

Электропроводность растворов и электрохимия

Проводники

```
graph TD; A[Проводники] --> B[I типа]; A --> C[II типа];
```

I типа

Металлы, сплавы.

Переносчики тока - электроны

Нет переноса вещества

II типа

Расплавы солей, щелочей, оксидов металлов и водные растворы кислот, щелочей и солей.

Переносчики тока - ионы
(катионы и анионы)

Происходит перенос вещества

Электролиты - проводники II
рода

**Сила тока, напряжение и
сопротивление проводников
связано уравнением:**

$$**I = U/R**$$

**Электропроводность – способность
вещества проводить электрический ток**

$$\mathbf{L = 1/R \quad [OM^{-1}]}$$

Зависит от:

- 1) природы электролита**
- 2) природы растворителя**
- 3) концентрации**
- 4) температуры**

Электропроводность

Удельная

$$\chi = 1/\rho \text{ [ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}\text{]}$$

χ -каппа

Молярная

$$\lambda = 1000 \chi / C$$

$$\text{[ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}\text{]}$$

λ - лямбда

Известно, что:

$$R = \rho \cdot l/S, \text{ или}$$

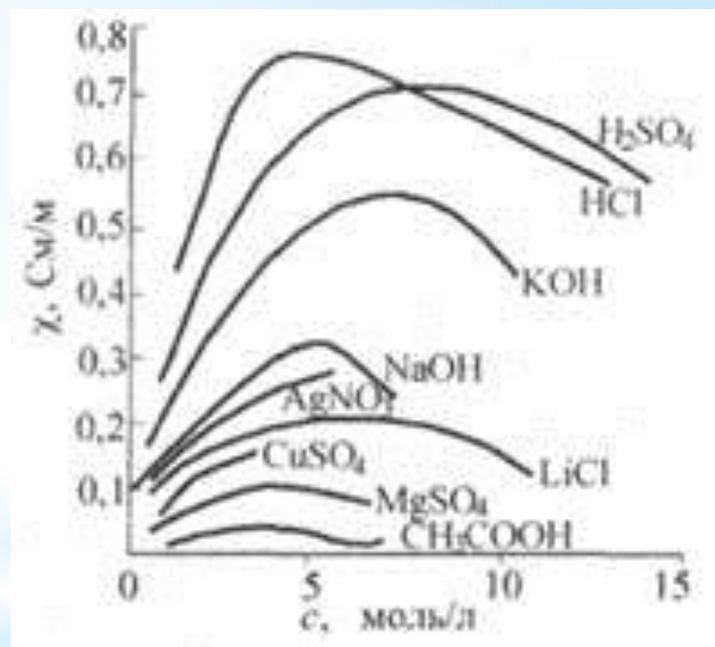
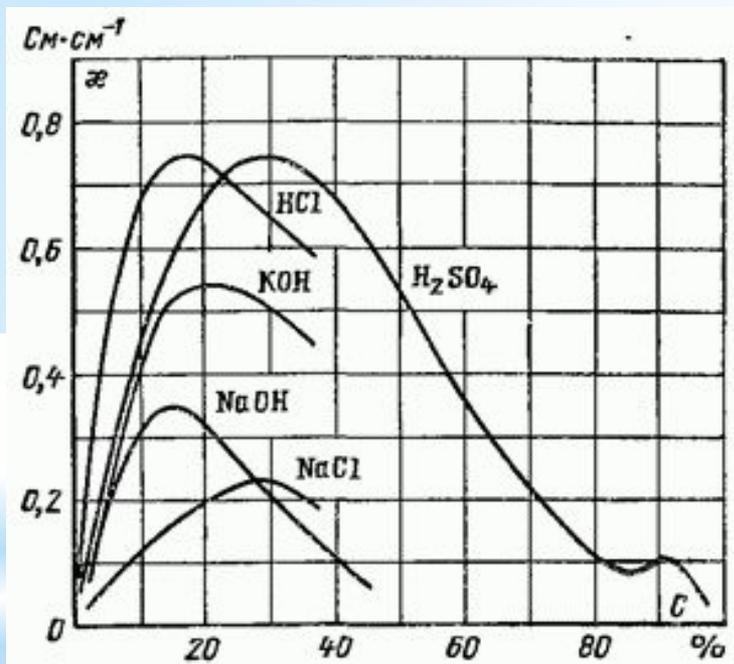
$$\rho = R \cdot S / l, \text{ иначе}$$

$$L = S / (\rho \cdot l)$$

$$L = \chi \cdot S / l$$

Удельная электропроводность –
электропроводность раствора,
заключенного между 2-мя
параллельными электродами
площадью 1 м^2 и
расположенными на расстоянии
 1 м друг от друга.

Зависимость электропроводности от концентрации электролита.



Молярная электропроводность –
электропроводность объема
раствора, содержащего 1 моль/л
электролита, находящегося
между 2-мя параллельными
электродами на расстоянии 1 м.

$$\lambda = 1000 \chi / C \quad [\text{ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}]$$

**Молярная (эквивалентная)
электропроводность возрастает с
разбавлением.**

При $C \rightarrow 0$ $\lambda \rightarrow \max$

Причины: 1) исчезает межионное взаимодействие
(сильные электролиты)

2) степень диссоциации становится равной
1 ($\alpha \rightarrow 1$) (слабые электролиты)

Молярная (эквивалентная) электропроводность при бесконечном разведении (λ_{∞}) зависит только от скорости движения ионов.

Кольрауш (1875 г) установил:

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{\infty}^{+} + \lambda_{\infty}^{-}, \text{ где}$$
$$\lambda_{\infty}^{+} = F \cdot U^{+} \text{ и } \lambda_{\infty}^{-} = F \cdot U^{-}$$

U^{+} и U^{-} абсолютные скорости движения катиона и аниона при бесконечном разбавлении и напряженности электрического поля 1 В/м.

λ_{∞}^{+} и λ_{∞}^{-} - предельные подвижности катиона и аниона;
 $F = 96500$ Кл (число Фарадея)

Из всех катионов – катионы H^+ и анионов – гидроксид-ионы OH^- обладают аномально большой подвижностью.

Имеет место *эстафетный механизм* проводимости **ЭТИХ ИОНОВ.**

При полной диссоциации электролита

$\alpha=1$, а $\lambda=\lambda_{\infty}$, отсюда $\alpha = \lambda / \lambda_{\infty}$

Оствальд установил, что:

$$K_d = (\lambda / \lambda_{\infty}) \cdot C / (1 - \lambda / \lambda_{\infty})$$

Иначе

$$K_d = (\alpha^2 C) / (1 - \alpha) - \text{Закон разведения}$$

Организм человека можно отнести к группе своеобразных полимеров – биополимеров, это химические соединения, состоящие из большого числа структурных единиц.

Главная особенность живой ткани состоит в непрерывно совершающемся обмене веществ.

Живая ткань, особенно ткань нервной системы, обладает сложнейшей комплексной электропроводностью.

На практике в качестве диагностического признака используется величина электросопротивления биотканей, нежели проводимость.

Это удельное сопротивление

Биоткань	Удельное сопротивление
Кровь	1,66 ом.м.
Нервная ткань	14,3
Мышечная ткань	2,0
Жировая ткань	33,3

Электропунктурная диагностика (ЭПД) – метод диагностики заболеваний, основанный на измерении электропроводности биологически активных точек (БАТ).

Реография – метод исследования кровенаполнения органов или отдельных участков тела на основе регистрации их импеданса (полного сопротивления биотканей).

Реокардиография – метод исследования сердечной деятельности, основанной на измерении изменений импеданса грудной клетки.

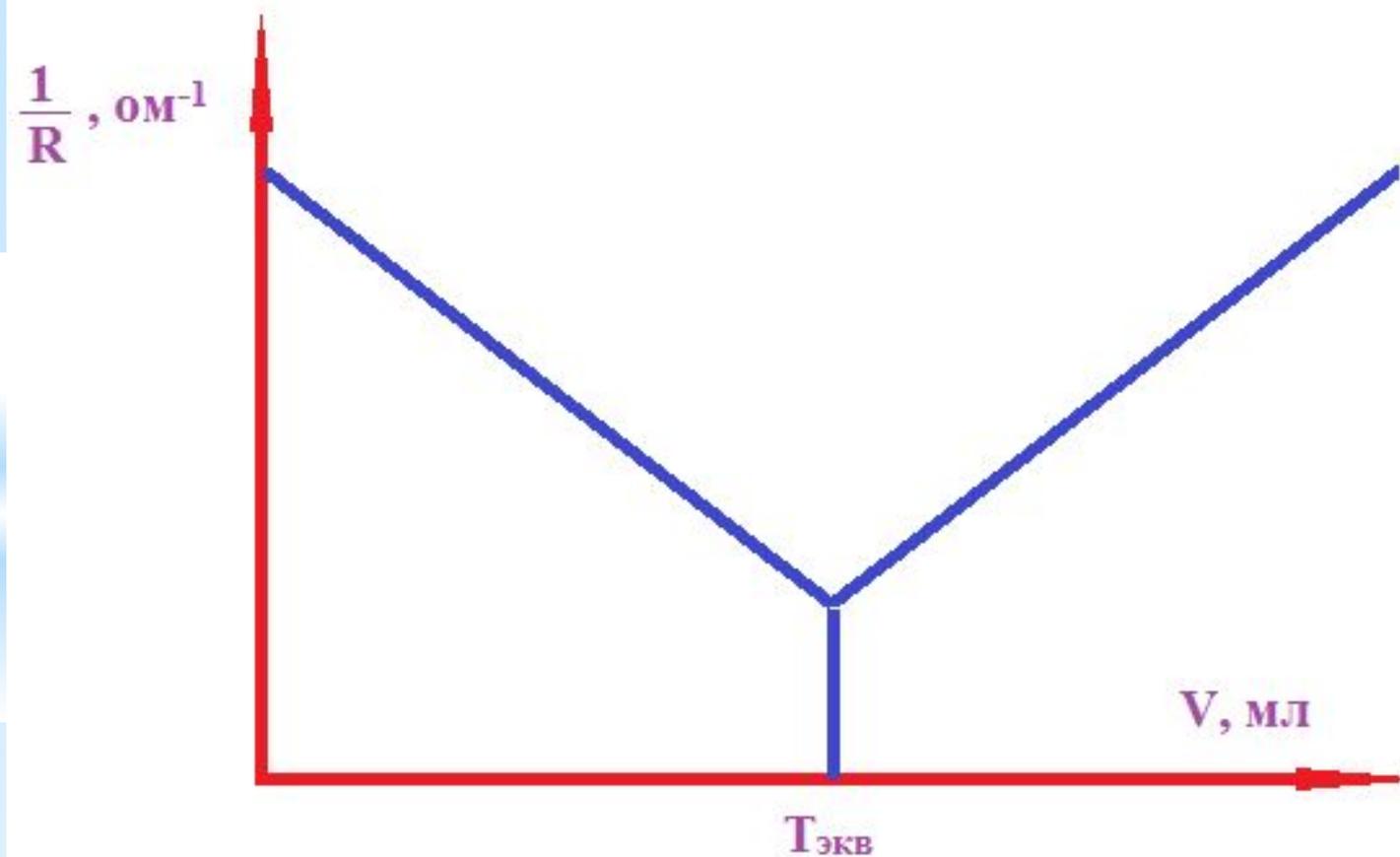
Реоэнцефалография – метод исследования мозгового кровообращения.

**Кондуктометрия – метод исследования,
основанный на измерении
электропроводности**

```
graph TD; A[Кондуктометрия – метод исследования, основанный на измерении электропроводности] --> B[Первичная кондуктометрия]; A --> C[Вторичная кондуктометрия (кондуктометрическое титрование)];
```

**Первичная
кондуктометрия**
Определение α , K
слабых электролитов
ПР осадков

**Вторичная
кондуктометрия**
(кондуктометрическое
титрование)



Кривая кондуктометрического титрования.

Электрохимия изучает взаимное превращение химической энергии в электрическую и наоборот.

2 типа электрохимии



Химическая энергия реакций переходит в электрическую энергию (гальванические элементы, аккумуляторы)

Химическая реакция идет под действием электрического тока (электролиз)

В электрическую энергию можно превратить энергию только окислительно-восстановительного процесса.

Гальванический элемент – это устройство, в котором происходит превращение химической энергии в электрическую.

Состоит из 2-х электродов, на одном идет процесс окисления, на другом – процесс восстановления.

Электрохимические цепи – системы, состоящие из двух электродов, помещенных в раствор электролита или в два разных раствора, находящихся в контакте друг с другом.

Электродный процесс – перенос заряда через границу между электродом и электролитом.

Их два вида:

- 1) Возникновение разности потенциалов и электрического тока (гальванические элементы).
- 2) Разложение электролитов при пропускании тока (электролиз).

Гальванические элементы

```
graph TD; A[Гальванические элементы] --> B[Химические]; A --> C[Концентрационные];
```

Химические

Концентрационные

В химических цепях источником электрической энергии является энергия Гиббса, протекающей в системе токообразующей ОВР.

Реакции окисления и восстановления протекают на разных электродах, т.е. пространственно разделены.

Анод – электрод, где происходит окисление;

Катод – электрод на котором происходит восстановление.

В гальваническом элементе есть:

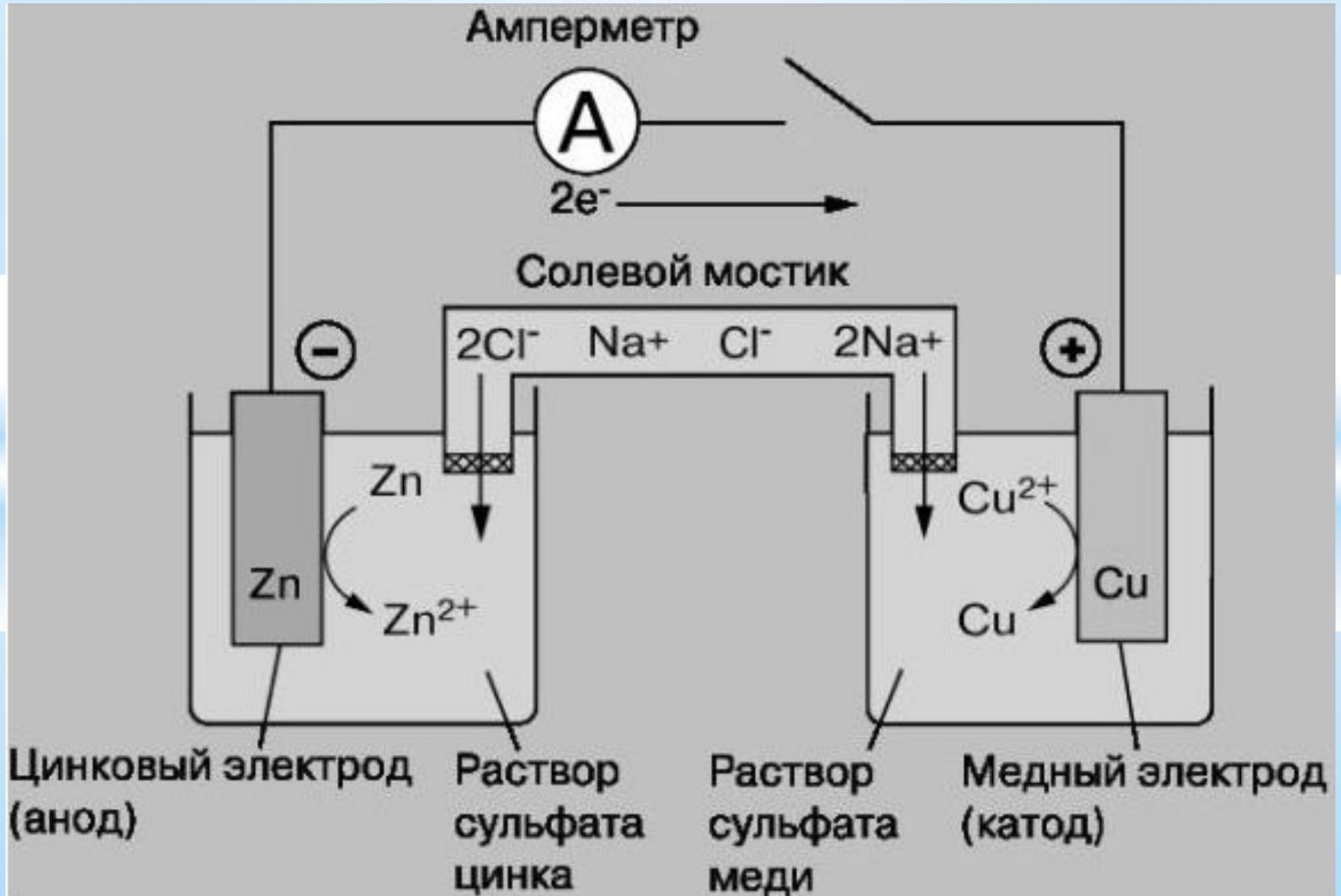
- металл (электрод) – проводник I рода**
- раствор электролита – проводник II рода**

На поверхности контакта 2-х проводящих фаз наблюдается скачок потенциала.

Потенциал (сила, мощность) – величина, характеризующая электрическое состояние на поверхности проводника.

Сумма скачков потенциала на всех границах раздела фаз равновесной электрической системы – электродвижущая сила (ЭДС) элемента

Элемент Якоби-Даниэля



Работа гальванического элемента можно рассматривать как результат окислительно-восстановительной реакции



$$\Delta G_{\text{реакции}} = -212 \text{ кДж}$$

Формула гальванического элемента



Электродвижущая сила (E) гальванического элемента равна разности потенциалов правого и левого электродов

$$E = \phi_{\text{прав}} - \phi_{\text{лев}} \quad \text{или} \quad E = \phi_{\text{окисл}} - \phi_{\text{восст}}$$

Электродвижущая сила (ЭДС) – максимальная разность потенциалов, достигаемая при обратимой реакции гальванического элемента.

Для элемента Даниэля-Якоби:

$$E = \phi_{\text{Cu}} - \phi_{\text{Zn}} = 1,1 \text{ В}$$

**Если ЭДС элемента положительна,
то реакция протекает
самопроизвольно, т.е.**

$$E > 0 \text{ и } \Delta G < 0 \text{ и } \Delta G = -zFE,$$

**где z – число электронов,
 F – число Фарадея**

При погружении металла в воду или раствор его соли часть ионов металла M^{z+} переходит в раствор.

Металл заряжается отрицательно и возникает двойной электрический слой и скачок потенциала.

Потенциал (ϕ) электрода рассчитывается по формуле Нернста:

$$\phi = \phi^0 + \frac{RT}{zF} \cdot \ln\left(\frac{a_{\text{окисл}}}{a_{\text{восст}}}\right),$$

где $a_{\text{окисл}}$ и $a_{\text{восст}}$ – активности окисленной и восстановленной форм вещества, участвующего в электродной реакции.

При $a_{\text{окисл}} = a_{\text{восст}} = 1$, $\phi = \phi^0$ (стандартный потенциал электрода)

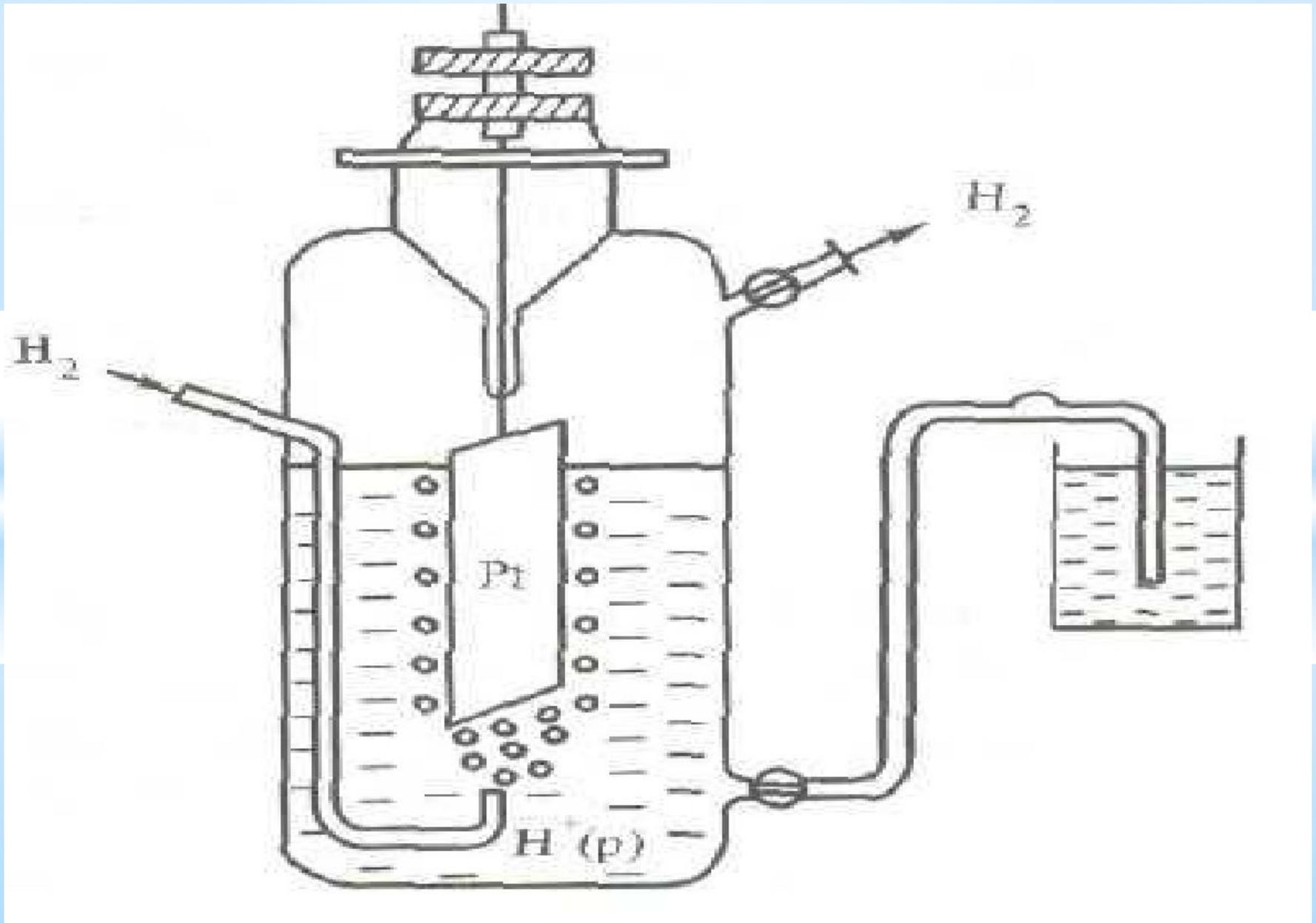
Абсолютное значение электродного потенциала определить невозможно. На практике измеряют разность потенциалов исследуемого электрода и некоторого стандартного электрода сравнения.

**Стандартные условия:
 $a=1$ моль/л, $T=298^\circ\text{К}$ и $P=101,3$ кПа.**

Для водных растворов в качестве электрода сравнения взят стандартный водородный электрод.

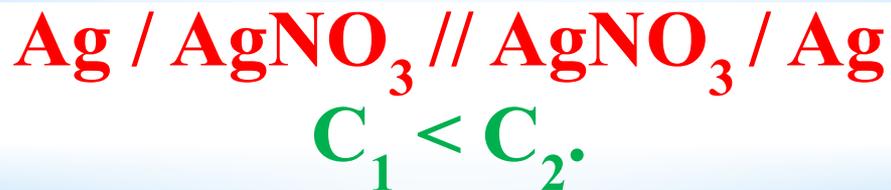
Его потенциал принят равным 0.

Устройство водородного электрода



Концентрационные элементы состоят из двух одинаковых электродов, помещенных в растворы с разной концентрацией соли C_1 и C_2 .

Например:



ЭДС концентрационного элемента рассчитывают по формуле:

$$E = RT / zF \cdot \ln(C_1 / C_2)$$

или $E = 0,059 / z \ln(C_1 / C_2)$

Все используемые электроды делят:

1) Электроды I рода, они обратимы относительно катионов. Это металлические электроды, опущенные в растворы своих солей, а также водородный электрод.

2) Электроды II рода, они обратимы относительно анионов. Их еще называют электроды сравнения.

Электроды сравнения – электроды, потенциалы которых известны и постоянны в ходе измерений.

К электродам сравнения относят:

- 1) водородный электрод.**
- 2) хлорсеребряный электрод.**
- 3) каломельный электрод.**

Хлорсеребряный электрод состоит из серебряной проволоки, покрытой солью AgCl и погруженный в раствор KCl .

Его схема: $\text{Ag}, \text{AgCl} / \text{Cl}^-$

Электродная реакция: $\text{AgCl} + e \leftrightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$

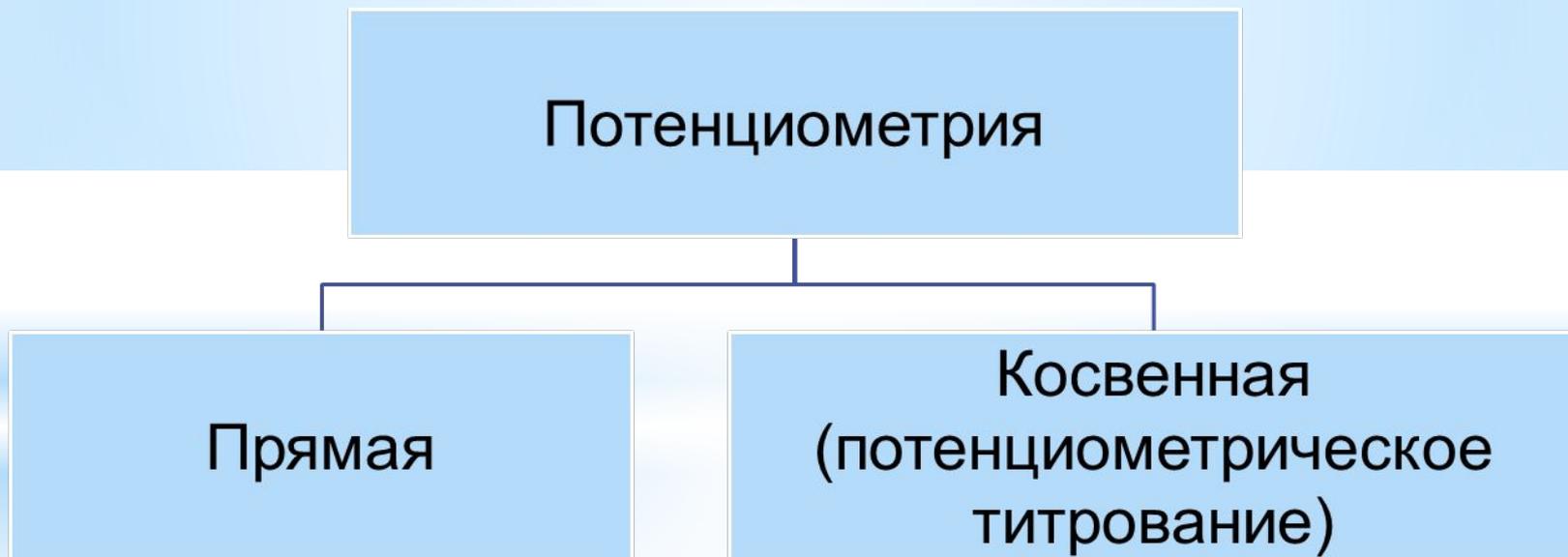
Потенциал определяется: $\phi = \phi^0 - RT/zF \cdot \ln(a_{\text{Cl}^-})$

Окислительно-восстановительные (редокс) электроды – такие полуэлементы, в которых материал электрода (Pt, Pd) в реакции не участвует, а является лишь переносчиком электронов между окисленной и восстановительной формами вещества.

Потенциал такого электрода называют редокс-потенциалом

$$\phi_{\text{ox/red}} = \phi^0 + RT/zF \cdot \ln(a_{\text{ox}}/a_{\text{red}})$$

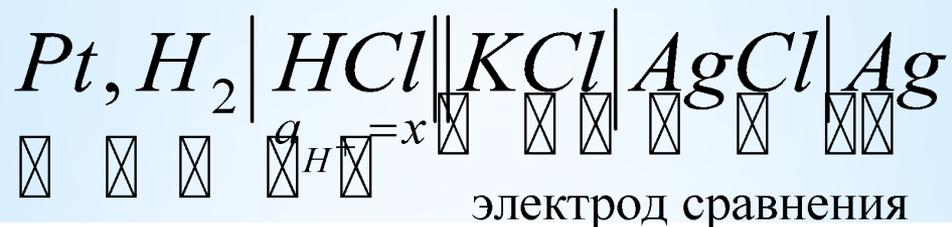
Потенциометрия – метод исследования, в основе которого лежит измерение ЭДС гальванического элемента, составленного из индикаторного электрода и электрода сравнения.



На основании измеренной ЭДС находят потенциал индикаторного электрода, затем по уравнению Нернста-Петерса активность ионов

Потенциал индикаторного электрода позволяет определить конечную точку титрования

Для определения рН раствора составляется гальванический элемент.



индикаторный
электрод

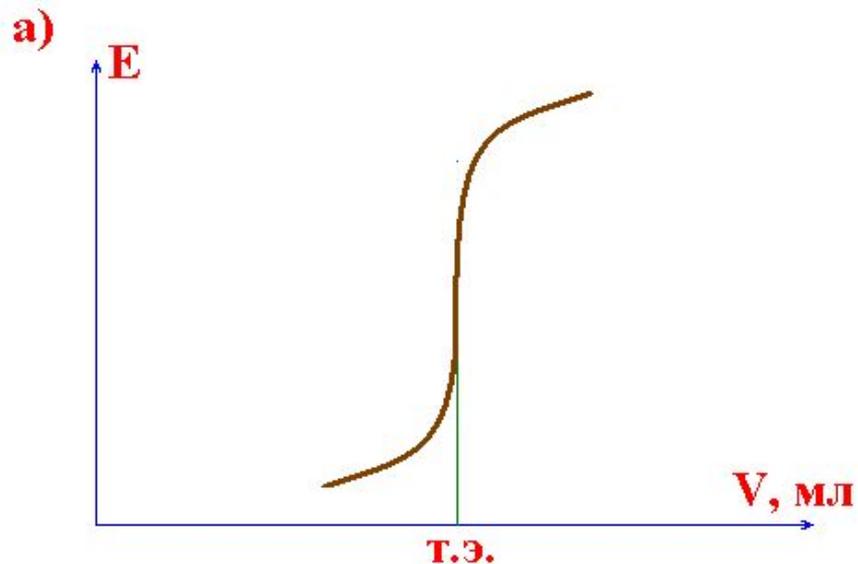
электрод сравнения

$$E = \varphi_{\text{хл.сер.}} - \varphi_{H^+ / H_2}$$

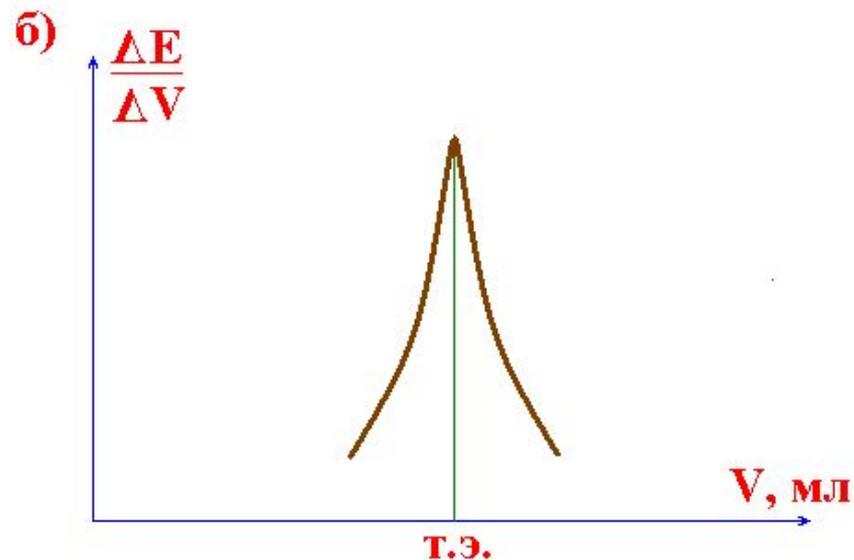


$$\varphi_{H^+ / H_2} = -0,059 \text{ рН}$$

Кривые потенциометрического титрования



Интегральная кривая



Дифференциальная кривая

**БЛАГОДАРЮ
ЗА
ВНИМАНИЕ!!!**