

## 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 М)/(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  $\text{LiCl}$  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  $\text{KCl}$  с растворами (а) 10 мМ  $\text{HCl}$  и (б) 5 М  $\text{CaCl}_2$ . Числа переноса катионов  $t_+$  составляют 0.491 ( $\text{K}^+$ ), 0.821 (ион гидроксония), 0.438 ( $\text{Ca}^{2+}$ ).
2. Рассчитайте квазиравновесную разность потенциалов между растворами А (0.1 М  $\text{HCl}$ ) и В (1 мМ  $\text{HCl}$ ), разделенными: (i) макропористой мембраной, (ii) солевым мостиком с насыщенным раствором  $\text{KCl}$ . Предполагайте, что числа переноса не зависят от концентрации.

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

### 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 Пурбэ*

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			
	<i>Потенциал на границе 1мM и 100 мM растворов</i>		
По уравнению Гендерсона			
По уравнению Планка			
	<i>Потенциал на границе с раствором 3.5 M KCl</i>		
1 мМ			
100 мМ			
q (мкКл/см <sup>2</sup> ); [KCl] (мМ)	<i>Концентрация<sup>1</sup> на внешней плоскости Гельмгольца при разных зарядах электрода и концентрациях электролита фона KCl</i>		
	катионов	анионов	
-17; 1 мМ			
+10; 3 мМ			
- 22; 12 мМ			
+ 5; 140 мМ			

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

