

Первая часть марлезонского балета

Васильев Сергей Юрьевич
(wasq@elch.chem.msu.ru)

<http://www.elch.chem.msu.ru/rus/prgfnm.htm>

Сольватация

$$\Delta G_{кр} = N_A A \frac{z_1 z_2 e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad \Delta G_s = -N_A \frac{z_i^2 e_0^2}{8\pi\epsilon_0 r_i} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right)$$

Активности

$$\lg f_i^N = -z_i^2 h \sqrt{J}; \quad \lg f_{\pm}^N = -|z_+ z_-| h \sqrt{J}; \quad c \leq 0.01 \text{ моль/л} \quad J = \frac{1}{2} \sum (c_i z_i^2) \quad a_{\pm} = \sqrt[3]{a_+^v a_-^v}$$

$$\lg f_i^N = -\frac{z_i^2 h \sqrt{J}}{1 + \kappa a} = -\frac{z_i^2 h \sqrt{J}}{1 + aB\sqrt{J}}; \quad c \leq 0.1 \text{ моль/л}$$

$$\lg f_i^N = -\frac{z_i^2 h \sqrt{J}}{1 + aB\sqrt{J}} + CJ; \quad c \leq 1 \div 2 \text{ моль/л}$$

$$\lg f_i^N \approx -\frac{z_i^2 h \sqrt{J}}{1 + \sqrt{J}} \quad (\text{Э. Гюнтельберг})$$

Электропроводность

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{sR} [\text{См/М}] \quad \Lambda = \frac{\kappa}{z_+ \nu_+ c} = \frac{\kappa}{z_- \nu_- c} [\text{См} \cdot \text{М}^2 / \text{Г} \cdot \text{ЭКВ}] \quad D_i^0 = u_i^0 \frac{RT}{|z_i| F} \quad D_i^0 = \frac{kT}{6\pi\eta r_i}$$

$$\Lambda = \Lambda^0 - (2b_s + b_p \Lambda^0) \sqrt{c} \quad c \leq 0.001 \text{ М} \quad [\text{МОЛЬ/М}^3]$$

$$\lambda = \lambda^0 - (b_s + b_p \lambda^0) \sqrt{c} \quad [\text{МОЛЬ/Л}] \quad \lambda_i^0 \eta = \text{const} = \frac{ze_0 F}{6\pi r_i} \quad \lambda_i^0 = \frac{|z_i| e_0^2 N_A}{6\pi\eta r_i}$$

ЭДС

$$\Delta G = -nFE \quad E_{ox/red} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod a_{ox}^{v_{ox}}}{\prod a_{red}^{v_{red}}} = E_0 + \frac{2.3RT}{nF} \lg \frac{\prod a_{ox}^{v_{ox}}}{\prod a_{red}^{v_{red}}} \quad E = E_{np} - E_{лев}$$

$$\Delta\varphi_{\text{дифф}} = \frac{D_- - D_+}{z_+ D_+ + |z_-| D_-} \frac{RT}{F} \ln \frac{c_2}{c_1} \quad E_D = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_-^{(1)}}{a_-^{(2)}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_+^{(2)}}{a_+^{(1)}}$$

1. Во сколько раз отличаются удельные электропроводности водных растворов, содержащих 10^{-3} М и 10^{-7} М уксусной кислоты, при температуре 25 °С?

2. Потенциал кадмиевого электрода в растворе 0.01М хлорида кадмия, измеренный при 25 °С относительно какого-то электрода сравнения, равен -0.668 В. Что это за электрод сравнения и насколько изменится потенциал кадмиевого электрода после добавления в раствор цианида натрия до концентрации 0.1 М? Гидролизом пренебречь.

3. Используя модель Борна, оцените, для каких величин ϵ присутствие Na^+ в насыщенном растворе NaCl при 25 °С не будет определяться аналитически методом с чувствительностью 10^{-5} М?

4. На сколько изменится рН раствора 0.0005 М хлорной кислоты при температуре 42 °С после добавления в него 0.1 М хлорида натрия?

Строение заряженных межфазных границ. Понятия, термодинамика, феноменология

Васильев Сергей Юрьевич
(wasq@elch.chem.msu.ru)

<http://www.elch.chem.msu.ru/rus/prgfnm.htm>

Составляющие электрохимических систем и важнейшие явления

Межфазная граница

Электрод
(электронная или смешанная
проводимость)

Электролит
(ионная проводимость)

Перенос электрона
(electron transfer)



Массоперенос



Адсорбция

Адсорбция

7.1-7.4

Энергия частицы в объеме и на границе раздела фаз различна



Равновесная концентрация изменяется вблизи границы раздела



Пространственное разделение зарядов

$$C = \frac{dq}{dE}$$

Обратимая
поверхностная
работа

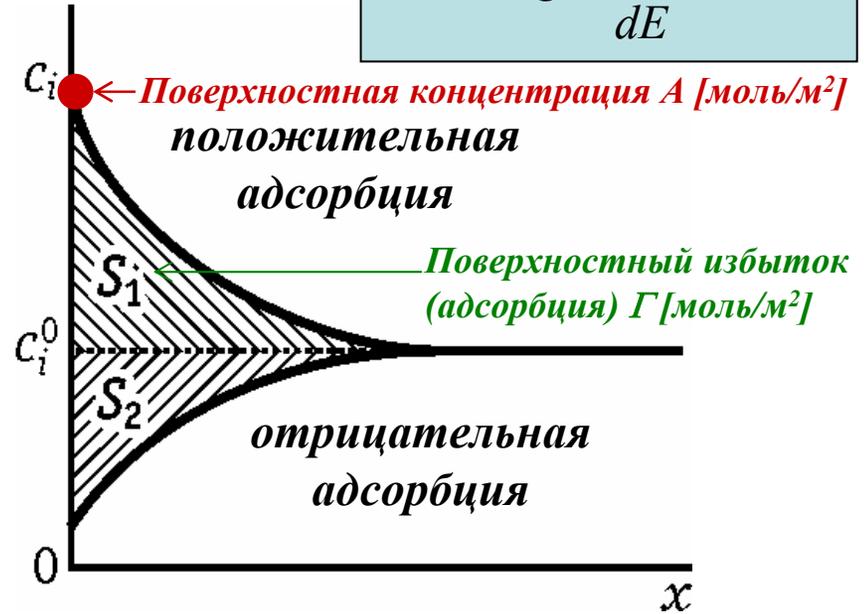
Поверхностный
избыток

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

Уравнение Гиббса

$$\Gamma_{орг}^в = \Gamma_{орг} - \Gamma_в \frac{N_{орг}}{N_в}$$

относительный
поверхностный избыток



Потенциал нулевого заряда ($E_{q=0}$)

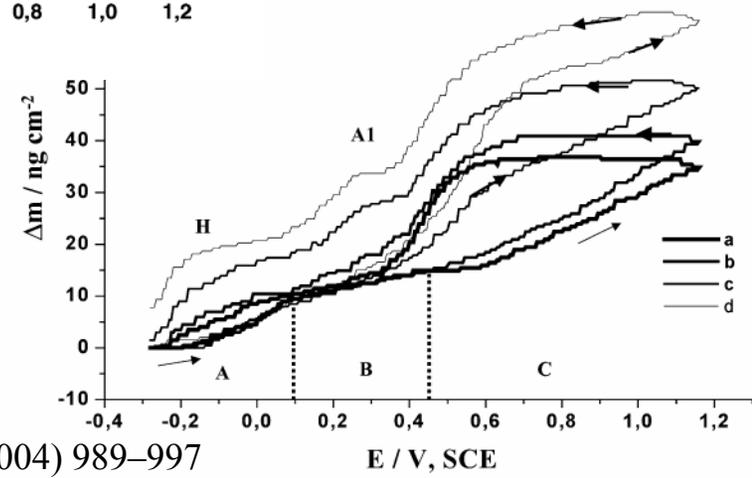
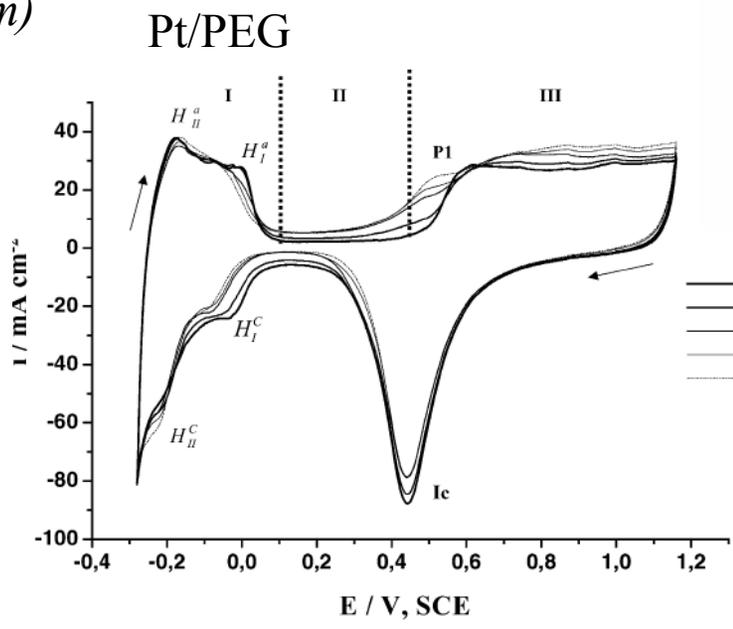
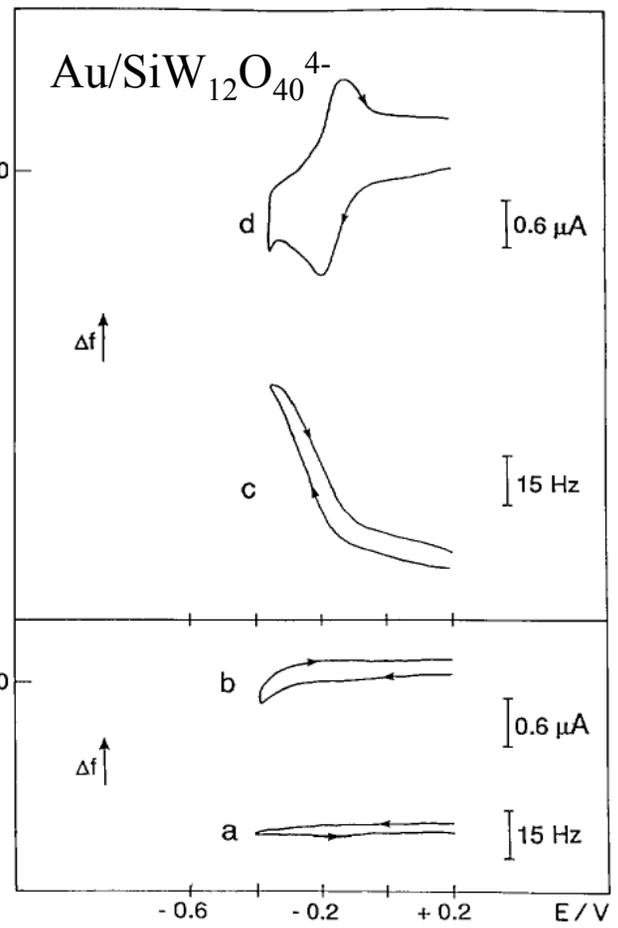
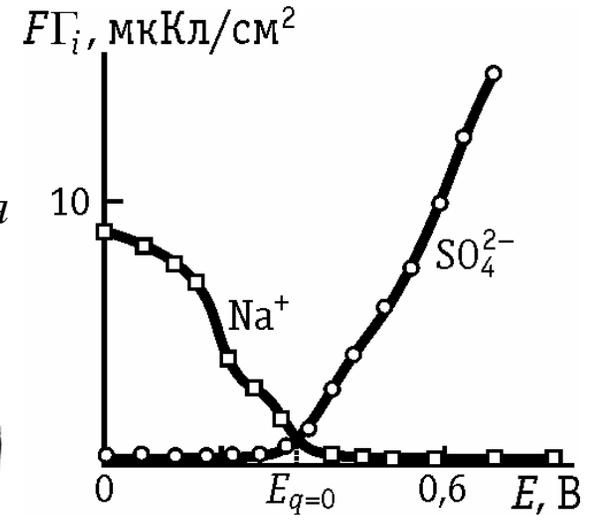
$$q = -F \sum_i (z_i \Gamma_i)$$

А.Н.Фрумкин (1927 г.)

Идеально поляризуемый электрод – нет электрохимических реакций, только изменение q

Классические методы исследования

- Адсорбционный ($\Delta m < 1$ нМ/см², $q < 30-400$ мкКл/см²)
 - радиоактивные индикаторы
 - электропроводность, титрование, спектрофотометрия
 - EQCM (от 1 нг) ($\Delta f \sim \Delta m$)



Классические методы исследования

- Электрокапиллярный

Пограничное натяжение

Жидкий электрод: $\gamma = \sigma$

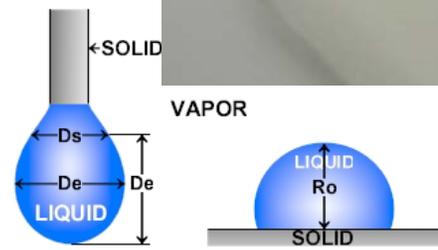
Твердый электрод: $\gamma = \sigma + \frac{d\sigma}{d \ln s}$

- Стационарная капля

- Капиллярный электрометр



Pendant Drop

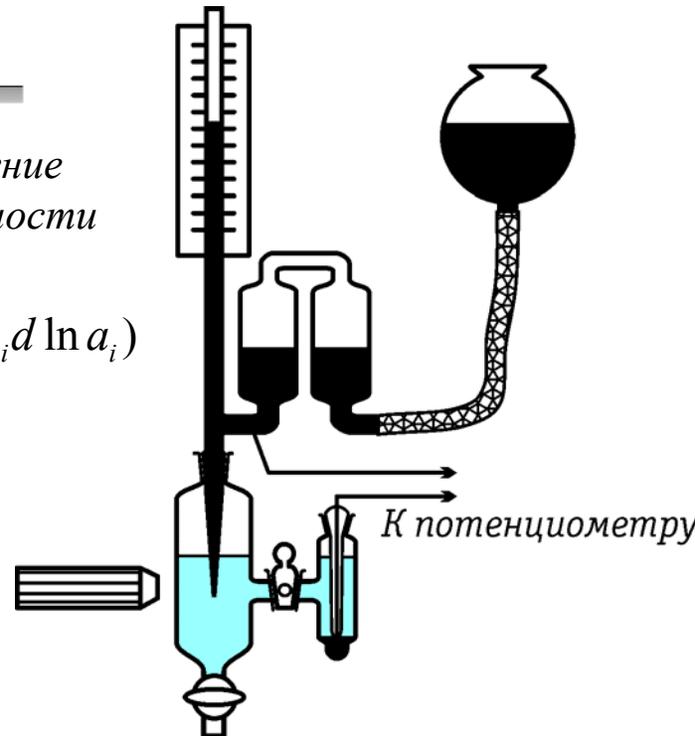
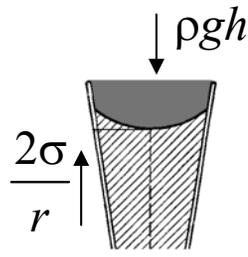


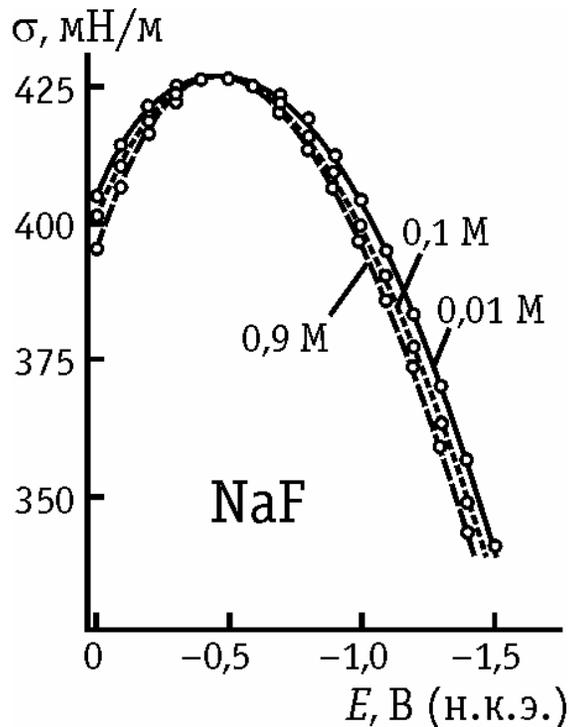
основное уравнение электрокапиллярности

$$d\sigma = -qd(\Delta_p^{Hg} \phi) - \sum_i (\Gamma_i d\mu_i) = -qdE_j - q \frac{RT}{z_j F} d \ln a_j - RT \sum_i (\Gamma_i d \ln a_i)$$

$$d\sigma = -qdE - RT \sum_i (\Gamma_i d \ln a_i)$$

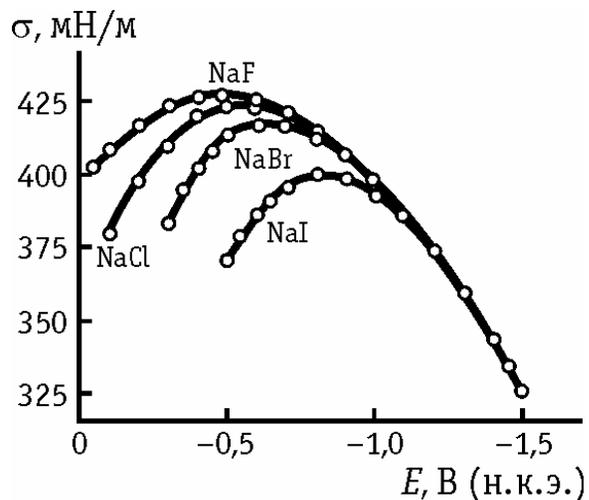
$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial E} \right)_{a_i} = -q \quad \text{Уравнение Липпмана}$$



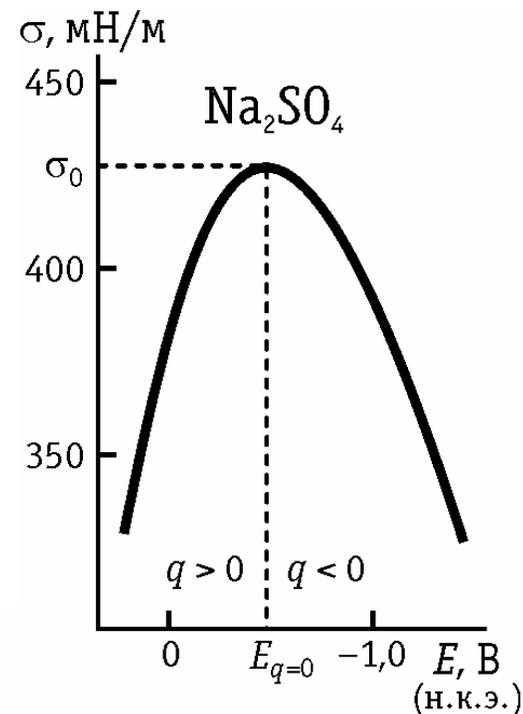


Снижение σ с ростом концентрации раствора ($E = \text{const}$)

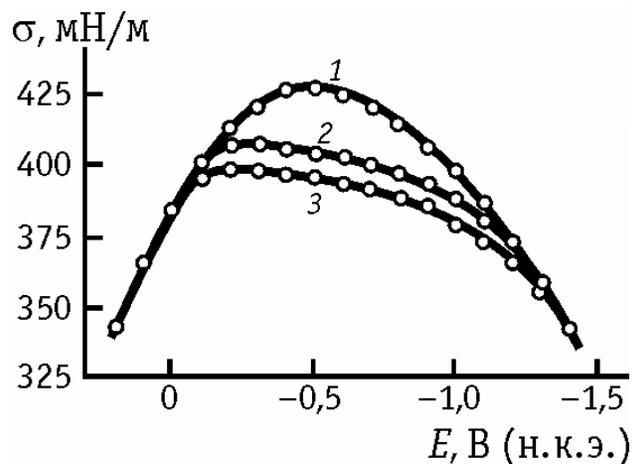
$$\Gamma_{орг} = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln a_{орг}} \right)_E$$



Специфическая адсорбция



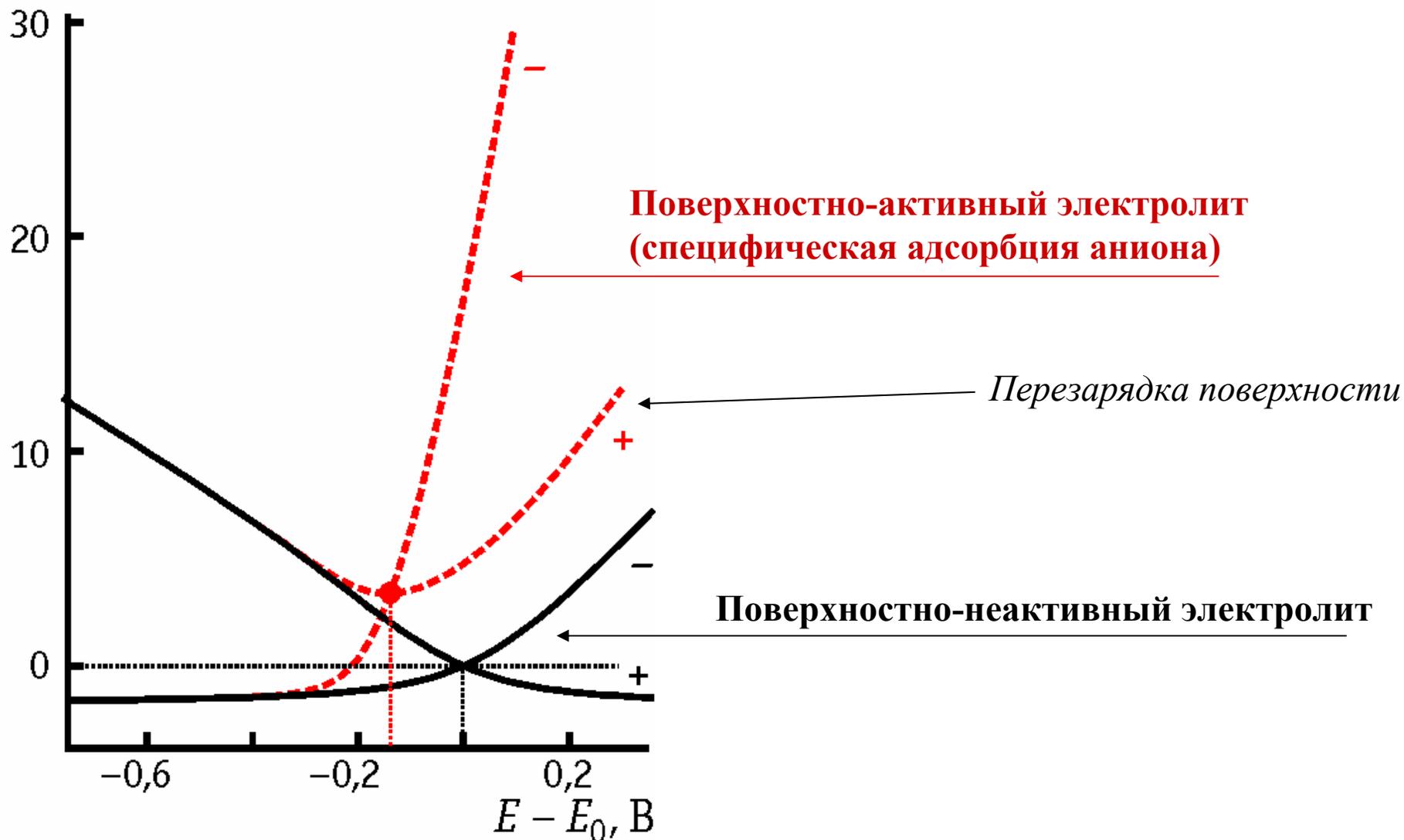
Асимметрия в несимметричном электролите



Органические соединения

Поверхностные избытки

$F\Gamma_i, \text{мкКл/см}^2$

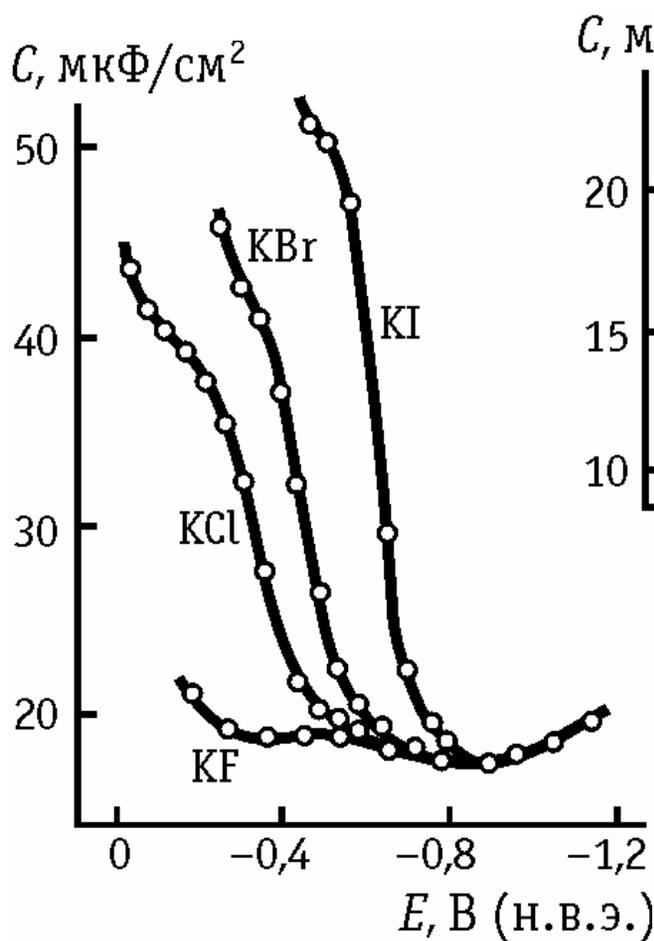


Приведенная шкала (потенциал относительно $E_{q=0}$)

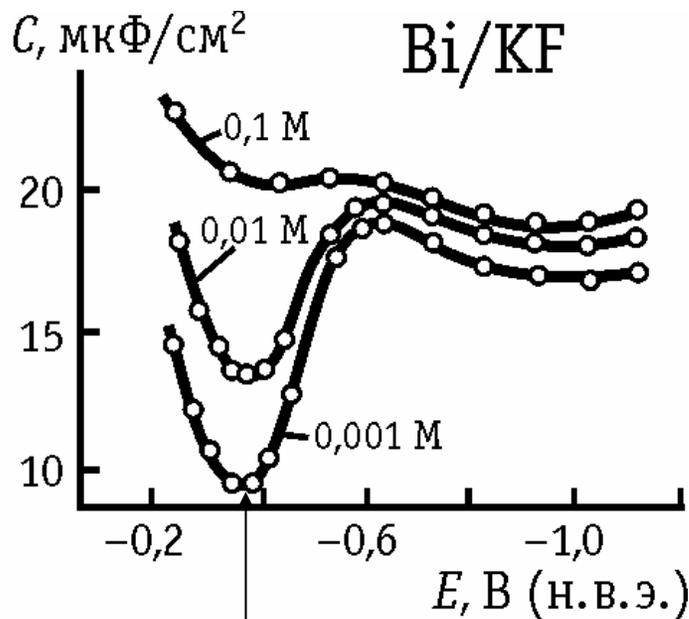
Дифференциальная емкость

7.4

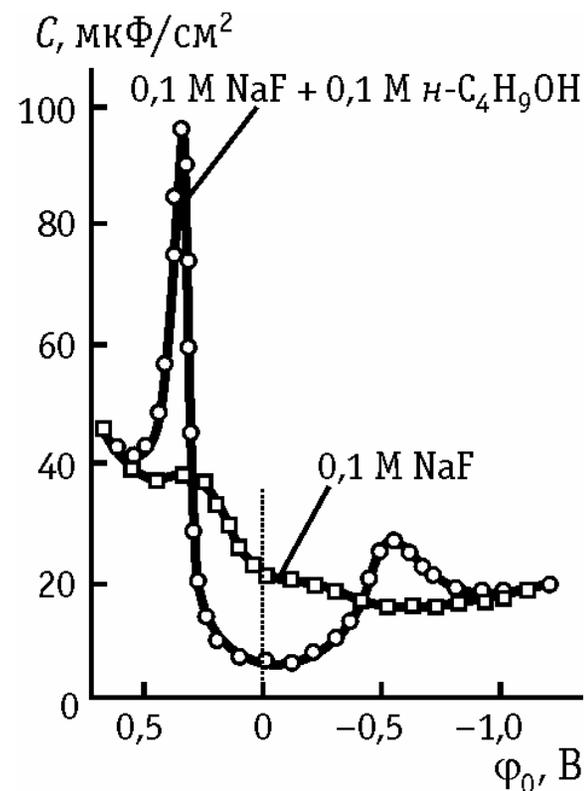
Импеданс – комплексное сопротивление цепи $Z = R - \frac{j}{\omega C}$



Рост C при
специфической
адсорбции



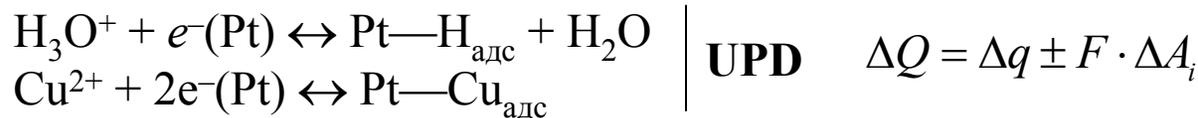
Снижение C при
снижении концентрации
раствора ($E = \text{const}$)



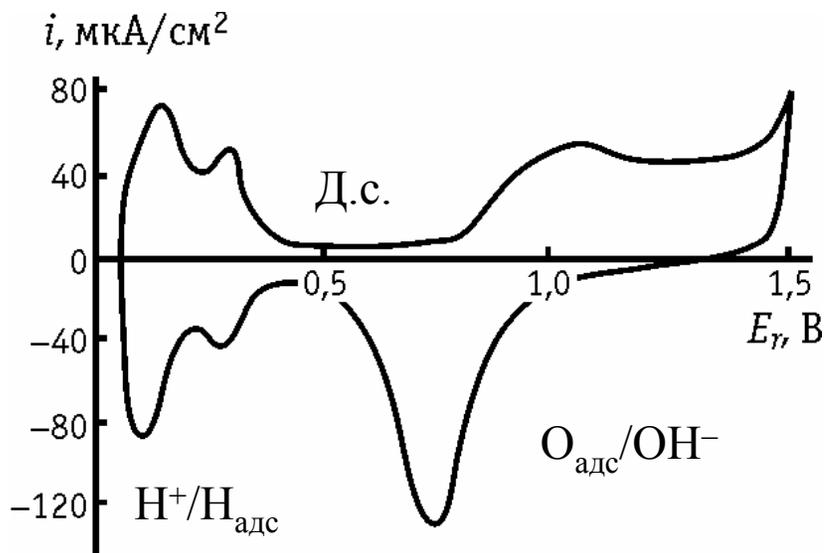
$$\frac{dU}{dt} = R \frac{dI}{dt} + \frac{I}{C}$$

$$U = RI + \frac{\Delta Q}{C}$$

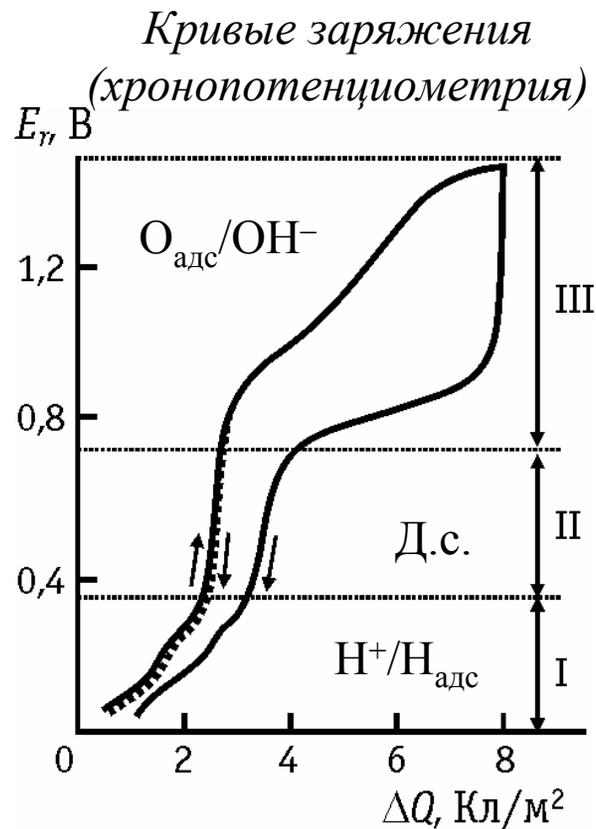
Идеально поляризуемый и совершенно поляризуемый электроды



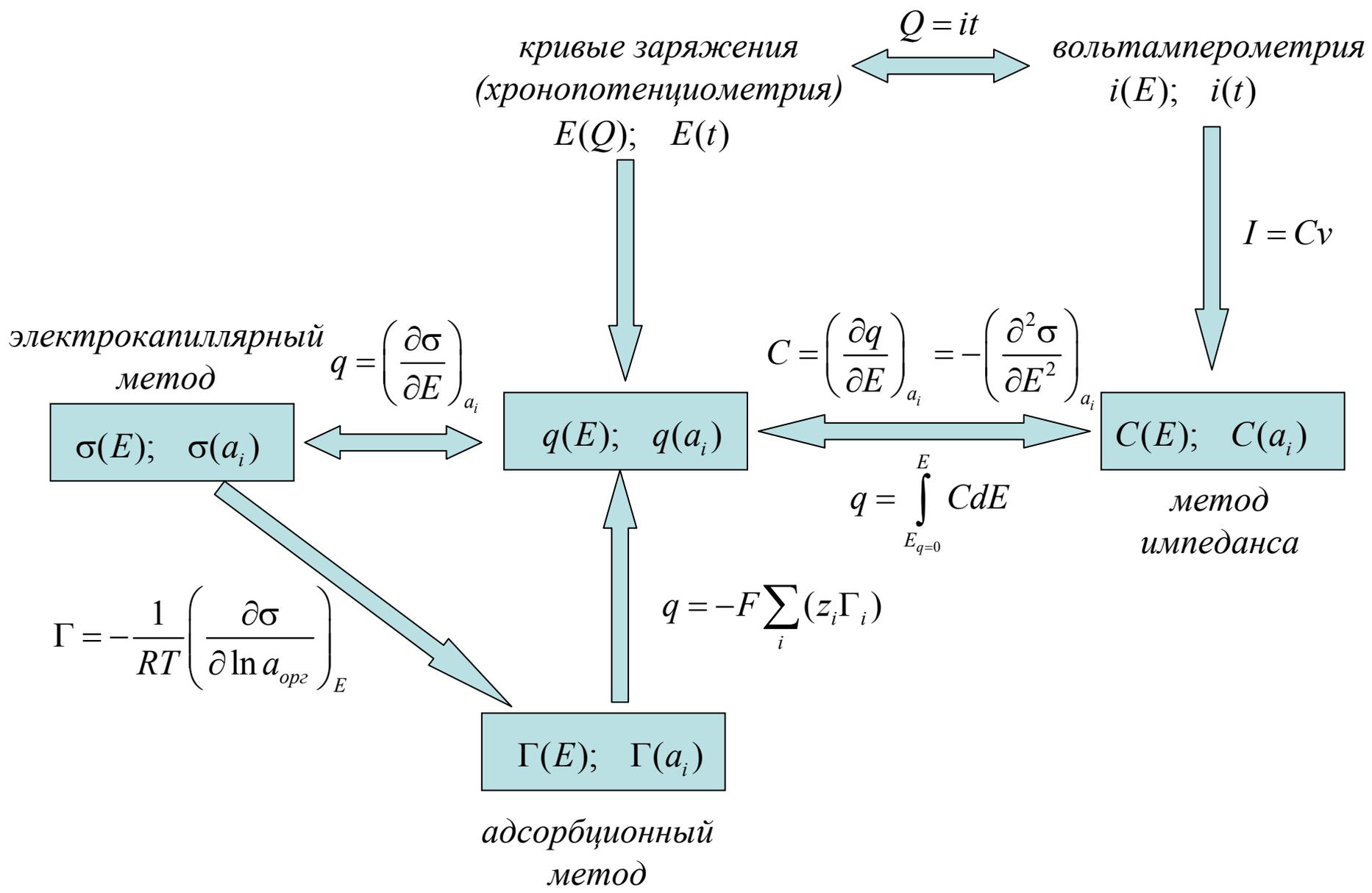
$$\frac{dE}{dt} = \frac{dU}{dt} - R \frac{dI}{dt} = v = \text{const} \quad \longrightarrow \quad I = Cv \quad \text{вольтамперометрия с линейной разверткой потенциала}$$



$$\int i dt \quad \longrightarrow$$



Взаимосвязь методов...



Модельные представления

7.11

1853 г. Г. Гельмгольц — модель плоского конденсатора $C = \frac{\epsilon\epsilon_0}{d}$

1910 г. Ж. Гуи, 1913 г. Д. Чапмен — теория диффузного слоя

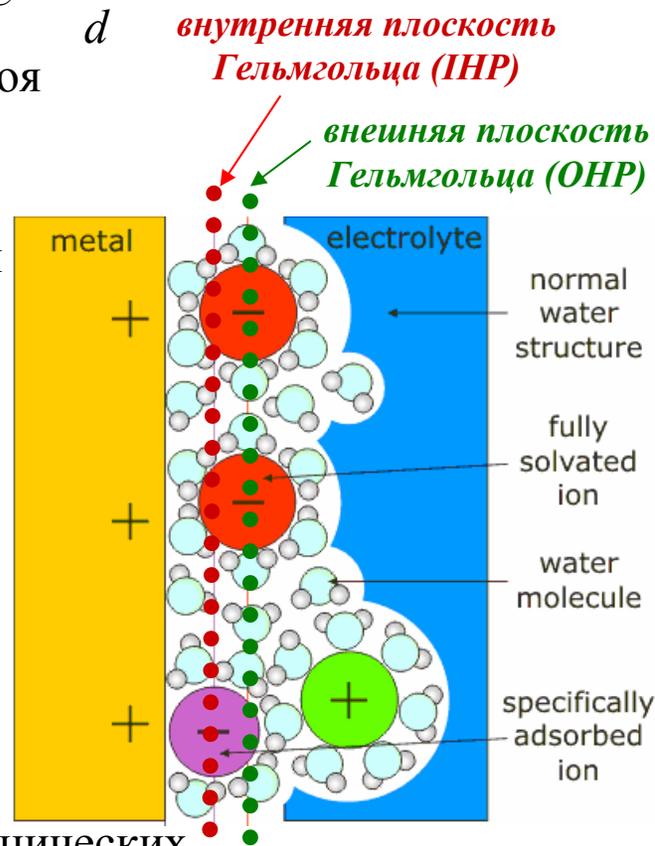
1924 г. О. Штерн — учет собственного размера ионов

1947-1958 гг. Д. Грэм — специфически адсорбирующиеся ионы подходят ближе

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{мет}} + \frac{1}{C_{диф}} + \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_2} = \frac{1}{C_{плотн}} + \frac{1}{C_{дифф}}$$

не зависит от состава раствора

не зависит от природы электрода

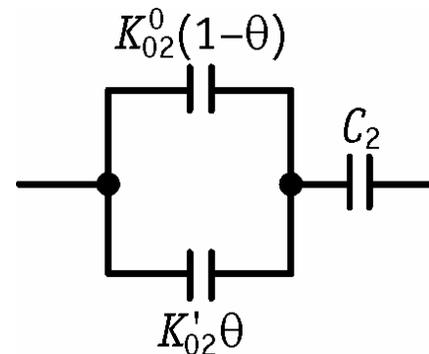


1926 г. Модель Фрумкина–Дамаскина для адсорбции органических соединений (два параллельных конденсатора)

1976 г. Модель Алексеева–Попова–Колотыркина для специфической адсорбции ионов

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \theta \quad \beta(E)c = \frac{\theta}{1-\theta} \exp(-2a\theta) \quad \text{изотерма Фрумкина}$$

аттракционная постоянная



Распределение потенциала в диффузном слое

7.12

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\epsilon\epsilon_0} \longrightarrow \frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{F}{\epsilon\epsilon_0} \sum_i c_i^0 z_i \exp\left(-\frac{z_i F \phi}{RT}\right)$$

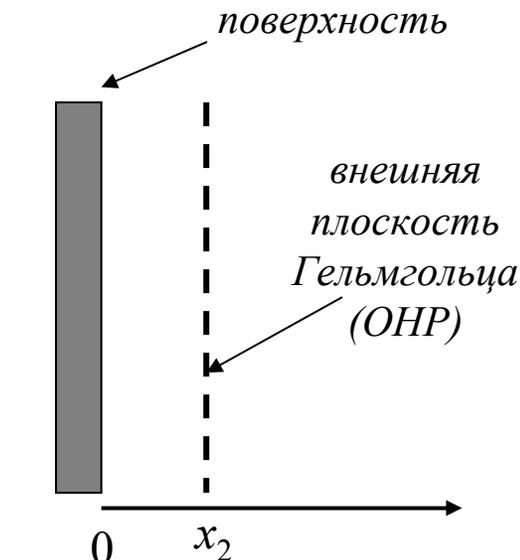
Уравнение Пуассона

Уравнение Пуассона-Больцмана

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

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{2Fc}{\epsilon\epsilon_0} \operatorname{sh}\left(\frac{F\phi}{RT}\right)$$

1,1-электролит



Поле изменяется **только вдоль нормали** к поверхности

$$q_2 = -2\sqrt{2RT\epsilon\epsilon_0} \sqrt{c} \operatorname{sh}\left(\frac{F\phi_2}{2RT}\right) \quad \phi_2 = \frac{2RT}{F} \operatorname{arcsch} \frac{q}{2\sqrt{2RT\epsilon\epsilon_0} \sqrt{c}}$$

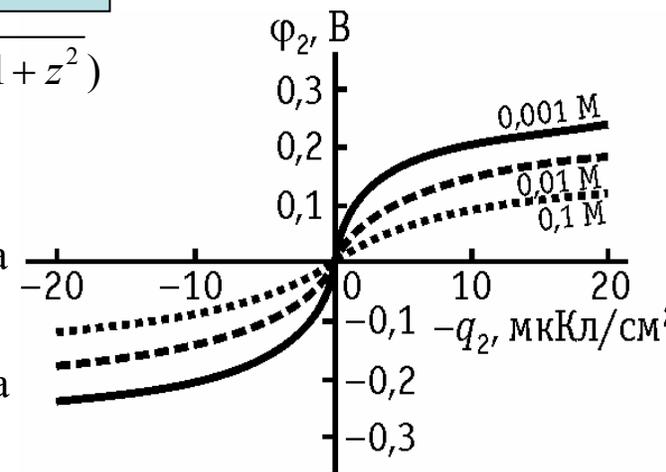
$$q_2 = -q \quad \frac{d(\operatorname{arcsch} z)}{dz} = \frac{1}{\sqrt{1+z^2}}$$

$$\operatorname{arcsch} z \equiv \ln(z + \sqrt{1+z^2})$$

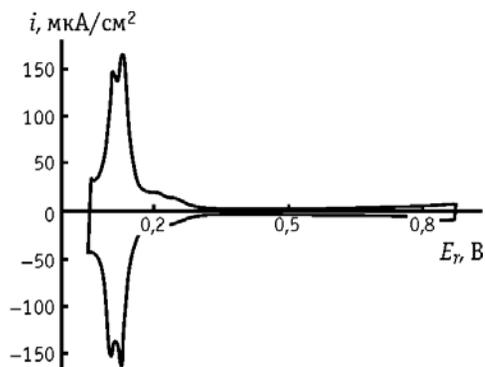
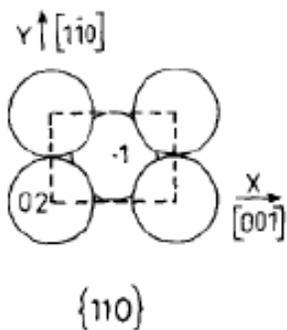
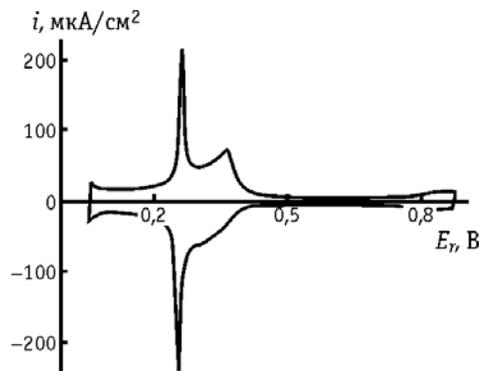
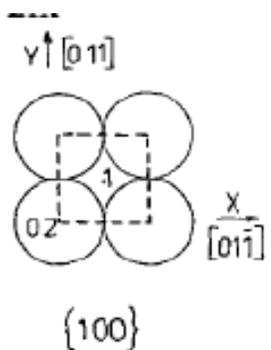
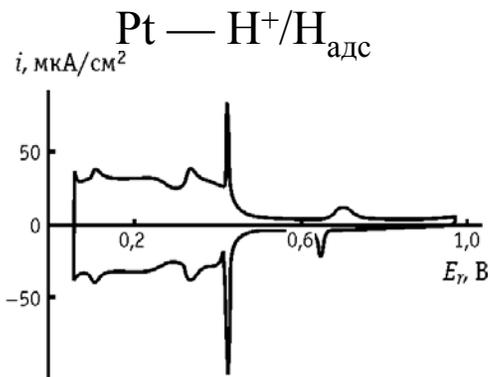
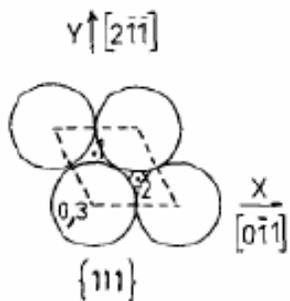
$$C_2 = -\left(\frac{\partial q_2}{\partial \phi_2}\right)_c = \frac{F}{2RT} \sqrt{8RT\epsilon\epsilon_0 c + q^2}$$

$$\phi_x = \phi_2 \exp[-\kappa(x - x_2)]$$

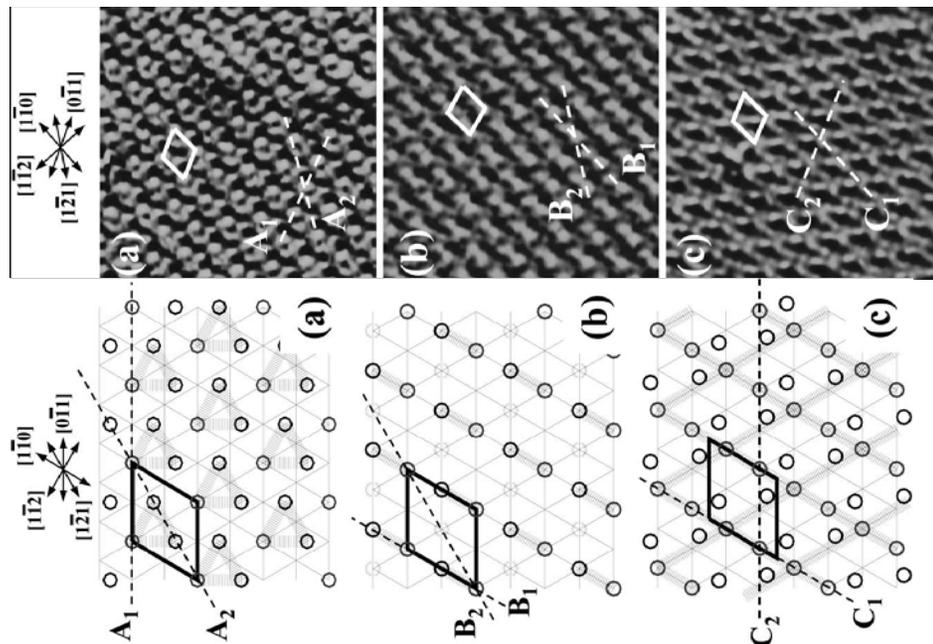
- При $q=\text{const}$ потенциал растет при снижении концентрации электролита
- Чем выше концентрация, тем круче спад потенциала с расстоянием



Структурная чувствительность адсорбции

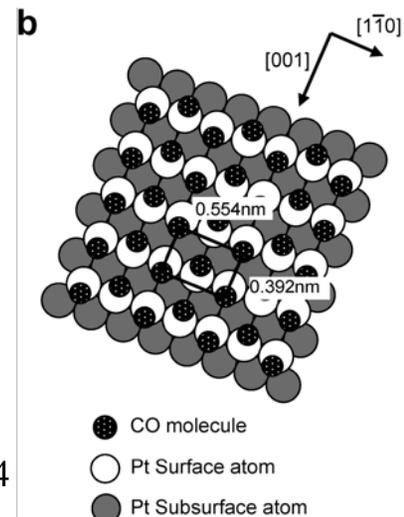
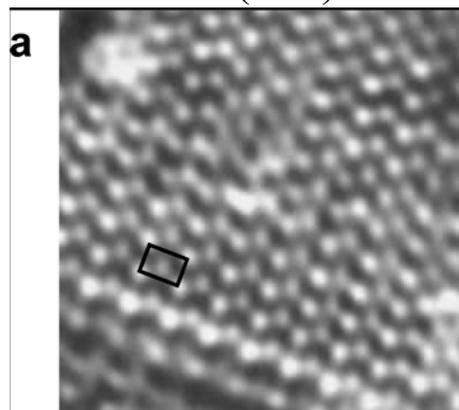


Pt(111) — CO



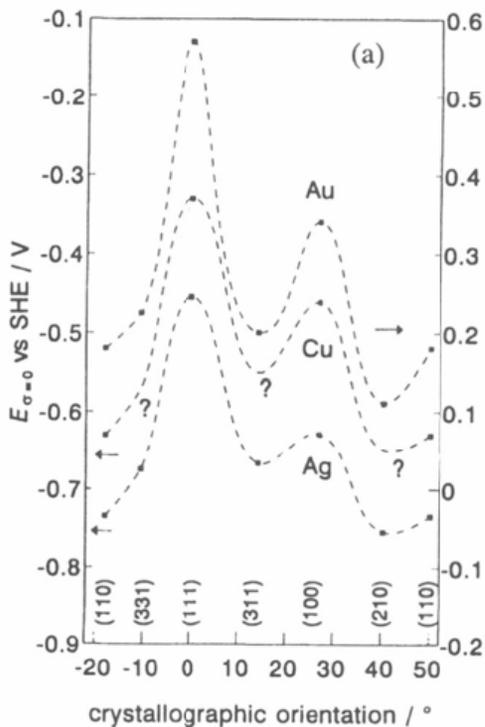
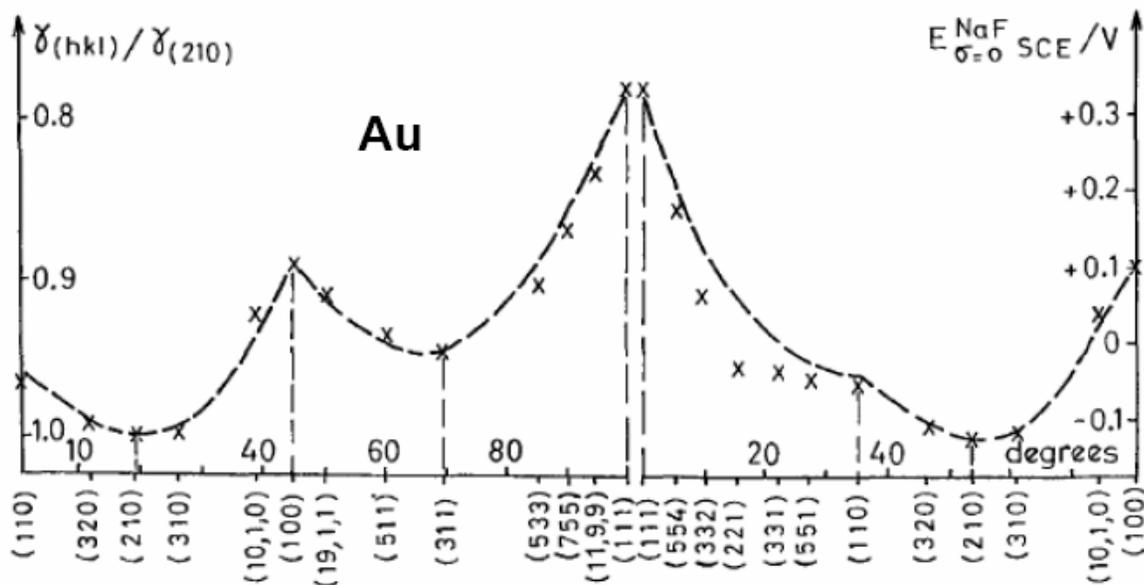
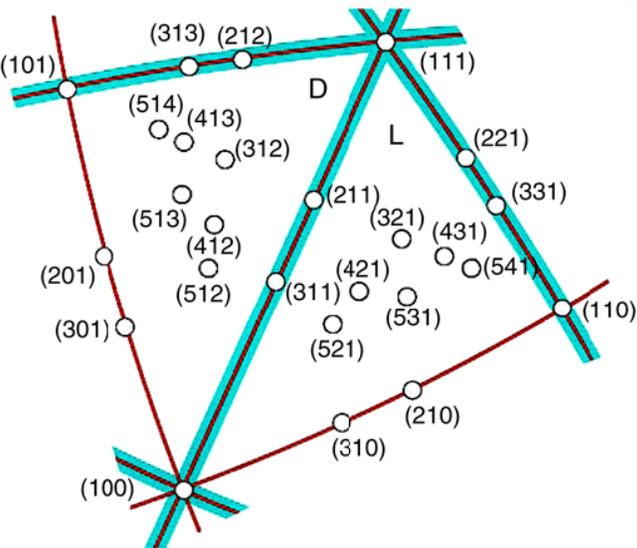
Chem. Commun., 2006, 2191–2193

Pt(110) — CO



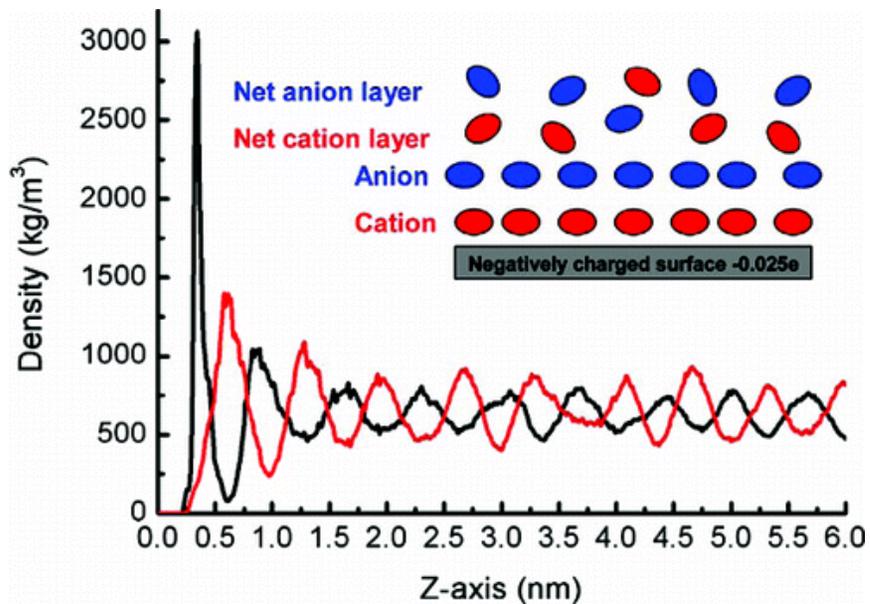
Langmuir 2010, 26(12), 9191–9194

Структурная чувствительность адсорбции

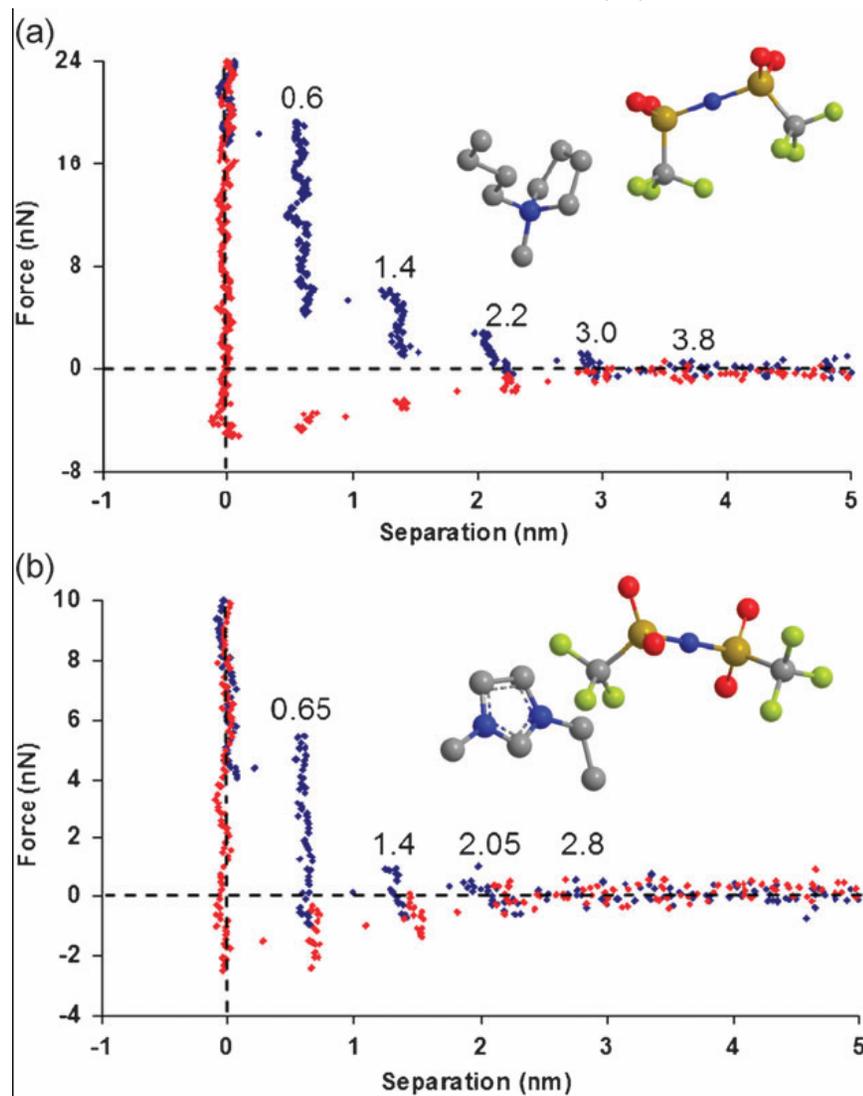


Зависимость обратимой поверхностной работы и потенциала нулевого заряда от плотности ступеней и кристаллографической ориентации поверхности

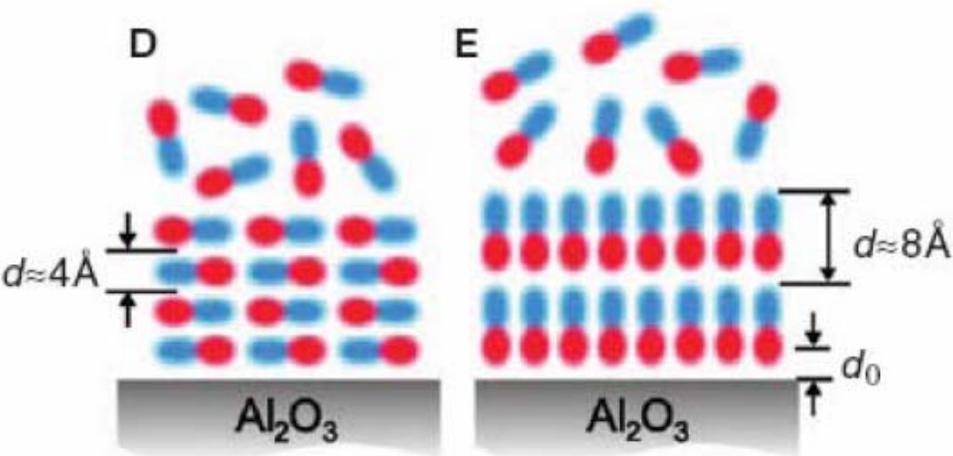
Межфазная граница в расплавах и ионных жидкостях



Langmuir, 2010, 26 (15), pp 12667–12672



Phys. Chem. Chem. Phys., 2010, 12, 1724–1732



Совершенно поляризуемый электрод

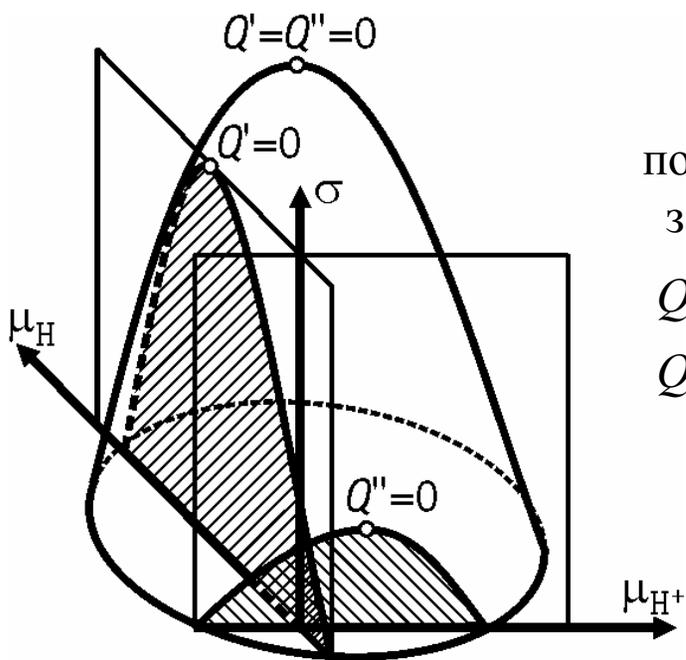


$$dE = \frac{d\mu_{\text{H}^+}}{F} - \frac{d\mu_{\text{H}}}{F}$$

$$d\sigma = -\Gamma_{\text{H}}d\mu_{\text{H}} - \Gamma_{\text{H}^+}d\mu_{\text{H}^+} - \sum_{i \neq \text{H}, \text{H}^+} \Gamma_i d\mu_i$$

$A_i(E)$ — эксперимент:

- Вольтамперометрия
- Кривые заряжения (хронопотенциометрия)



$$\Delta Q = \Delta q \pm F \Delta A_i$$

↑ полный заряд ↑ свободный заряд

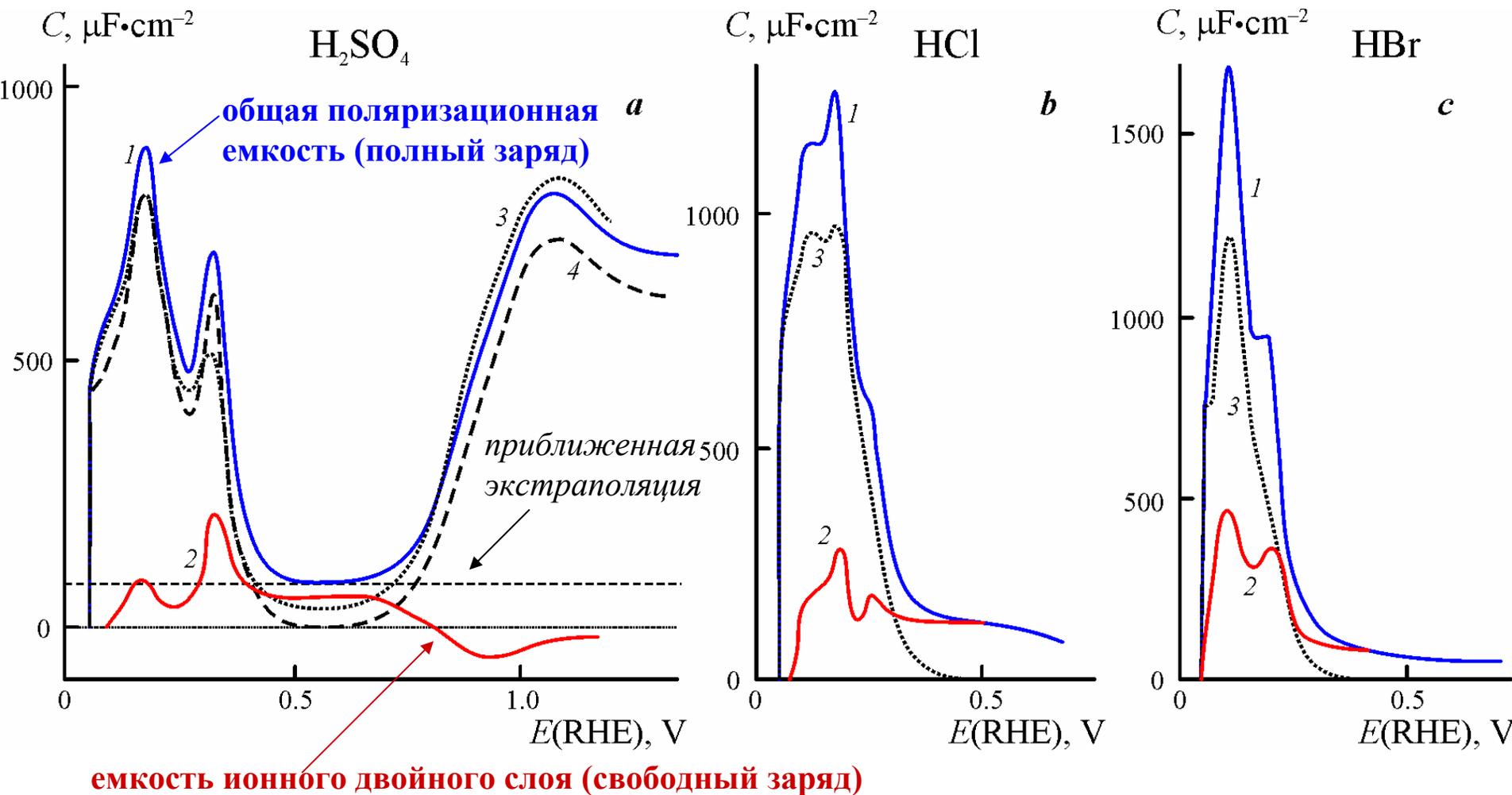
$$Q' = -F\Gamma_{\text{H}} = q - FA_{\text{H}}$$

$$Q'' = -F\Gamma_{\text{H}^+} = q + FA_{\text{H}^+}$$

изоэлектрический сдвиг потенциала

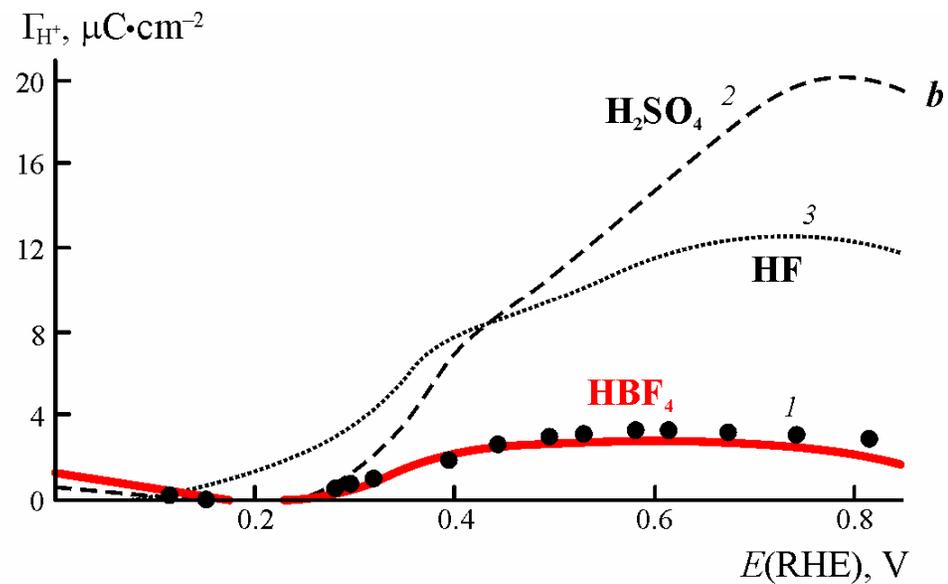
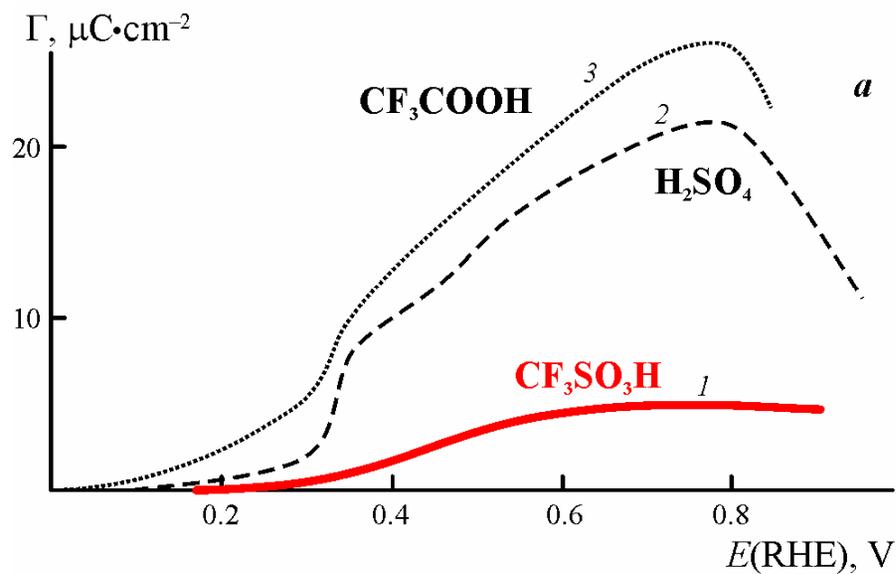
$$C_{\text{д.с.}} = -FC \left(\frac{\partial E_r}{\partial \mu_{\text{H}^+}} \right)_Q = \frac{C}{0.058} \left(\frac{\partial E_r}{\partial \text{pH}} \right)_Q$$

Соадсорбция водорода и ионов



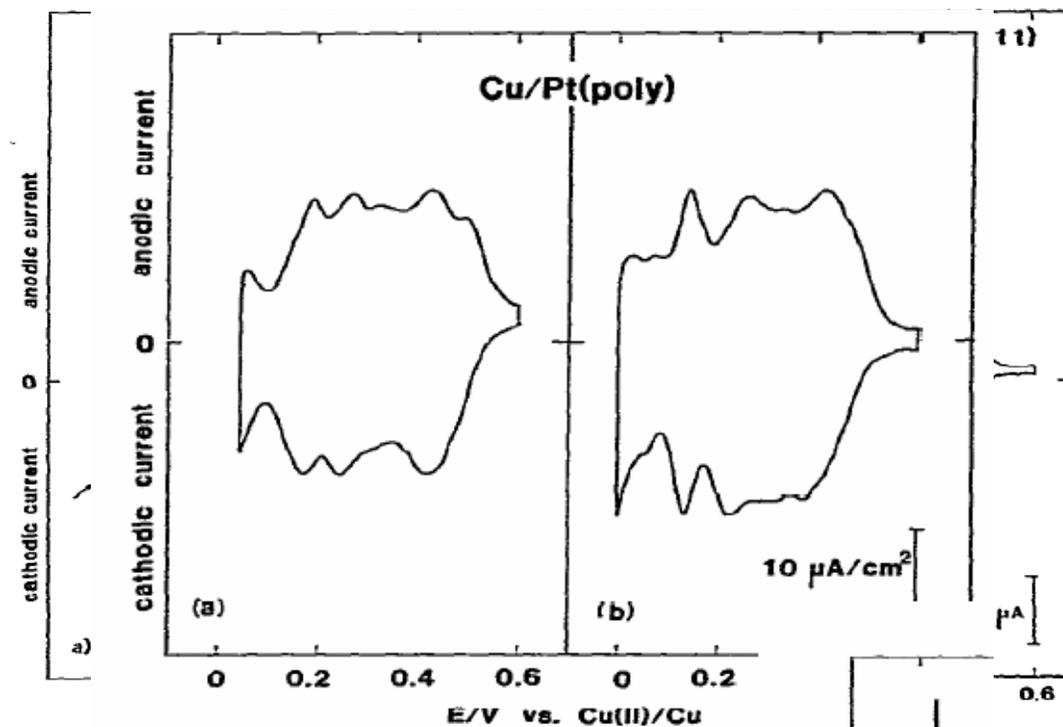
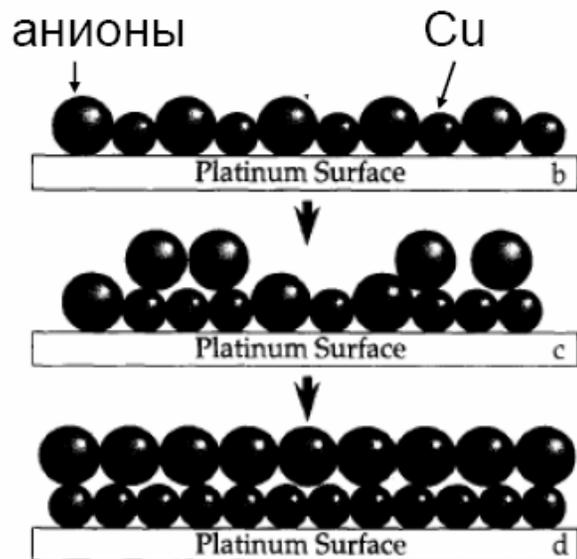
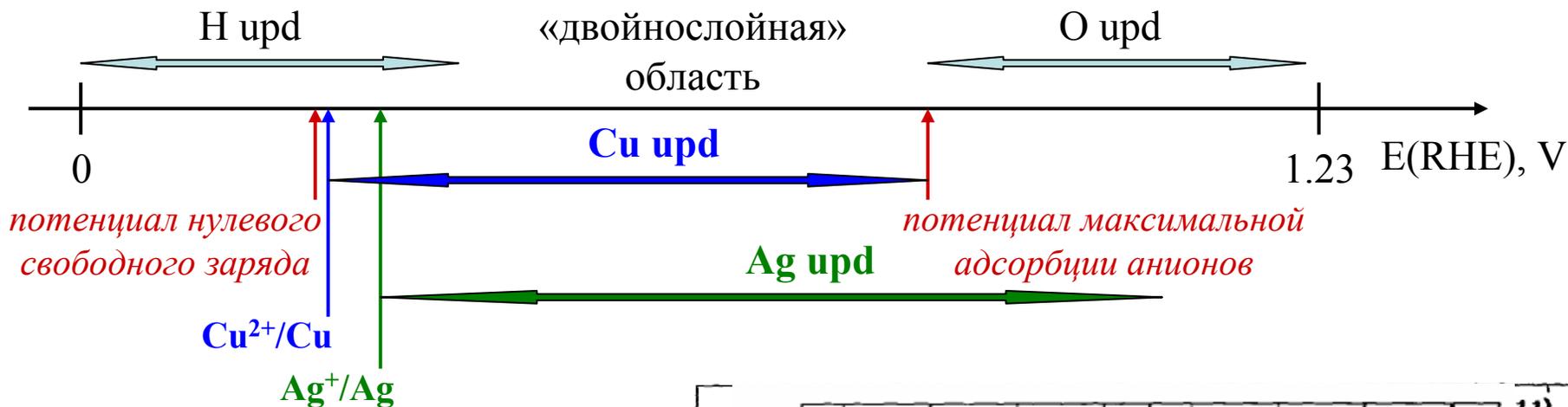
RHE – reversible hydrogen electrode (обратимый водородный электрод в том же растворе)

Слабо адсорбирующиеся ионы



Underpotential deposition (UPD)

образование адатомов при потенциалах положительнее равновесного



Оптические методы исследования

7.7

ИК

200–4000 см⁻¹

Видимая область

350–800 нм

УФ

FTIRS

Furier-transformed
infrared spectroscopy

ИК-спектроскопия с Фурье-
преобразованием

EMIRS

Electromodulation
infrared spectroscopy

ИК-спектроскопия с
модуляцией потенциала

SNIFTIRS

Substraction normalized
infrared spectroscopy

ИК-спектроскопия с
нормализацией вычитанием

Эллипсометрия

Интерферометрия

Модуляционная спектроскопия
отражения (электроотражение)

Нелинейно-оптические методы:

SHG

Second harmonic
generation

Генерация второй
гармоники

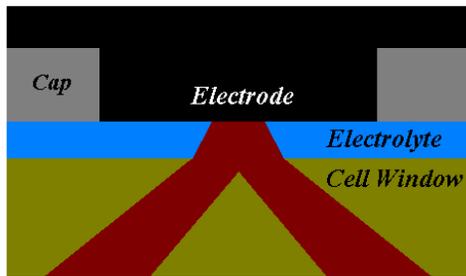
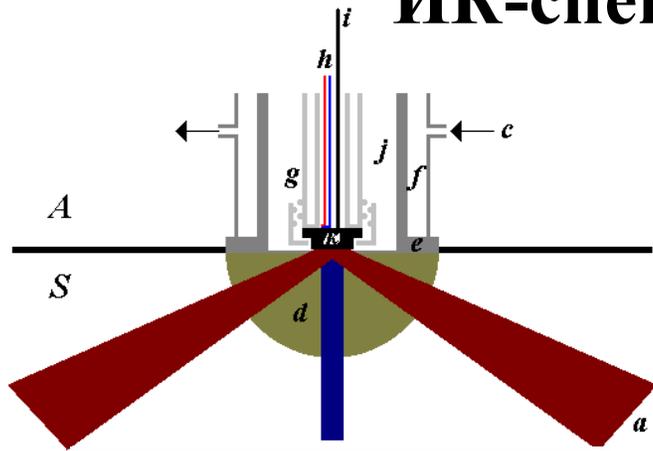
SERS

Surface enhanced Raman
scattering

Усиленное поверхностью
комбинационное
рассеяние

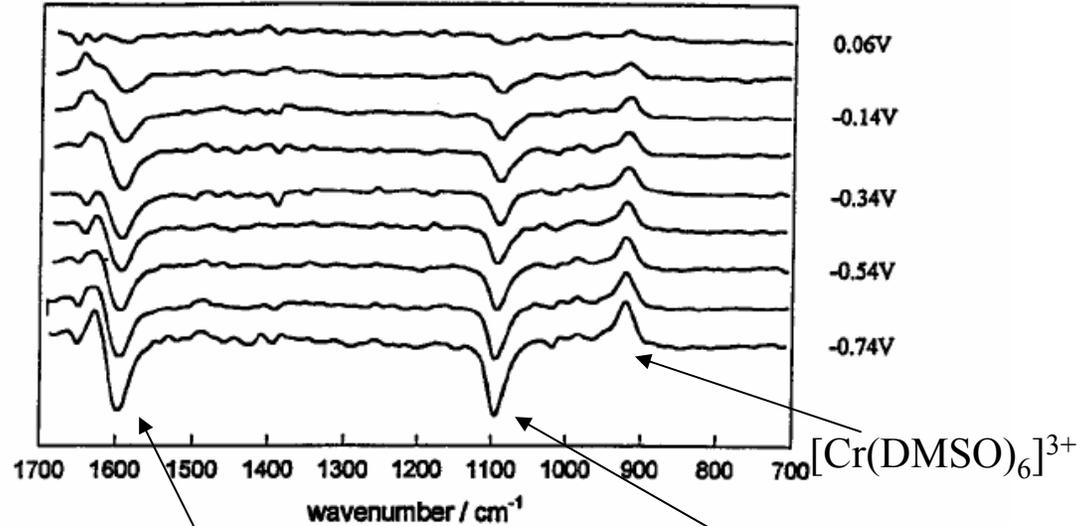
Фотоэлектронная
эмиссия

ИК-спектроскопия

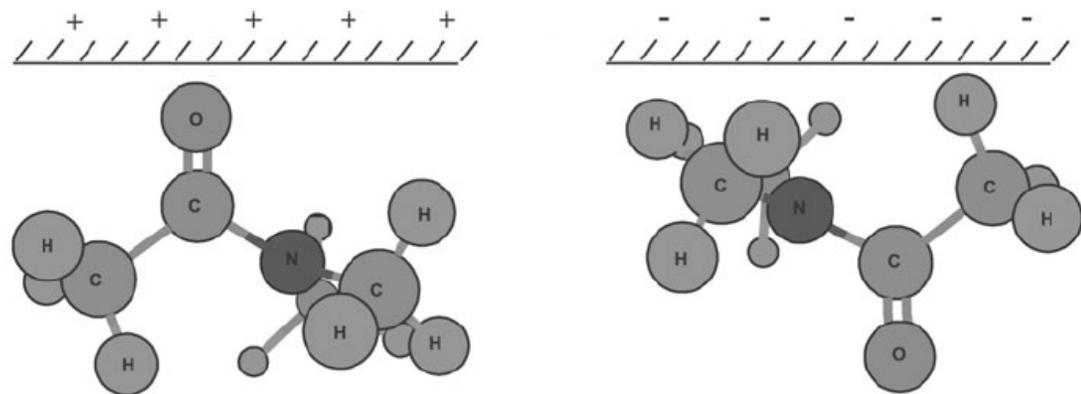
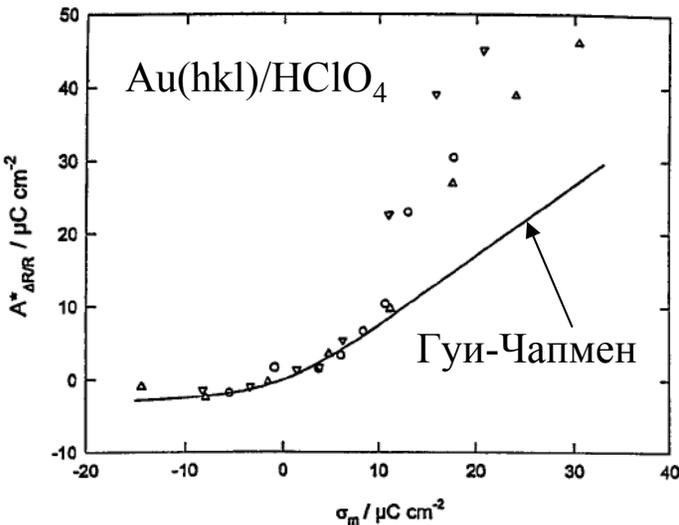


IR beam

$[\text{Cr}(\text{DMSO})_6](\text{ClO}_4)_3 / \text{DMAA}$



переориентация растворителя



Зондовые методы

STM – scanning tunneling microscopy (сканирующая туннельная микроскопия)

AFM – atomic force microscopy (атомно-силовая микроскопия)

Рентгеновская спектроскопия

EXAFS – extended X-ray absorption fine structure (метод расширенной тонкой структуры рентгеновского поглощения)

XANES – X-ray absorption near edge structure (спектроскопия структуры рентгеновского поглощения вблизи порога поглощения)

Прочее

XRD, ND – X-ray and neutron diffraction (рентгеновская и нейтронная дифракция)

DEMS – differential electrochemical mass-spectrometry (дифференциальная электрохимическая масс-спектрометрия)

EQCM (EQCN) – electrochemical quartz crystal micro(nano)balance (кварцевое микро- или нановзвешивание)

и многое, многое другое...

Зондовые методы

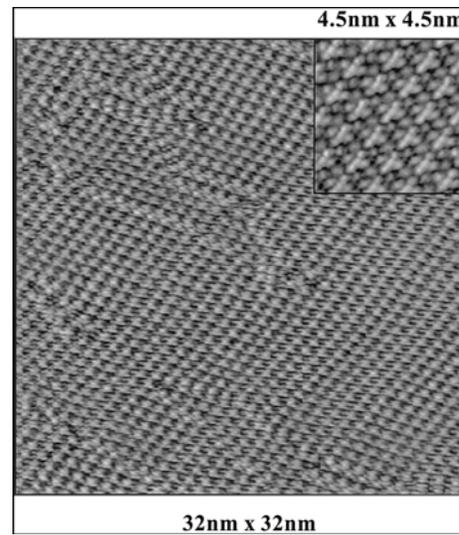
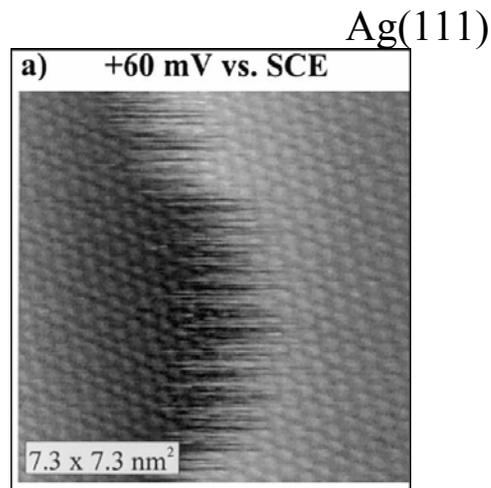
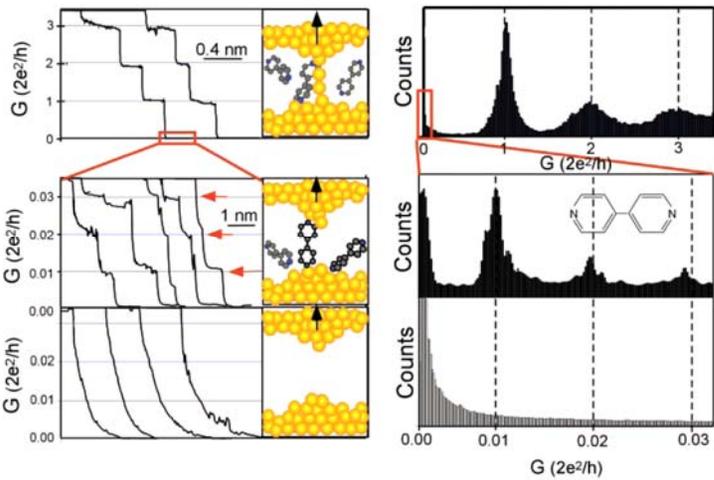


**Герд
Бинниг**

**Генрих
Рорер**

Нобелевская премия по физике (1986)

R.Sonnenfeld, P.K.Hansma (1986 г.) –
атомное разрешение в жидкости



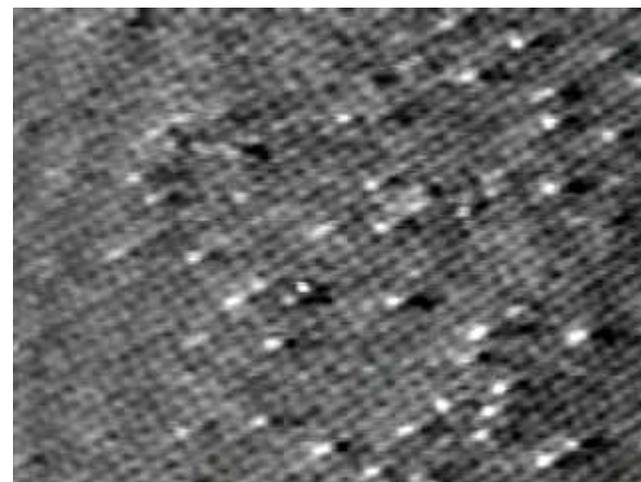
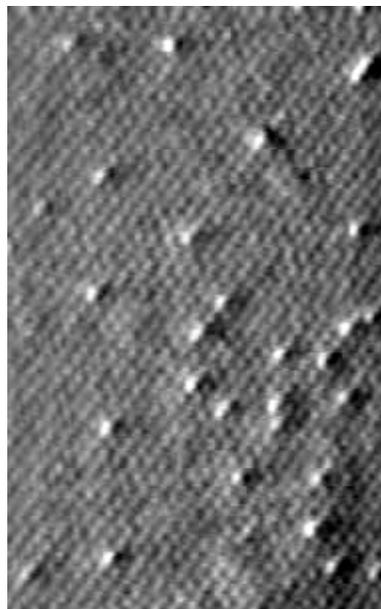
Au(100) / PdCl₄²⁻

D.M. Kolb : Electrochimica Acta 45 (2000) 2390 2387–2402

–0.38 V (SCE)

S²⁻/Cu(100)

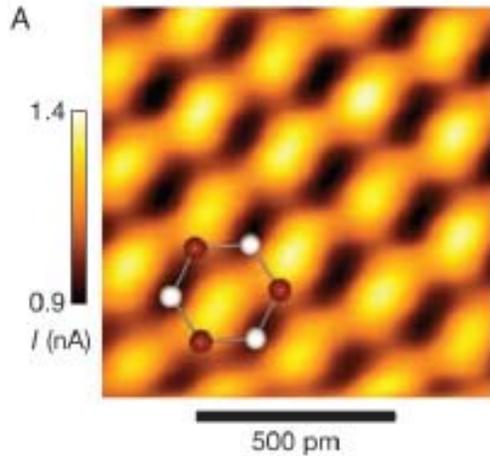
–0.42 V (SCE)



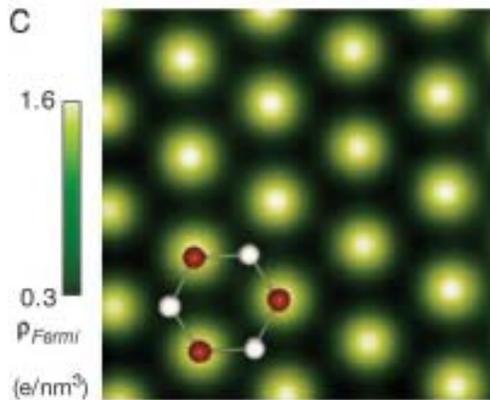
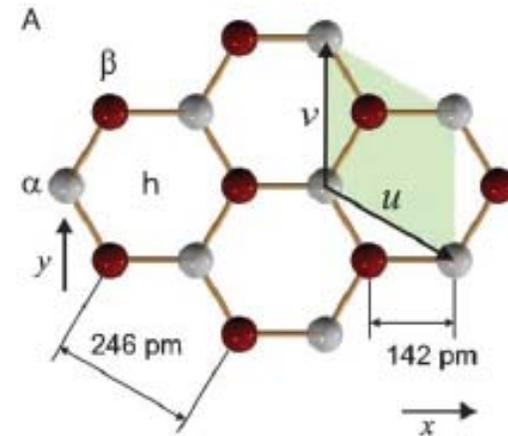
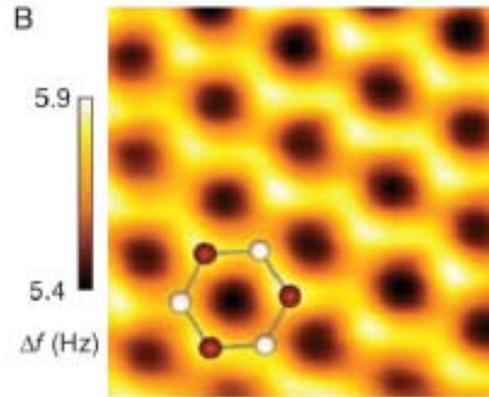
T.Tansel, O.M.Magnussen, VideoSTM Studies of Adsorbate Diffusion
at Electrochemical Interfaces, Phys.Rev.Lett. 96(2006)026101

Природа контрастов: HOPG

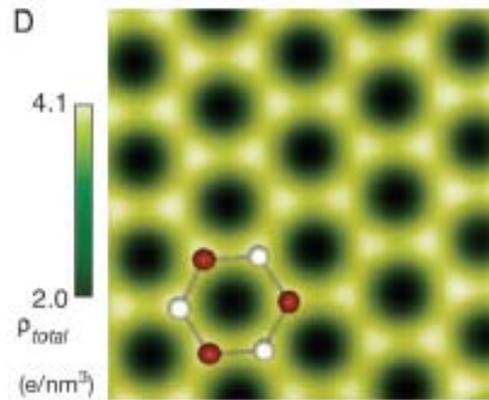
СТМ



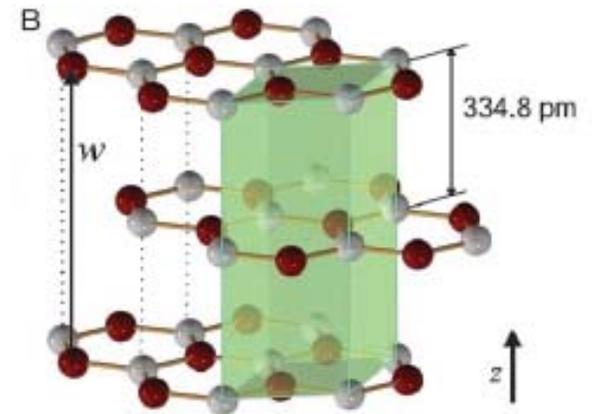
АСМ



Электронная плотность
вблизи уровня Ферми

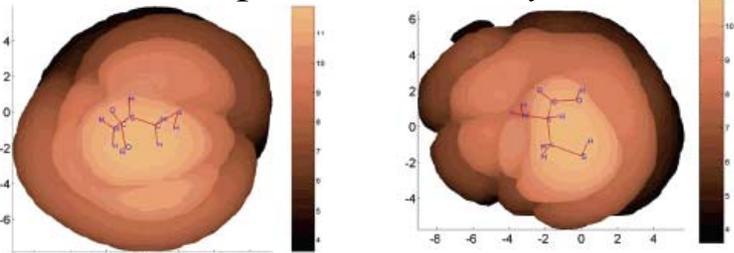


Суммарная электронная
плотность



Моделирование контрастов: цистеин/Au(111)

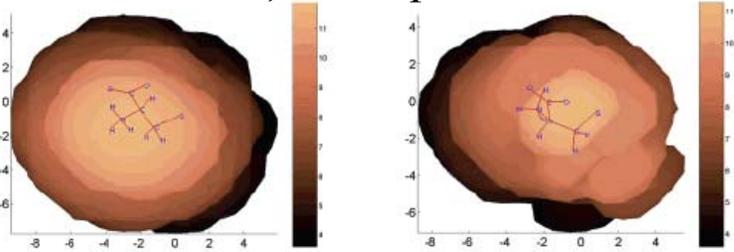
нейтральная молекула



a

цвиттер-ион

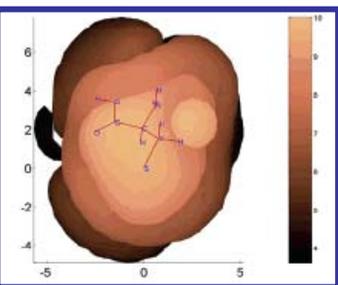
b



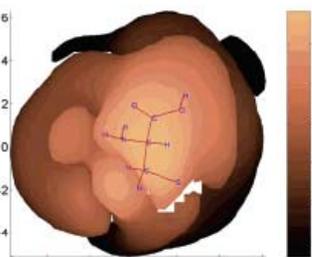
c

радикал

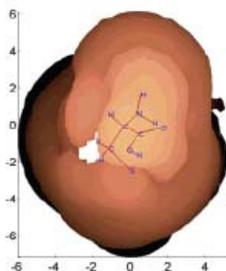
d



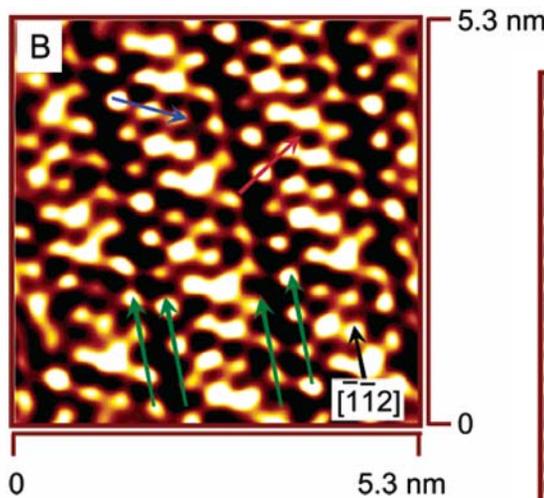
e



f



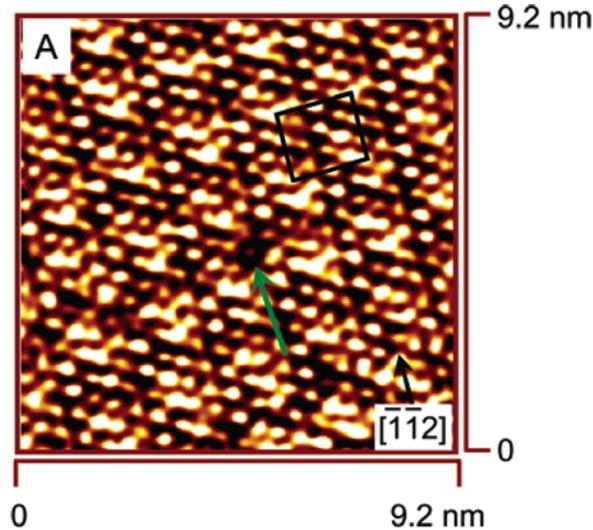
g



0

5.3 nm

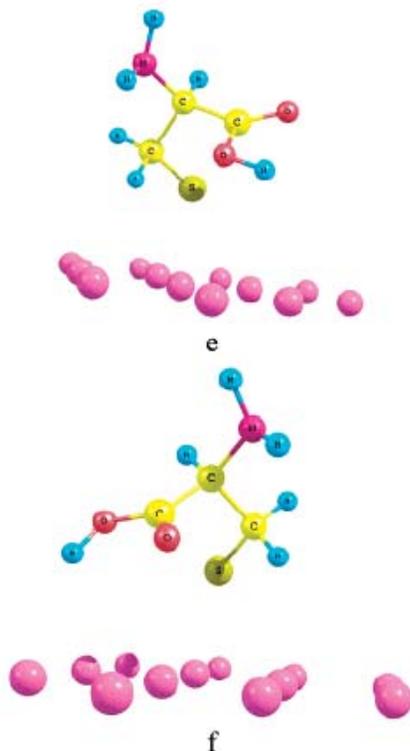
5.3 nm



0

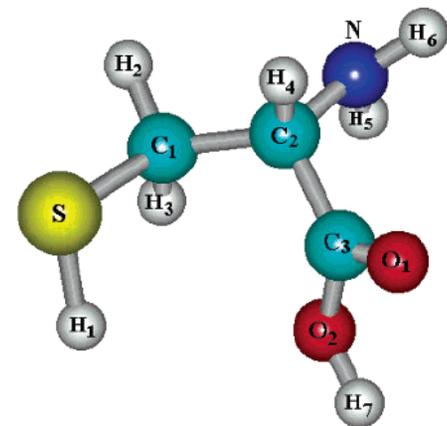
9.2 nm

9.2 nm

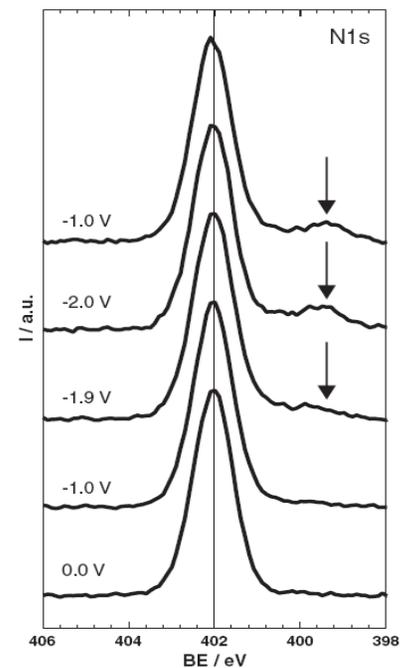
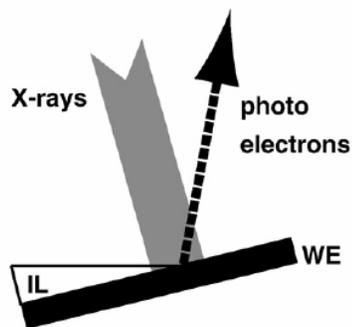
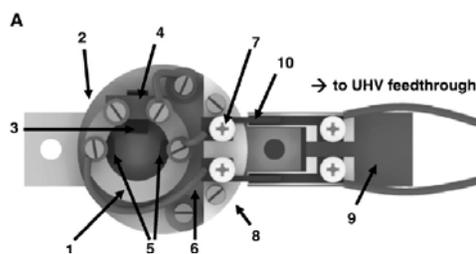
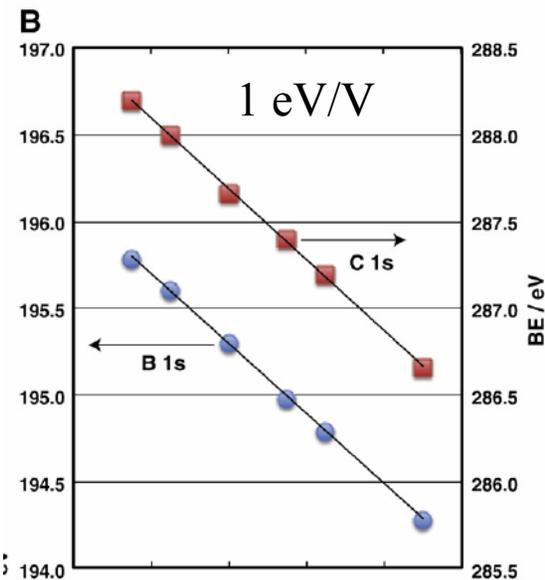
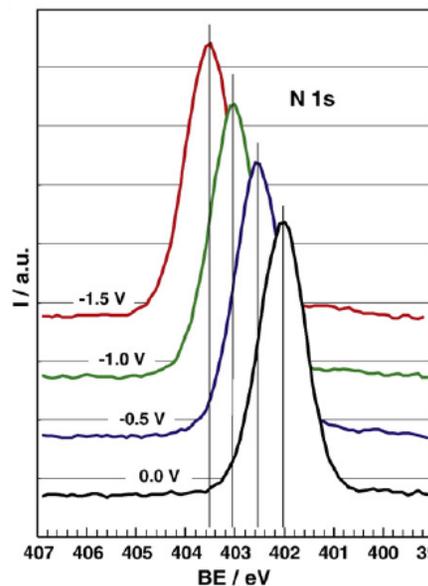
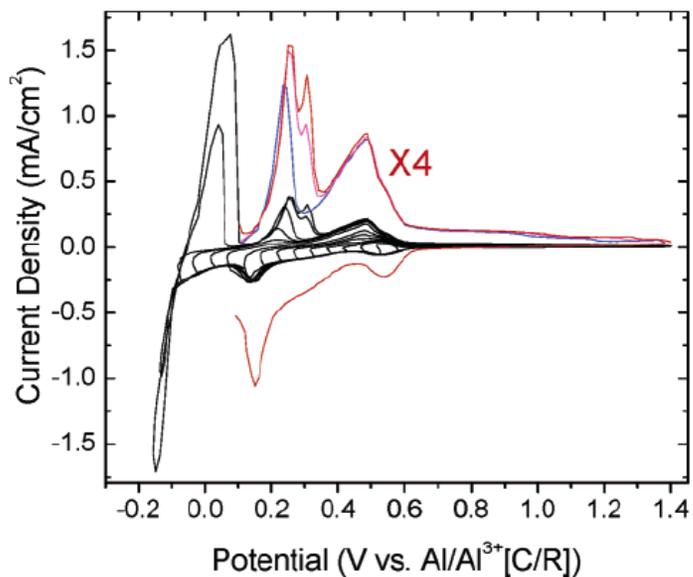
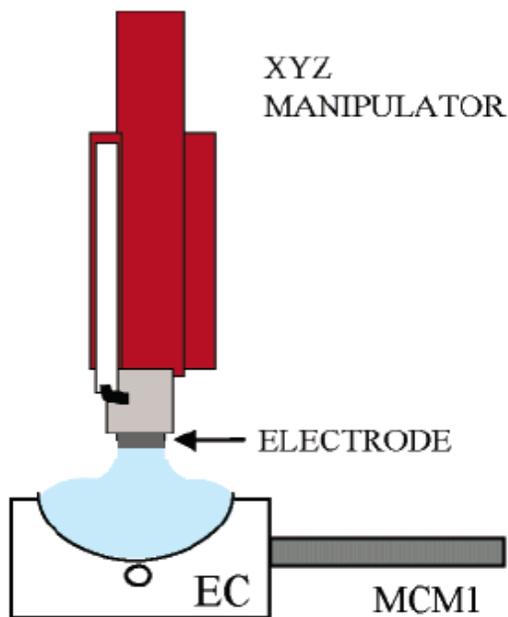


e

f



Электрохимия в вакууме: ионные жидкости



Электрохимическая масс-спектрометрия

