice, Phys. Rev., 31,(1928)105
87. J. P. Badiali, M. R. Rosinberg, J. Goodisman,  
J. Electroanal. Chem., 130(1981)31; 143(1983)73; 150(1983)25
88. W. Schmickler, J. Electroanal. Chem., 150(1983)19
89. W. Schmickler i D. Henderson, Prog. Surf. Sci., 22(1986)323
90. J. P. Badiali, Electrochimica Acta, 31(1986)149
91. W. Schmickler, E. Leiva i D. Henderson, Ber. Bunsenges. Phys. Chem.,  
91(1987)270
92. J. P. Badiali, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 91(1987)270
93. E. Leiva i W. Schmickler, J. Electroanal. Chem., 205(1986)323
94. M. P. D'Evelyn i S. A. Rice, J. Chem. Phys., 78(1983)5225
95. D. Henderson, L. Blum i M. Lozada-Cassou, J. Electroanal. Chem.,  
150(1983)291
96. V. Russier, J. P. Badiali i M. L. Rosinberg, J. Electroanal. Chem.,  
220(1987)213
97. M. L. Rosinberg, V. Russier, J. P. Badiali i M. E. Boudh'hir,  
Ber. Bunsenges. Chem. Phys., 91(1987)276
97. S. L. Carnie, Ber. Bunsenges. Chem. Phys., 91(1987)262
98. S. L. Carnie i G. M. Torrie, Adv. Chem. Phys., 56(1984)141

99. J. M. Caillol, D. Levesque i J. J. Weis, J. Chem. Phys.,  
91(1989)5544
100. J. M. Caillol, D. Levesque i J. J. Weis, J. Chem. Phys.,  
91(1989)5555
101. J. Gryko i S. A. Rice, J. Phys.,F 12(1982)L245
102. J. Gryko i S. A. Rice, J. Chem. Phys.,80(1984)6312
103. W. L. Jorgensen, J. Am. Chem. Soc., 103103(1981)341
104. G. Palinkas, E. Hawlicka i K. Heinzinger, J. Phys. Chem,  
91(1987)4334
105. M. Maughney, M. Ferrario i I. R. McDonald, J. Phys. Chem,  
91(1987)4934
106. W. L. Jorgensen, J. Am. Chem. Soc., 103(1981)345
107. J. Chandrasekhar i W. L. Jorgensen, J. Chem. Phys., 78(1983)5077
108. J. Chandrasekhar i W. L. Jorgensen, J. Chem. Phys., 78(1983)5080
109. J. Chandrasekhar, D. C. Spellmeyer i W. L. Jorgensen,  
J. Am. Chem. Soc., 106(1984)903
110. G. Heinje, W. Luck, K. Heinzinger, J. Phys. Chem., 91(1987)331
111. N. G. Parsonage, w Trends in Interfacial Electrochemistry,  
A. F. Silva red., Reidel, Dordrecht 1986, str 359
112. G. Aloisi, R. Guidelli, R. A. Jackson, S. M. Clark, P. Barnes,  
J. Electroanal. Chem., 206(1986)69
113. J. P. Valteau i A. A. Gardner, J. Chem. Phys., 86(1987)4162
114. A. A. Gardner i J. P. Valteau, J. Chem. Phys., 86(1987)4171
115. E. Spohr i K. Heinzinger, Electrochimica Acta, 33(1988)1211
116. K. Heinzinger i E. Spohr, Electrochimica Acta, 34(1989)1849
117. G. Aloisi, M. L. Foresti, R. Guidelii, P. Barnes, J. Chem. Phys.,  
91(1989)5592
118. J. Anderson, J. J. Ullo i S. Yip, J. Chem. Phys, 87(1987)1726
119. M. Neumann, J. Chem. Phys., 82(1985)5663

120. M. Neumann, J. Chem. Phys., 85(1986)1567
121. R. Brasseur i H. D. Hurwitz, J. Electroanal. Chem., 148(1983)249
122. R. Guidelli, G. Aloisi, M. Carla' i M. R. Moncelli,  
J. Electroanal. Chem., 197(1986)143
123. R. Guidelli, J. Electroanal. Chem., 123(1981)59
124. R. Guidelli, J. Electroanal. Chem., 197(1986)77
125. B. Jancovici, Phys. Rev. Lett., 46(1981)386
126. M. L. Rosinberg i L. Blum, J. Chem. Phys., 81(1984)3700
127. A. Alastuey, B. Jancovici, L. Blum, P.J. Forrester  
i M. L. Rosinberg, J. Chem. Phys., 83(1985)2366
128. V. Russier, J. P. Badiali i M. L. Rosinberg, J. Phys: C18(1985)707
129. F. Cornu i B. Jancovici, J. Chem. Phys., 90(1989)2444
130. C. J. F. Böttcher, "Theory of Electric Polarization", tom I,  
Elsevier, Amsterdam (1973)
131. M. Suffczyński, Elektrodynamika, PWN, Warszawa 1965
132. R. Aveyard i Y. Thompson, Can. J. Chem., 57(1979)856
133. F. P. Buff i F. H. Stillinger, J. Chem. Phys., 39(1963)1911
134. F. P. Buff i N. S. Goel, J. Chem. Phys., 48(1969)4983,5363
135. R. Kjellander i S. Marcelja, J. Chem. Phys., 80(1985)2122
136. S. Marcelja, Electrochimica Acta, 34(1989)1907
137. A. A. Kornyshev i M. A. Vorotyntsev, Surf. Sci., 101(1980)23
138. A. A. Kornyshev i M. A. Vorotyntsev, Can. J. Chem., 59(1981)2031
139. A. Kornyshev, W. Schmickler, M. A. Vorotyntsev, Phys. Rev. B  
25(1982)5244
140. J. P. Badiali i J. Goodisman, J. Electroanal. Chem., 65(1975)523
141. J. Goodisman, J. Phys. Chem., 80(1976)1363
142. J. P. Badiali i J. Goodisman, J. Electroanal. Chem., 91(1978)151
143. F. P. Buff, Adv. in Chem. Ser., 33(1961)390
144. K. Huang, "Mechanika statystyczna", PWN, Warszawa 1978



145. A. Munster, "Statistical Thermodynamics", Springer, Berlin 1969
146. T. L. Hill, Statistical Mechanics, McGraw-Hill, Nowy Jork 1956
147. E. A. Guggenheim, "Thermodynamics", North-Holland, Amsterdam 1967
148. " Problems in Thermodynamics and Statistical Physics",  
pod redakcją P.T. Landsberga, Pion, Londyn 1971
149. C. A. Croxton, "Statistical Mechanics of the Liquid Surface",  
J. Wiley & Sons, Chichester 1980
150. J. S. Rowlinson i B. Widom, "Molecular Theory of Capillarity",  
Clarendon, Oxford 1982
151. J. Goodisman, "Electrochemistry: Theoretical Foundations",  
J. Wiley & Sons, Nowy Jork 1987
152. F. H. Stillinger i F. P. Buff, J. Chem. Phys., 37(1962)1
153. F. P. Buff i H. Saltzburg, J. Chem. Phys., 26(1957)1526
154. F. P. Buff, J. Chem. Phys., 23(1955)419
155. F. H. Stillinger i R. Lovett, J. Chem. Phys., 49(1968)1991
156. T. J. Sluckin, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2, 77(1981)575
157. B. B. Damaskin, O. A. Petrii, V. V. Batrakov. "Adsorption of Organic  
Compounds on Electrodes", Plenum, Nowy Jork 1971, rozdz. 3.
158. L. Blum, J. L. Lebowitz i D. Henderson, J. Chem. Phys., 72(1980)4249
159. T. L. Hill, "Thermodynamics of Small Systems", Benjamin,  
Nowy Jork 1963 tom 1 i 1964 tom 2.
160. odnośnik 146 rozdział 3 podrozdział 14.
161. W. R. Fawcett, J. Phys. Chem., 82(1978)1385
162. W. R. Fawcett and R. M. de Nobrega, J. Phys. Chem., 96(1982)371
163. J. R. Macdonald i C. A. Barlow, J. Chem. Phys.,  
36(1962)3062
164. R. J. Watts-Tobin, Phil. Mag., 6(1961)133
165. G. J. Hills i R. M. Reeves, J. Electroanal. Chem.,  
33(1972)1 ; 41(1973)213

166. G. Jarzabek i Z. Borkowska, J. Electroanal. Chem., 226(1987)295
167. G. Jarzabek i Z. Borkowska, J. Electroanal. Chem., 248(1988)399
168. D. Koźmińska, praca doktorska, Instytut Chemii Fizycznej PAN,  
Warszawa 1977
169. M. Drogowska, praca doktorska, Instytut Chemii Fizycznej PAN,  
Warszawa 1980
170. L. Novotny i J. Smoler, J. Electroanal. Chem., 146(1983)183
171. P. Nikitas i A. Pappa-Louisi, J. Electroanal. Chem., 237(1987)27
172. M. Duyvis i C. A. Smolders, Rec. Trav. Chim. Pays Bas, 80(1961)636
173. R. Payne, J. Am. Chem. Soc., 89(1867)489
174. J. Taraszewska, J. Electroanal. Chem., 121(1981)15
175. I. Smoler, L. Novotny, J. Electroanal. Chem., 88(1978)161
176. H. Menard i F. M. Kimmerle, J. Electroanal. Chem., 47(1973)375
177. P. Corbusier i L. Gierst, Anal. Chim. Acta, 15(1956)254
178. S. Smith, Trans. Faraday Soc., 47(1951)63
179. R. G. Barradas i F. M. Kimmerle, Can. J. Chem., 45(1967)109
180. Z. Borkowska, J. Electroanal. Chem., 246(1988)423
181. "Nonaqueous Electrolyte Handbook", Vol. I, red. G. J. Janz i  
P. T. Tomkins, Academic Press, Nowy Jork 1972
182. H. L. Schlafer, W. Schaffernicht, Angew. Chem., 72(1960)618
183. M. L. Wilkinson, Chem. Rev., 72(1972)575
184. M. Opałło, praca doktorska, Instytut Chemii Fizycznej PAN,  
Warszawa 1986
- R. M. Reevws, Modern Aspects of Electrochemistry, B. E. Conway i  
J. O'M. Bockris wydawcy, tom 9 str.239, Plenum, Nowy Jork 1977
185. R. Guidelli i M. L. Foresti, J. Electroanal. Chem., 250(1988)23
186. E. Dutkiewicz i S. Lamperski, J. Electroanal. Chem.,  
162(1984)13; 247(1988)57



B 284/91

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

**F-B.287/91**



**7000C000001679**