

**ЭЛЕКТРОХИМИЯ**

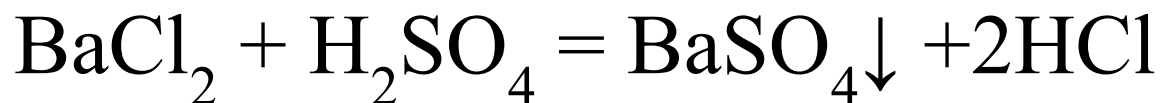
**ОКИСЛИТЕЛЬНО-  
ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ  
РЕАКЦИИ**

*Электрохимия* - раздел химии, изучающий процессы, сопровождающиеся возникновением электрического тока или идущие под действием электрического тока.

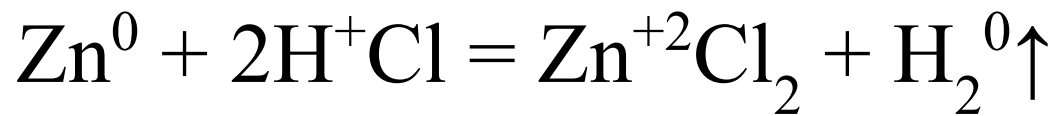
Основу электрохимических процессов составляют окислительно-восстановительные реакции (**ОВР**).

# Два типа реакций

а) Реакции, в ходе которых степени окисления элементов в реагирующих веществах не меняются.



б) Реакции, в ходе которых степени окисления элементов в веществах изменяются (ОВР).



# Основные определения

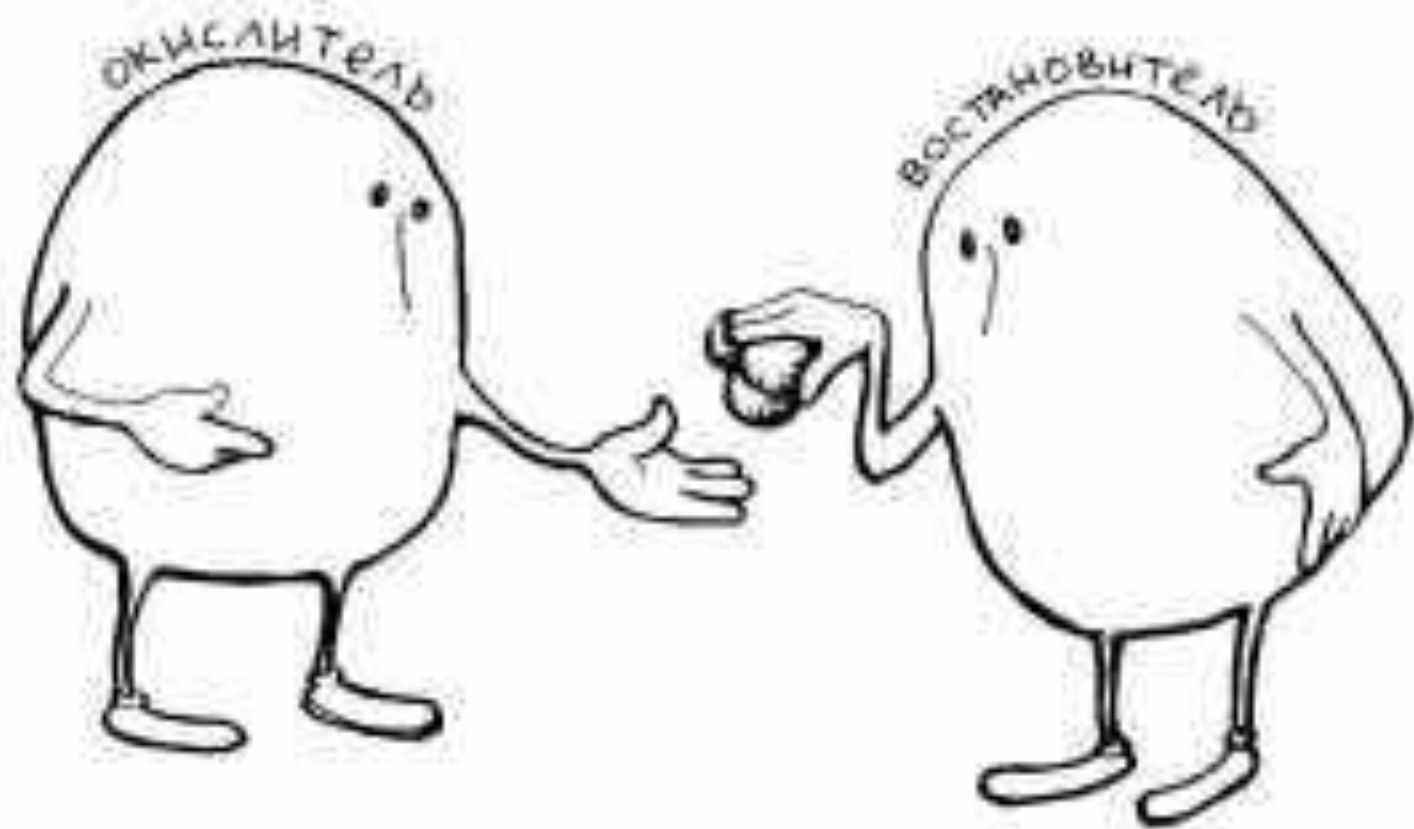
Степень окисления – условный заряд атома в молекуле в предположении, что все связи в молекуле – ионные.

Окисление – процесс отдачи электронов атомом (молекулой, ионом).

Восстановление - процесс присоединения электронов атомом (молекулой, ионом).

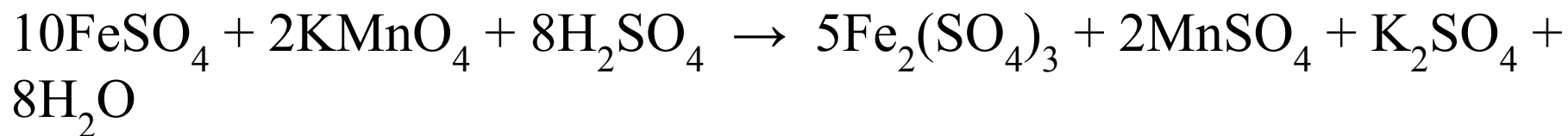
Окислитель – атом (молекула, ион, вещество), присоединяющий электроны.

Восстановитель - атом (молекула, ион, вещество), отдающий электроны.



# Типы ОВР

1) Реакции межмолекулярного окисления-восстановления:



2) Реакции внутримолекулярного окисления-восстановления:



3) Реакции диспропорционирования:



# Методы расстановки коэффициентов в уравнениях ОВР

- метод электронного баланса
- метод ионно-электронного баланса

# Важнейшие окислители и восстановители

$\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  
 $\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц), неметаллы (галогены, кислород  
и озон, S, C и другие)

$\text{Na}_2\text{SO}_3$ , KI, металлы, водород и гидриды  
металлов, C и другие



# Молярная масса эквивалента окислителя (восстановителя)

$$\mathcal{E} = \frac{M}{n} ,$$

где  $n$  - число электронов

# **Электродные потенциалы**

О направлении ОВР можно судить по величине  $\Delta G$  системы.

Кроме того, для количественной характеристики окислительно-восстановительной активности веществ используются

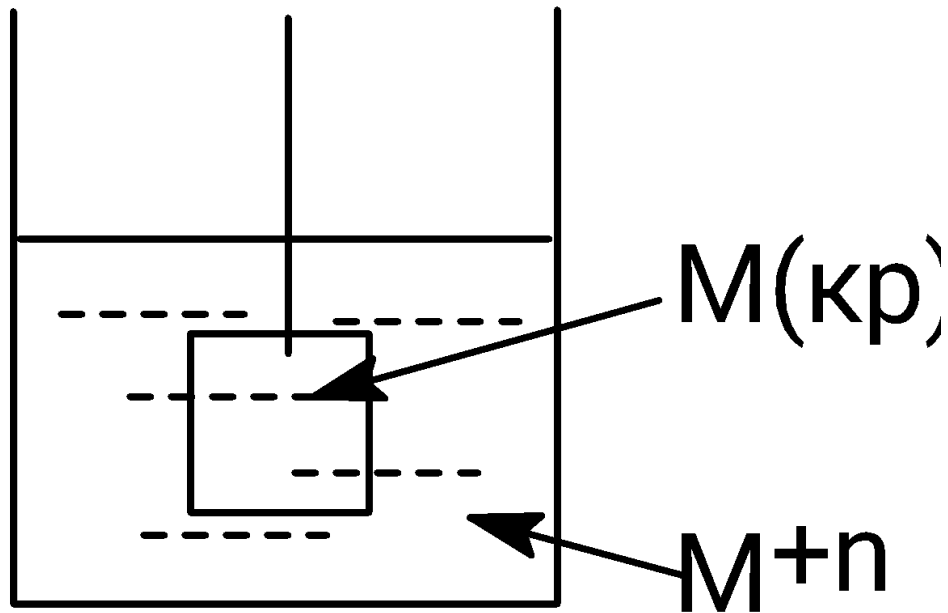
электродные или окислительно-восстановительные потенциалы  $E$ .

Связь между  $\Delta G$  и  $E$

$$-\Delta G = nF\Delta E$$

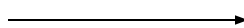
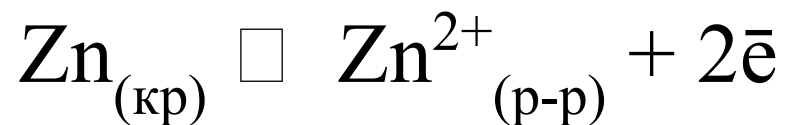
$$-\Delta G(\text{Дж}) = 96495n\Delta E(\text{В})$$

# Возникновение окислительно-восстановительного потенциала

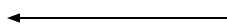
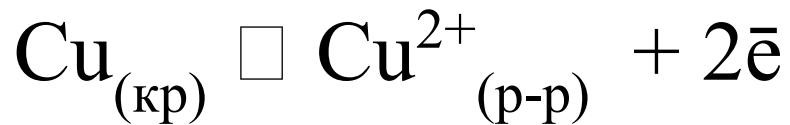


Состояние равновесия зависит от природы металла, концентрации ионов металла в растворе, температуры и давления

# Возникновение окислительно-восстановительного потенциала



Металл заряжается отрицательно



Металл заряжается положительно

# Окислительно-восстановительный потенциал

*Электродный потенциал* (E) – разность потенциалов, возникающая между металлом и окружающей его жидкой фазой.

Электродный потенциал – характеристика окислительно-восстановительной способности металла в виде твердой фазы.

# Стандартный электродный потенциал ( $E^0$ )

При  $C_M$  (ионов) = 1 моль/л и  $T = 298$  К

$$E = E^0$$

В других условиях (В.Нернст, 1888) :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Окисленная форма}]}{[\text{Восстановленная форма}]}$$

где:  $E^0$  - стандартный электродный потенциал, В;

$R = 8,31$  Дж/моль · К, универсальная газовая постоянная;

$n$  - зарядовое число ионов;

$F = 96\,485$  Кл/моль, постоянная Фарадея;

$T$  - температура, К.



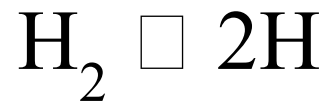
# Стандартный электродный потенциал ( $E^0$ )

После подстановки:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Окисленная форма}]}{[\text{Восстановленная форма}]}$$

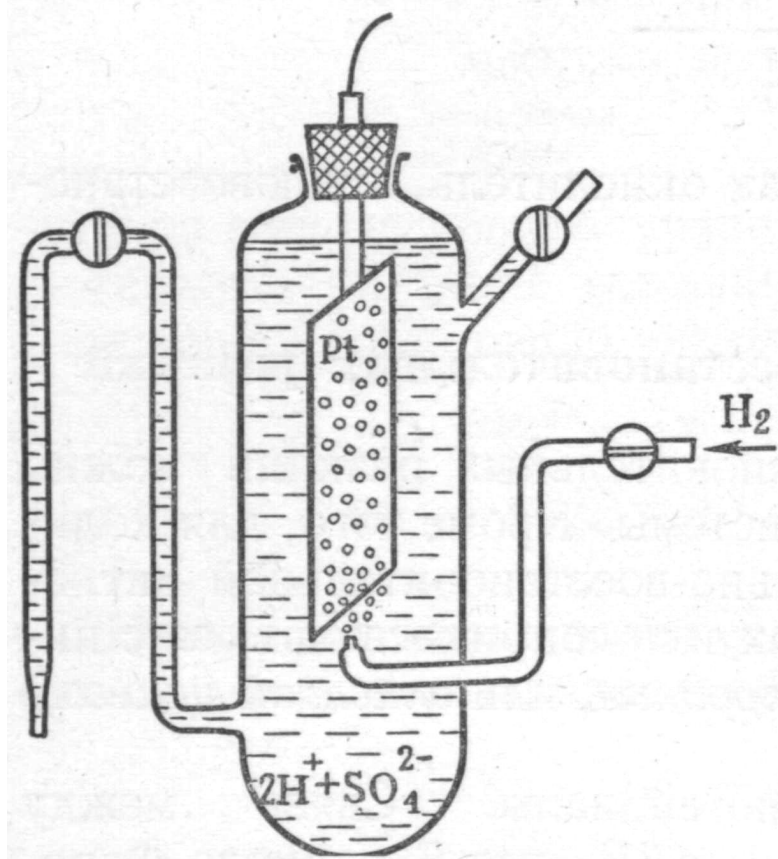
Величину стандартного электродного потенциала определяют по отношению к водородному электроду, стандартный электродный потенциал которого произвольно принят равным 0 В.

# Водородный электрод



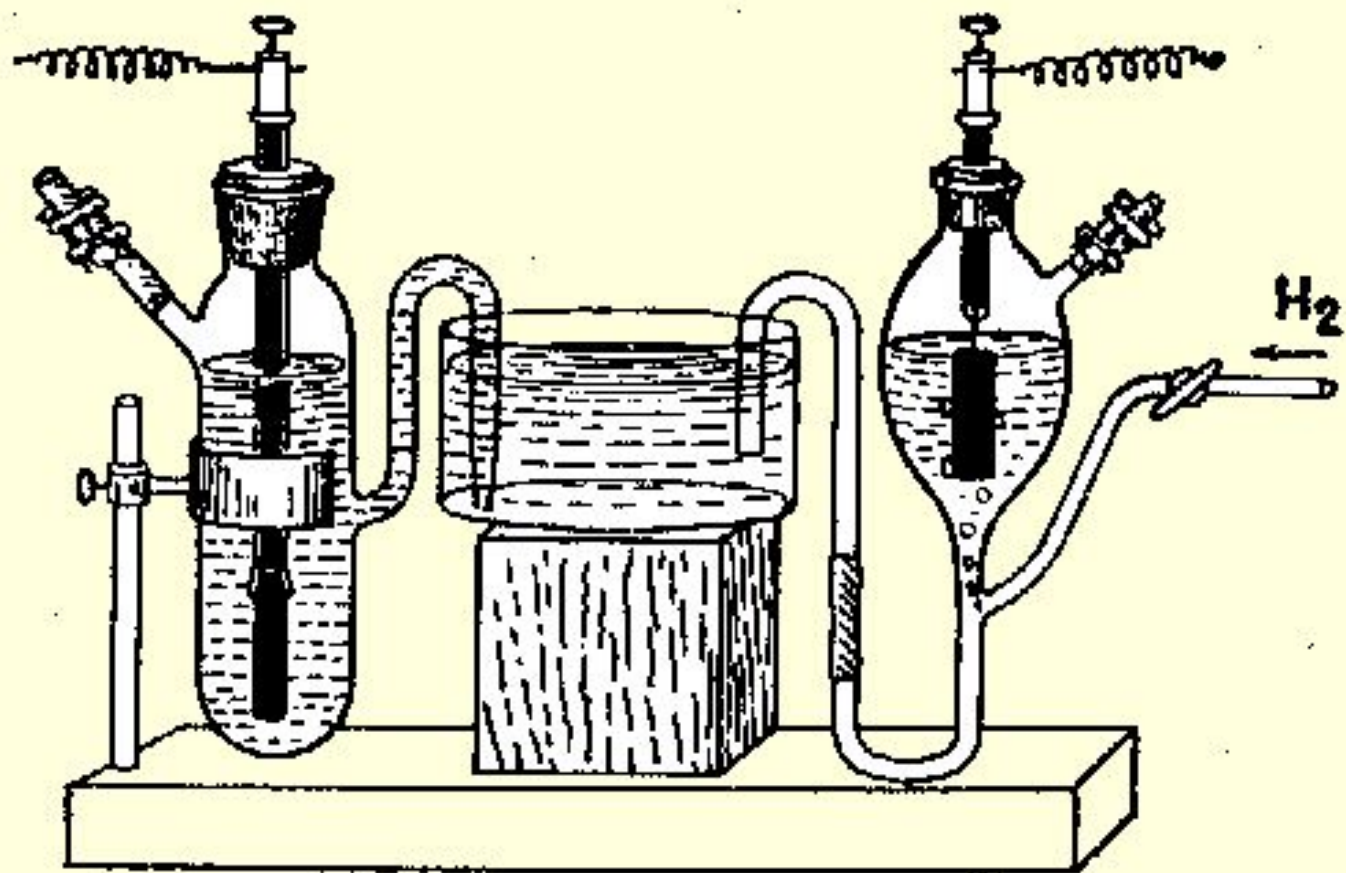
$$E^0_{2\text{H}^+ / \text{H}_2(\text{Pt})} = 0 \text{ V}$$

# Водородный электрод



# Измерение электродного потенциала

$$\text{ЭДС} = E_{\text{ИЗМ}} - E^0_{2H^+ / H_2(Pt)} = E_{\text{ИЗМ}}$$



Металлы, расположенные в порядке возрастания их стандартных электродных потенциалов, образуют электрохимический ряд напряжений металлов (ряд активности металлов).

## Направление окислительно-восстановительных реакций

$$\Delta G^0 = -nF\Delta E^0,$$

где  $\Delta E^0 = \text{ЭДС} = E^0(\text{ок}) - E^0(\text{восст})$ .

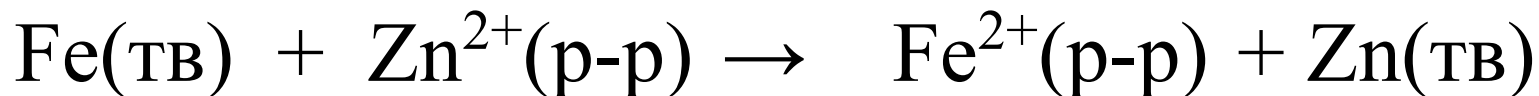
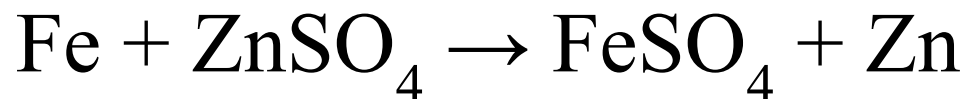
Для того, чтобы ОВР была возможна, необходимо чтобы

$$\Delta E^0 > 0 \text{ или } E^0(\text{ок}) > E^0(\text{восст})$$



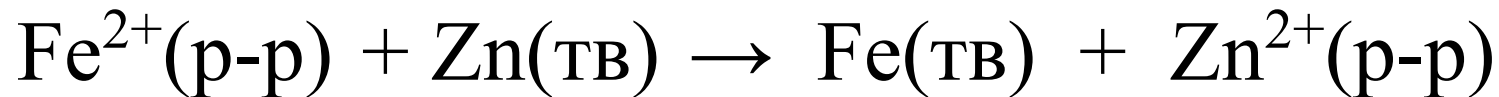
## Направление окислительно-восстановительных реакций

*Пример:*



$$E^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44 \text{ В}; \quad \Rightarrow \text{окислитель};$$

$$E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 \text{ В}; \quad \Rightarrow \text{восстановитель.}$$



## О связи между $\Delta E^0$ и $\Delta G^0$ реакции

$$\Delta G^0 = -nF\Delta E^0,$$

$$\Delta G^0 = -RT\ln K_p$$

$$RT\ln K_p = nF\Delta E^0$$

$$K_p = e^{\frac{nF\Delta E^0}{RT}} \quad (\text{способ определения } K_p)$$

# ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ

# Гальванический элемент

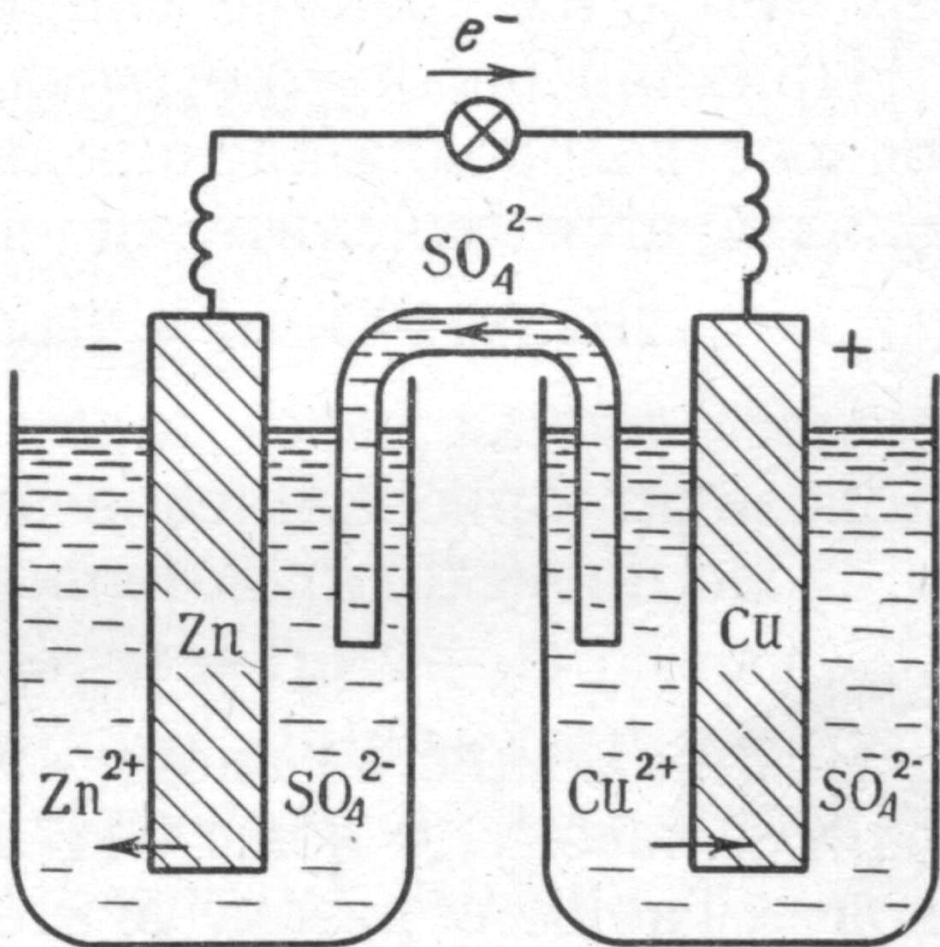
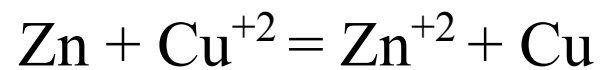


Схема гальванического  
элемента

[Н.С.АХМЕТОВ. С.223]



# Гальванический элемент

Два металла и растворы их ионов составляют ячейку, которая может генерировать электрический ток.



Растворение Zn

$E^1$



Осаждение Cu

$E^2$

$$\text{ЭДС} = E^2 - E^1 > 0$$

⊖

⊕

Элемент:  $\text{Zn}_{(\text{ТВ})} | \text{ZnSO}_{4(\text{р-р})} || \text{CuSO}_{4(\text{р-р})} | \text{Cu}_{(\text{ТВ})}$

# Гальванический элемент

*Анод* - электрод, на котором идет процесс окисления;

*Катод* - электрод, на котором идет процесс восстановления.

$$\text{ЭДС} = \Delta E = E_{\text{ок}} - E_{\text{вос}}$$

# Гальванический элемент

$$\text{ЭДС} = \Delta E = E_{\text{ок}} - E_{\text{вос}}$$

*Пример:*

$$E^0_{\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}} = 0,34 \text{ В (окислитель)}$$

$$E^0_{\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}} = -0,76 \text{ В (восстановитель)}$$

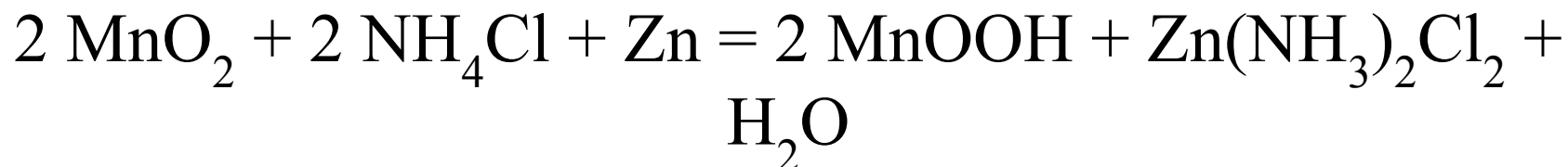
$$\text{ЭДС} = E_{\text{ок}} - E_{\text{вос}} = 0,34 - (-0,76) = 1,10 \text{ В.}$$

# Гальванический элемент

Элемент Лекланше (Ж.Лекланше, 1865 г.):

Электролит – паста с  $\text{NH}_4\text{Cl}$

$(-)\text{Zn} | \text{NH}_4\text{Cl}, \text{ZnCl}_2 | \text{MnO}_2 (+)$



Свежий от 1,55 до 1,85 В



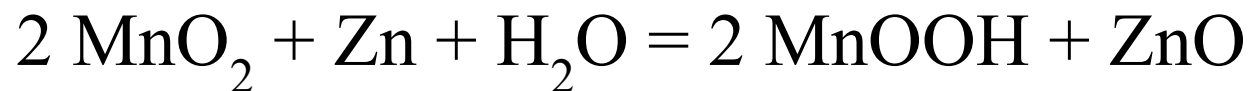
# Гальванический элемент

## "Щелочные" (Alkaline)

Мировое производство 7-9 млрд штук в год

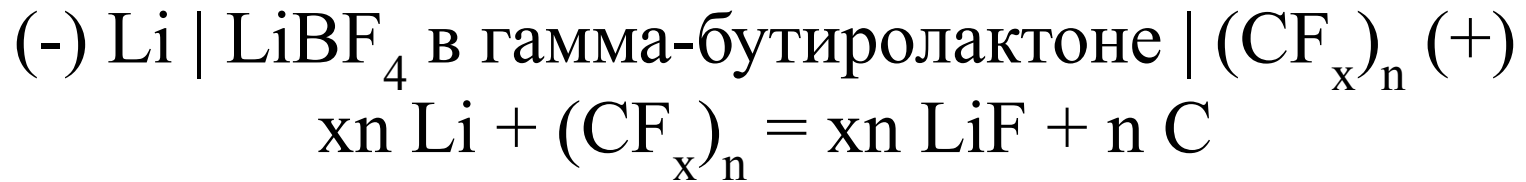
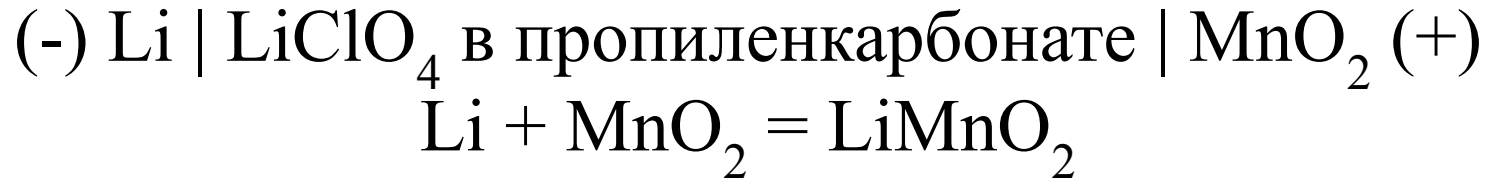
Электролит – KOH

(-)Zn | KOH | MnO<sub>2</sub> (+)



# Гальванический элемент

## "Литиевые"



# Аккумуляторы

*Аккумуляторы* – химические источники тока многократного действия.

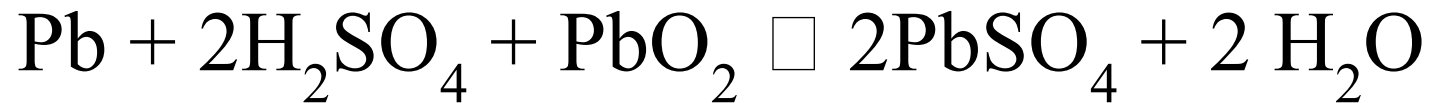
По принципу работы и основным элементам конструкции аккумуляторы не отличаются от гальванических элементов, но электродные реакции, а также суммарная токообразующая реакция в аккумуляторах – обратимы.

# Аккумуляторы

## *Свинцовый аккумулятор*

ЭДС мин. 2,1 В; зарядный ток = 1/10 емкости;  
емкость 3-4 Ач/кг

заряд



(-)

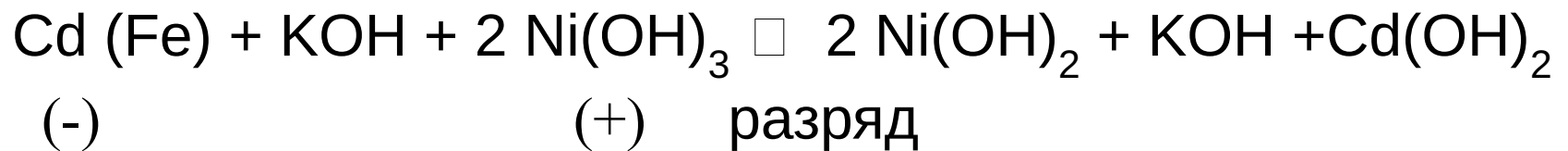
(+) разряд

100 млн. аккумуляторов в год – 2 млн. т. свинца (50% производства)

# Аккумуляторы

## Щелочные

ЭДС мин. 1,1 В; зарядный ток = 1/4 емкости;  
емкость 3,5-8 Ач/кг



# Электролиз

# Определение

*Электролиз* - совокупность процессов, протекающих при пропускании электрического тока через раствор или расплав электролита

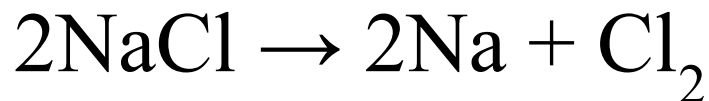
# Электролиз расплавов

NaCl (расплав)



Катод (-):  $\text{Na}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{Na}$  (восстановление)

Анод (+):  $2\text{Cl}^- - 2\bar{e} \rightarrow \text{Cl}_2 \uparrow$  (окисление).





# Электролиз растворов

*Ход электролиза зависит:*

от соотношения величин  $E^0$  ионов электролита,  
ионов  $H^+$  и  $OH^-$ , молекул  $H_2O$ ;

от материала электрода.

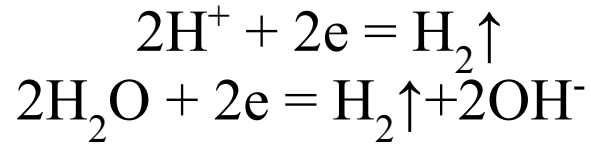
# Электролиз растворов

На катоде восстанавливаются окисленные формы электрохимических систем с наибольшей величиной  $E^0$ ;

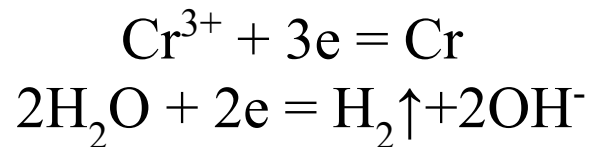
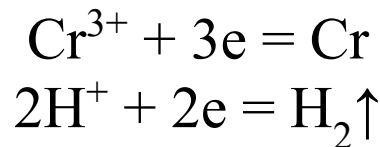
на аноде - окисляются восстановленные формы электрохимических систем с наименьшим значением  $E^0$ .

# Катодные процессы

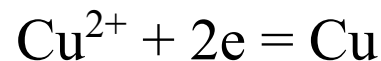
1. Если металл стоит в ряду напряжений левее алюминия (включительно), то на катоде восстанавливаются ионы водорода:



2. Если металл стоит в ряду напряжений правее алюминия, но левее водорода, то на катоде происходит одновременно две реакции:

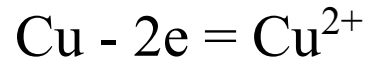


3. Если металл стоит в ряду напряжений правее водорода, то на катоде восстанавливаются ионы металла:



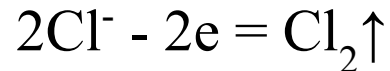
## Анодные процессы

I. На растворимом аноде (медь, никель) происходит окисление материала анода, и металл переходит в раствор в виде ионов:

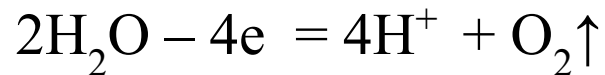
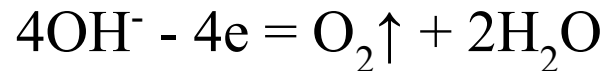


II. На инертном (нерастворимом) аноде возможны два процесса:

1. Если ионы кислотного остатка не содержат атомов кислорода, то окисляются именно они:



2. Если ионы кислотного остатка содержат атомы кислорода ( $\text{SO}_4^{2-}$ ;  $\text{NO}_3^-$ ;  $\text{CO}_3^{2-}$ ;  $\text{PO}_4^{3-}$ ), то окисляются ионы  $\text{OH}^-$ :



# Электролиз растворов

## Конкурирующие процессы:

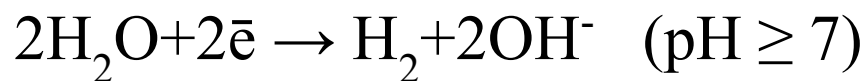
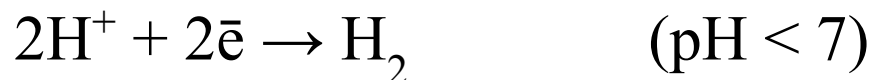
### На аноде (+):



$$E^0_{\text{O}_2 + 4\text{H}^+ / 2\text{H}_2\text{O}} = 1,23 \text{ В};$$

$$E^0_{\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} / 4\text{OH}^-} = 0,40 \text{ В}.$$

### На катоде (-):



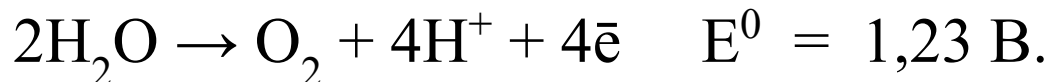
$$E^0_{2\text{H}^+ / \text{H}_2} = 0 \text{ В};$$

$$E^0_{2\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2 + 2\text{OH}^-} = -0,83 \text{ В}.$$

# Электролиз растворов

**Опыт.**

**Электролиз раствора KI (pH = 7)**

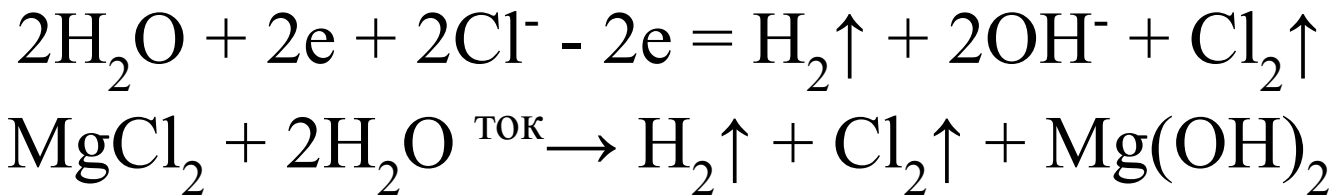
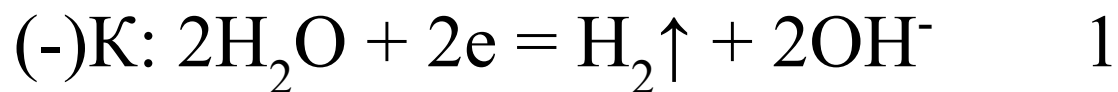


Суммарный процесс:



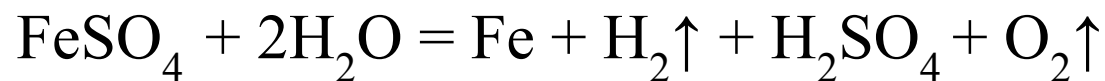
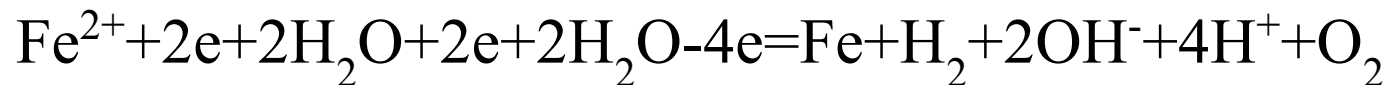
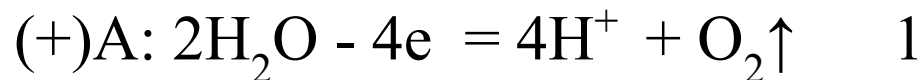
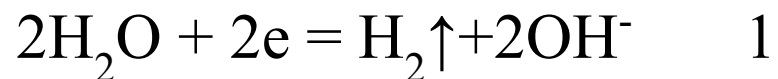
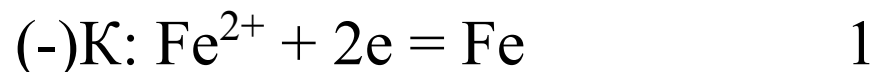
# Электролиз водных растворов электролитов.

Электролиз раствора хлорида магния:



## Электролиз водных растворов электролитов.

Электролиз раствора сульфата железа:





# Электролиз растворов

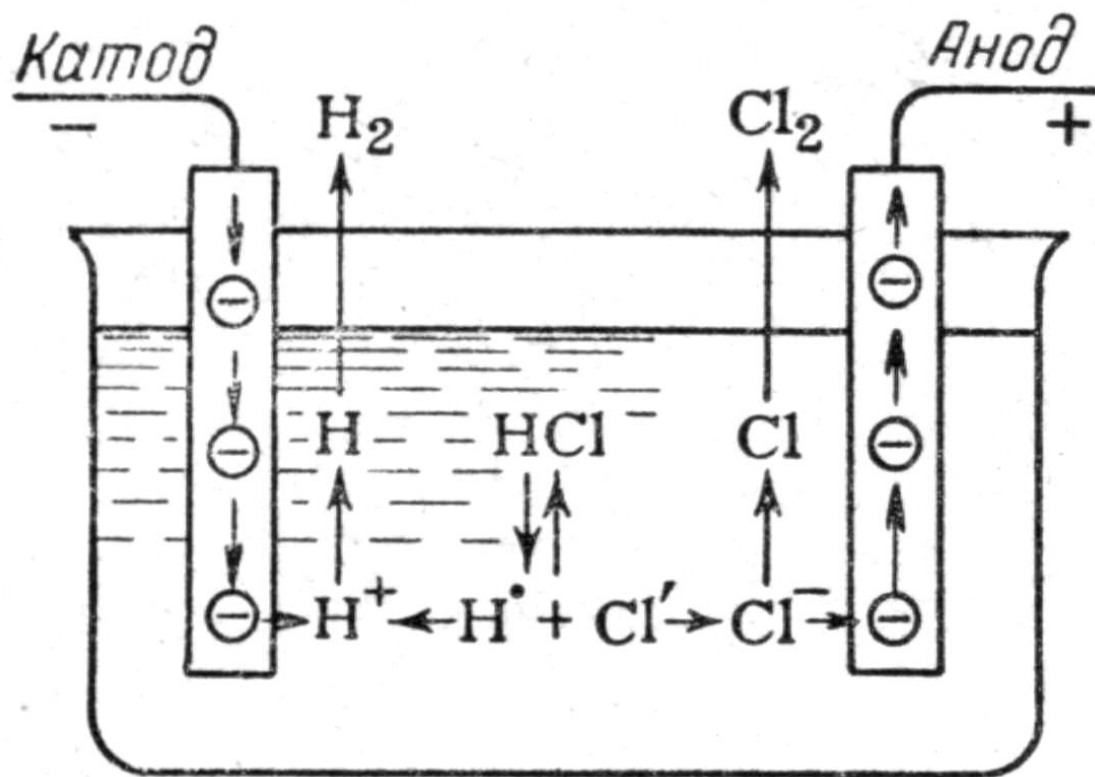


Схема электролиза раствора HCl

# Законы электролиза

Майкл Фарадей (1791-1867),

1833-1836 г.

# Законы электролиза

$$m = kQ = kIt = \frac{\mathcal{E}}{F} It ,$$

где:

$m$  - масса вещества на электроде (г);

$k$  = - электрохимический эквивалент;

$\mathcal{E}$  – молярная масса эквивалента (г/моль):

$F = 96\,485$  Кл/моль - число Фарадея;

$Q$  - количество электричества (К);

$I$  - сила тока (А);

$t$  - время (сек).

# Законы электролиза

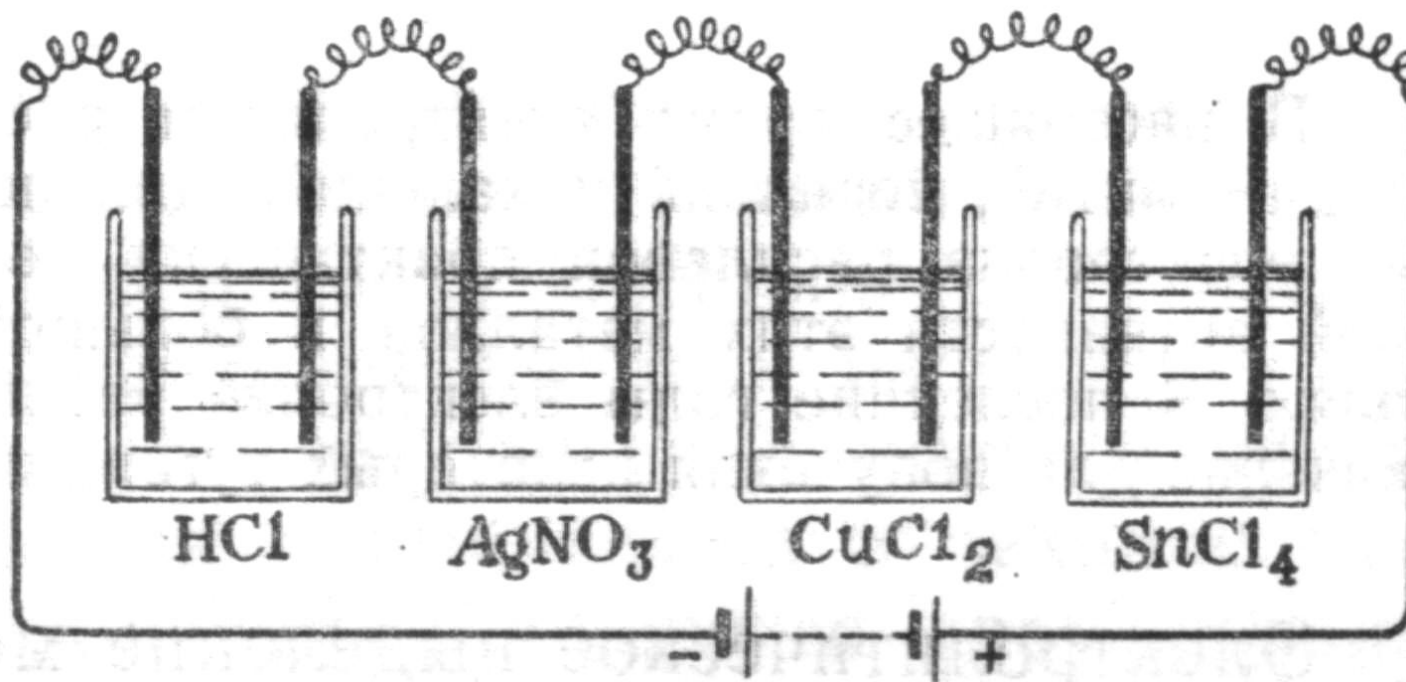


Схема установки, иллюстрирующей закон Фарадея [Н.Л. Глинка, с. 299]

# Законы электролиза

Электролит	$\text{HCl}$	$\text{AgNO}_3$	$\text{CuCl}_2$	$\text{SnCl}_4$
Масса в-ва, выделившегося на катоде, г	1	107,9	31,8	29,7
$A_r$	1	107,87	63,55	118,69

# Электропроводность растворов электролитов

**Электропроводностью** называют  
способность веществ проводить  
электрический ток.

Электропроводность **L** обозначает  
величину, обратную сопротивлению  
проводника тока **R**:

$$L = \frac{1}{R} \quad \text{Ом}^{-1};$$

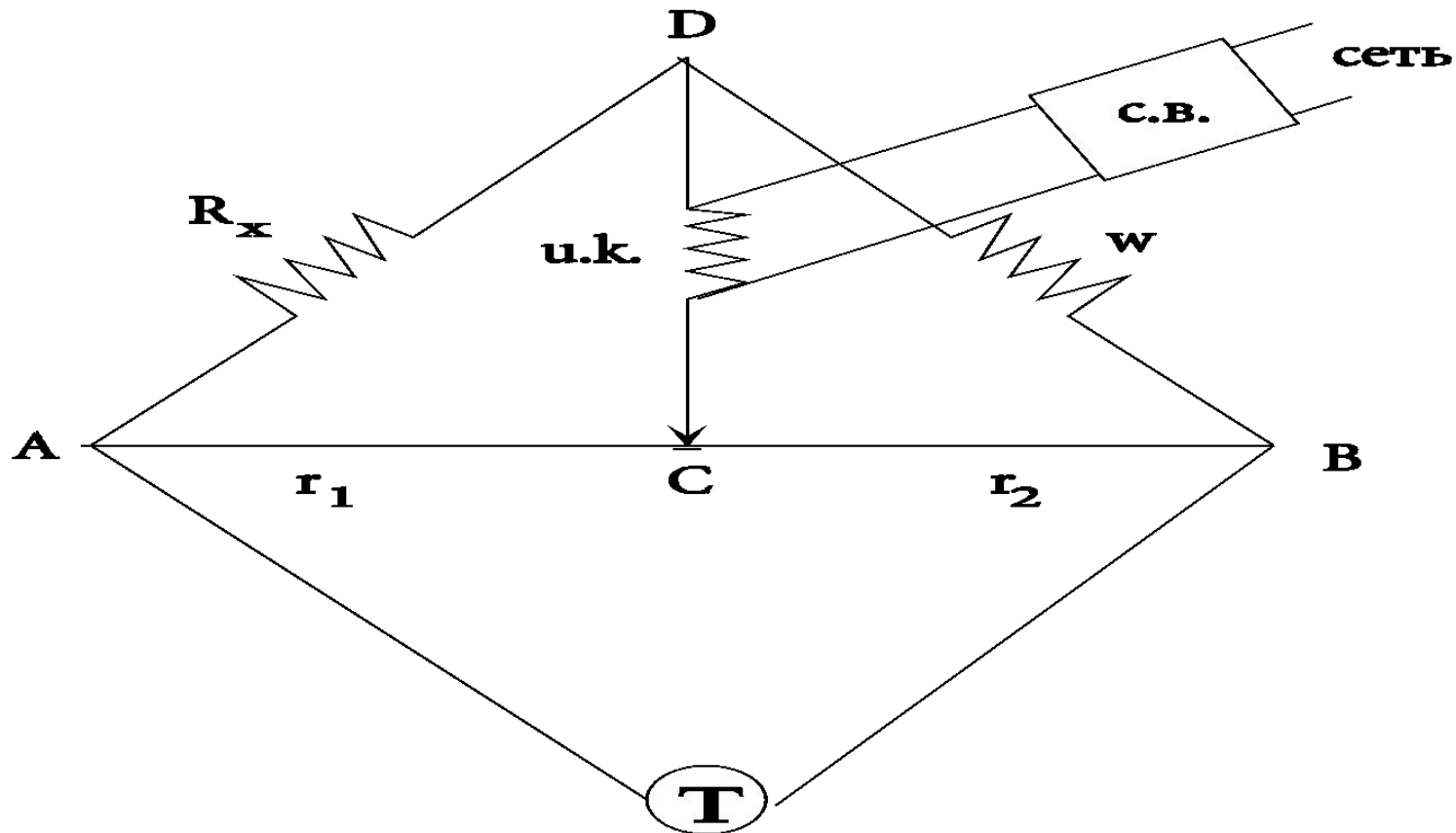
$\text{Ом}^{-1}$  — обратный Ом или См [сименс], или  
сим.

**На скорость движения ионов в растворе влияют :**

1. Природа иона [размер, плотность заряда, гидратация].  
чем >заряд и чем <радиус иона, тем сильнее гидратируется ион . Лиотропные ряды Офмейстера : по уменьшению гидратности:  
 $\text{SO}_4^{2-} \dots \text{Cl}^- \dots \text{CNS}^-$  для катионов:  $\text{Li}^+ \dots \text{Na}^+ \dots \text{K}^+ \text{Ba}^{2+}$
2. Температура - **прямопропорционально** т.к. уменьшается вязкость растворов и гидратация частиц.
3. Величина заряда — **прямопропорционально**.
4. Природа растворителя.
5. Концентрация растворённого вещества. Разбавление способствует повышению скорости ионов
6. Наибольшей подвижностью обладают  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ , т.к. они перемещаются путём передачи  $\text{H}^+$  от одной молекулы воды к другой с образованием гидроксония (эстафетный механизм)

1. Метод определения сопротивления тканей — **реография**.

2. Установка **Кольрауша** - действует по принципу компенсации,





Сопротивление раствора  $R_x$  будет прямо

$$R_x = \rho \frac{l}{S}$$

пропорционально удельному сопротивлению  $\rho$  и  
расстоянию между электродами  $l$  и обратно  
пропорционально площади электродов  $S$ :

» Величина, обратная удельному сопротивлению -  
удельная электропроводность  $\kappa$  [каппа] , отсюда

$$\frac{1}{\rho} = \kappa$$

$$R_x = \frac{1}{\kappa} \cdot \frac{l}{S}$$

Отношение  $\frac{l}{S}$  обозначают как  $K_c$  — постоянная  
сосуда.

$$\frac{l}{S} = K_c$$

$$\kappa = \frac{K_c}{R_x}$$

$$R_x = \frac{K_c}{\kappa}$$

**Удельная электропроводность** - это электропроводность одного кубического метра раствора электролита, помещённого между двумя электродами, имеющими площадь, равную одному квадратному метру, и находящимися на расстоянии 1 м друг от друга [СИ].

Размерность  $\kappa = \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  [СГС];

$$\kappa = \text{См} \cdot \text{м}^{-1} \text{ [СИ]}.$$

Удельная электропроводность зависит :

1. Температуры [т.к. температура меняет вязкость растворов и гидратацию частиц].
2. Природы растворённого вещества [от этого зависят размеры ионов, величина их заряда и степень гидратации].
3. Концентрации растворённого вещества [определяющей количество в растворе ионов, переносящих электричество].

**молярная электропроводность  $\lambda$  .**

**электропроводность раствора, содержащего 1 моль электролита, помещённого между электродами, отстоящими один от другого на расстоянии 1 м [СИ].**

**$\lambda = \kappa \cdot V$ , где  $V$  — объём в мл, содержащий 1 моль.**

**Если объём, содержащий 1 моль, выражен в литрах, то**

$$\lambda = \frac{\kappa \cdot 1000}{C}$$

**, где  $C$  — концентрация.  $C$**

**Размерность  $\lambda = \text{См} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{м}^2$  [СИ]**

***Молярная электропроводность зависит:***

- 1. От скорости движения ионов.***
- 2. От количества ионов в растворе.***

Закон Кольрауша :

*молярная электропроводность при  
бесконечном разведении равна сумме  
электропроводностей катионов и анионов.*

$\lambda_{\infty} = \lambda_{\text{к}} + \lambda_{\text{а}}$ , где  $\lambda_{\text{к}}$  и  $\lambda_{\text{а}}$  — подвижности катиона  
и аниона.

$\lambda_{\text{к}} = F \cdot u_{\text{к}}$ ,  $\lambda_{\text{а}} = F \cdot u_{\text{а}}$ , где

$F$  — число Фарадея;

$u$  — абсолютная скорость иона.

Пользуясь установкой Кольрауша, можно рассчитать степень диссоциации  $\alpha$ , используя формулу

Аррениуса:

$$\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$$

$\lambda_v$  — мольная электропроводность [находят экспериментально];

$\lambda_\infty$  — мольная электропроводность при бесконечном разведении  
[находят по таблице]

С помощью мостика Кольрауша можно определить не только удельную и мольную электропроводность, степень диссоциации, но и константу диссоциации.

закон разведения Оствальда:

$$K = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha}$$

$$K = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha) \cdot \nu} = \frac{\lambda^2 \cdot C}{\lambda_{\infty} (\lambda_{\infty} - \lambda)}$$

## Применение кондуктометрических методов:

1. реография
2. точные и чувствительные методы.
3. Для насыщенного раствора труднорастворимых электролитов можно определить растворимость и произведение растворимости.
4. Создан электронный счётчик форменных элементов крови. Принцип действия этого автомата основан на различной электропроводности частиц и жидкости, в которой они находятся.
5. К кондуктометрическим методам относится определение полного электрического сопротивления — **ИМПЕДАНСА КРОВИ**, причём для определения требуется всего 0,15 мл крови.



В целях диагностики применяется определение удельной электропроводности биологических жидкостей.

1. удельная электропроводность **мочи** в норме составляет  $[165-299] \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ .

Этот показатель уменьшается при заболеваниях почек и сахарном диабете, т.к. увеличивается выведение солей из организма.

2. В норме удельная электропроводность **сыворотки крови**  $[108-115] \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ .

Она увеличивается в случае цирроза печени и застойной печени, обусловленной сердечной недостаточностью.

3. В норме удельная электропроводность **желудочного** сока  $[100-125] \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ ;

менее  $80 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$  — бескислотность;

$[80-100] \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$  — гипокислотность;

свыше  $125 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$  — гиперкислотность.

Малые значения удельной электропроводности желудочного сока отмечаются при застарелой язве желудка, большие значения — при свежей язве желудка и кислотных [гиперацидных] гастритах.

## Явление электропроводности в физиотерапии:

- . а/ Если на тело наложить два электрода постоянного тока, то под катодом будут накапливаться более подвижные ионы водорода, натрия и калия. Ионы натрия и калия разрыхляют клеточные оболочки, повышают их проницаемость и в клетки проникают лекарственные препараты, наносимые на кожу под катодом.
- б/ Наложение катода рекомендуется для восстановления функций нервов после травм, так как возбудимость клеток при этом повышается.
- в/ При болях для снижения возбудимости применяется наложение анода..
- г/ для лечения кожных язв и пролежней. Под влиянием бальнеогрязелечения, в свою очередь, изменяется электропроводность кожи у больных хроническими дерматозами.
- д/ для устранения искривления позвоночника и срачивания костей.

- е/ Электростимулирование применяется во время хирургических операций для предотвращения ателектаза [спадения лёгочных альвеол] и кишечной непроходимости.
- ж/ стимуляция мозга для лечения больных эпилепсией, не поддающейся излечению лекарствами.
- з/ Стимулирование таламуса в мозге способствует улучшению памяти.
- и/ Разработан прибор для стимулирования мышц у парализованных больных.
- к/ Лечение близорукости.

Все эффекты а)-к) можно объяснить

- перераспределением ионов под влиянием электрического тока,
  - повышение обмена веществ,
- что и способствует рассасыванию рубцов, ускоряет регенерацию, ликвидирует воспалительные процессы

