

Адсорбционное равновесие

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dN_i + \sum_i \sigma_i ds_i$$

$$\Gamma_i = N_i^{(ads)} / S$$

↑
поверхностный избыток
(адсорбция)

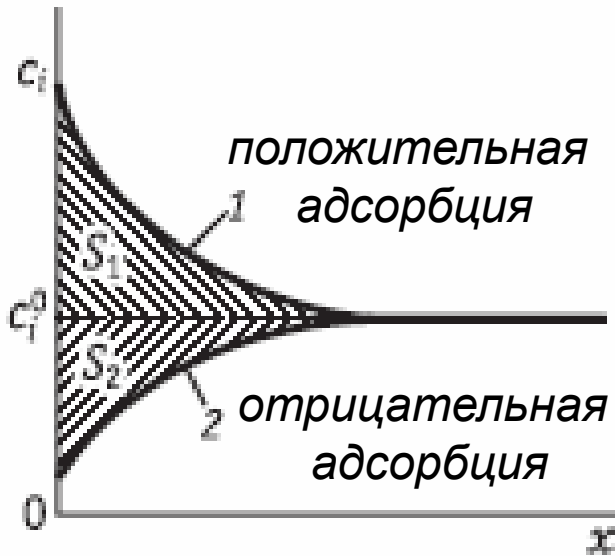
Обратимая
поверхностная
работа

Уравнение Гиббса

$$d\sigma = -\sum_i (\Gamma_i d\mu_i)$$

Пограничное натяжение:

$$\gamma = \sigma + \frac{d\sigma}{d \ln s}$$

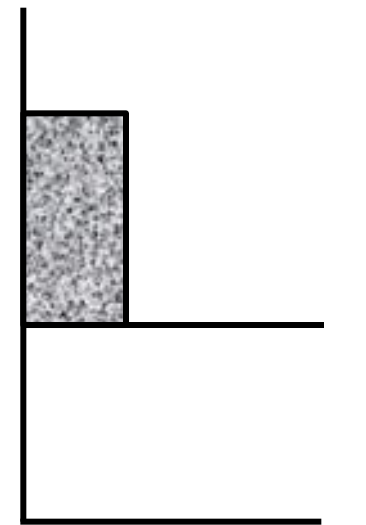


1 положительная
адсорбция

2 отрицательная
адсорбция

Распределение адсорбата
вблизи поверхности зависит
от дальнего действия.

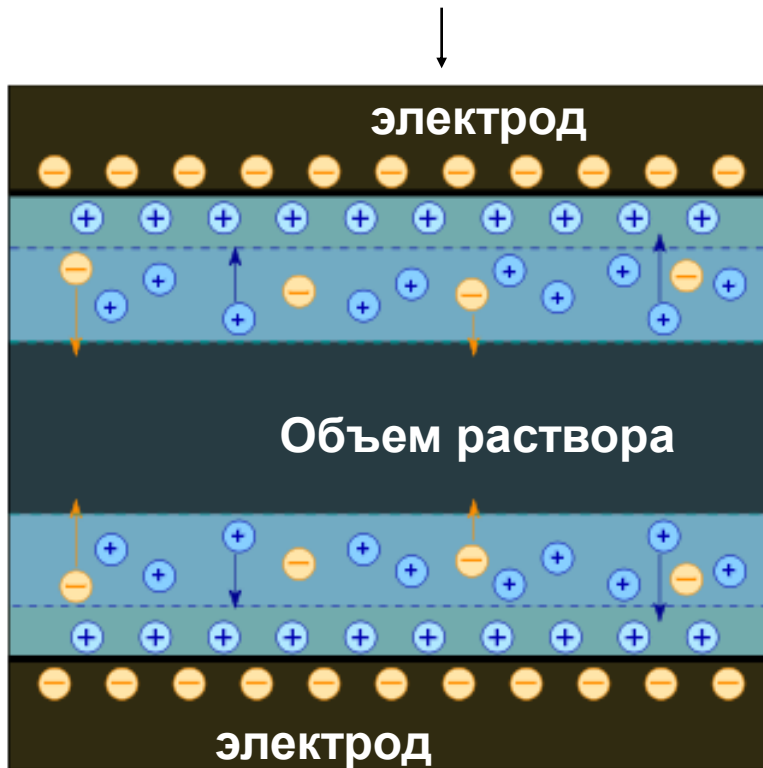
Заполнение поверхности
зависит от концентрации
(давления) и от энергии
адсорбции.



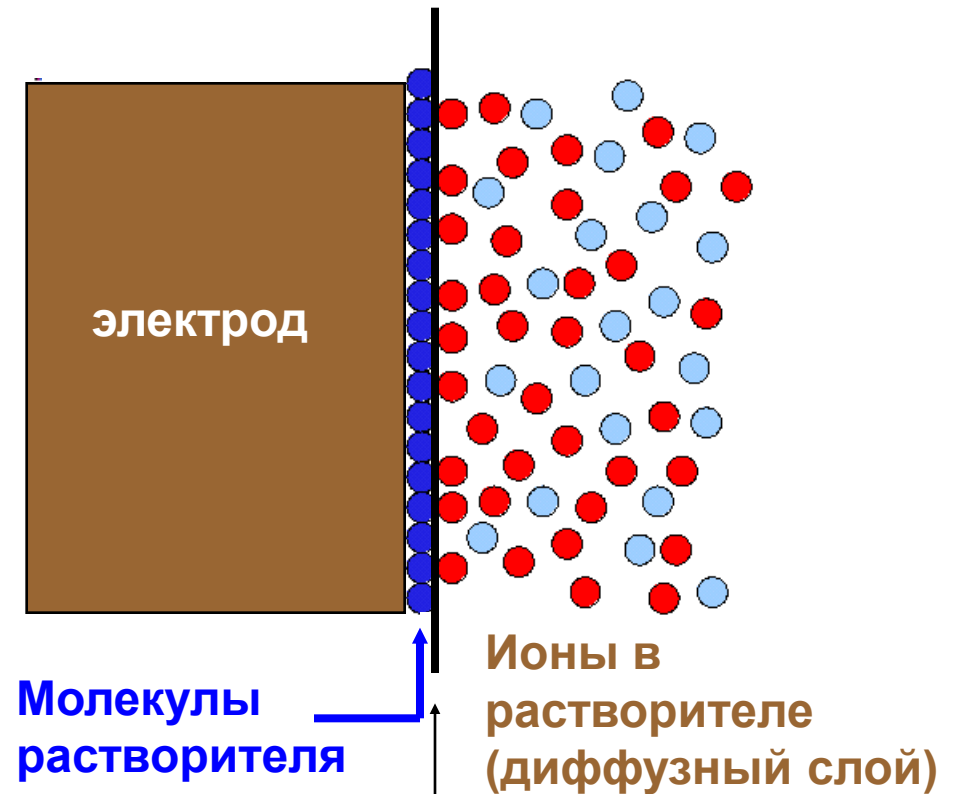
Хемосорбция

Строение межфазной границы (очень условно!)

НЕ ТАКОЕ (формально тут нарисован «двойной электрический слой»:



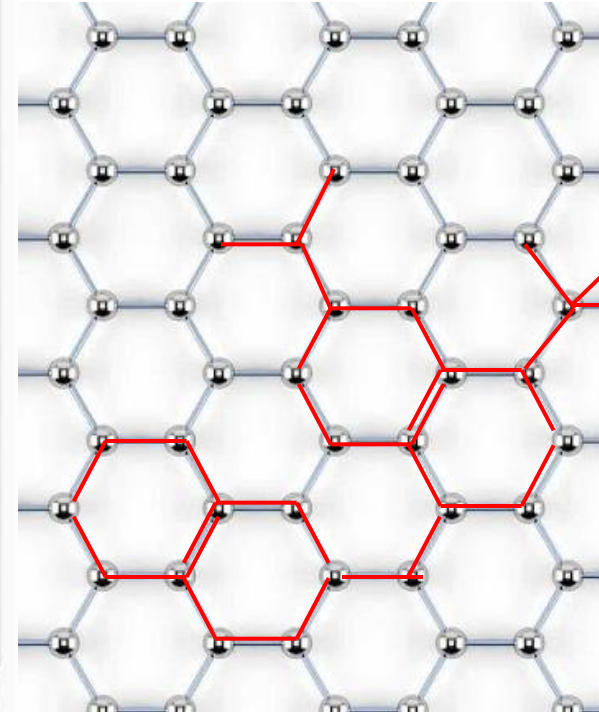
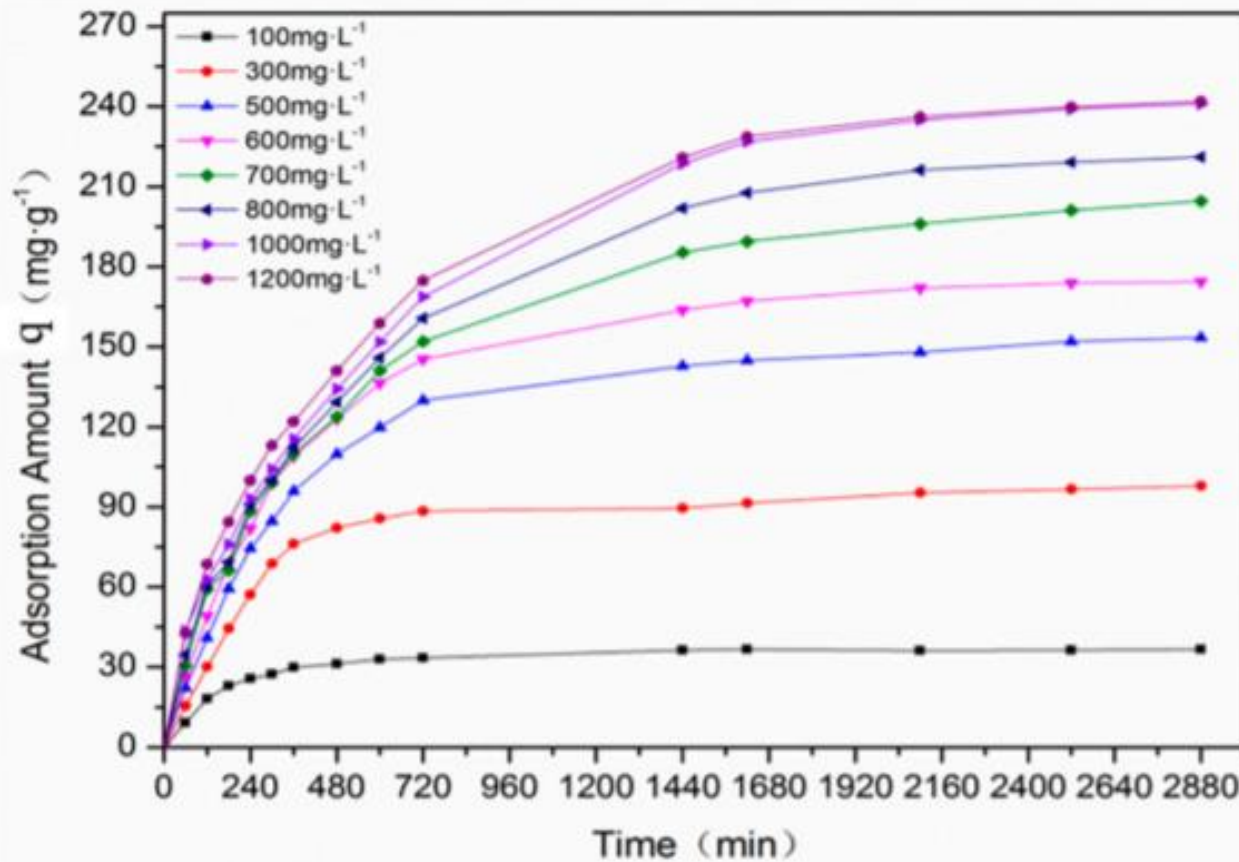
СКОРЕЕ ТАКОЕ:



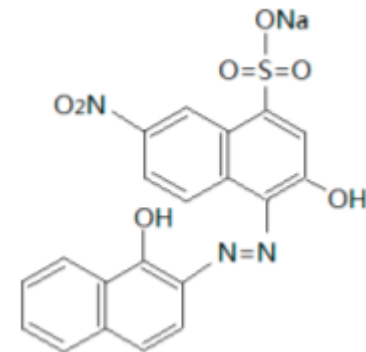
Outer Helmholtz Plane (OHP) –
внешняя плоскость Гельмгольца

(но бывает и куда более сложное)

Пример адсорбции на активированном угле (~ 200 м²/г))



Самое низкое предельное заполнение – при планарной ориентации, ~10 «ячеек» на молекулу. Самое высокое - при вертикальной ориентации, ~3. Оценка числа молекул в монослое из q (мг/г): надо пересчитать в число молекул на см².



Важнейшие экспериментально измеряемые величины

Ток I (А)

Поверхность S (м²)

Плотность тока i (А/м²)
(скорость электродного процесса)

Напряжение U (В)

Потенциал электрода E (В)

Заряд (Кл)

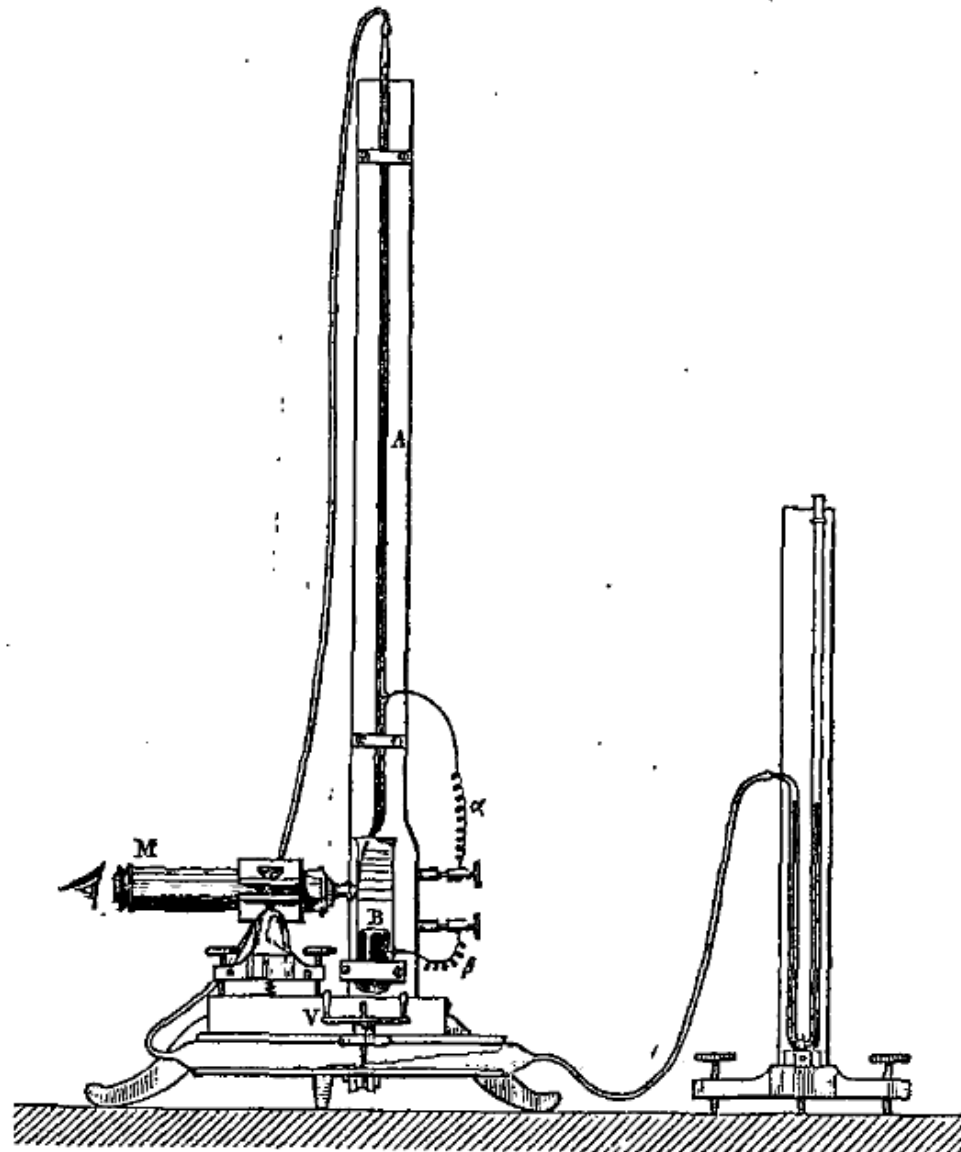
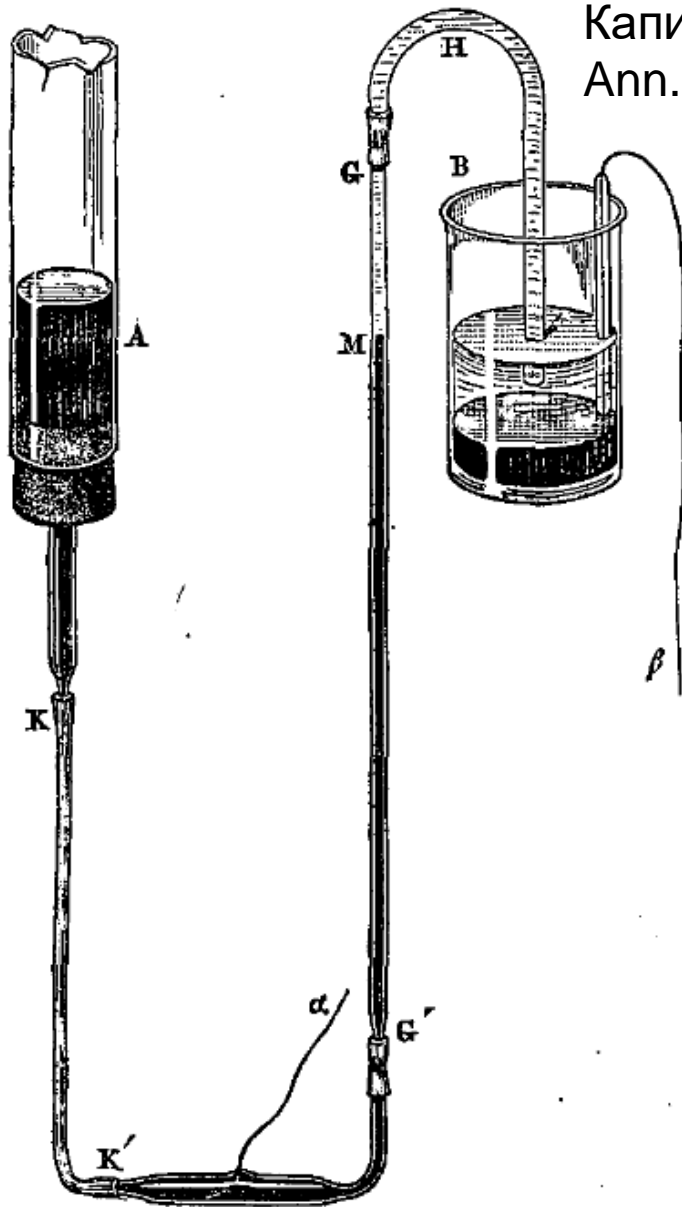
Удельный заряд, или плотность
Заряда q (Кл/м²)

Емкость C (Ф/м²)

Поверхностное (пограничное) натяжение γ (Н/м)

Поверхностный избыток (адсорбция) Γ (моль/м²)

Капиллярные электрометры Липпманна,
Ann. Chim. Phys. 5 (1875) 494



См. об истории

http://acshist.scs.illinois.edu/bulletin_open_access/v29-1/v29-1%20p16-20.pdf

Электрокапиллярные явления

Уравнение Липпманна

$$d\sigma = -q dE - \sum_i (\Gamma_i d\mu_i) \quad \left(\frac{\partial \sigma}{\partial E} \right)_{a_i} = -q$$

Эксперимент

Капиллярный электрометр



Импеданс

$$\frac{dU}{dt} = R \frac{dI}{dt} + \frac{I}{C};$$

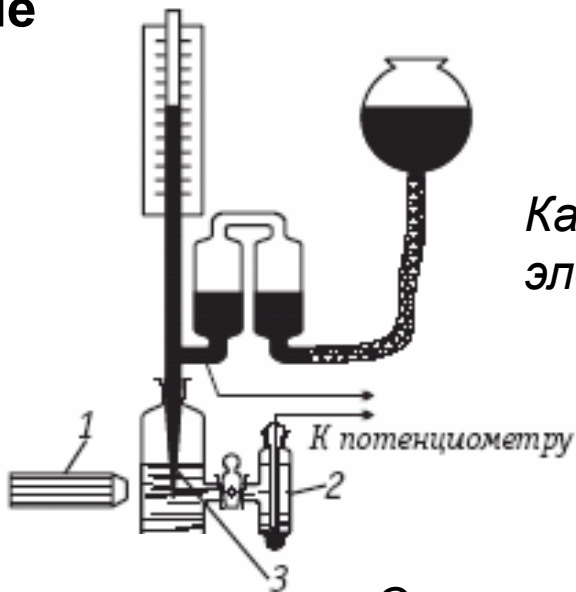
$$\frac{dE}{dt} = \frac{dU}{dt} - R \frac{dI}{dt} = v = const$$

↑
Скорость развертки, В/с ⁶

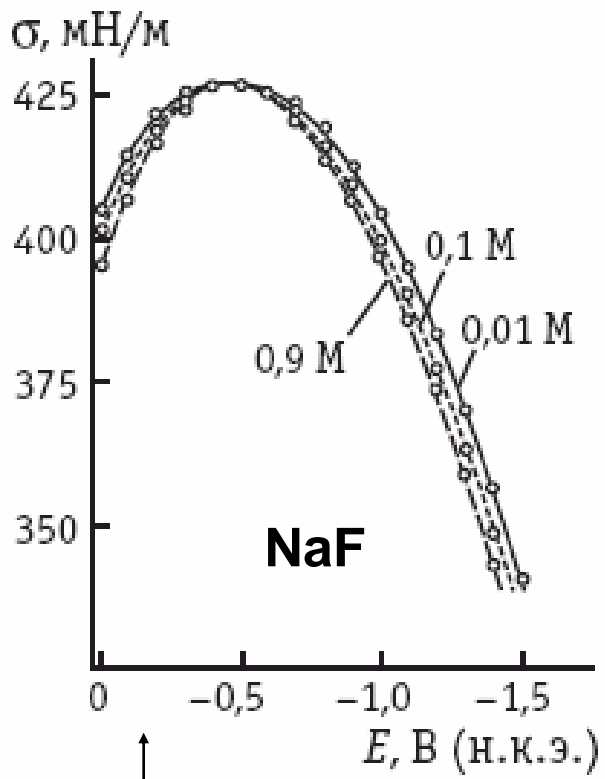
Вольтамперометрия

Электрокапиллярные кривые

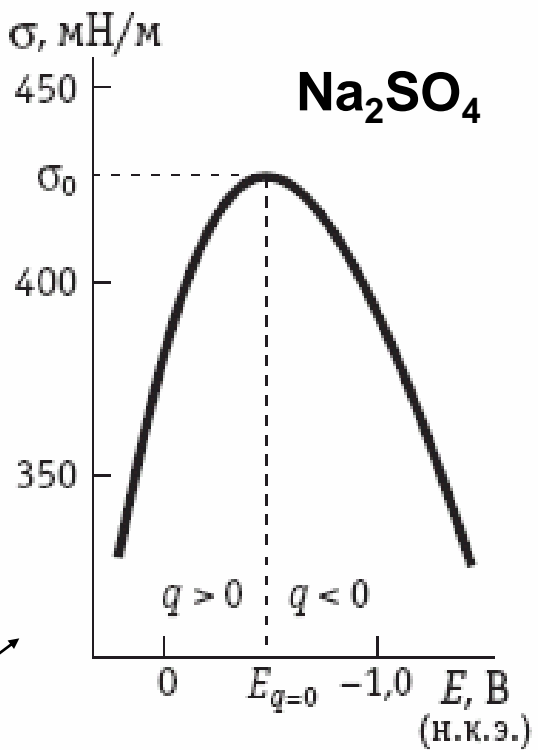
7.3



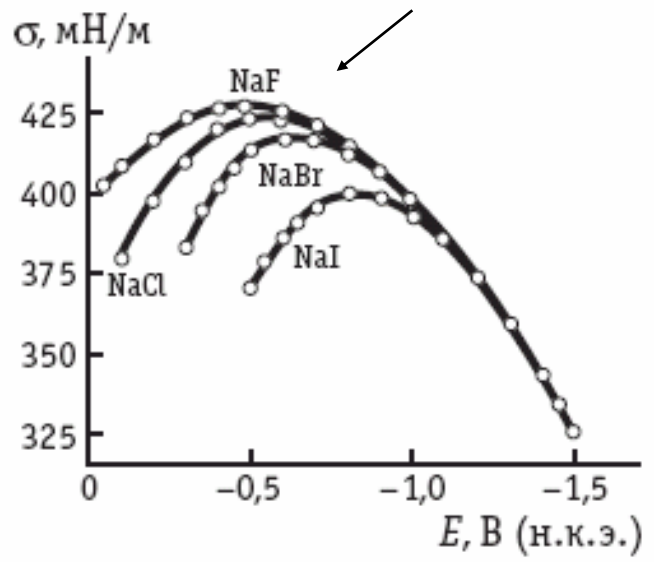
Капиллярный электрометр Гуи



Снижение σ с ростом концентрации раствора (при постоянном E)

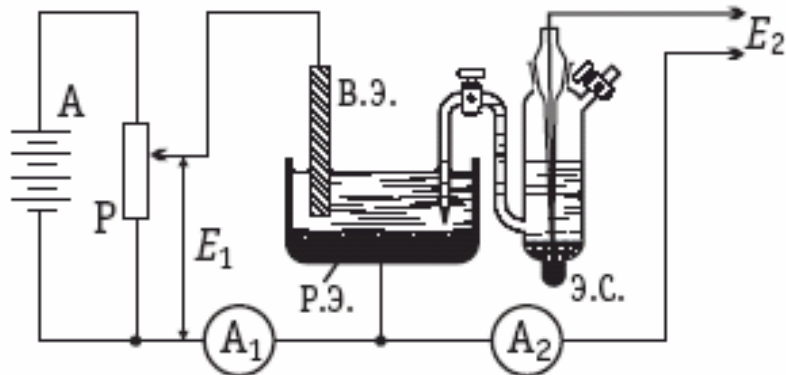


Снижение σ при специфической адсорбции



Асимметрия σ, E -кривых в несимметричном электролите

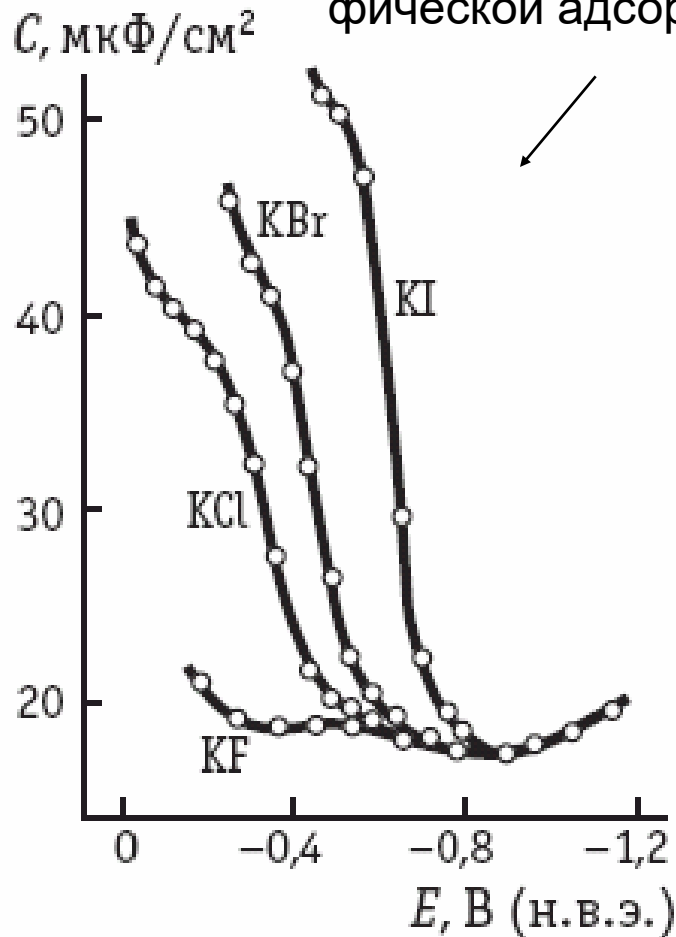
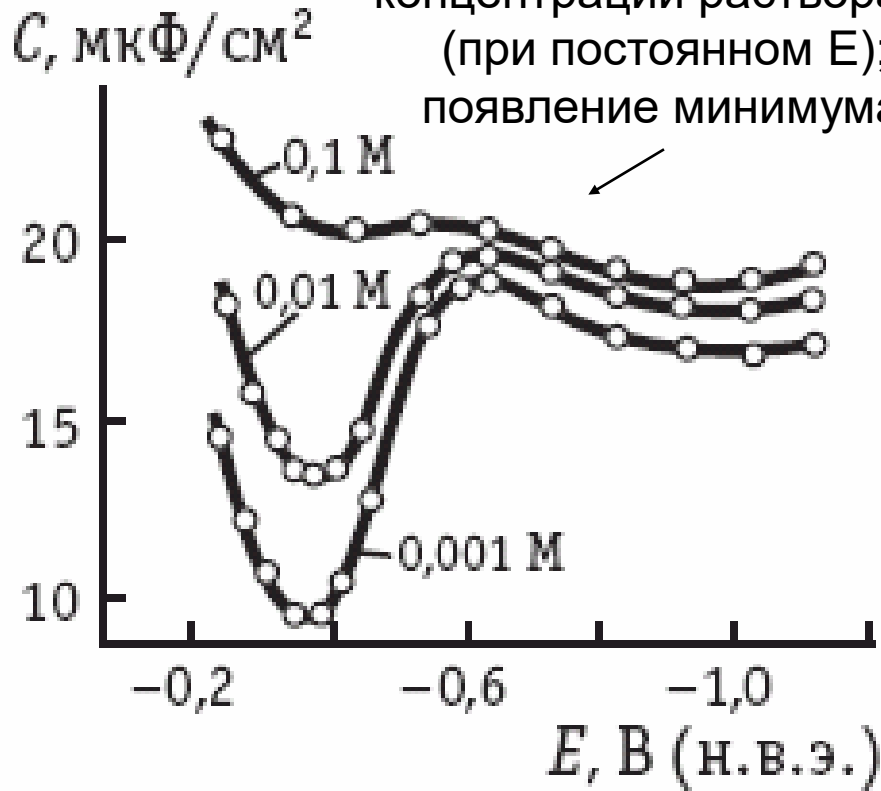
7.4



Кривые дифференциальной емкости

Рост С при специфической адсорбции

Снижение С при снижении концентрации раствора (при постоянном E); появление минимума



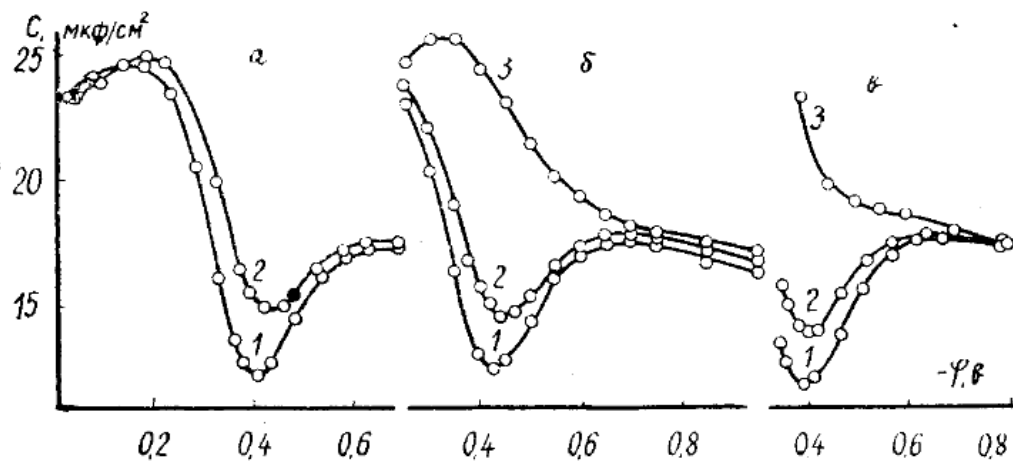


Рис 2. Кривые дифференциальной емкости для растворов HClO_4 (а), KClO_4 (б) и KOH (в) при различных концентрациях; 1 — 0,002 N; 2 — 0,01 N; 3 — 0,1 N.

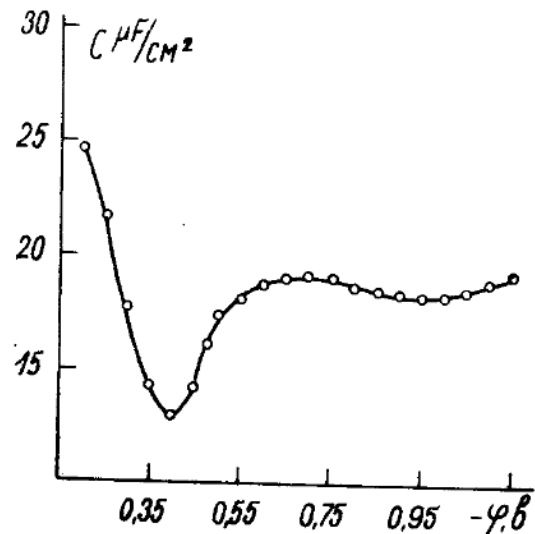
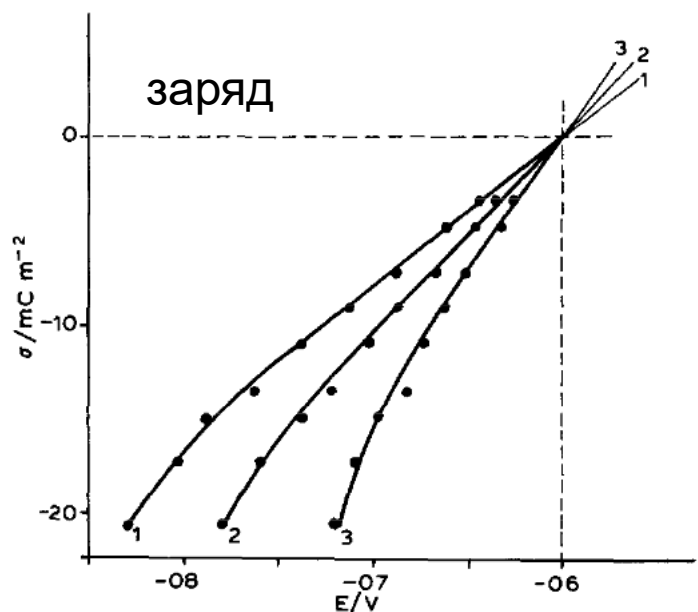


Рис 3. Кривая дифференциальной емкости в 0,01 N растворе K_2SO_4 .



Пример твердого металла (Bi)

Fig. 4. σ vs. E plots of Bi film in LiClO_4 solutions of different concentrations: (1) 10^{-3} ; (2) 10^{-2} ; (3) 10^{-1} M.

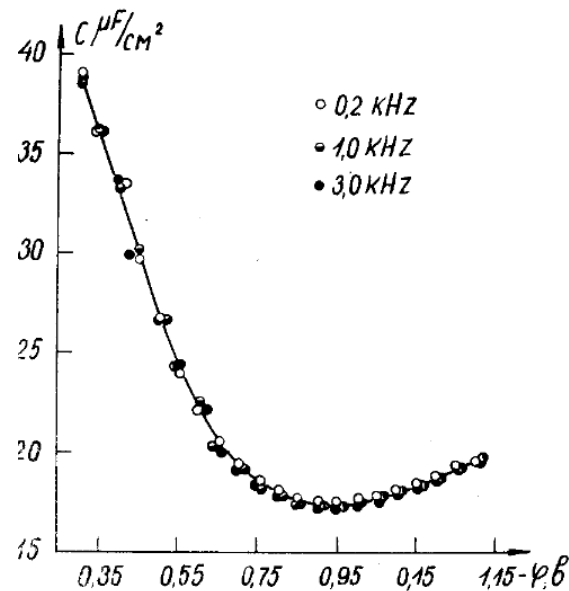


Рис 4. Кривые дифференциальной емкости в 1,0 N растворе KCl при разных частотах.

Пример твердого
металла (Cd)

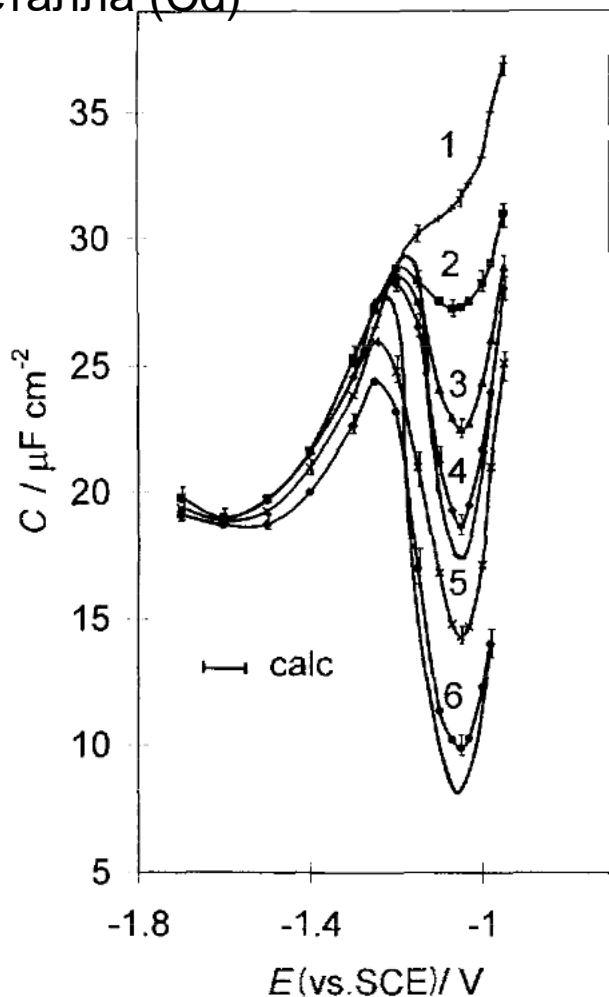
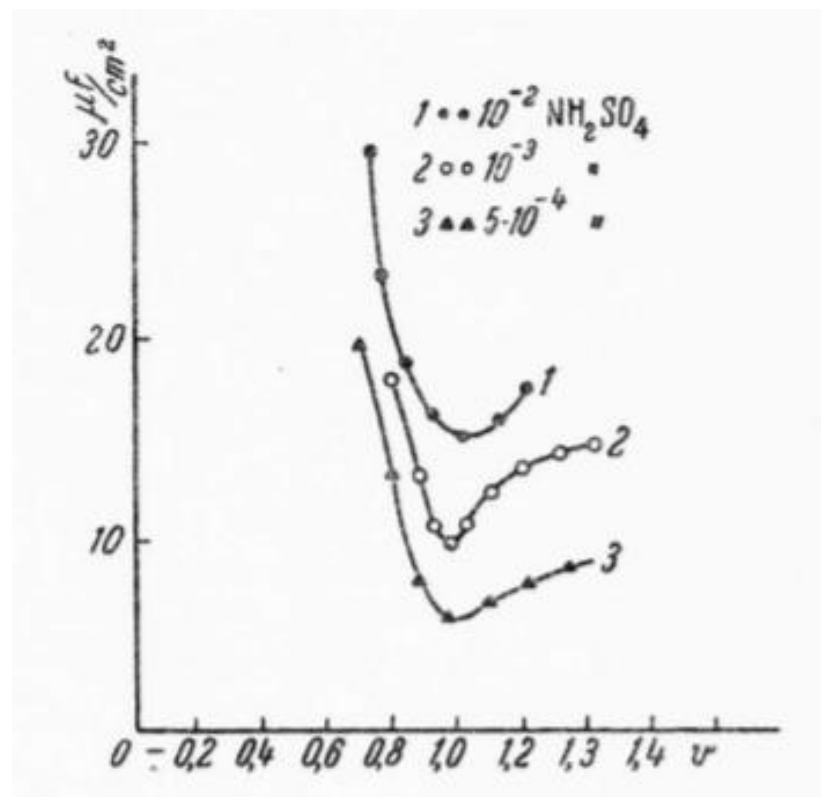


Fig. 4. $\bar{C}(E)$ -curves for Cd(11 $\bar{2}$ 0) ($\nu = 210$ Hz) in an aqueous solution of LiClO₄: 1, 0.1; 2, 0.05; 3, 0.01; 4, 0.005; 5, 0.003 and 6, 0.001 M.

Различия величин емкости у разных металлов в одном и том же растворе особенно велико в области положительных зарядов.

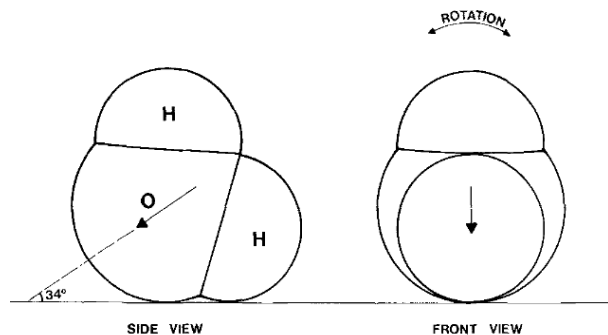
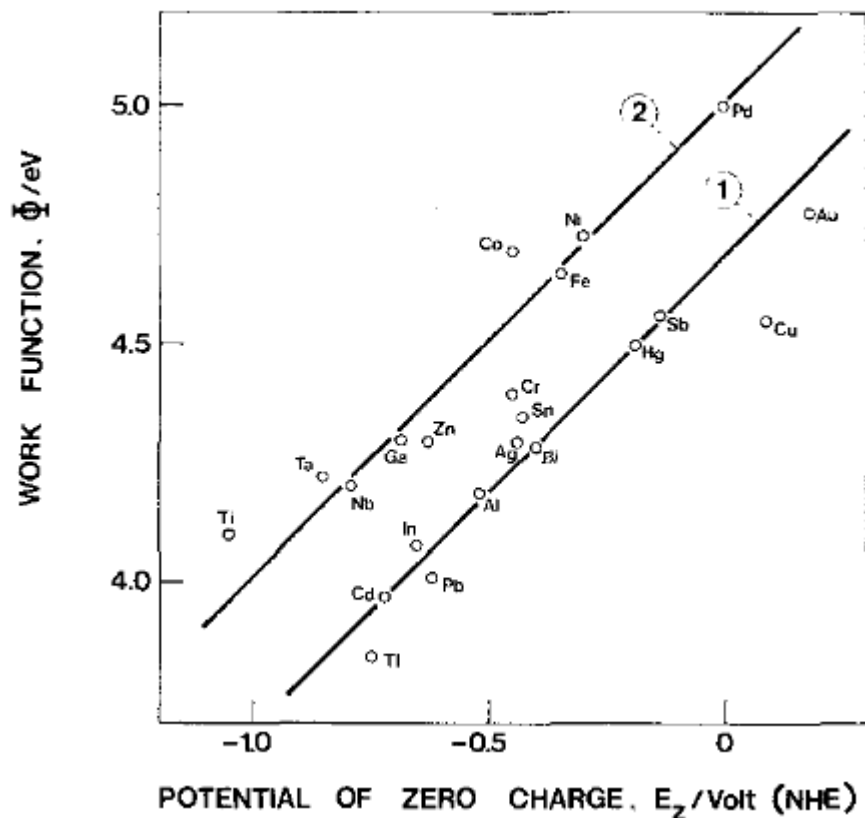
Пример твердого
металла (Pb)



Потенциалы нулевого заряда (н.в.э.) в водных поверхностно-неактивных электролитах (J. Electroanal. Chem. 46 (1973) 161)

Metal	Solution	P.z.c./V
Bismuth	0.002 M KF	-0.39 ± 0.02
Lead	0.001 M NaF	-0.56 ± 0.02
Cadmium	0.001 M NaF	-0.75 ± 0.02
Antimony	0.002 M KClO ₄	-0.15 ± 0.02
Tin	0.002 M KClO ₄	-0.38 ± 0.02
Thallium	0.001 M NaF	-0.71 ± 0.04
Indium	0.003 M NaF	-0.65 ± 0.02
Copper	0.001 M NaF	0.09 ± 0.02
Gold (polycryst.)	0.002 M NaF	0.18 ± 0.01
Gold (110)	0.005 M NaF	0.19 ± 0.01
Silver (polycryst.)	0.001 N Na ₂ SO ₄	-0.7 ± 0.05
Silver (single cryst.)	0.01 N Na ₂ SO ₄	-0.66 ± 0.03^a
Silver (111)	0.001 M KF	-0.46 ± 0.02
Silver (100)	0.005 M KF	-0.61 ± 0.02
Silver (110)	0.005 M NaF	-0.77 ± 0.01

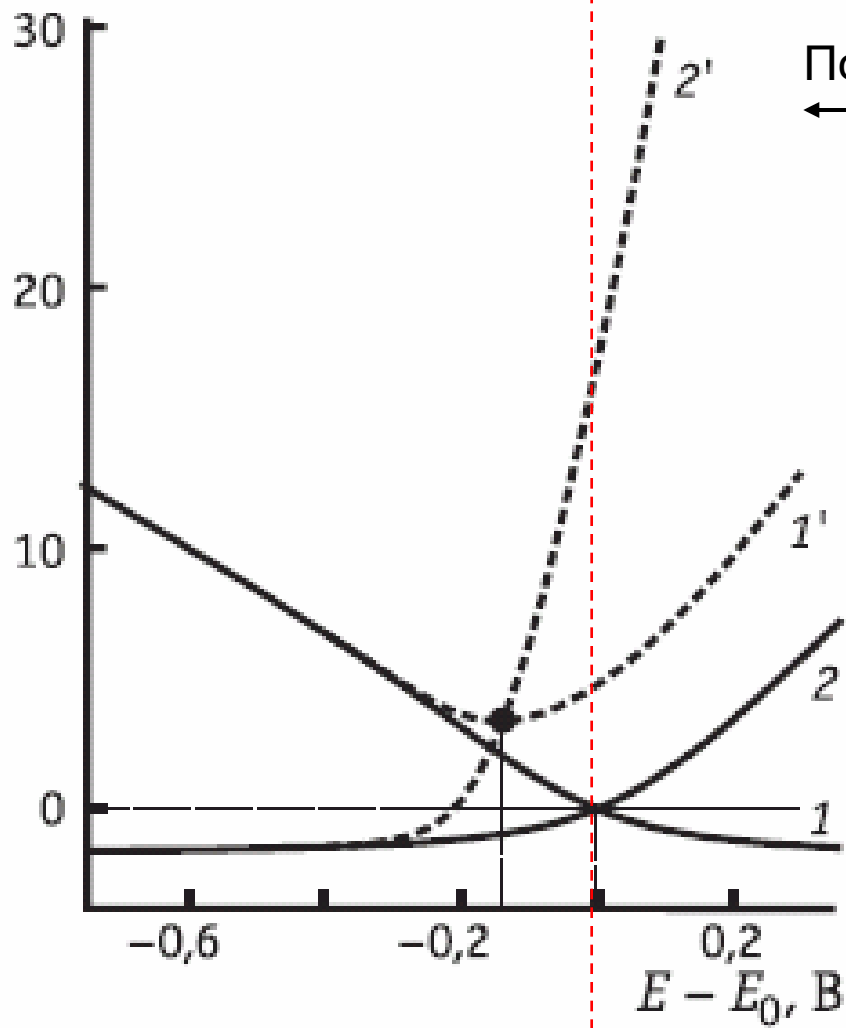
Корреляции с работой выхода электрона (J. Electroanal. Chem. 33 (1971) 351)



Отклонения от линейности обусловлены различиями дипольного скачка в слое адсорбированной воды.

Поверхностные избытки

$\Gamma_i, \text{мкКл/см}^2$



← Поверхностно-активный электролит (1', 2')

← адсорбция аниона (кривая 2')

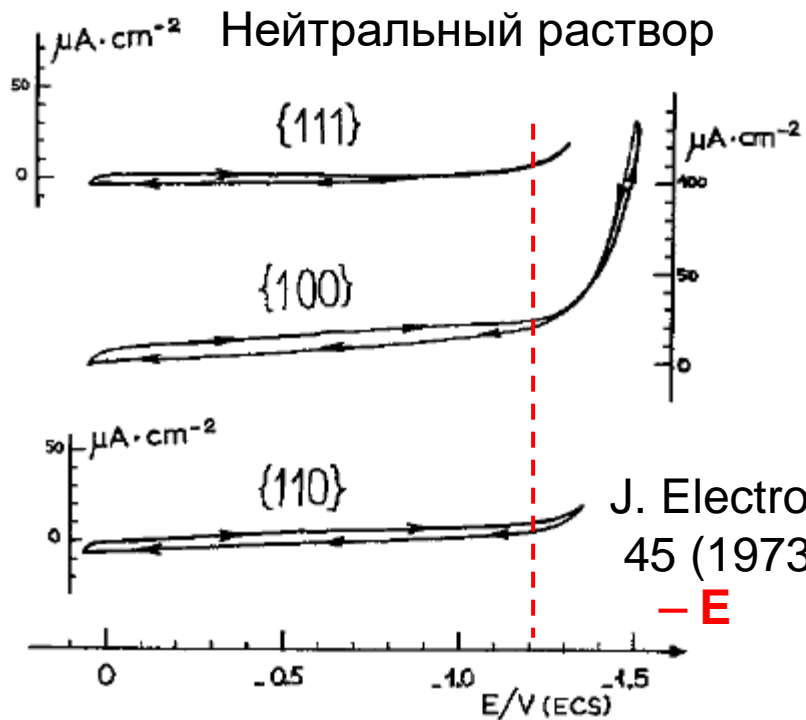
← Поверхностно-неактивный электролит

(1, 2)

$q < 0$

$q > 0$

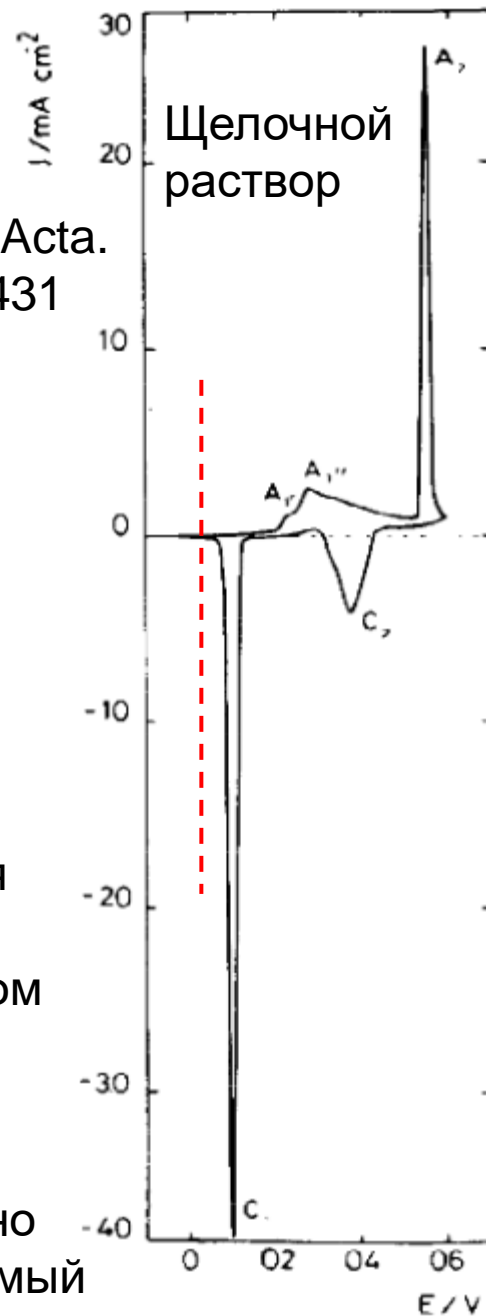
↑ Потенциал относительно
потенциала нулевого заряда
(приведенная шкала)



Ag

Electrochim. Acta.
33 (1988) 1431

J. Electroanal. Chem.
45 (1973) 301



Фарадеевский процесс

Только электростатическая адсорбция ионов

Адсорбция кислорода с переносом Заряда

неполяризуемый

идеально поляризуемый

совершенно поляризуемый

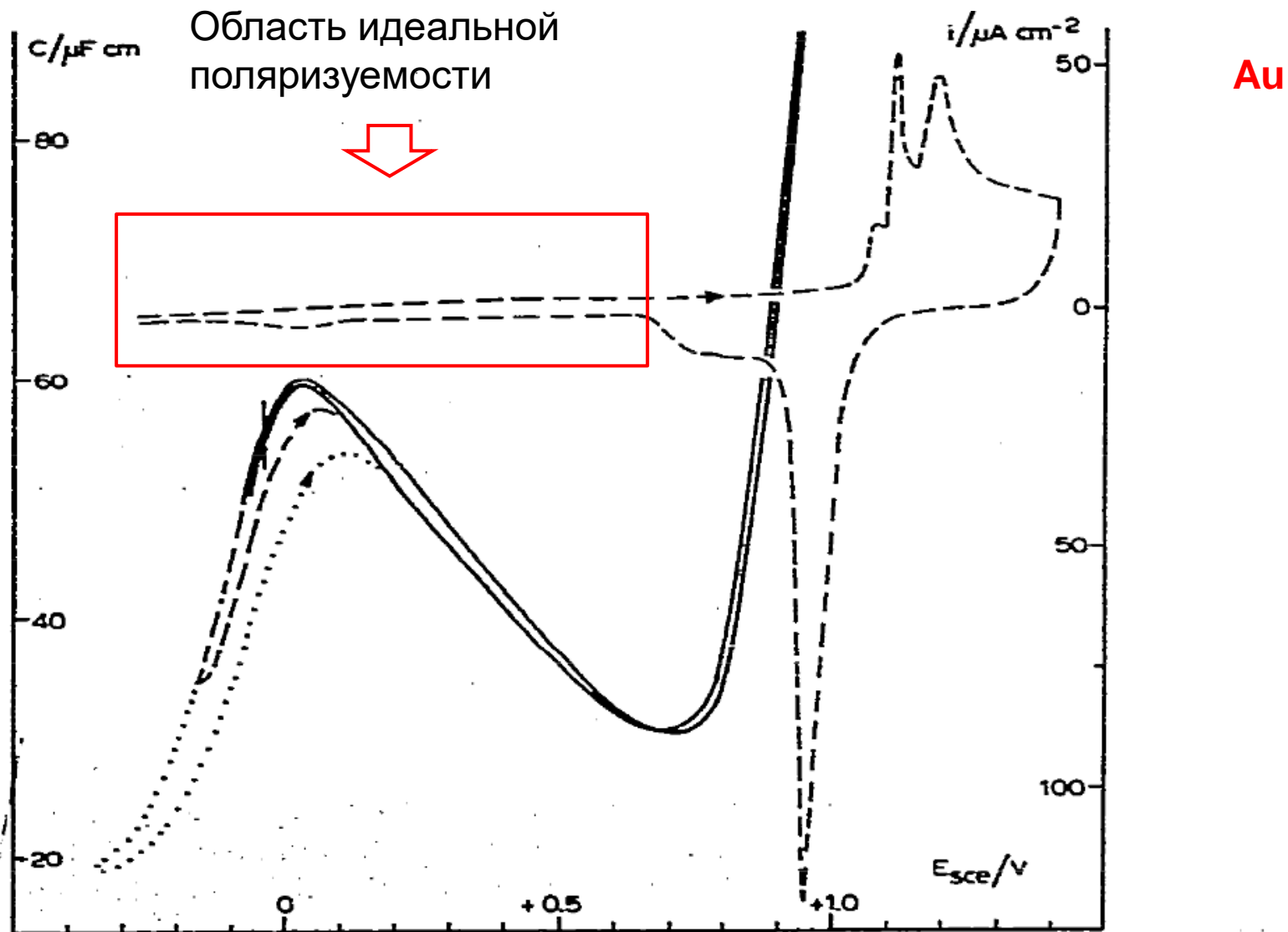
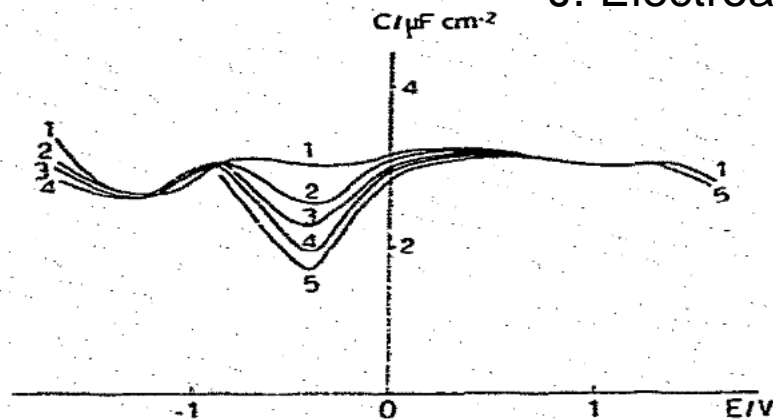
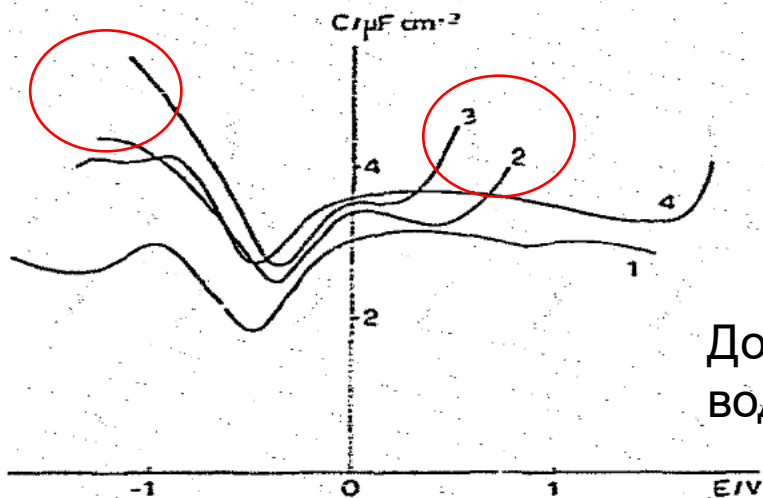


Fig. 4. (100) face of gold in 1 M HClO₄: $C(E)$ 10 mV s⁻¹, 20 Hz, up to -0.05 V (—), -0.18 V (---), -0.35 V (·····); $i(E)$ 20 mV s⁻¹ [24].



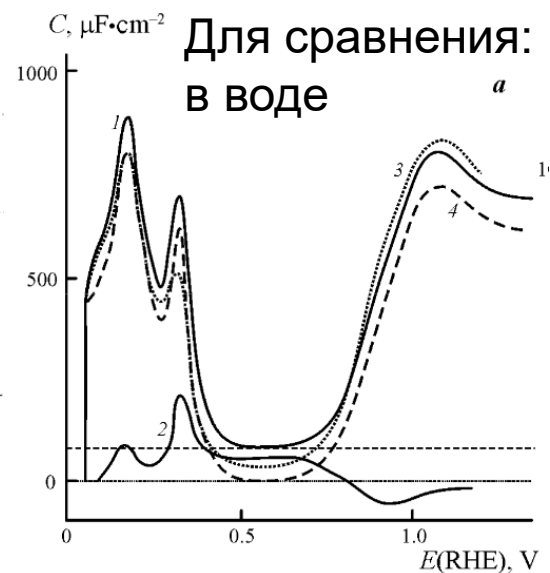
Апротонный растворитель
(ацетонитрил):
идеально поляризованный
электрод

Fig. 2. $C-E$ curves of a renewed platinum electrode in acetonitrile solutions of LiClO_4 of different concentrations: $5 \times 10^{-2} \text{ M}$ (1), 10^{-2} M (2), $4 \times 10^{-3} \text{ M}$ (3), 10^{-3} M (4), $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ (5).



Добавили немного
ВОДЫ

Fig. 4. Curves of differential capacity of a renewed platinum electrode in acetonitrile solutions of 10^{-3} M LiClO_4 (1), and with additions of 1% H_2O (2), 5% H_2O (3) and 0.1 M C_6H_6 (4).



Для сравнения:
в воде

Prepared for publication by
S. TRASATTI¹ and O. A. PETRII²

2.2 Capacitance ratio

This method is normally used with solid electrodes, but it is also applicable to liquid metals and disperse systems. It is widely adopted for the estimation of the surface area ratio for different samples of the same electrode material (eg ref. 21-24).

2.2.1 Principles. The experimental differential capacitance of the electrode under investigation in aqueous solutions is divided by 15-17 $\mu\text{F cm}^{-2}$, the empirically established range of capacitance per unit area measured with a Hg electrode at moderately negative charges (around $-12 \mu\text{C cm}^{-2}$) where C goes through a shallow minimum. This implies assuming that the structure of the double layer is exactly the same for the investigated electrode as for Hg. The potential of measurement should be the same on the rational scale, viz referred to the potential of zero charge.

A variant of this method consists in measuring the capacitance in very dilute solutions ($<10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) and in assuming that the minimum value at the potential of zero charge is entirely governed by the diffuse layer capacitance so that the surface area can be obtained by dividing the experimental value by that calculated by means of the Gouy-Chapman theory. This modification implies that the position of the potential of zero charge (the point of zero charge in the case of ionic solids) is experimentally identifiable.

2.2.2 Limitations. Although there is some evidence that the capacitance falls in a narrow range of values at negative charges in the region -10 to $-15 \mu\text{C cm}^{-2}$, this value may span from 15 for Hg to 25 for the (111) face of Ag. Moreover, the capacitance is potential dependent in a way which depends dramatically on the nature of the metal. In many cases the position of the potential of zero charge is not known, hence the observation of a plateau does

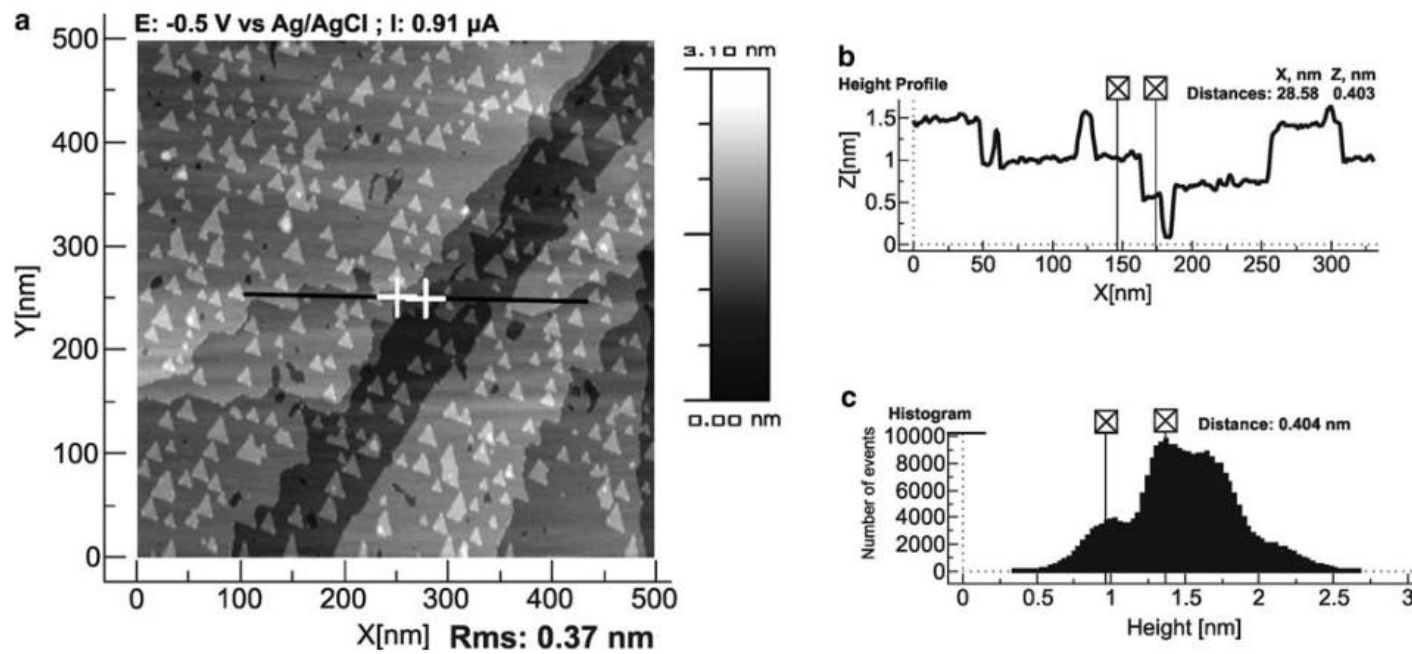
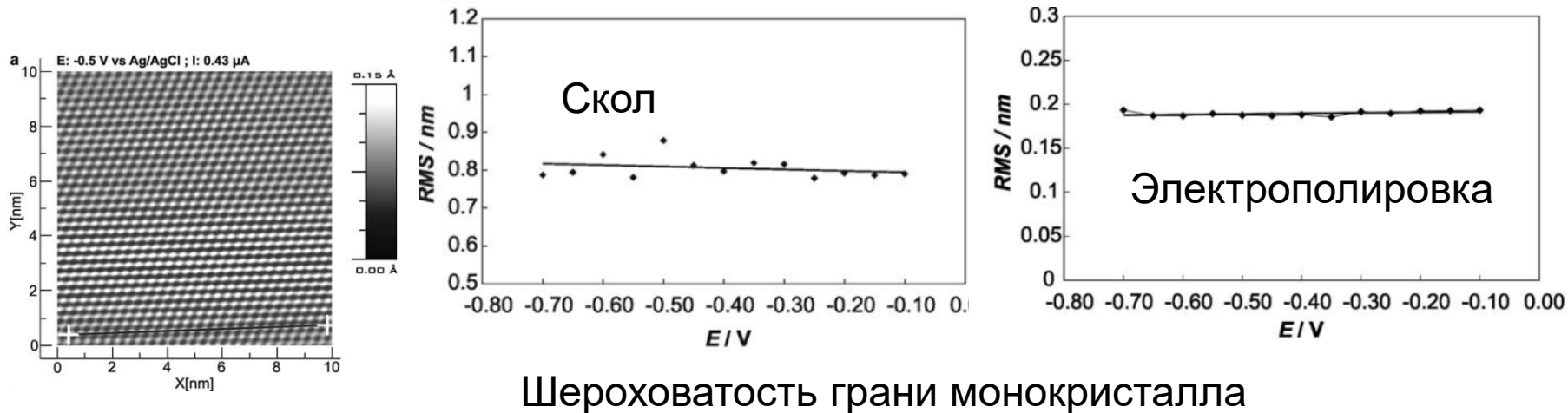


Fig. 1. In situ STM image (a), selected surface profile (b) and histogram of the height distribution (c) for the cleaved at the temperature of liquid nitrogen $\text{Bi}(1\ 1\ 1)^{\text{C}}$ plane in 5×10^{-2} M $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 5 \times 10^{-4}$ M H_2SO_4 aqueous electrolyte.