

Потенциал в электрохимии

Электродный потенциал

1а. Хорошо известно, что цинк «выделяет медь» из растворов ее солей. Сформулируйте причину на языке электрохимической термодинамики.

$$E = -\frac{\Delta G}{nF}. \quad (6.2.6)$$

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{\prod a_i^{v_i}}{\prod a_f^{v_f}} \right) = E^0 + \frac{RT}{nF} (\sum v_i \ln a_i - \sum v_f \ln a_f), \quad (6.2.8)$$

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 LiCl (1 M)/(Li,Hg) при 298 K 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.

Диффузионный потенциал

1. Оцените диффузионный потенциал на резкой границе насыщенного раствора KCl с растворами (а) 10 мМ HCl и (б) 5 М CaCl₂. Числа переноса катионов t_+ составляют 0.491 (K⁺), 0.821 (ион гидроксония), 0.438 (Ca²⁺).

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 Пурбэ

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

и другие справочные данные, доступные в библиотеке Химического факультета.

Обязательное домашнее задание

При выполнении задания встретились следующие проблемы

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

1. Стандартные потенциалы редокс-систем Pb^{2+}/Pb и PbSO_4/Pb , SO_4^{2-} составляют при температуре 298 К -0.126 и -0.355 В соответственно. Найти произведение растворимости PbSO_4 .

2. Для того же электролита, что и в первом домашнем задании, рассчитать:

	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)		
Без солевого мостика			
При включении мостика с раствором 3.5 М KCl			
1 мМ			
100 мМ			
q (мкКл/см ²); концентрация 1,1-электролита (мМ)	Концентрация ионов на внешней плоскости Гельмгольца		
	катионов	анионов	
-17; 1 мМ			
+10; 3 мМ			
- 22; 12 мМ			
+ 5; 140 мМ			