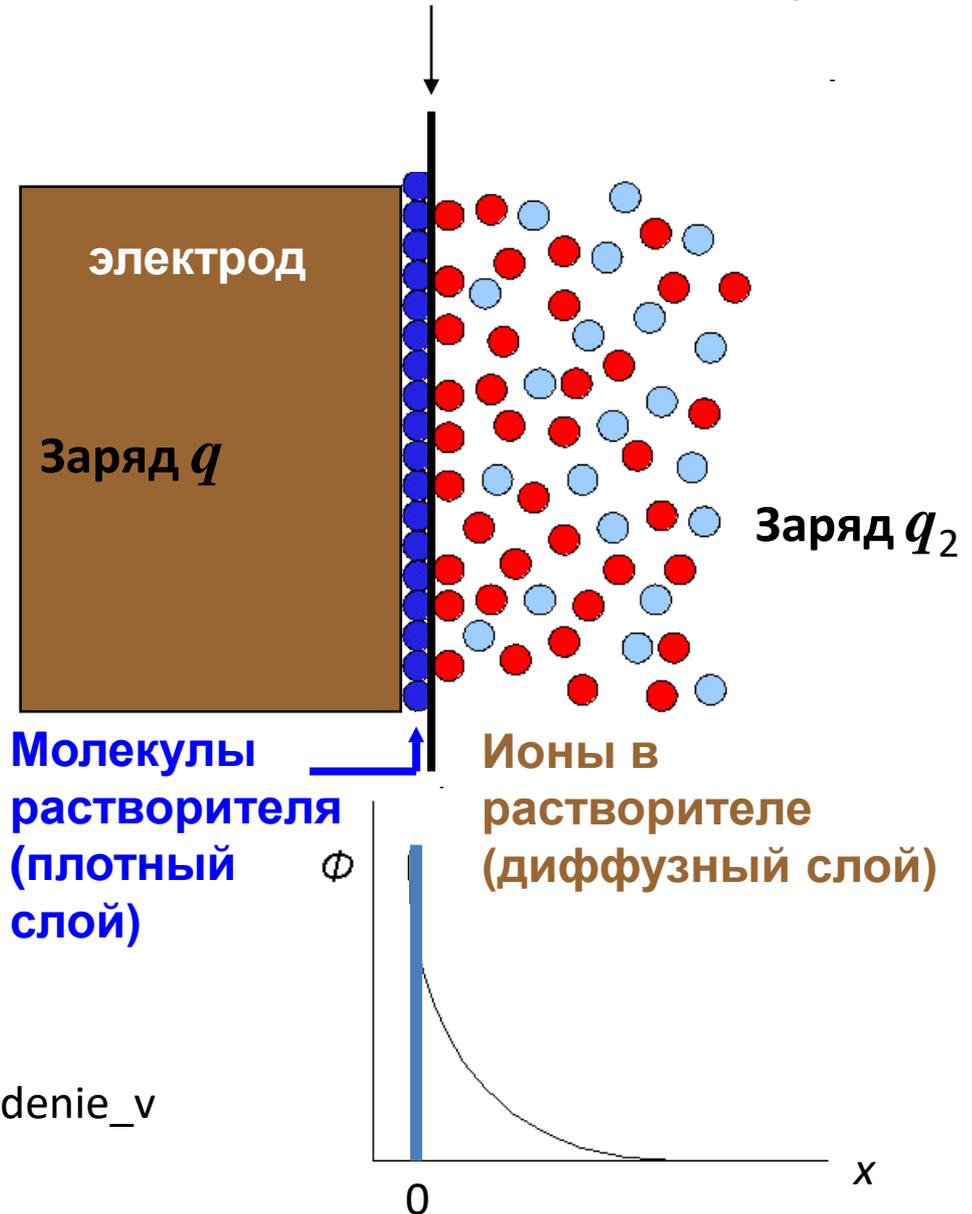


Электростатическая адсорбция:

- кратчайшее расстояние до поверхности определяется хемосорбированными молекулами растворителя;
- диффузный слой = ионная атмосфера электрода; концентрации ионов изменяются только вдоль нормали к поверхности;
- заряд ионной атмосферы равен заряду плоскости с **обратным знаком**.

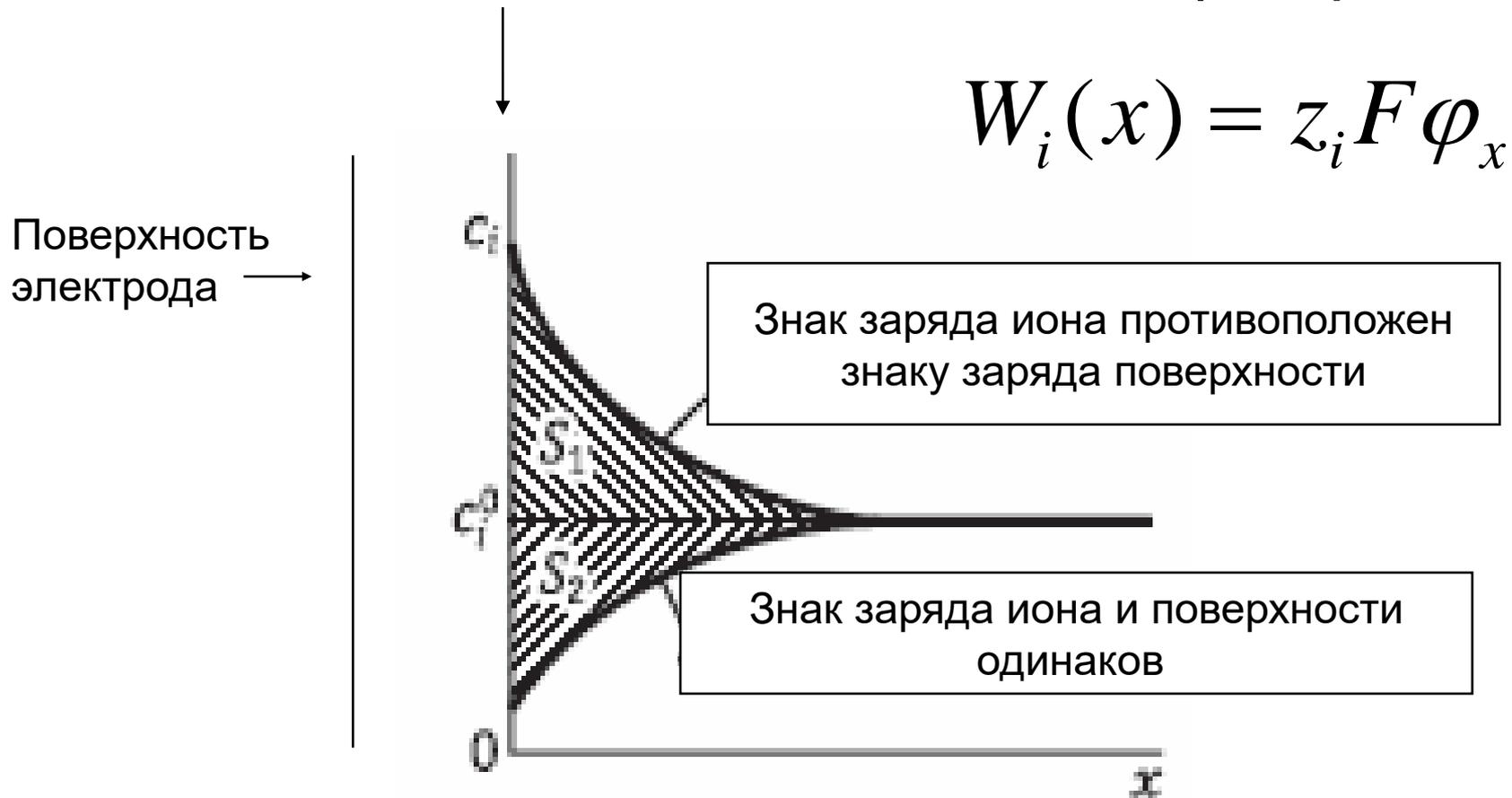
Outer Helmholtz Plane (OHP) –
внешняя плоскость Гельмгольца



Таблицы Рассела:

http://www.elch.chem.msu.ru/rus/spec/Vvedenie_v_spetsialnost_1/Russel.pdf

Расчет концентраций ионов на расстоянии x и на внешней плоскости Гельмгольца ($x = 0$)



$$W_i(0) = z_i F \varphi_2 \quad c_i = c_i^0 \exp\left(-\frac{W_i}{RT}\right)$$

Распределение потенциала в диффузном слое

Уравнение Пуассона-Больцмана

$$\frac{d^2 \varphi}{dx^2} = -\frac{F}{\varepsilon_0 \varepsilon} \sum_i c_i^{(0)} z_i \exp\left(-\frac{z_i F \varphi(x)}{RT}\right)$$

Ж.Гуй, 1910,

Д.Чапмен, 1913:

Точное решение для случая изменения поля только вдоль нормали к поверхности

1,1-электролит

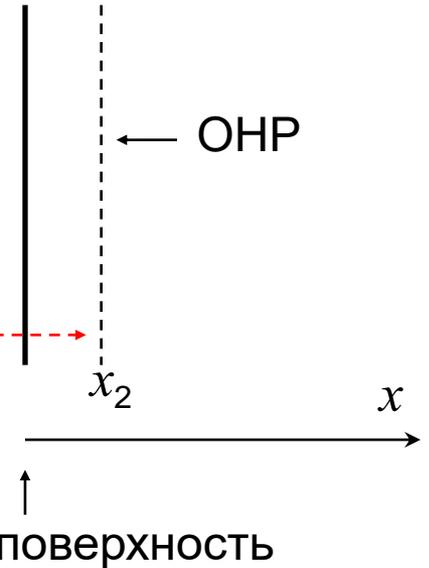
$$\frac{d^2 \varphi}{dx^2} = -\frac{2Fc}{\varepsilon_0 \varepsilon} \operatorname{sh}\left(\frac{F \varphi}{RT}\right)$$

Уравнение Пуассона

$$\frac{d^2 \varphi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\varepsilon_0 \varepsilon}$$

$$q = \int_{x_2}^{\infty} \rho dx \rightarrow$$

$$q = -2\sqrt{2RT \varepsilon_0 \varepsilon} \sqrt{c} \operatorname{sh}\left(\frac{F \varphi_2}{2RT}\right)$$

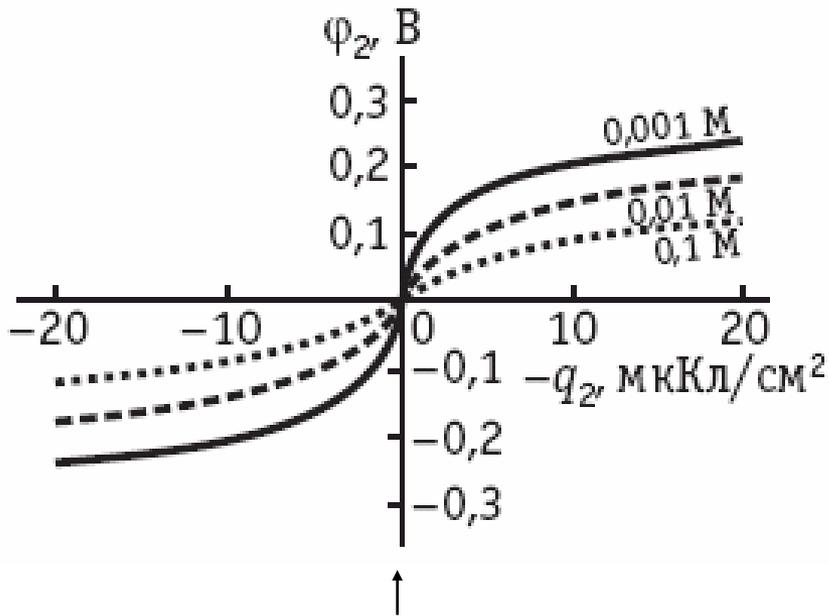


$$\varphi \approx \varphi_2 \exp(-\kappa x)$$

$$\kappa^{-1}$$

- обратная дебаевская длина
(радиус ионной атмосферы)

Разности потенциалов нулевого заряда металлов



Потенциал нулевого заряда

- потенциал на ОНР при постоянном заряде поверхности растет при снижении концентрации электролита

-спад потенциала при удалении от ОНР тем круче, чем выше концентрация электролита

Металлы	$\Delta E_{q=0}$, В
Hg-Tl	0,52
Hg-Sn	0,23
Hg-Bi	0,19
Hg-Sb	-0,04
Hg-In	0,46
Hg-Pb	0,41
Hg-Cd	0,56
Hg-Ga	0,50

«Приведенная» шкала потенциалов – 0 при п.н.з.



Другие модельные представления о строении заряженной межфазной границы

Г.Гельмгольц, 1853 $C = \varepsilon\varepsilon_0 / d$

Теория диффузного слоя
Гуи-Чапмена

Грэм

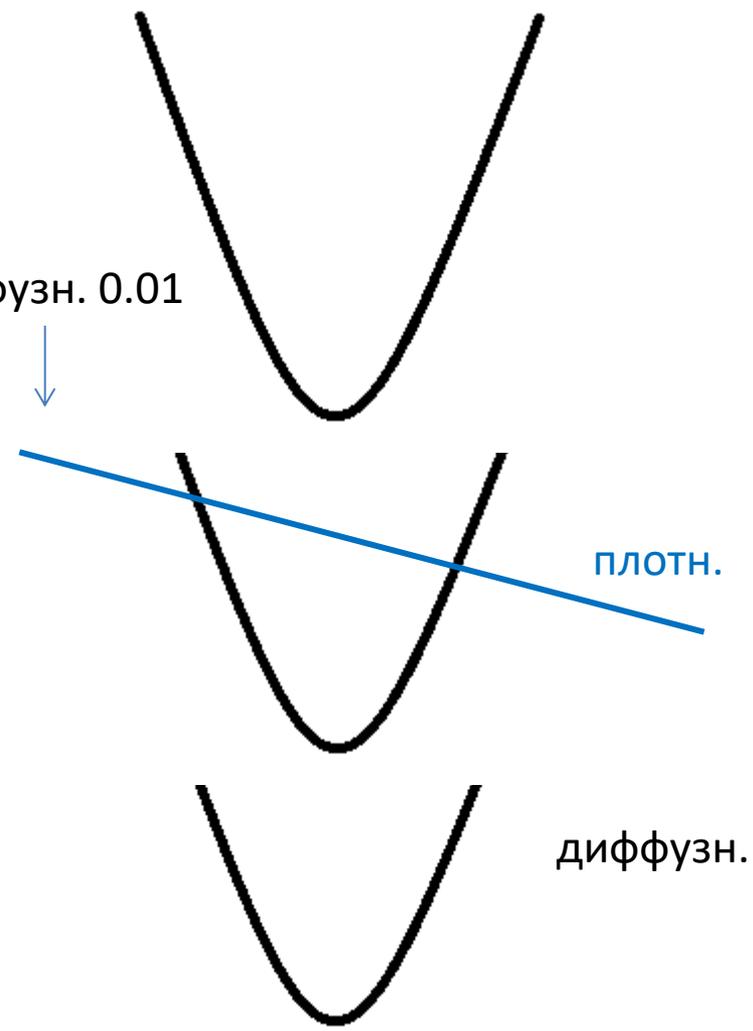
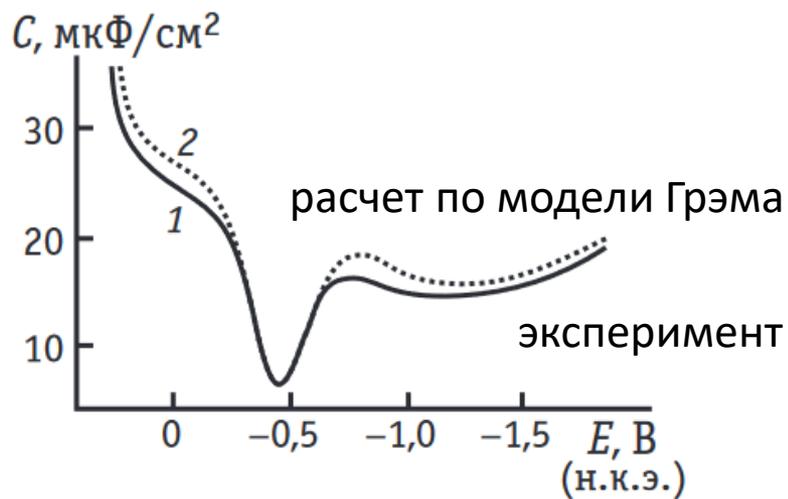
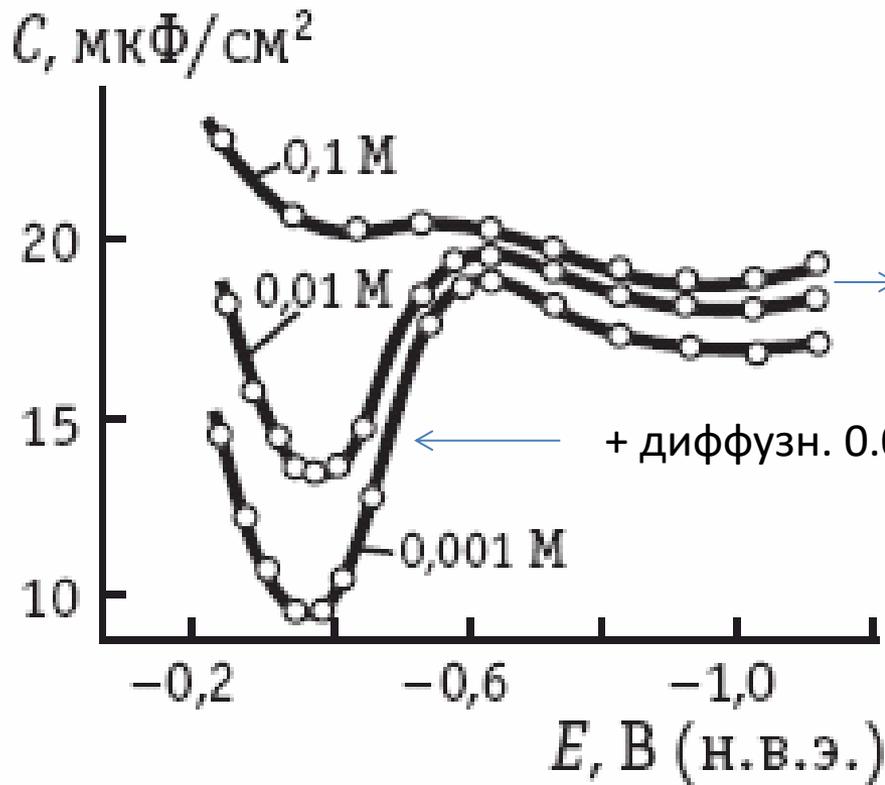
О. Штерн, 1924

Учет собственного
размера ионов

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{\text{плотн}}} + \frac{1}{C_{\text{дифф}}}$$

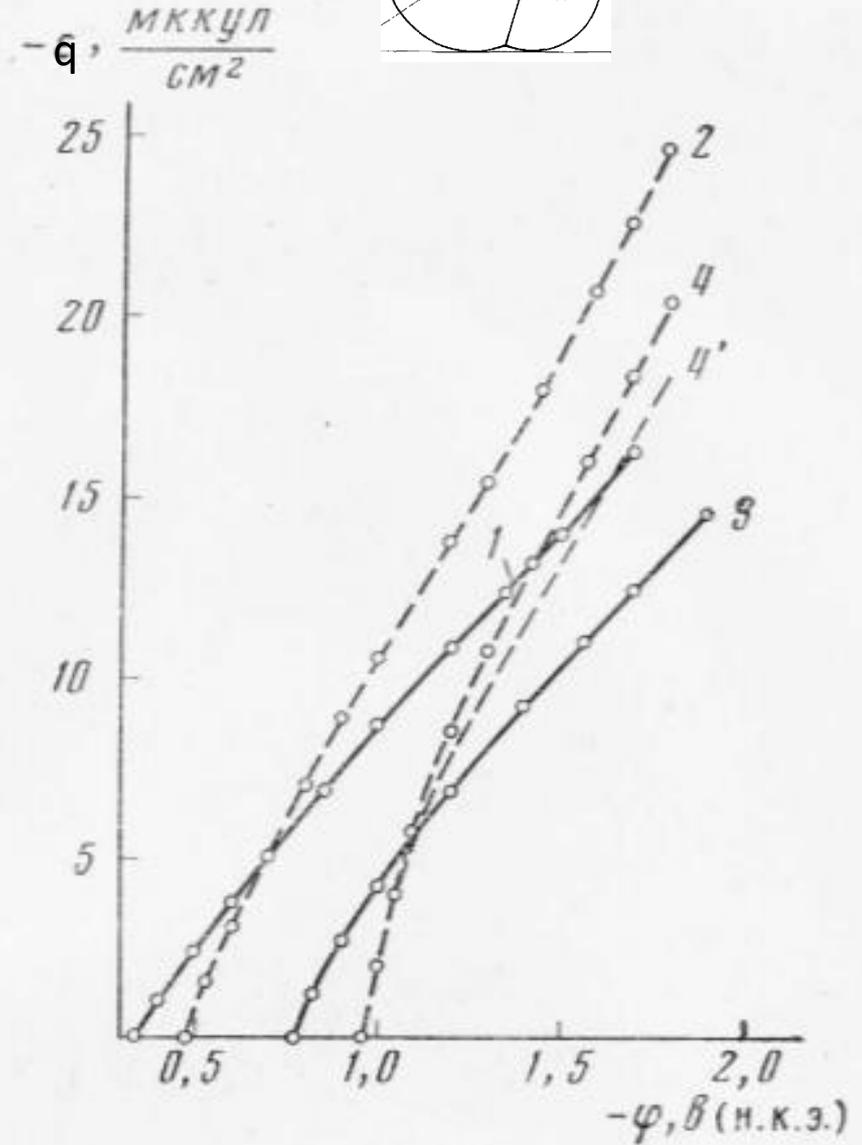
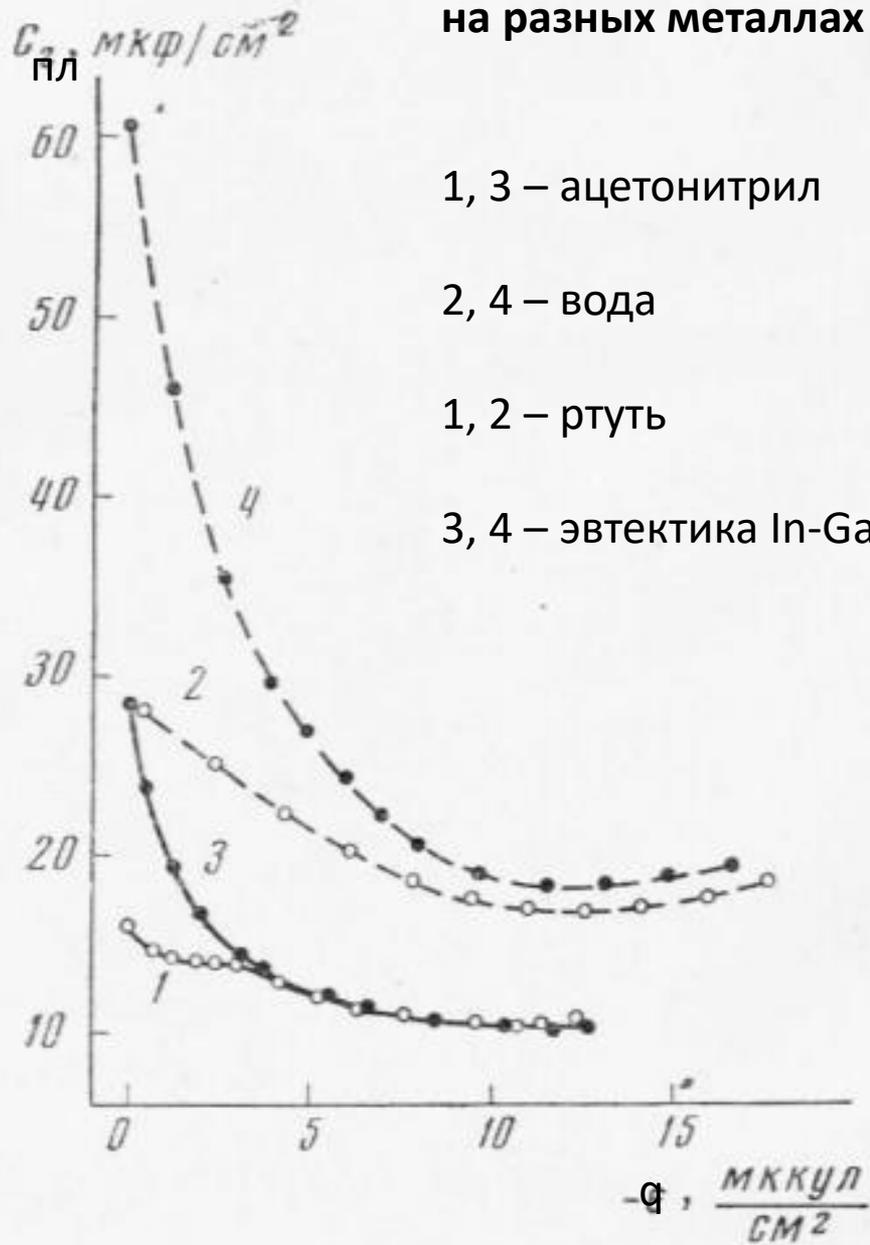
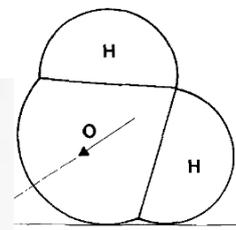
*предполагается не зависящей
от состава раствора*

$$C_{\text{дифф}} = \frac{F}{2RT} \sqrt{4A^2c + q^2}$$



$$C_{\text{дифф}} = \frac{F}{2RT} \sqrt{4A^2c + q^2}$$

Различия емкости плотного слоя на разных металлах



Определение истинной поверхности (рекомендации IUPAC)

2.3 Parsons–Zobel plot

This method rests on the comparison of the experimental data with the double layer theory. The difference with respect to the previous one is that this is a multiple-point and not a single-point method.

2.3.1 Principles. Originally, the method stemmed from the application of the Gouy–Chapman–Stern theory of the double layer refined by Grahame (GCSG model), according to which the interface is depicted as equivalent to two capacitors in series. The interfacial capacitance per unit surface area is given by (ref. 25):

$$1/C = 1/C^i + 1/C^d \quad (3.1)$$

where C^d is the capacitance associated with the diffuse layer (on the solution side of the interface) and C^i is the inner layer capacitance associated with an ion-free layer of solution adjacent to the solid surface. The model predicts that C^d depends on the electrolyte concentration while C^i is not directly measurable but it can be derived from eqn.(3.1) provided the ions are not specifically adsorbed. If the interface has an area A , eqn.(3.1) may be rewritten as:

$$1/\tau C = 1/\tau C^i - 1/A C^d \quad (3.2)$$

where C^d is given by the Gouy–Chapman theory in terms of the unit surface area (SI units: $F\ m^{-2}$). Subscript T has been introduced – cf eqn(1.2) – to denote the total capacitance, ie $\tau C = CA$ (SI units: F). The experimental evidence indicates that C^i is in fact independent of electrolyte concentration in the

Графики Парсонса-Цобеля

Ag(100)

J. Electroanal. Chem.
224 (1987) 285

Грань Ag(100) в поверхностно-неактивном электролите

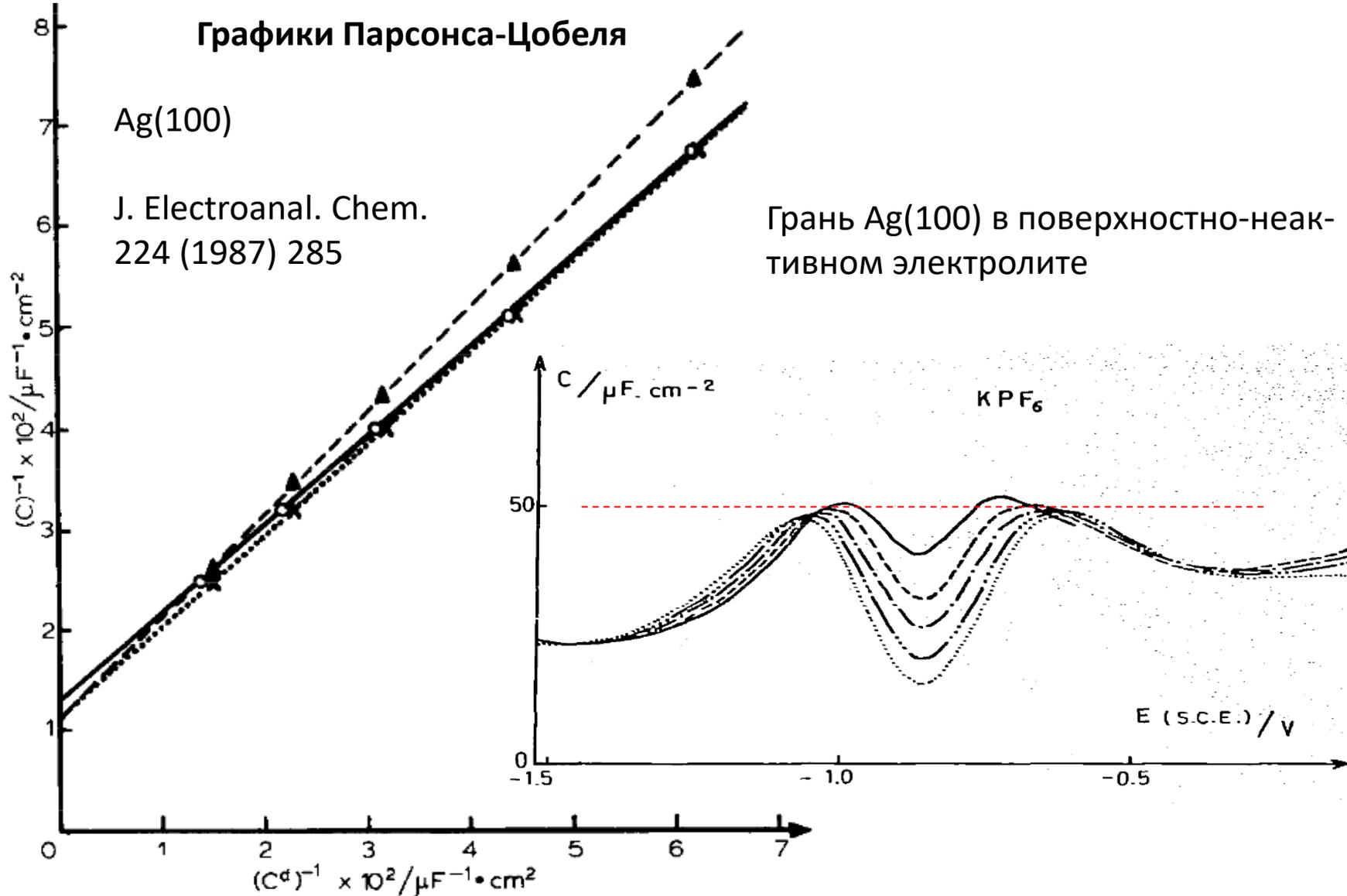
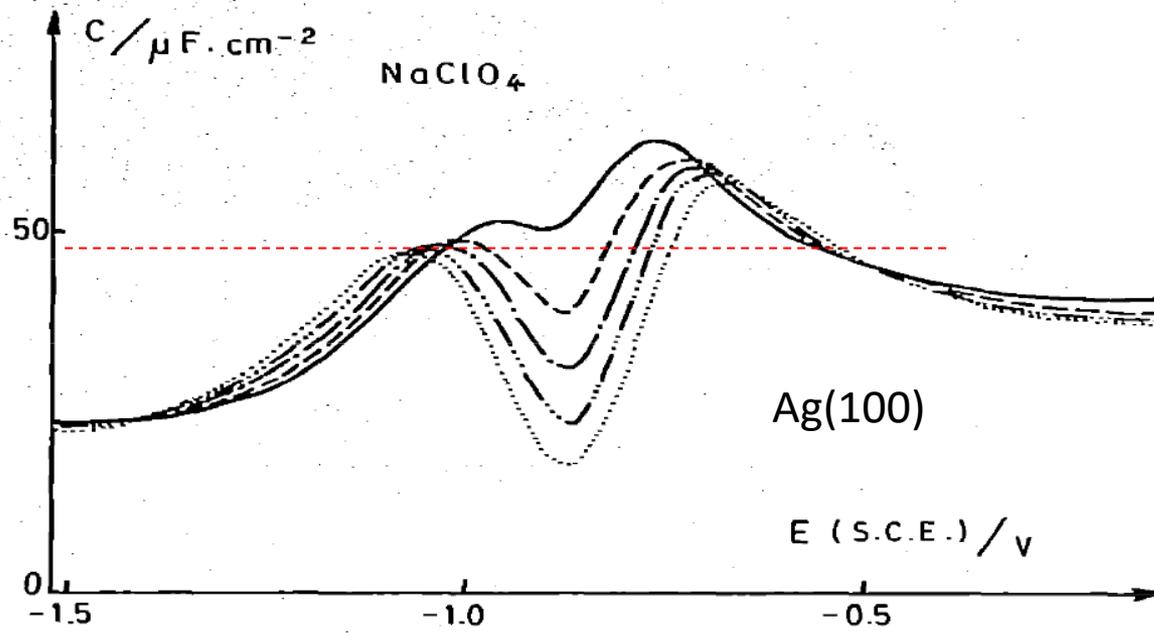
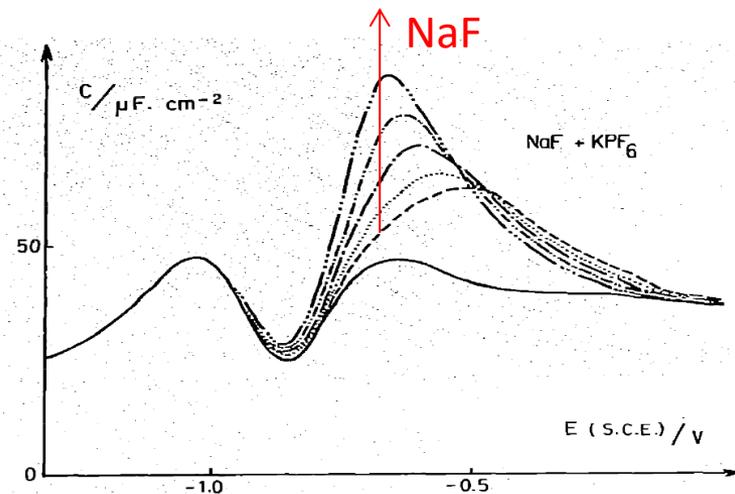
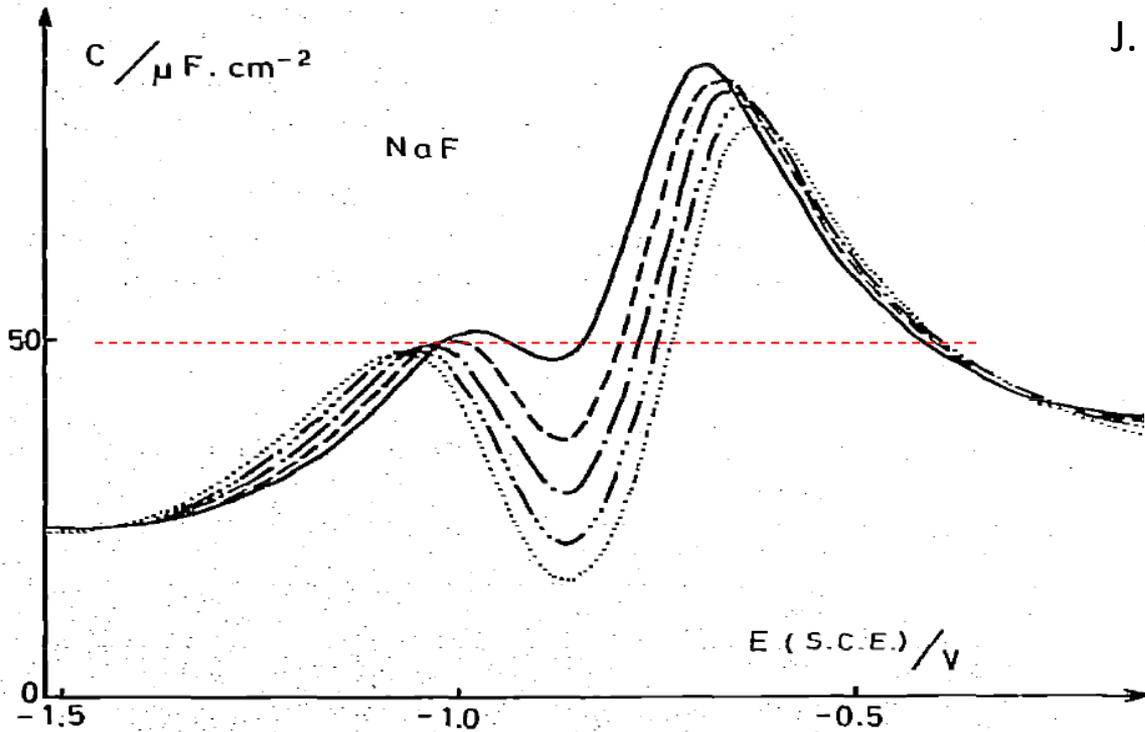


Fig. 1. Inverse of the measured capacity of the double layer C at the pzc as a function of the inverse of the calculated capacity of the diffuse layer C^d for the (100) face of silver. (—○—) KPF_6 completely dissociated; ($\cdots \times \cdots$) KPF_6 partially dissociated; (—▲—) C values corrected for crystalline heterogeneity.



Специфическая адсорбция анионов на $\text{Ag}(100)$

J. Electroanal. Chem. 224 (1987) 285



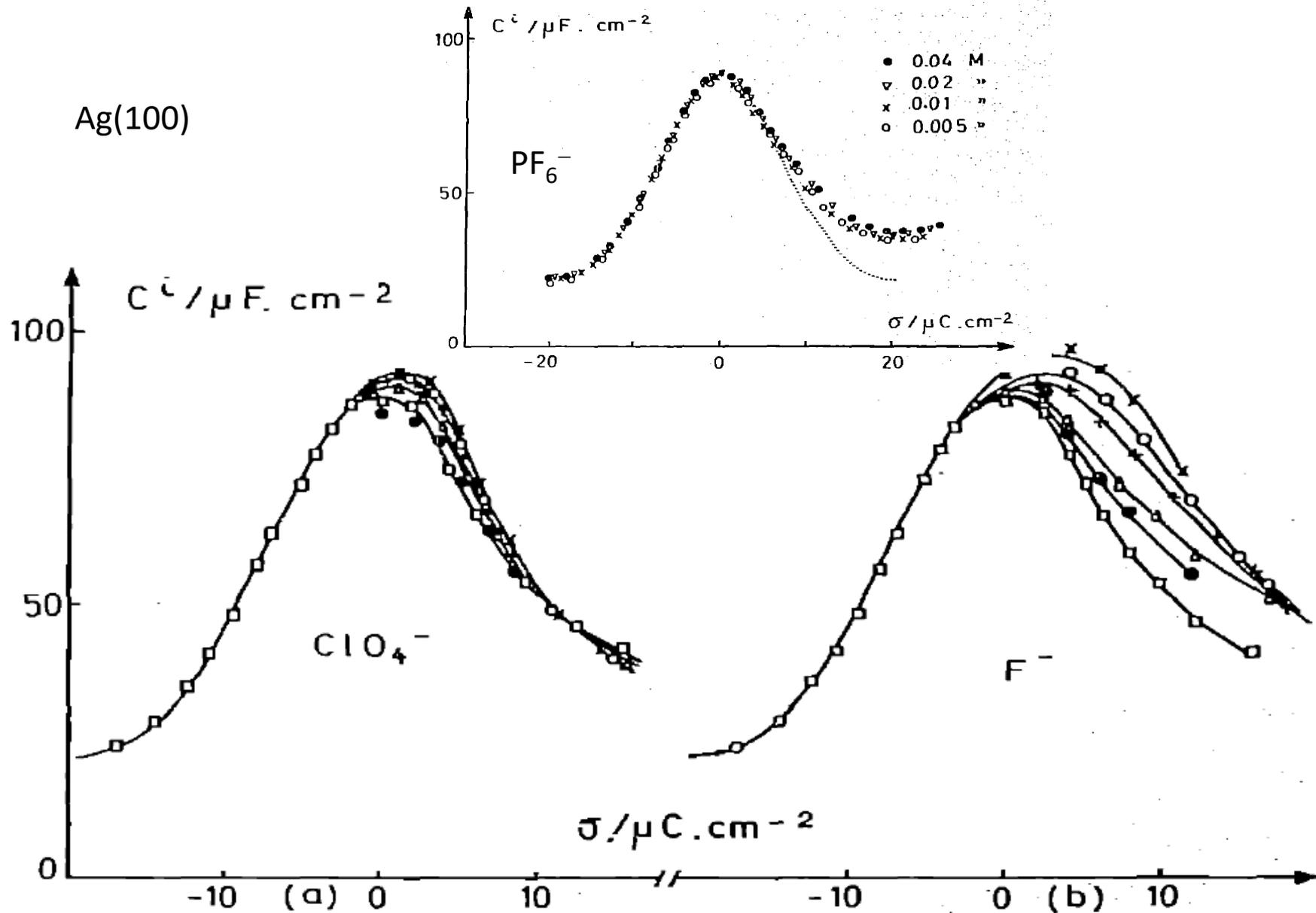
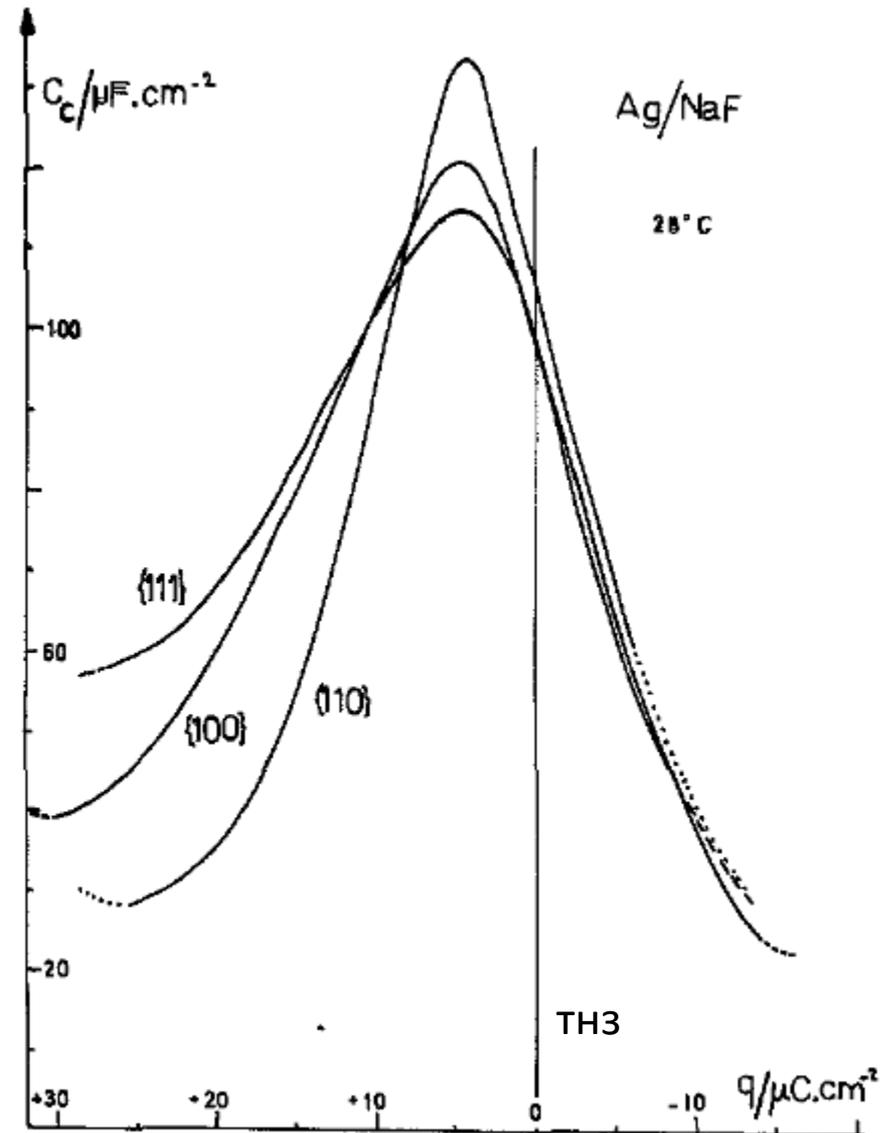
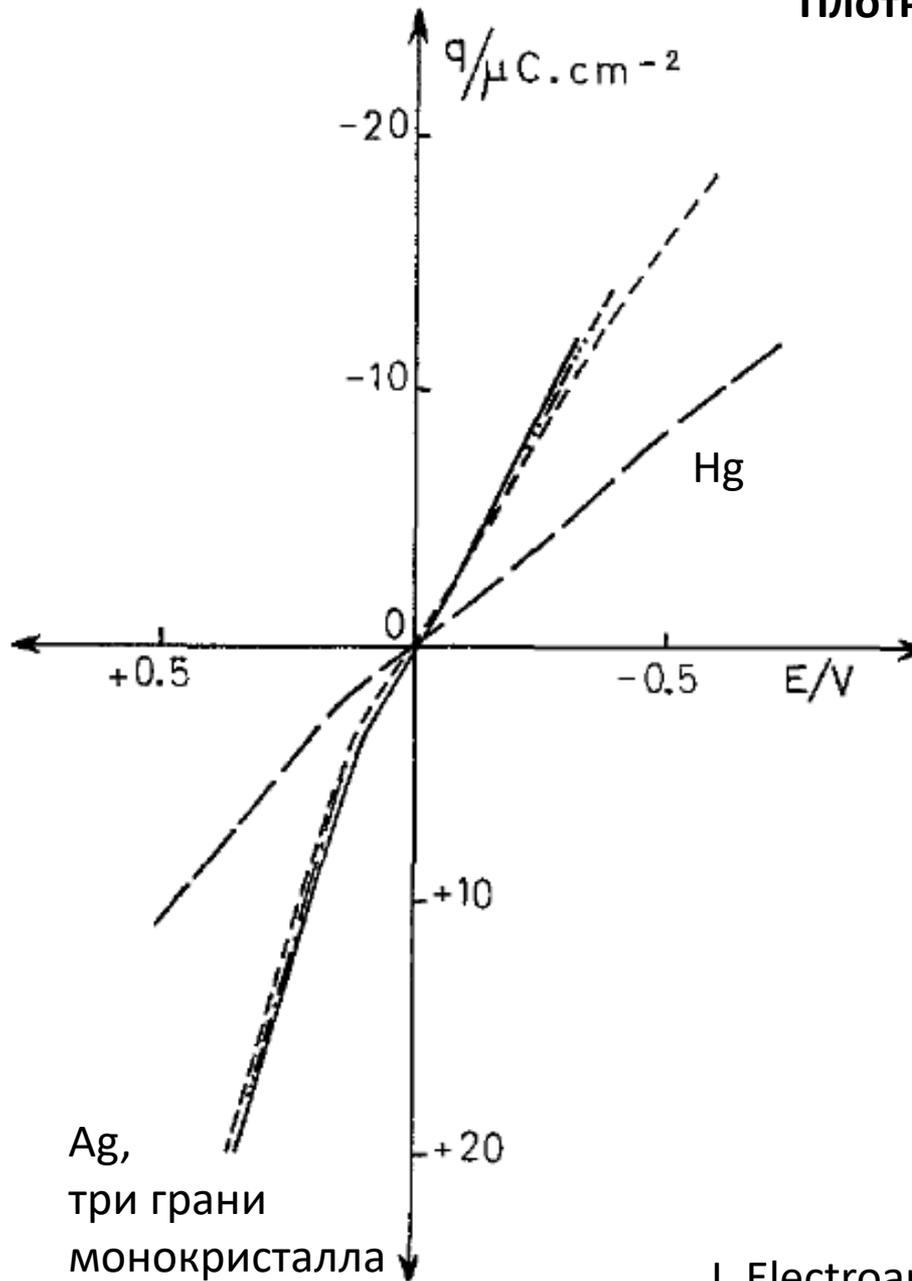


Fig. 11. Total inner-layer capacity as a function of electrode charge and bulk concentration of perchlorate (a) and fluoride (b) for the (100) face of silver/ x M NaX + (0.02 - x) M KPF₆ systems, where X is ClO₄⁻ or F⁻. $x = (\square)$ 0; (●) 0.00125; (△) 0.0025; (+) 0.005; (○) 0.01; (×) 0.02.

Плотный слой на разных гранях



Сравнение с
поликристаллической
поверхностью

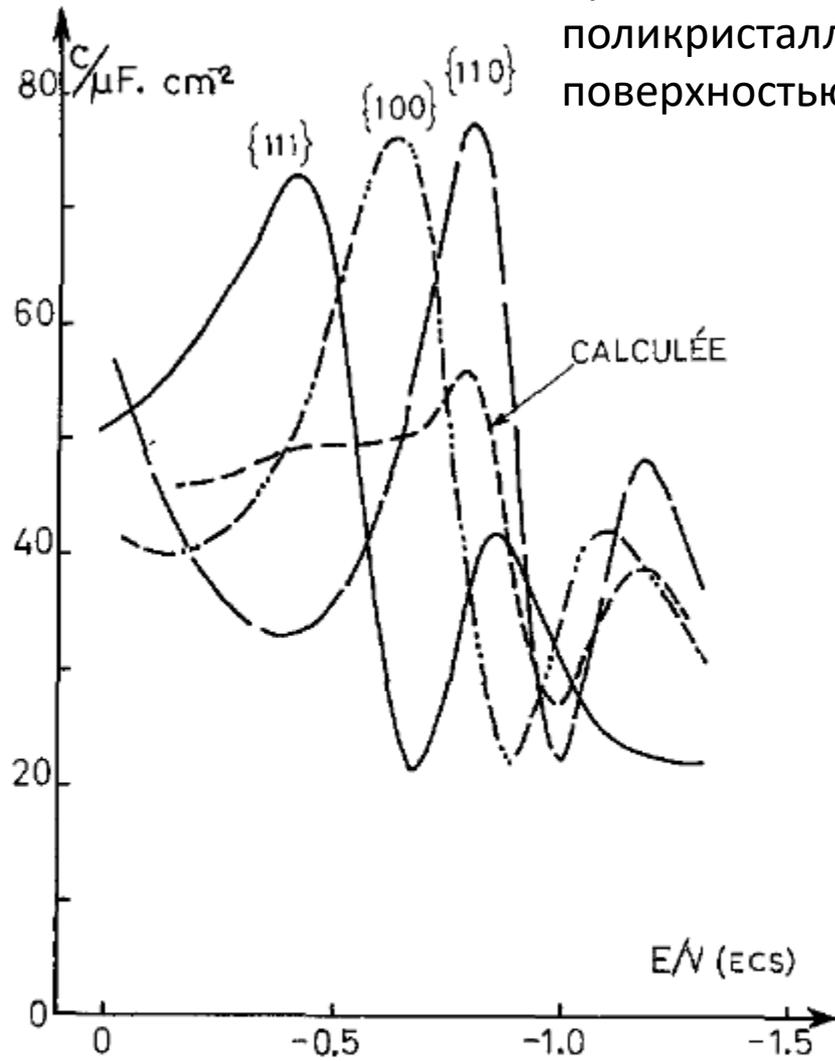


Fig. 16. Courbes capacité différentielle-potentielle d'électrodes monocristallines d'argent {111}, {100} et {110} et courbe calculée, solution 0.01 M en NaF.

J. Electroanal. Chem.
45 (1973) 301

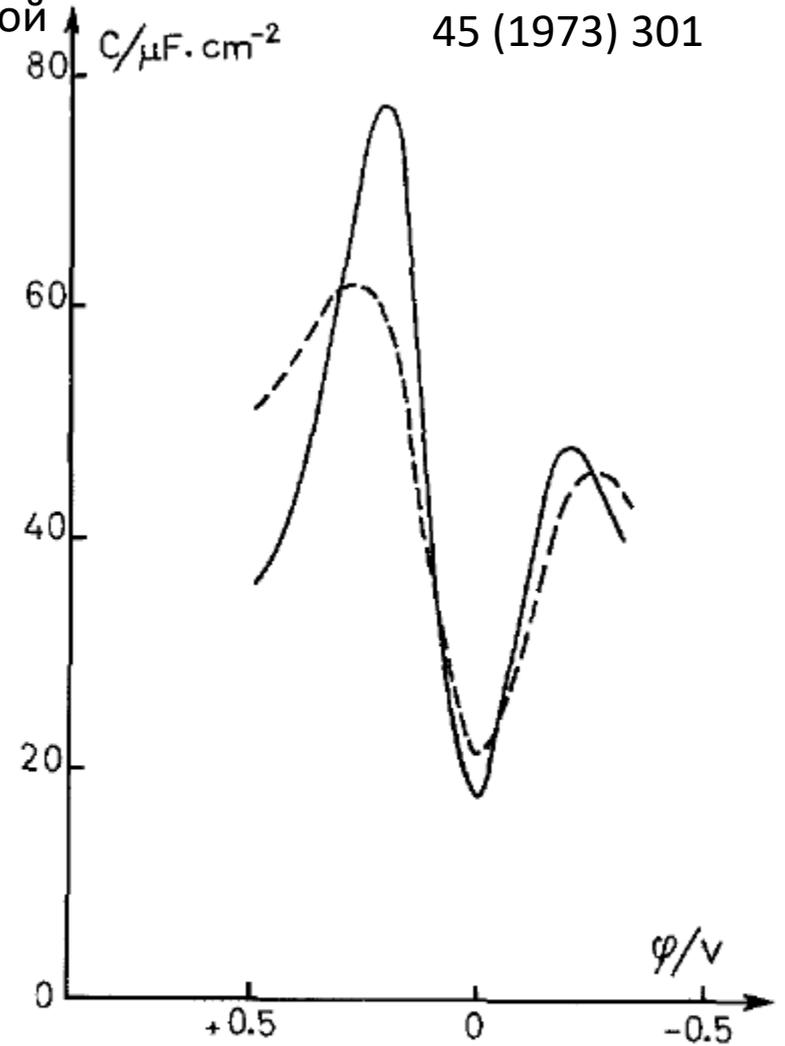
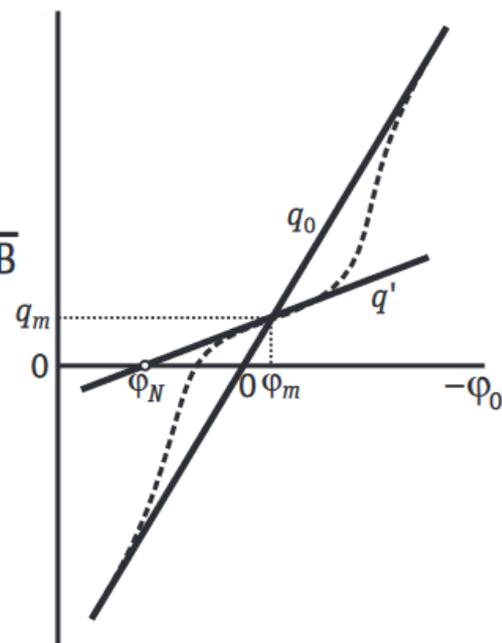
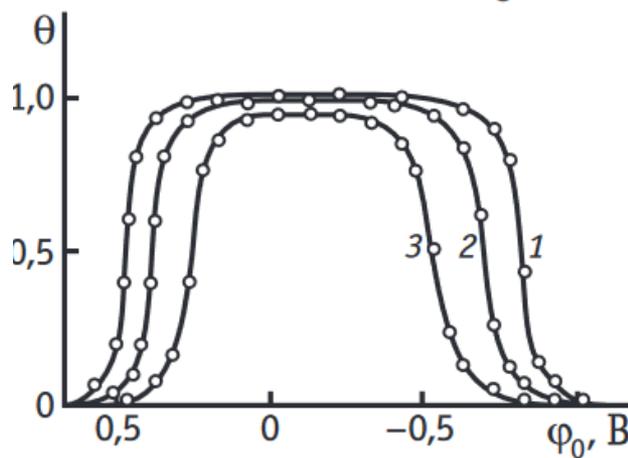
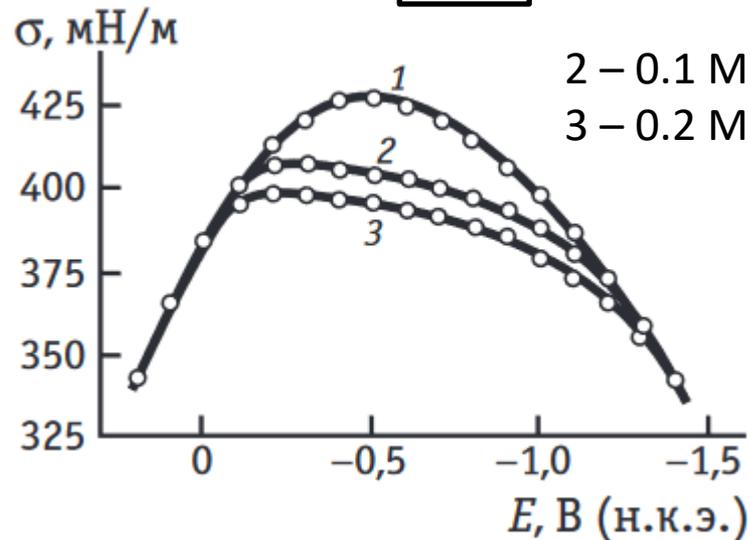
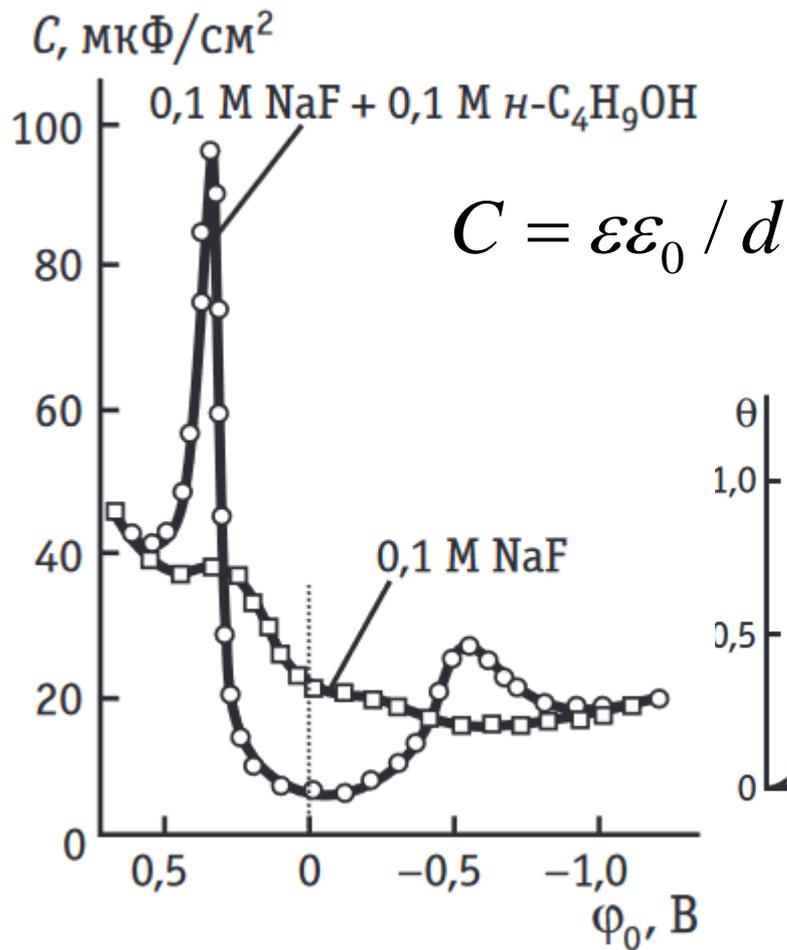


Fig. 17. Courbes capacité différentielle-potentielle rationalisée d'électrodes polycristalline et monocristalline {110} d'argent, en solution 0.005 M. 20 Hz; 26 mV s⁻¹. (—) {110}; (---) polycristalline.

Адсорбция органических молекул (н-бутанол на ртути)

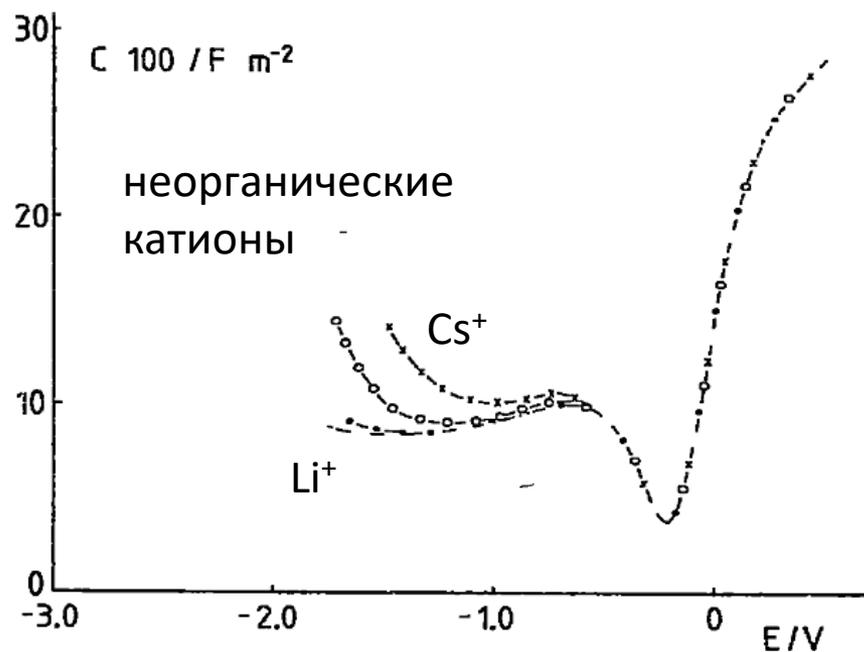
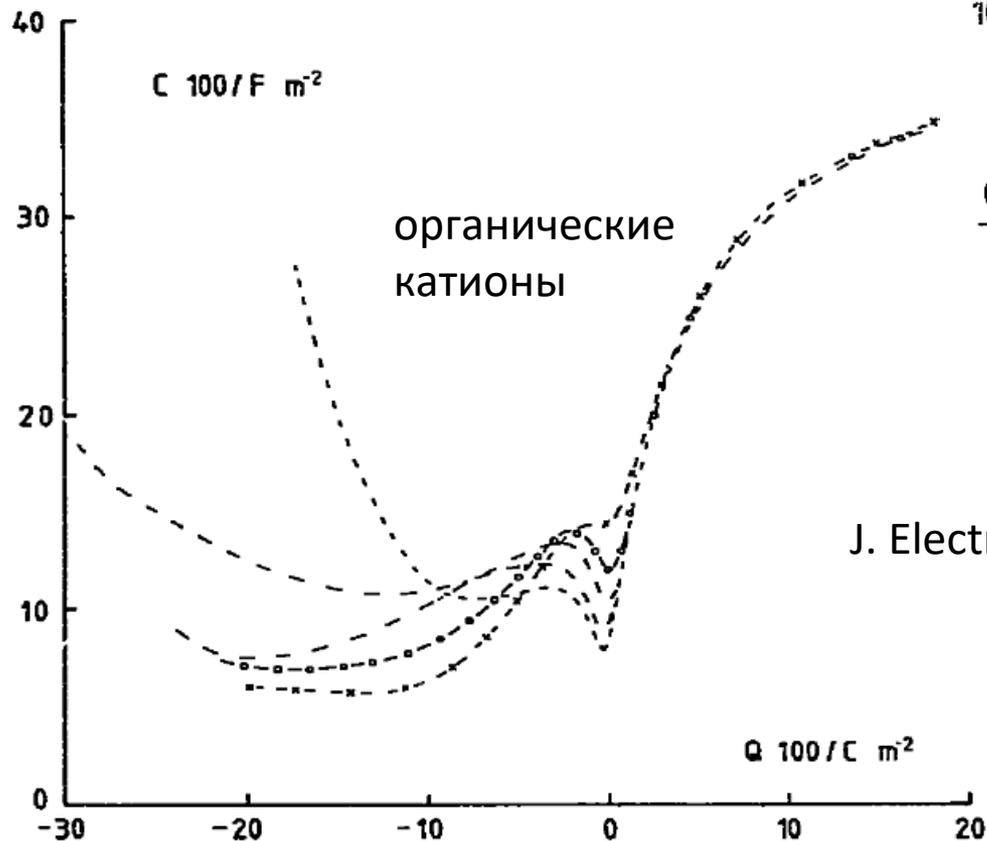
7.14



Десорбируется при больших по абсолютной величине зарядах.

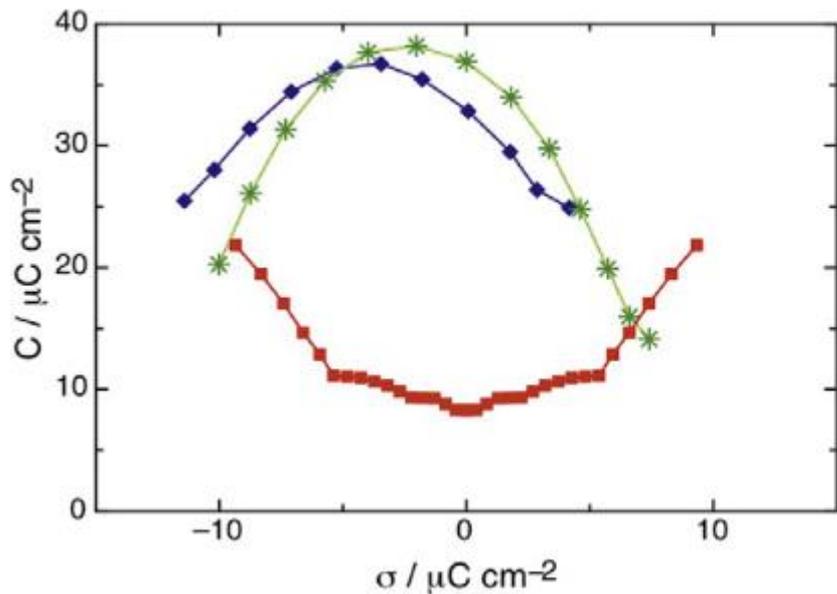
Пики в области десорбции – неравновесные.

Ртуть в ацетонитриле



J. Electroanal. Chem. 183 (1985) 315

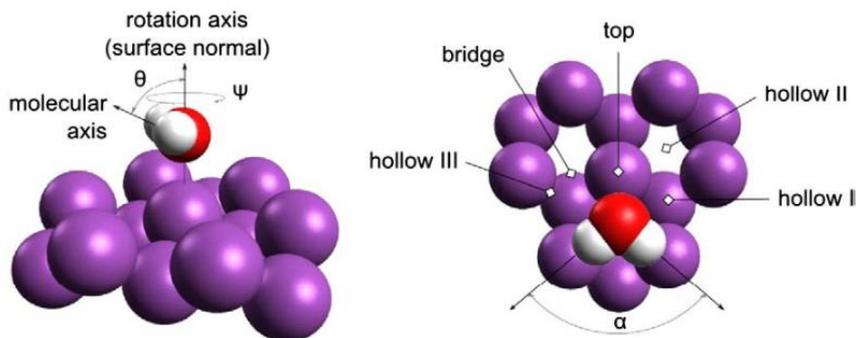
Fig 8 Capacity-charge curves at $c = 10^{-2} M$. (---) NH_4^+ ; (-●-) TMA, (-·-·-) TEA, (-○-) TPA, (-●-x-) TBA



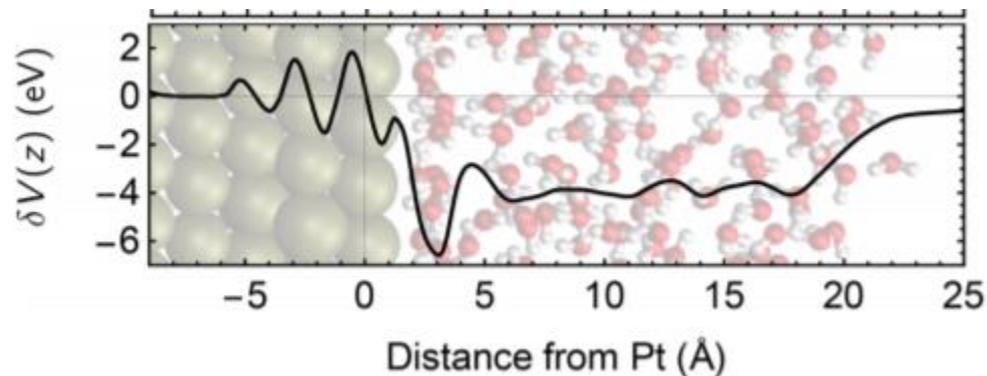
- ◆ Ag(111) with adsorption
- * Ag(111)
- graphite

Аналитическая теория

J. Electroanal. Chem. 856 (2020) 113664



Квантовая химия, кластерный подход



Молекулярная динамика

Короткие обзоры: Curr. Opinion Electrochem. 14 (2019) 1; 19 (2020) 129

Задачи для аспирантов

По статье J. Electroanal. Chem. 183 (1985) 315:

http://www.elch.chem.msu.ru/rus/wp/wp-content/uploads/2020/02/ACN_tetraalkylN.pdf

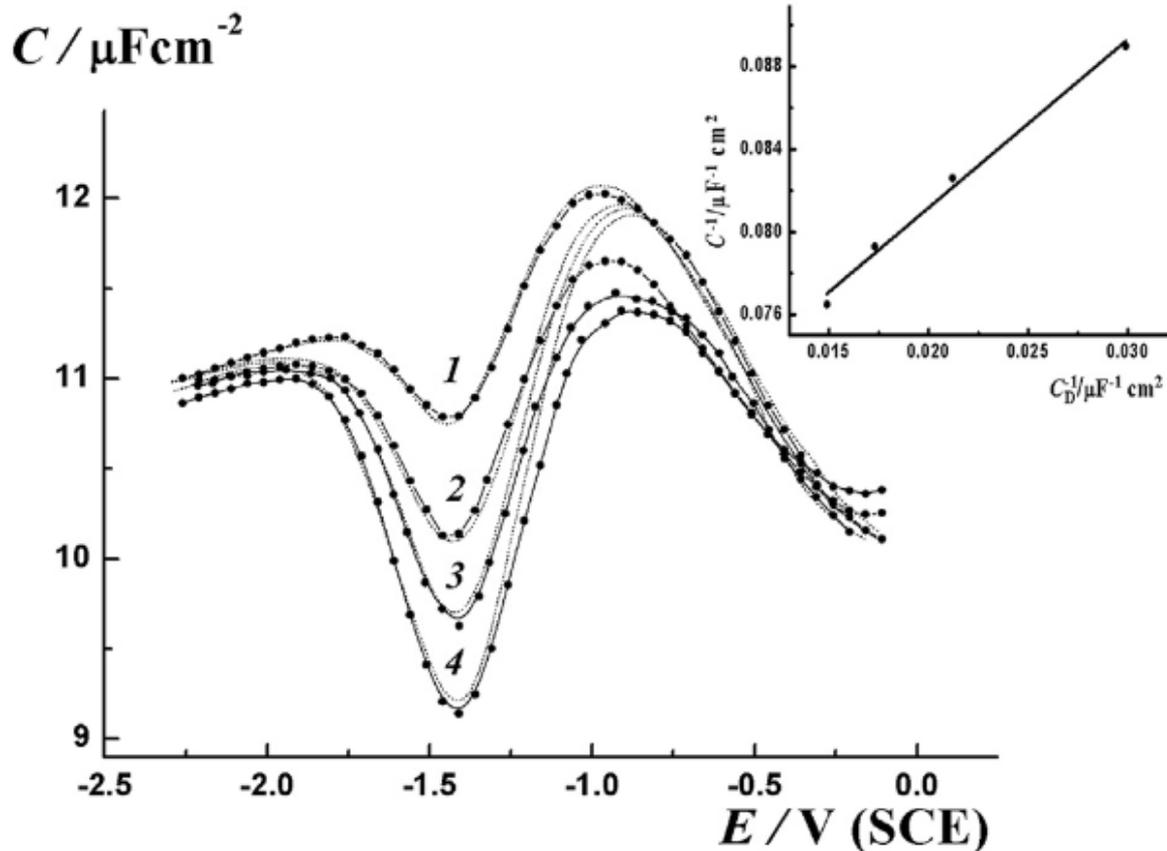
1

На рис. 10 построены зависимости Парсонса-Цобеля в координатах C^{-1} , $c^{1/2}$ (объяснить почему при пнз такое построение отвечает модели Грэма). Добавить к этой зависимости отсутствующие на рис. 10 данные для самого большого катиона ТНА (рис. 6). Рассчитать для растворов с этим катионом емкости плотного слоя.

2

По данным рис. 9 рассчитать емкости плотного слоя для растворов с разными катионами щелочных металлов и оценить эффективную диэлектрическую проницаемость в этих слоях.

Обоим участникам – обратить внимание на то, откуда авторы взяли величины п.н.з. (метод описан в работе [8]). Именно эти независимо определенные величины необходимы как константы интегрирования!



3

Рассчитать зависимость емкости плотного слоя на алюминии от заряда в пропиленкарбонате по данным J. Electroanal. Chem. 851 (2019) 113456.

Эти данные получены на электроде с механически обновляемой поверхностью.

Fig. 3. Experimental dependences (points and solid lines) of the EDL capacitance of mechanically renewable Al electrode on the potential, measured in solutions of TEA-ClO_4 of different concentration, M: (1) 0.1, (2) 0.05, (3) 0.035, (4) 0.02 in PC and the corresponding theoretical dependences (dotted lines) calculated in terms of the Gouy-Chapman-Stern-Grahame model. The insert to this figure shows the Parsons-Zobel dependence plotted based on the data at the capacitance-minimum potential.

Задачи для студентов

4

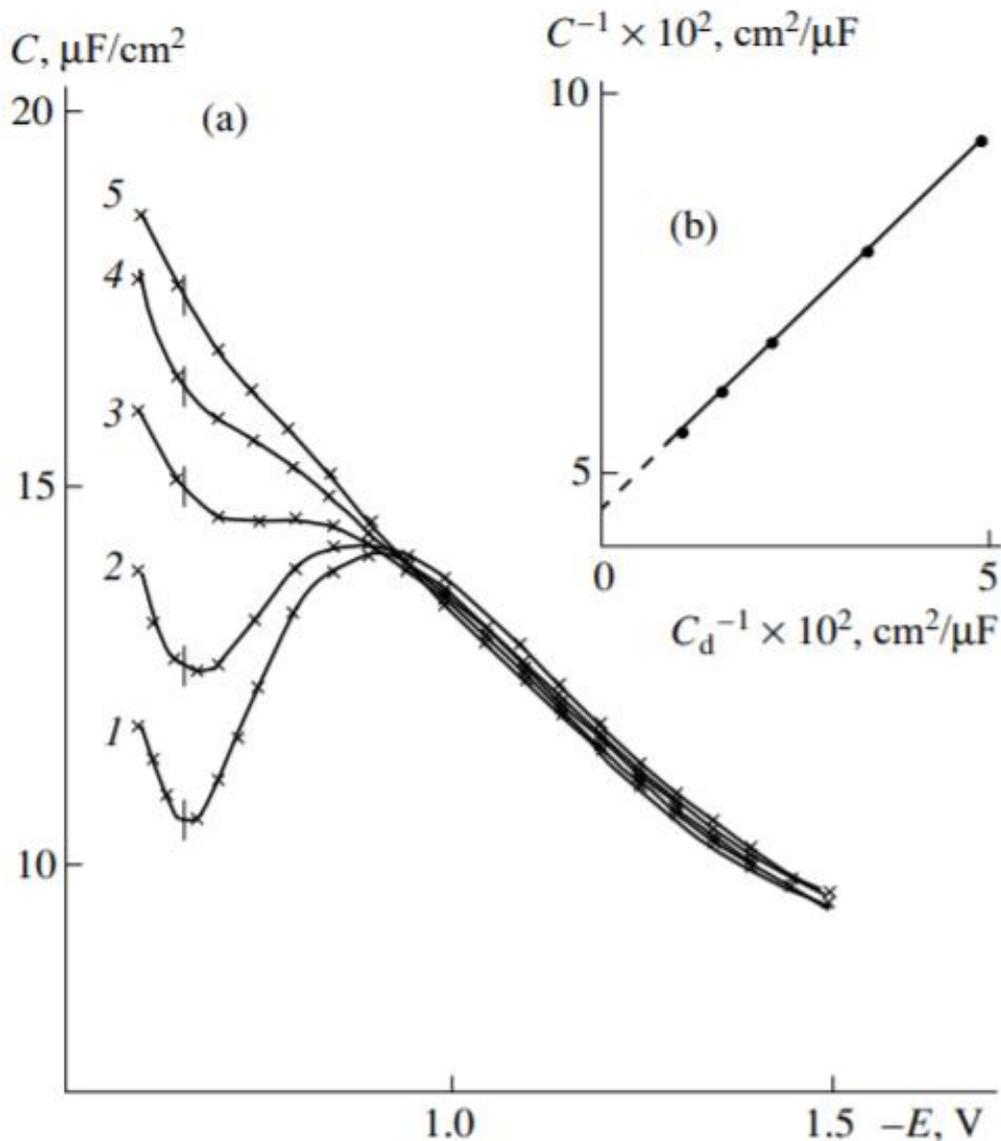
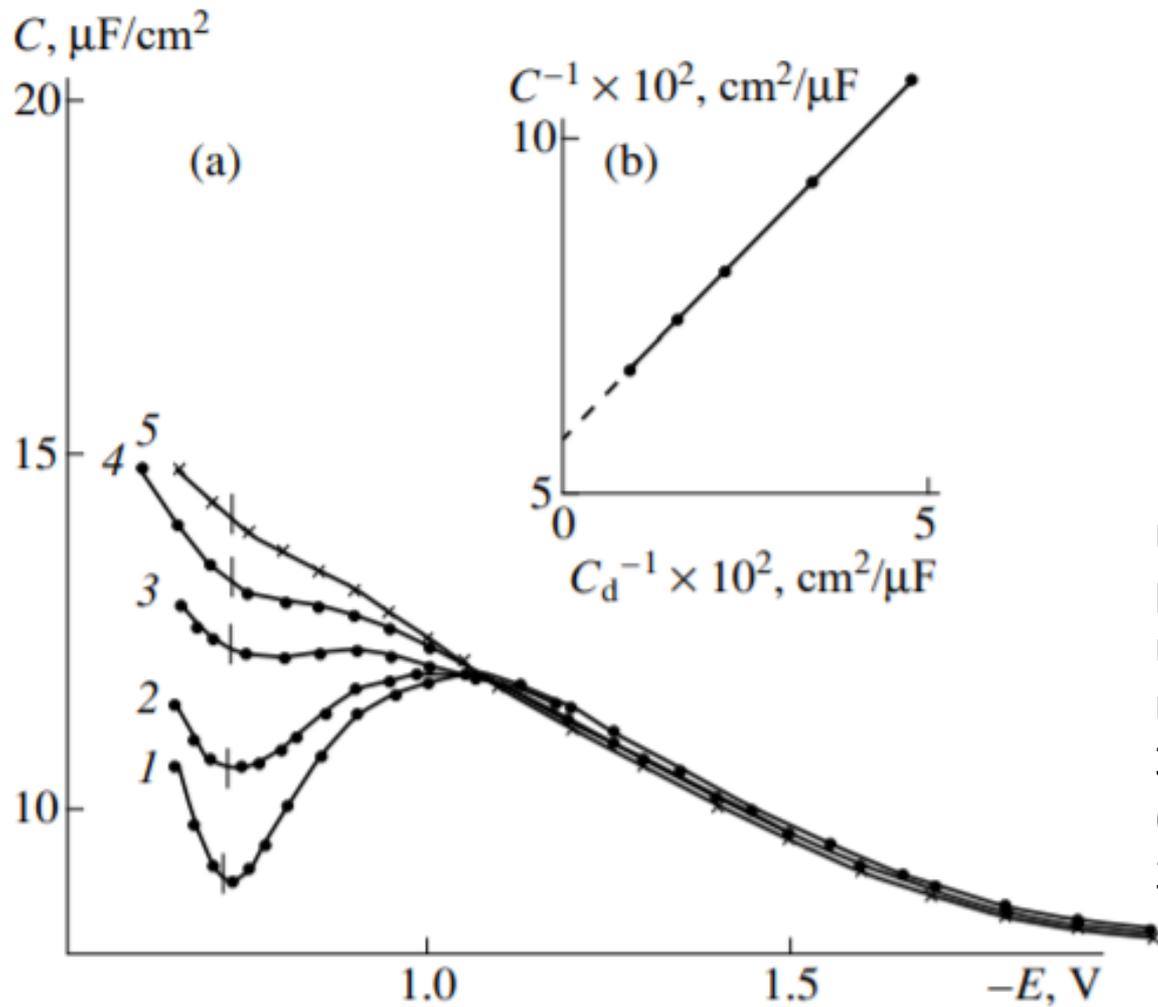


Fig. 2. (a) The C vs. E curves at In–Ga in PC solutions containing (1) 0.01, (2) 0.02, (3) 0.05, (4) 0.1, and (5) 0.25 M LiBF_4 ; and (b) relevant $1/C$ vs. $1/C_d$ curve at $q = 0$; vertical line marks E_{str} .

Рассчитать зависимость емкости плотного слоя на сплаве In–Ga от заряда в пропиленкарбонате по данным Электрохимия 37 (2001) 429 (англ. версия Russ. J. Electrochem. 37 (2001) 371).

Задачи для студентов

5



Рассчитать зависимость емкости плотного слоя на ртути от заряда в пропиленкарбонате по данным
Электрохимия 37 (2001) 429
(англ. версия Russ. J. Electrochem. 37 (2001) 371).

Концентрации растворов – те же, что в подписи к рисунку в задаче 4.