

Потенциал в электрохимии

1. 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?

Домашнее задание для желающих.

1с. Проанализируйте возможность аналогичной аномалии в системе медь – олово.

Используйте диаграммы Пурба

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

и другие справочные данные, доступные в библиотеке Химического факультета.

2. Диффузионный потенциал

2а. 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.

2б. Какова будет в случаях (i) и (ii) разность потенциалов хлорсеребряных электродов, находящихся в растворах А и В?

3. Потенциал внешней плоскости Гельмгольца.

3а. Достижимые экспериментально в водных растворах заряды идеально поляризуемого электрода составляют по абсолютной величине не более 30 мКл/см^2 . Каким значениям потенциала внешней плоскости Гельмгольца соответствуют эти «предельные» значения в растворах NaF с концентрацией (i) 1 мМ, (ii) 10 мМ, (iii) 100 мМ, (iv) 1 М?

3б. Каковы будут при условиях (i) – (iv), рассмотренных в 3а, концентрации на внешней плоскости Гельмгольца восстанавливающихся на идеально поляризуемом электроде анионов, введенных в раствор в форме (a) $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$; (b) $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$?

Подсказка к 3б. Константы ассоциации по первой ступени в обоих случаях (a) и (b) близки к 30 М^{-1} .

Домашнее задание для желающих.

3с. Решите задачу 3б для растворов тех же реагентов в отсутствие электролита фона.

Домашнее задание

Я,, во втором розыгрыше электрохимической лотереи выиграл право на проведение расчетов для растворов $\text{Tl}(\text{CH}_3\text{COO})$

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 1 мМ 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 выигранного Вами электролита при его концентрации в растворе 1 мМ!