

Снова классификация электродов (теперь - связанная с особенностями их заряжения)

Идеально поляризуемый: весь подводимый заряд затрачивается только на изменение свободного заряда электрода, компенсируемого адсорбцией ионов. *Про такие электроды была речь в лекциях 1-3.*

Совершенно поляризуемый: подводимый заряд затрачивается как на изменение свободного заряда электрода, так и на протекание реакции



в которой реагент и продукт (Ox и Red) находятся исключительно в адсорбированном состоянии.

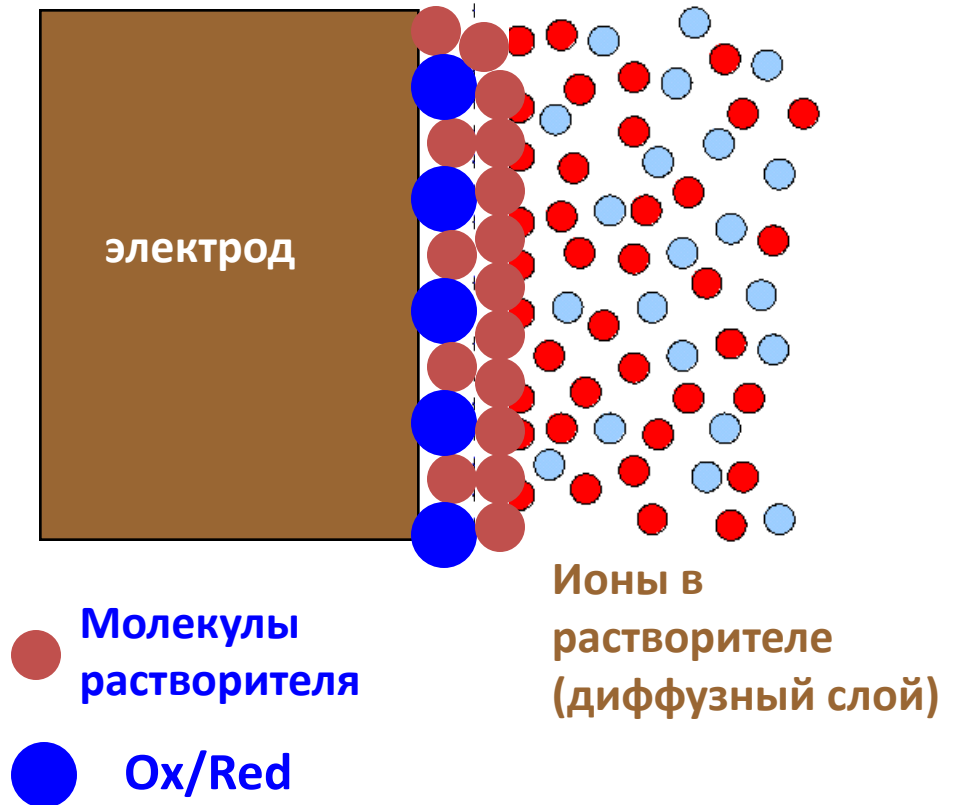
В обоих случаях в стационарных условиях при постоянном потенциале ток не протекает (заряжение заканчивается). Если же Ox и(или) Red существуют в растворе, ток продолжает течь все время – это **неполяризуемый электрод.**

Строение межфазной границы, совершенно поляризуемый электрод (все еще условно!)

Отличие:
адсорбция с переносом заряда
(это всегда хемосорбция)

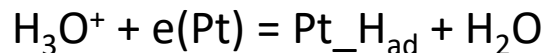
В результате переноса заряда
с аниона (или на катион)
получаются *адатомы*.

В плотной части «двойного
слоя» всегда оказывается
более одного компонента.



Совершенно поляризуемые электроды

Образование адатомов (адсорбция с переносом заряда):



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

↑ ↑
 полный свободный
 заряд заряд

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

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

Эксперимент:

Вольтамперометрия
 ($E = E_{\text{начальн}} + vt \rightarrow I$)

$$\Delta Q = \text{const} \cdot v$$

Хронопотенциометрия
 (кривые заряжения,
 $I = \text{const} \rightarrow E$)

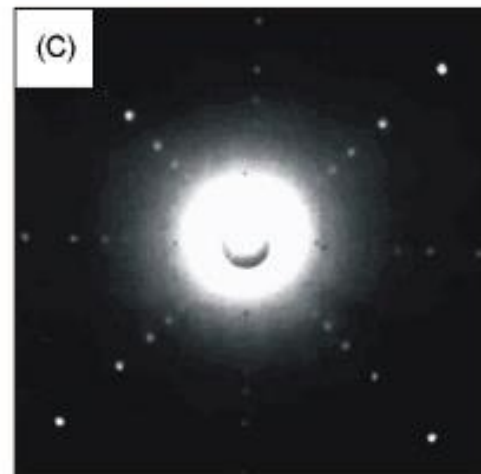
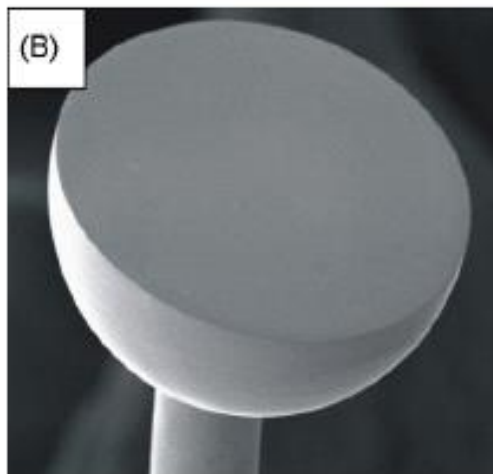
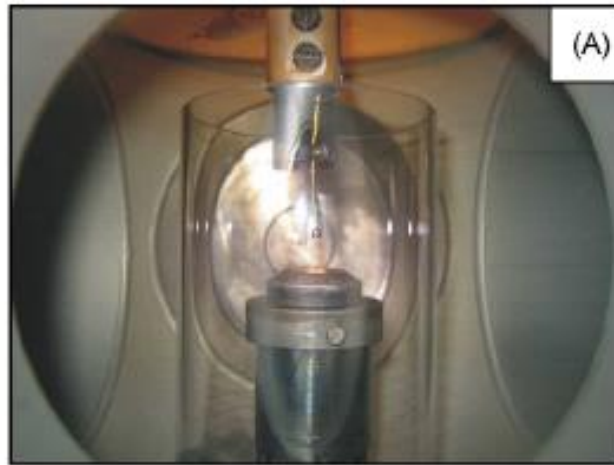
$$\Delta Q = I \cdot t$$

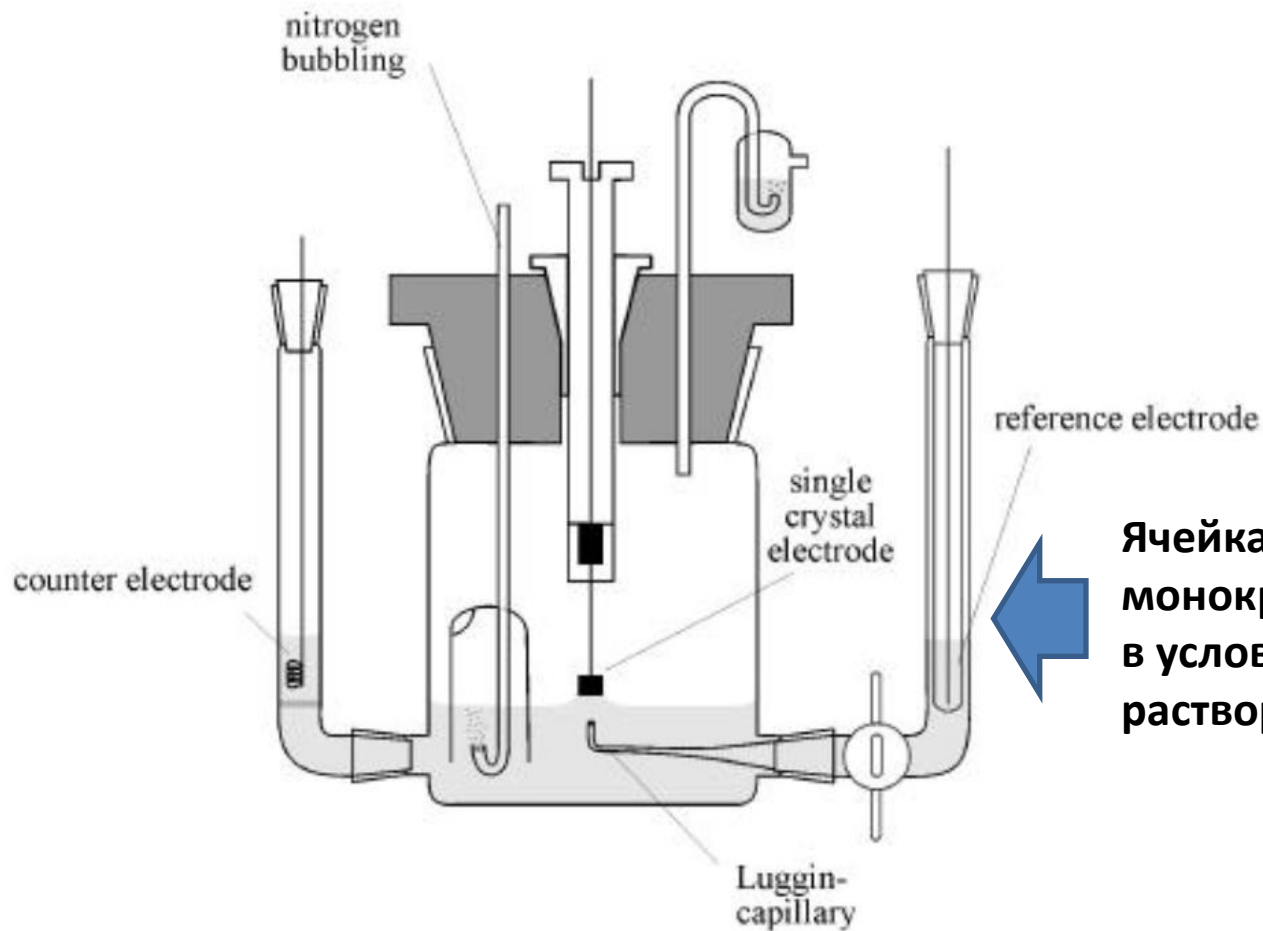
$$\longrightarrow A_i(E)$$

Поправка на заряджение
 ионного «двойного слоя»

Монокристаллические электроды

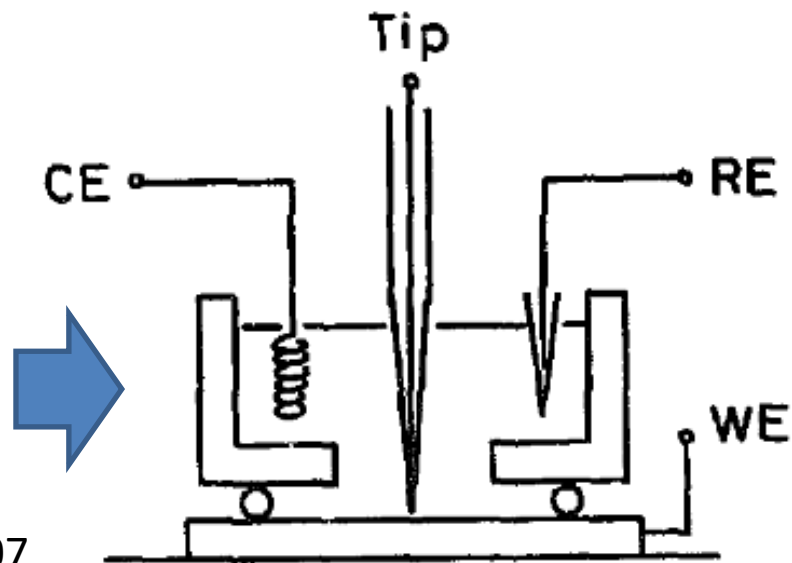
Получение: метод J. Clavilier



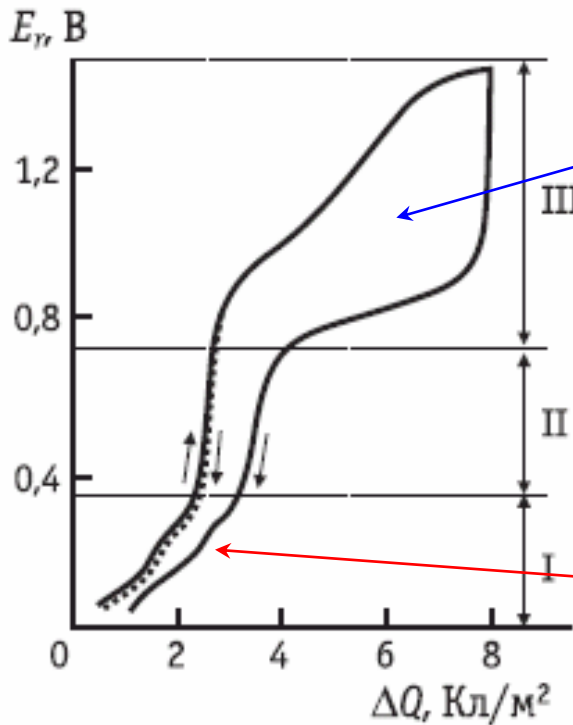


Ячейка для измерений на монокристаллических электродах в условиях контакта с мениском раствора

Прижимная ячейка для измерений на монокристаллических электродах (в том числе годится для параллельной зондовой микроскопии)



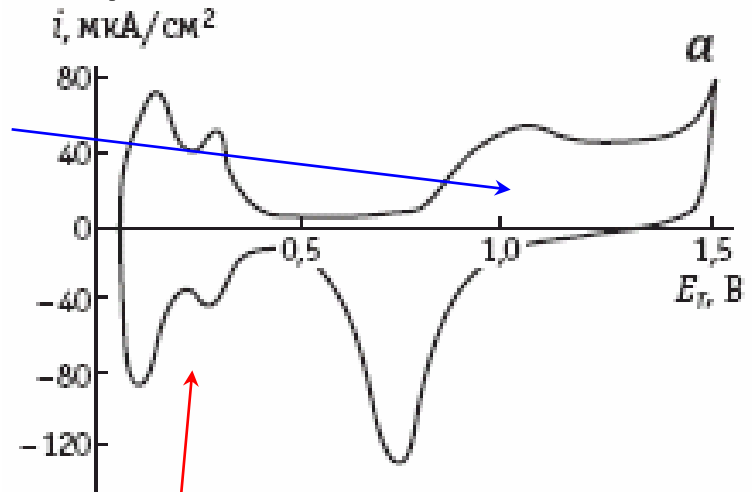
Кривая заряжения



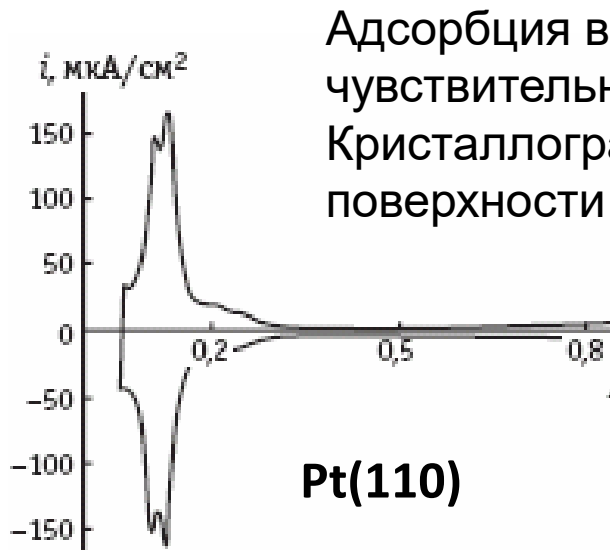
Платиновый электрод

Адсорбция кислорода

Адсорбция водорода

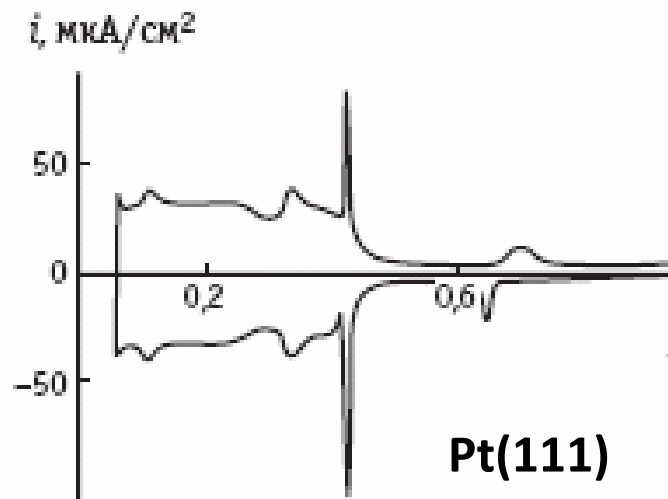


Вольтамперограмма (заряд ΔQ можно рассчитать по площади под кривой)



Адсорбция водорода чувствительна к Кристаллографии поверхности

Pt(110)



Pt(111)

Адсорбционный метод изучения заряженных межфазных границ (определение изменения поверхностной концентрации)

Оценки:

- заряд *идеально поляризуемого* электрода в реальных системах может достигать 30 мкКл/см^2 ;
- полный заряд *совершенно поляризуемого* электрода может изменяться на $200\text{-}400 \text{ мкКл/см}^2$



Изменение состава раствора в результате формирования адсорбционного слоя на 1 см^2 истинной поверхности не превышает 1 наномоля

Метод
радиоактивных
индикаторов



Прямое определение адсорбции возможно на электродах с развитой поверхностью из малого объема раствора

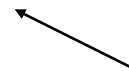
титрование



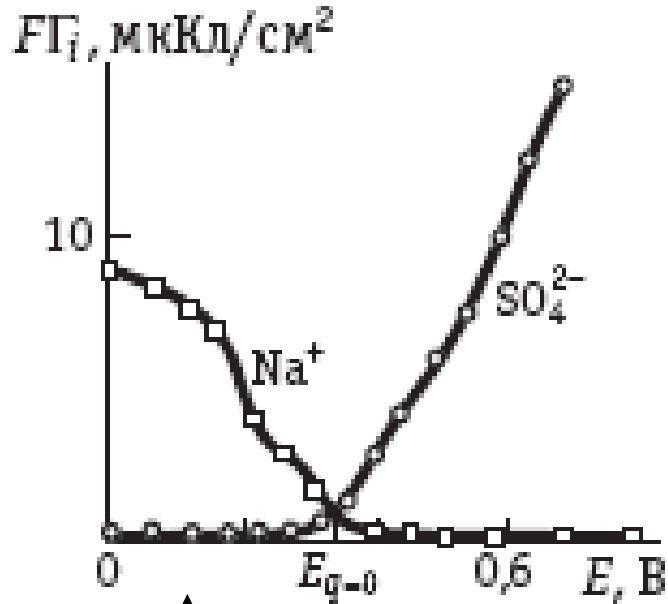
спектрофотометрия



электропроводность



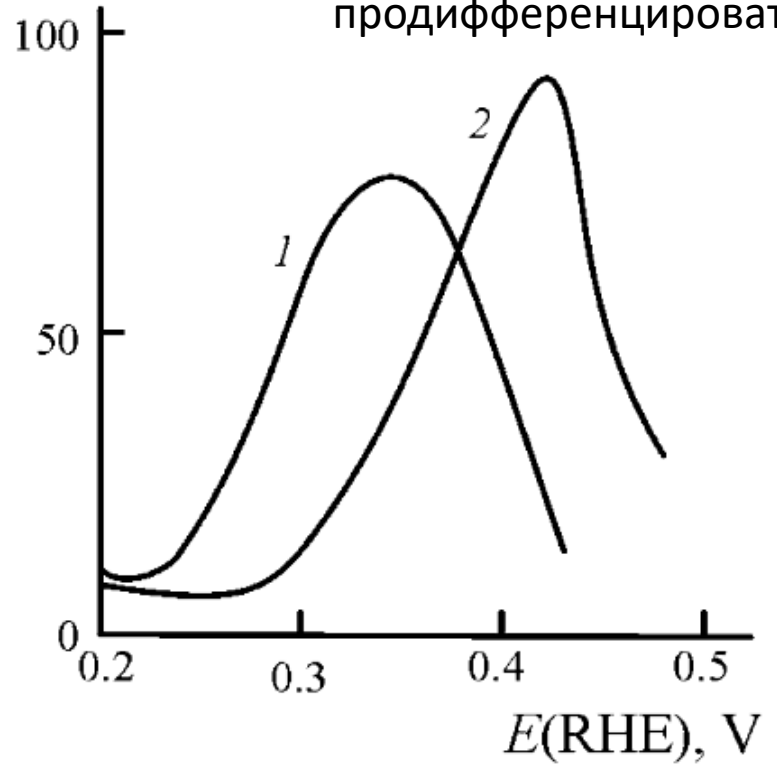
Адсорбция ионов – свободный заряд



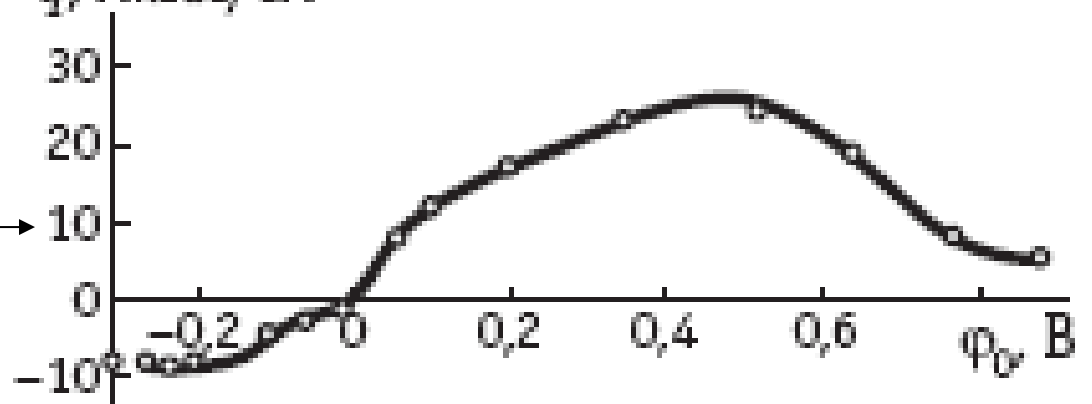
Метод радиоактивных индикаторов

Адсорбционный метод

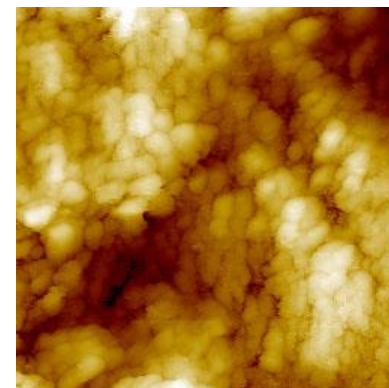
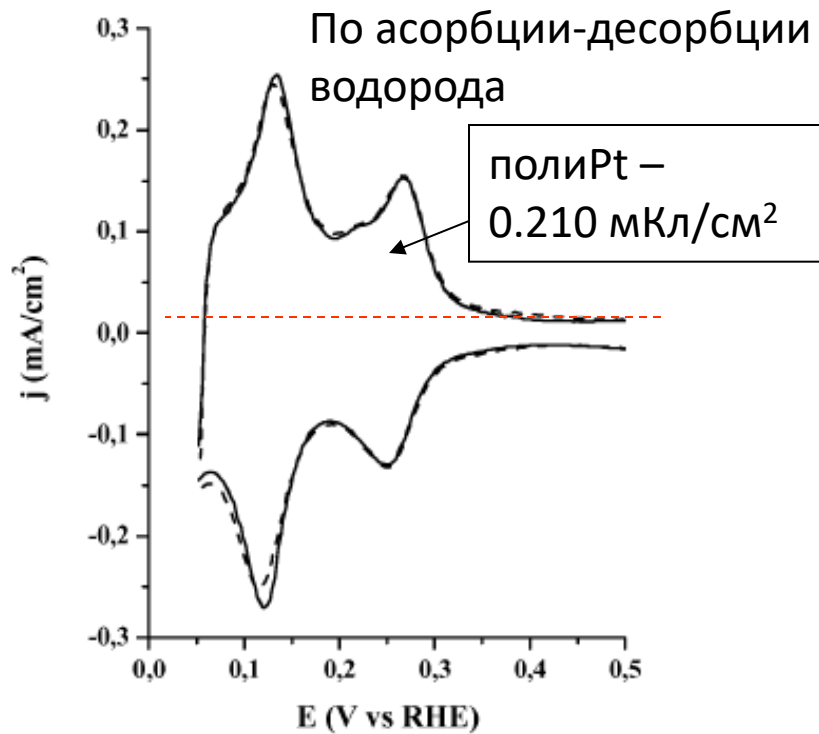
$C_f, \mu\text{F}\cdot\text{см}^{-2}$ Что получится если продифференцировать:



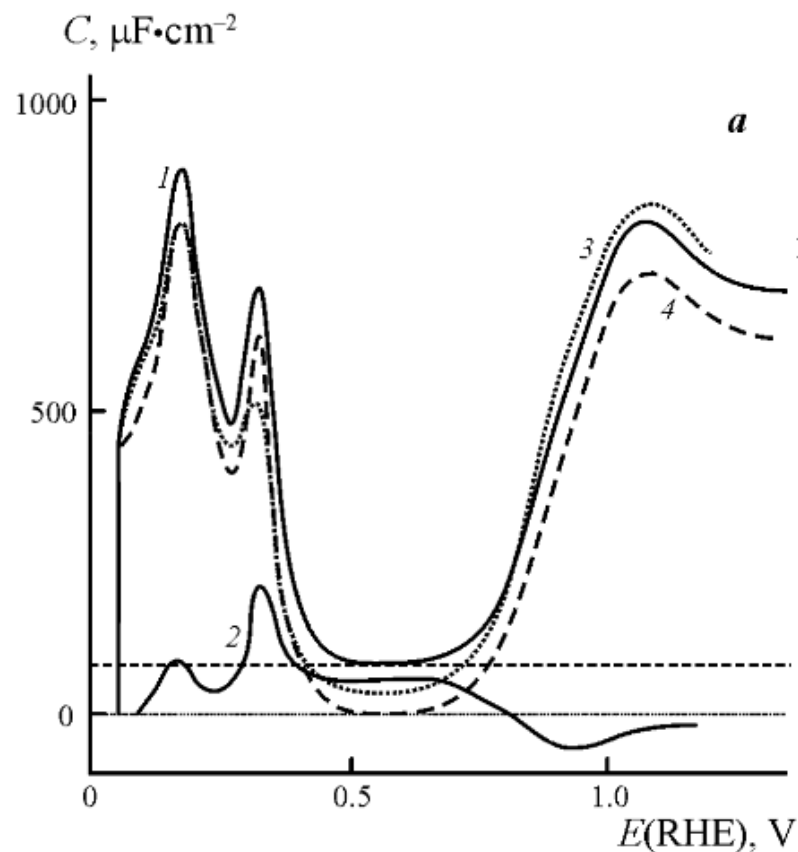
$q, \mu\text{Кл}/\text{см}^2$



Определение истинной поверхности *in situ*

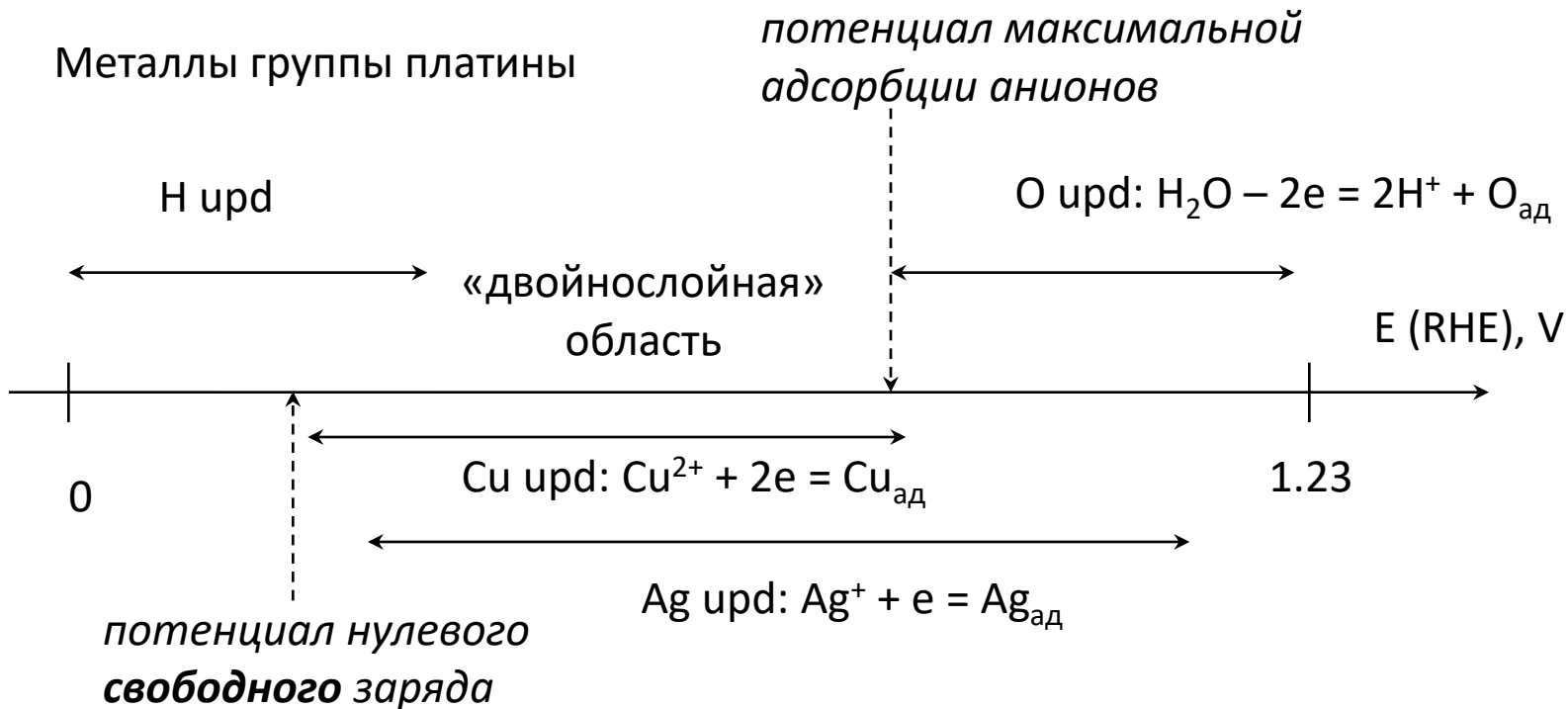


Величина удельного заряда определяется числом атомов на единице поверхности, то есть кристаллографией.



Совершенно поляризуемые электроды - соадсорбция

Underpotential deposition (upd) – образование адатомов при потенциалах положительнее равновесного



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