University of Science and Technology of China
School of Material Science and Engineering

Lecture Notes - Electrochemistry

Mo Zheyang

October 10, 2017

1 The Gouy-Chapman Theory

Gouy-Chapman 理论是双电层理论里的经典模型。

1.1 背景知识

首先我们先来回顾一下电磁学里最重要的 Maxwell 方程组。据 Gauss 定理有

$$\int_S \vec{E} \cdot dS = \frac{q}{\epsilon} \tag{1.1}$$

介电常数 ϵ 与真空介电常数 ϵ_0 和介质介电常数 ϵ_r 之间存在关系：

$$\epsilon = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \tag{1.2}$$

令 $\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E}(r)$，则有以下关系：

$$\int_S \vec{D} \cdot dS = q \tag{1.3}$$

其中，$\vec{D}$ 被称为 电位移矢量（*Displacement Current*）。

其实式（1.1）和（1.3）正是 Maxwell 方程组中 Gauss 定理的积分表达形式。而与其对应的微分表达形式为：

$$\nabla \cdot \vec{E} = \frac{q}{\epsilon_0 \epsilon_r} \tag{1.4}$$

通过电位移矢量可以简化表达为：

$$\nabla \cdot \vec{D} = q \tag{1.5}$$

电荷 q 在空间中分布。在一维空间里，我们可以定义电荷密度为 $dq = \rho dx$。在这里电荷密度 $\rho = \frac{dq}{dx}$，即电荷密度为电荷在 x 方向分布的斜率。类似的，我们可以将电荷密度的定义拓展到多维空间：定义梯度 $\rho = \nabla q$ 为 电荷密度（*Charge Density*）。在式（1.4）中，对等式两边求梯度，可得

$$\boxed{-\nabla^2 \vec{E} = \frac{\nabla q}{\epsilon_0 \epsilon_r} = \frac{\rho}{\epsilon_0 \epsilon_r}} \tag{1.6}$$

此即 *Poisson* 方程，描述了电场与电荷之间的关系。

1.2 模型假设

所研究电化学系统中电极为理想极化电极，即该电极具有以下特点：

- 无化学反应。
- 无特性吸附。

这样的电极可以保证在电解过程中没有氧气和氢气的析出。

1.3 模型建立

式（1.6）的 Poisson 关系，对金属电极适用。对金属电势 ϕ 有

$$-\nabla^2 \phi = \frac{\rho}{\epsilon_0 \epsilon_r} \tag{1.7}$$

如图，Gouy-Chapman 模型中，我们所研究的是简单的一维情况。因此在一维情况下，对上式有

$$-\frac{d^2 \phi}{dx^2} = \frac{\rho(x)}{\epsilon_0 \epsilon_r} \tag{1.8}$$

电荷密度

$$\rho(x) = ze[n_+(x) - n_-(x)] \tag{1.9}$$

由于已经使用 E 作为电场强度的符号，本文使用 Γ 作为能量符号。据热力学统计原理，离子分布一般满足 Boltzmann 分布，即 $n \propto -\frac{\Gamma}{kT}$。在能量为 0 时，$n = n_0$。于是有

$$n = n_0 exp(-\frac{\Gamma}{kT}) \tag{1.10}$$

由于势能的绝对值无法测量，但其相对值却具有实际意义，需要我们定义某个势能作为势能零点。通常我们取无穷远处电势 $\phi(\infty) = 0$ 作为参考点，即定义无穷远处离子所具有的势能为 0。考虑 A 离子在静电场中所具有的势能实际等于将 A 离子从无穷远处移动到距离为 x 处所需做的功，即

$$\Gamma = W = \int_{\infty}^{x} Eqdx = q \cdot \int_{\infty}^{x} Edx = q[\phi(\infty) - \phi(x)] = -q\phi(x) \tag{1.11}$$

对阳离子，其电荷 $q = -ze$，其势能 $\Gamma = ze\phi(x)$；对阴离子，其电荷 $q = ze$，其势能 $\Gamma = -ze\phi(x)$。其中 z 为一个离子所带电荷数，e 为一个电子所带电荷。所以对阳离子数 n_+ 和阴离子数 n_- 分别有

$$n_+ = n_0 exp(-\frac{ze\phi(x)}{kT}) \tag{1.12}$$

$$n_- = n_0 exp(\frac{ze\phi(x)}{kT}) \tag{1.13}$$

将上两个密度表达式带入式（1.9），可得

$$\rho(x) = zen_0[exp(-\frac{ze\phi(x)}{kT}) - exp(\frac{ze\phi(x)}{kT})] \tag{1.14}$$

将所得到的电荷密度表达式代入式（1.8），可得

$$\boxed{\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{zen_0}{\epsilon_0\epsilon_r}[exp(-\frac{ze\phi(x)}{kT}) - exp(\frac{ze\phi(x)}{kT})]} \tag{1.15}$$

以上我们得到的方程 (1.15) 被称为 *Poisson-Boltzman* 方程。

1.4 模型求解

在这我们可以使用一些数学技巧求出 Gouy-Chapman 模型中电容的精确解析解，也可以求其解析近似解。在这里我们首先讨论 $\frac{ze\phi(x)}{kT} \to 0$ 的情况。

取 e^x 的 Talor 展开式前两项为其无穷小近似，当 $x \to 0$ 时，有

$$e^x \approx 1 + x \tag{1.16}$$

应用于式（1.14）和（1.15）可得

$$\rho(x) = -\frac{2z^2e^2n_0}{kT} \cdot \phi(x) \tag{1.17}$$

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = \frac{2z^2e^2n_0}{\epsilon_0\epsilon_r} \cdot \frac{\phi(x)}{kT} \tag{1.18}$$

令 $\kappa = (\frac{2z^2e^2n_0}{\epsilon_0\epsilon_r kT})^{1/2}$，则上式可简化为

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = \kappa^2\phi(x) \tag{1.19}$$

$\lambda = \frac{1}{\kappa}$ 为 *Debye* 长度。

从线性方程的特点可以猜测出方程（1.19）的通解形式为

$$\phi(x) = A \cdot exp(-\kappa x) \tag{1.20}$$

此时需要求出线性方程（1.19）的特解，只需找出特殊的定解条件。之前我们已经知道，无穷远处势能为零，即 $\phi(\infty) = 0$，这与通解 $\phi(x) = A \cdot exp(-\kappa x)$ 是一致的。这意味着，由该条件就不足以确定方程的特解。

对 Gouy-Chapman 模型中的溶液，我们认为其应该是始终处于电中性的状态的。那么溶液中所有粒子带电电荷的总和应该与电极表面电荷的值相同，而符号相反。如果电极表面的电荷密度为 σ，则有定解条件

$$\int_0^\infty \rho(x)dx = -\sigma \tag{1.21}$$

与式（1.17）和（1.19）联立可得

$$\rho(x) = -\sigma\kappa \cdot exp(-\kappa x) \tag{1.22}$$

$$\phi(x) = \frac{\sigma}{\epsilon_0\epsilon_r\kappa} \cdot exp(-\kappa x) \tag{1.23}$$

在电极表面 $x=0$，那么由电容的定义有

$$\boxed{C=\frac{\sigma}{\phi(0)}=\epsilon_0\epsilon_r\kappa} \tag{1.24}$$

我们刚刚完成了 Poisson-Boltzman 方程的近似解析解的求解过程，接下来我们讨论该方程是否可能精确解析求解。仔细观察 Poisson-Boltzman 方程（1.15）可以发现，给求解带来困难的指数部分符合 $e^{-x}-e^{x}$ 的数学形式。该形式刚好与双曲正弦一致。而双曲正弦与双曲余弦的微积分关系是十分明朗的。因此，使用双曲正弦函数替换，进行常微分方程的求解，便可以得到方程（1.15）的解析解。

回顾双曲正弦与双曲余弦的关系式如下：

$$sinh=\frac{e^{x}-e^{-x}}{2}, \tag{1.25}$$

$$cosh=\frac{e^{x}+e^{-x}}{2}, \tag{1.26}$$

$$sinh'=cosh, \tag{1.27}$$

$$cosh'=sinh. \tag{1.28}$$

使用双曲正弦替换后，方程（1.15）可写为

$$\frac{d^2\phi}{dx^2}=\frac{2zen_0}{\epsilon_0\epsilon_r}sinh\frac{ze\phi(x)}{k_BT} \tag{1.29}$$

具体求解方法与上述过程类似——得到方程通解后再通过式（1.21）的定解条件求解，最后可得其电容为

$$\boxed{C=\epsilon_0\epsilon_r\kappa cosh\frac{ze\phi(x)}{k_BT}} \tag{1.30}$$