

Потенциал в электрохимии

Электродный потенциал

- 1а. Хорошо известно, что цинк «выделяет медь» из растворов ее солей. Сформулируйте причину на языке электрохимической термодинамики.
- 1б. Если медная монетка находится в кипящей щелочи, в которую добавляют металлический цинк, то поверхность монетки становится серебристой. Противоречит ли термодинамике осаждение цинка на медь в этих условиях? Какой фактор в этом эксперименте является ключевым для обеспечения «аномального» осаждения?
2. Вычислить активность лития в амальгаме, если потенциал электрода $\text{LiCl (1 M)}/(\text{Li, Hg})$ при 298 К по хлорсеребряному электроду сравнения в том же растворе равен -2.20 В. Стандартный потенциал амальгамы лития по с.в.э. равен -2.044 В. Средний коэффициент активности раствора LiCl принять равным 0.774.
3. Металлический электрод, растворяющий водород (металлогидридный электрод) в растворе с рН, равным 0, поляризован до потенциала – 0.130 В. Приняв, что металлогидридный электрод работает как обратимый водородный, рассчитать равновесное парциальное давление водорода в этой системе.

Диффузионный потенциал

1. Оцените диффузионный потенциал на резкой границе насыщенного раствора KCl с растворами (а) 10 мМ HCl и (б) 5 М CaCl_2 . Числа переноса катионов t_+ составляют 0.491 (K^+), 0.821 (ион гидроксония), 0.438 (Ca^{2+}).
2. Рассчитайте квазиравновесную разность потенциалов между растворами А (0.1 М HCl) и В (1 мМ HCl), разделенными: (i) макропористой мембраной, (ii) солевым мостиком с насыщенным раствором KCl . Предполагайте, что числа переноса не зависят от концентрации.

$$\Delta\varphi_{\text{дифф}} = \frac{RT}{F} \frac{\sum \left[\frac{\lambda_i^0}{z_i} (c_i'' - c_i') \right]}{\sum [\lambda_i^0 (c_i'' - c_i')]} \cdot \ln \frac{\sum (\lambda_i^0 c_i')}{\sum (\lambda_i^0 c_i'')}, \quad (6.2.18)$$

Домашнее задание для желающих.

Проанализируйте окислительно-восстановительные свойства компонентов в системе медь – олово. Возможна ли в этой системе аномалия, аналогичная описанной в задаче 1? Используйте диаграммы Пурба

M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Pergamon, Cobelcor, 1966.

и другие справочные данные, доступные в библиотеке Химического факультета.

Обязательное домашнее задание

При выполнении задания встретились следующие проблемы

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

	катион	анион	Как получен результат
Число переноса при бесконечном разбавлении			
Число переноса при концентрации 100 мМ			
	Потенциал на границе 1мМ и 100 мМ растворов		
По уравнению Гендерсона			
По уравнению Планка			
	Потенциал на границе с раствором 3.5 М KCl		
1 мМ			
100 мМ			
q (мкКл/см ²); [KCl] (мМ)	Концентрация ¹ на внешней плоскости Гельмгольца при разных зарядах электрода и концентрациях электролита фона KCl		
	катионов	анионов	
-17; 1 мМ			
+10; 3 мМ			
- 22; 12 мМ			
+ 5; 140 мМ			

¹ Не общая концентрация анионов (катионов)! Только ионов «Вашего» электролита при его концентрации в растворе 1 мМ!

