

# Электрохимия

- Электропроводность растворов
- Электродные потенциалы
- Гальванические элементы

# Предмет электрохимии

- Превращение химической энергии в электрическую
- Особенности свойств растворов электролитов
- Электропроводность растворов
- Процессы электролиза
- Работа гальванических элементов
- Электрохимическая коррозия металлов

# Электропроводность растворов

- Удельная электропроводимость
- Молярная электрическая проводимость
- Закон Кольрауша
- Кондуктометрическое титрование

# Проводники электрического тока

- Первого рода:

все металлы, их сплавы, графит

Электронная проводимость

При повышении температуры их электропроводность уменьшается

- Второго рода:

растворы и расплавы электролитов (жидкости и ткани организма)

Ионная проводимость

При повышении температуры электропроводность возрастает

# Факторы, влияющие на электропроводность растворов ( $\kappa$ )



# Заряд иона

- Чем больше заряд иона и чем больше скорость его перемещения, тем большее количество электричества он перенесет, тем выше электропроводность раствора

Электропроводность металлов в миллион раз > электропроводности растворов

# Градиент потенциала (напряженность, $E$ )

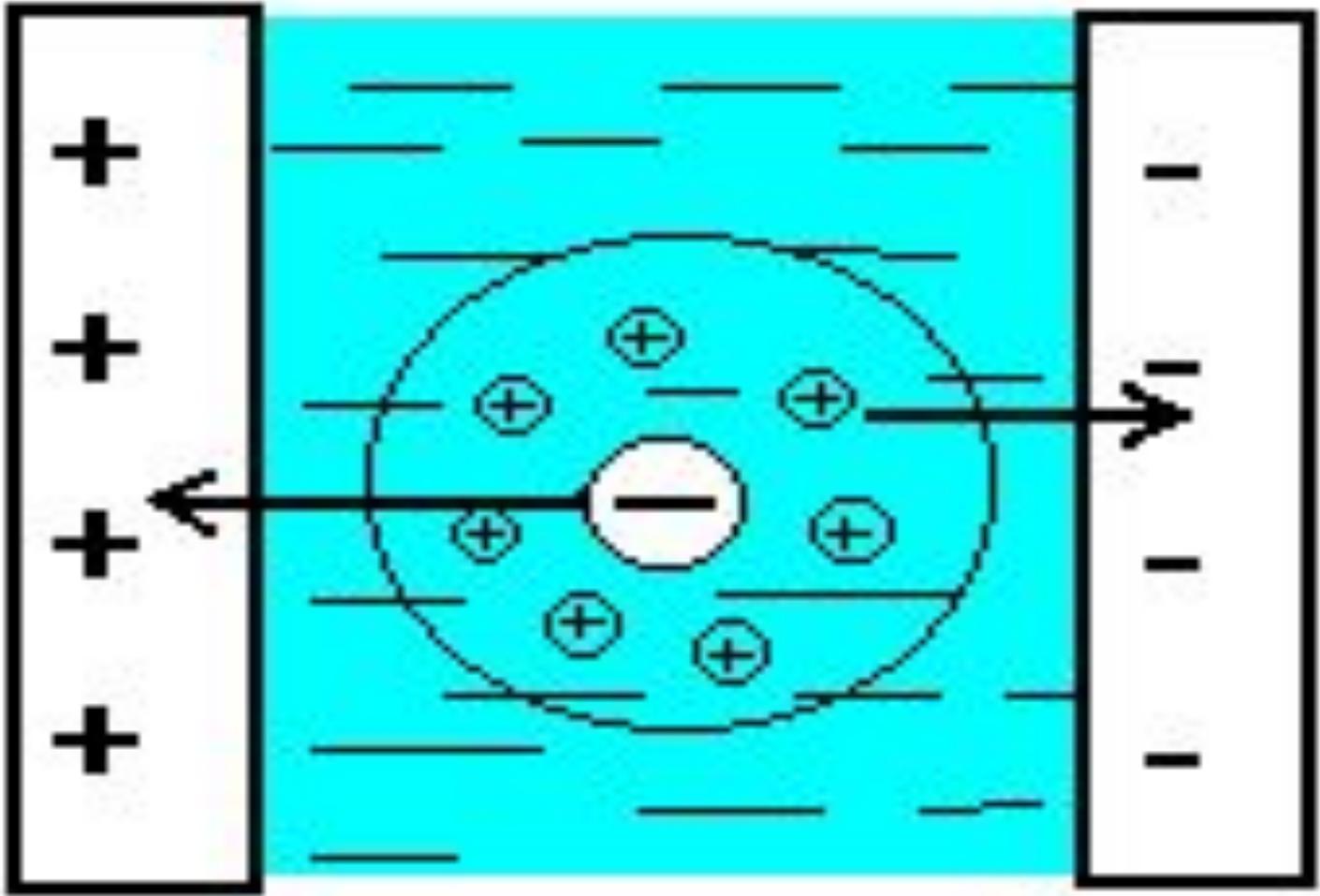
- При небольшой напряженности электрического поля  $\alpha$  постоянна
- Начиная с  $E = 10^4$  В/см  $\alpha$  быстро растет
- $\alpha$  достигает максимума при  $E = 10^6$  В/см

Для слабых электролитов это объясняется увеличением  $\alpha$ ,

для сильных – ослаблением релаксационного и электрофоретического эффектов

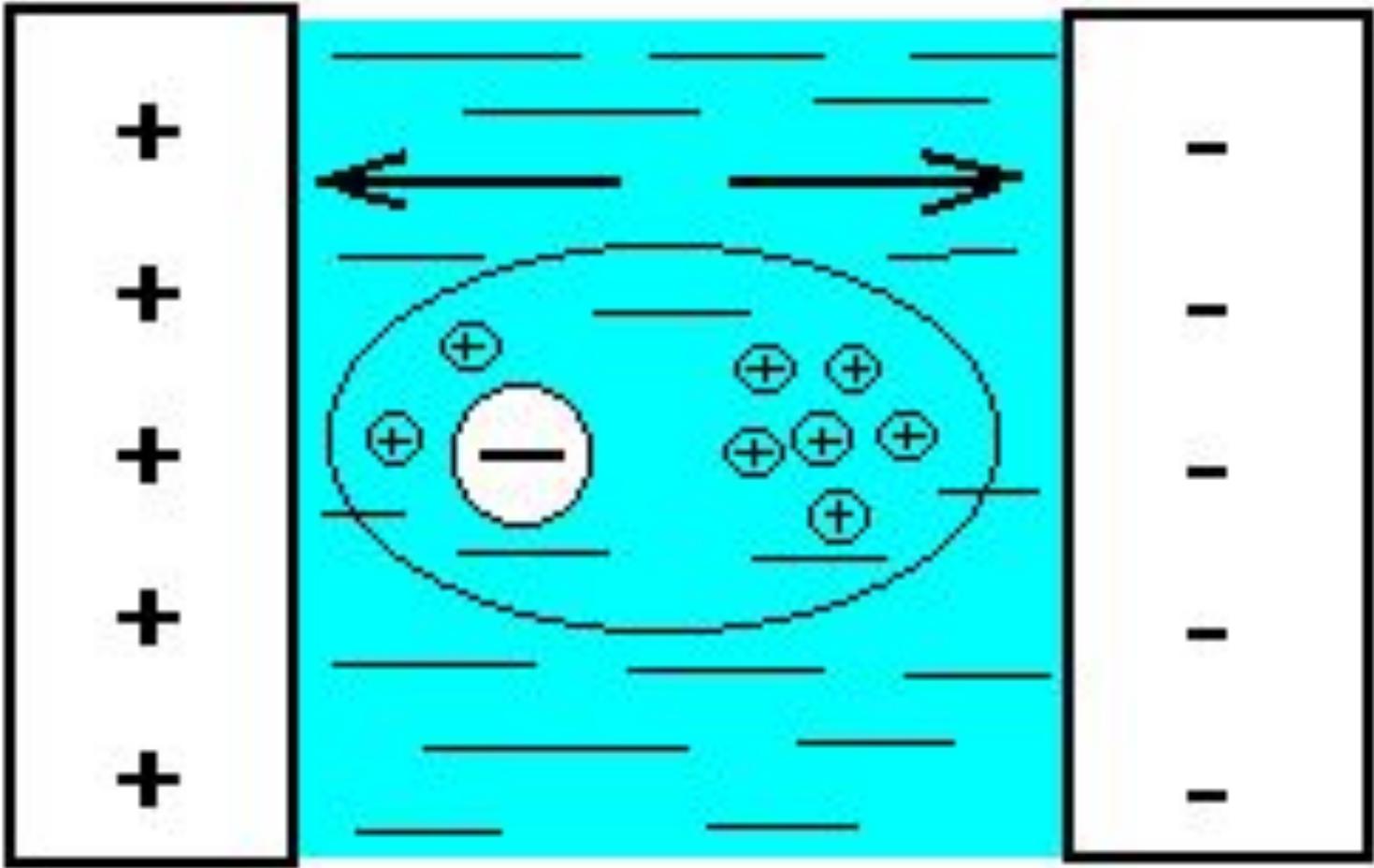
# Электрофоретический эффект

- Торможение носителей поля за счет того, что ионы противоположного знака под действием электрического поля движутся в направлении, обратном направлению движения рассматриваемого иона



# Релаксационный эффект

- Торможение носителей в связи с тем, что ионы при движении расположены асимметрично по отношению к их ионным атмосферам. Накопление зарядов противоположного знака в пространстве за ионом приводит к торможению его движения



# Температура

- При увеличении температуры скорость движения ионов возрастает

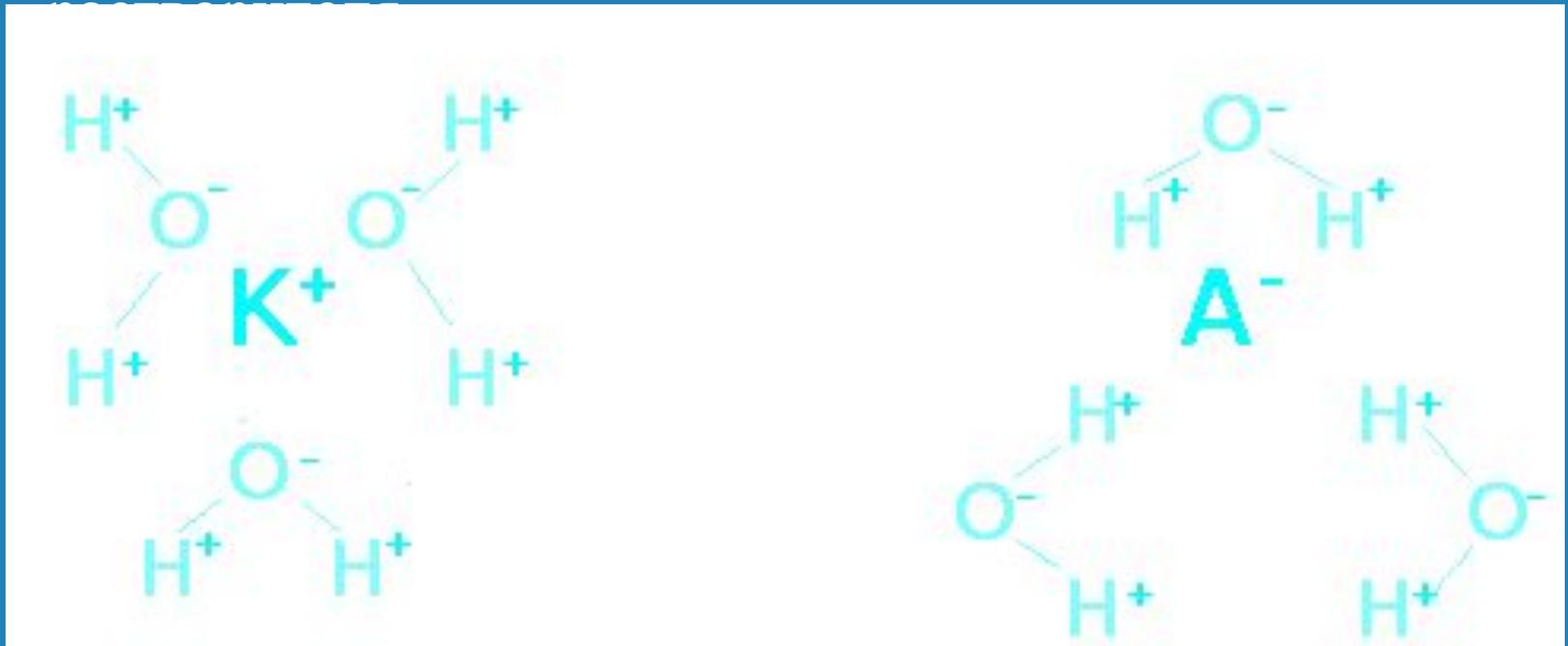
Температура усиливает тепловое движение и уменьшает вязкость среды

Увеличение температуры на **1°C** увеличивает скорость движения ионов  $\approx$  на **2%**

# Степень гидратации

- Чем больше гидратация иона, тем меньше его скорость

Ион в растворе окружен оболочкой из молекул



# Заряд и размер иона

- Чем больше заряд иона, тем больше степень гидратации
- Чем больше диаметр иона, тем меньше степень гидратации

Скорость движения ионов



# Температура

- Чем выше температура, тем меньше степень гидратации
  - Частичная дегидратация ионов в результате усиления колебательных движений ионов

# Электрическая подвижность ( $U^\circ$ )

- Скорость движения иона в растворе при бесконечном разведении и постоянной температуре при градиенте потенциала электрического поля **1 В/м**

# Электрическая подвижность некоторых ионов в воде при **25°C**

Ионы	$U^{\circ}$ ( $\text{м}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ )
<b>Li<sup>+</sup></b>	<b><math>4,01 \cdot 10^8</math></b>
<b>Na<sup>+</sup></b>	<b><math>5,19 \cdot 10^8</math></b>
<b>K<sup>+</sup></b>	<b><math>7,62 \cdot 10^8</math></b>
<b>Cl<sup>-</sup></b>	<b><math>7,91 \cdot 10^8</math></b>
<b>H<sup>+</sup></b>	<b><math>36,3 \cdot 10^8</math></b>
<b>OH<sup>-</sup></b>	<b><math>20,5 \cdot 10^8</math></b>

Сравнительно высокая скорость перемещения в растворе ионов водорода  $\text{H}^+$  и гидроксида  $\text{OH}^-$  объясняется «эстафетным» механизмом передачи их в воде



# Электропроводность

Величина обратная  
сопротивлению  
проводника тока

**1**

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

**R**

**I**

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

**S**

**1**

**S**

$$L = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{l}$$

**ρ**

**l**

**R** – сопротивление

**L** – электропроводность

**ρ** – удельное  
сопротивление

**1**

**---** – удельная

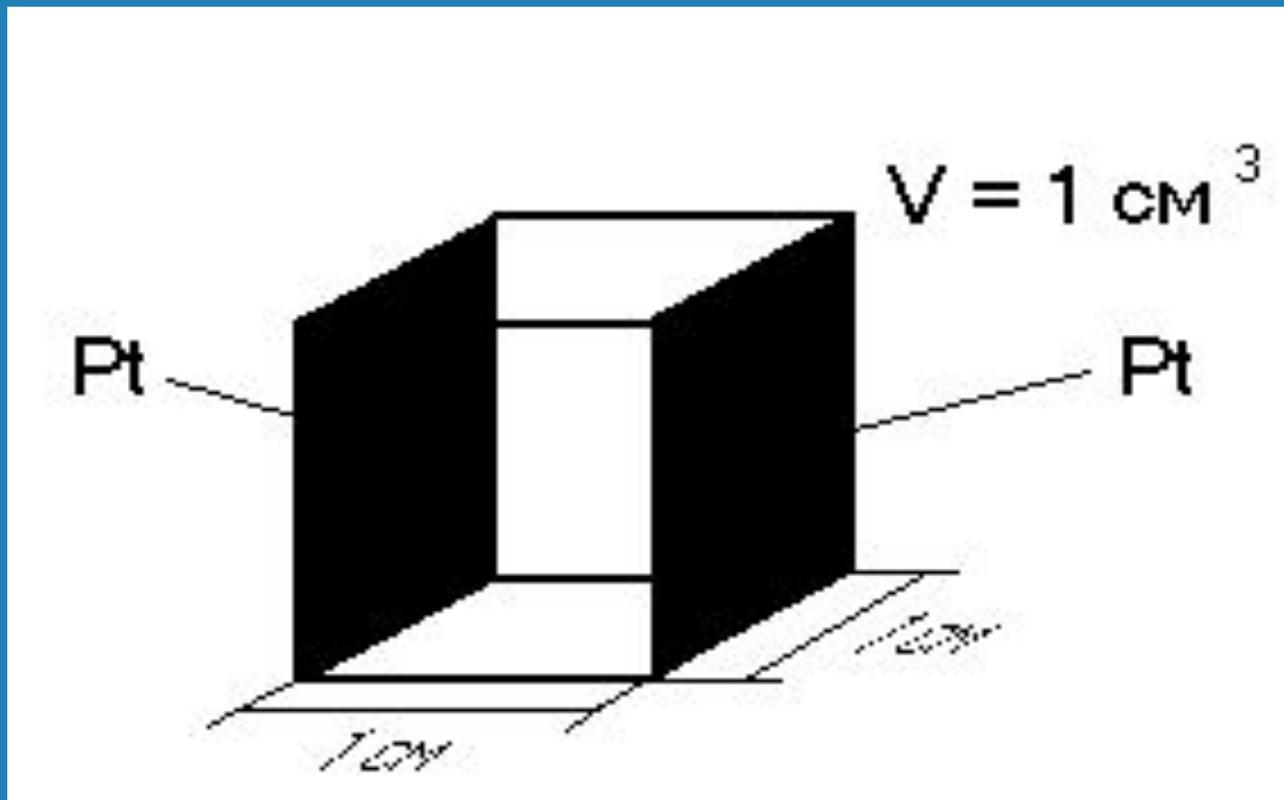
**ρ** электропроводность (**æ** - каппа)

Единицы измерения

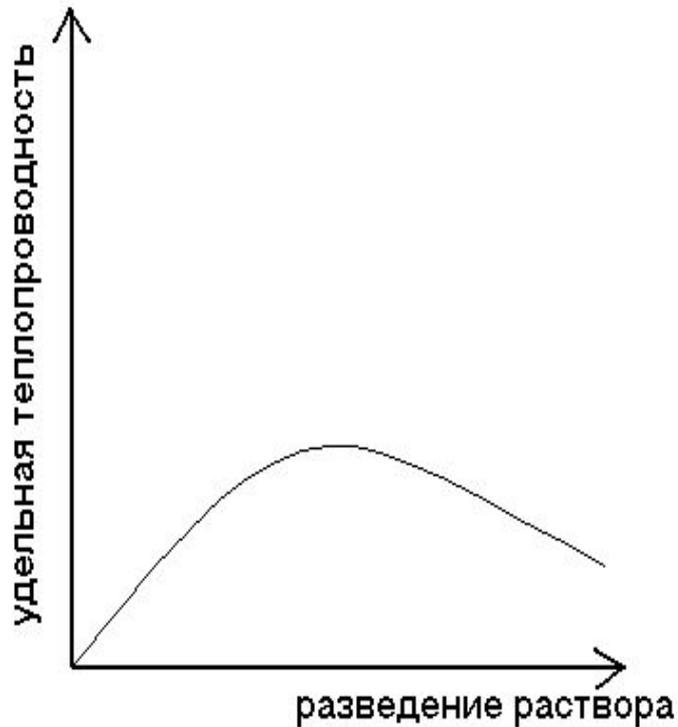
$\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$  или  $\text{См/м}$

# Удельная электропроводность ( $\kappa$ )

- Электропроводность электролита, помещенного между двумя платиновыми электродами площадью  $1 \text{ см}^2$ , находящимися на расстоянии друг от друга  $1 \text{ см}$



# Зависимость удельной электропроводности от концентрации раствора



- Слабые электролиты
- Сильные электролиты

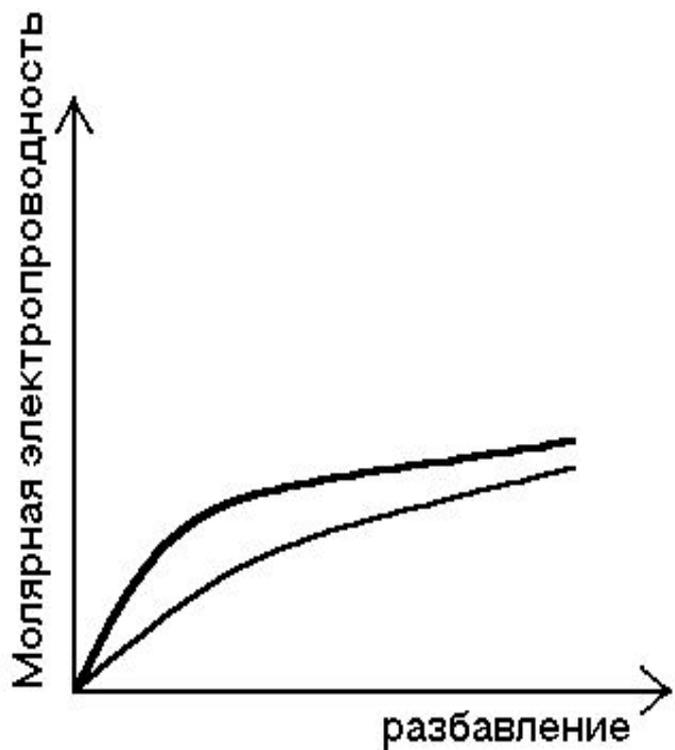
# Молярная электропроводность ( $\lambda$ )

- Электропроводность раствора электролита, содержащего **1** моль эквивалента электролита, помещенного между двумя платиновыми пластинками, расположенными на расстоянии **1** см

Единицы измерения:

$(\text{См} \cdot \text{м}^2) / \text{моль}$  или  $(\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2) / \text{моль}$

# Зависимость $\lambda$ от концентрации



- Слабые электролиты
- Сильные электролиты

# Связь удельной и молярной электропроводности

$$\lambda = \kappa \cdot 1000 \cdot \frac{V_{(Л)}}{C} = \frac{1000 \cdot \kappa}{C} \quad (\text{см}^3)$$

$$\lambda = \frac{\kappa}{1000 \cdot C} \quad (\text{м})$$

# Закон Кольрауша

- При бесконечном разведении раствора электролита катионы и анионы проводят электрический ток независимо друг от друга

# Математическое выражение закона

$$\lambda_{\infty} = I_{\text{К}} + I_{\text{А}}, \text{ где } I_{\text{К}} = U^{\circ}_{\text{К}} \cdot F$$
$$I_{\text{А}} = U^{\circ}_{\text{А}} \cdot F$$

Предельная молярная электропроводность ( $\lambda_{\infty}$ , электропроводность при бесконечном разведении) равна сумме предельных подвижностей катиона и аниона

# Практическое значение электропроводности

Кондуктометрия – метод анализа, основанный на определении электропроводности жидких сред

- Измерение степени и константы диссоциации слабых электролитов
- Концентрации кислот или щелочей (кондуктометрическое титрование)
- Растворимости труднорастворимых солей сильных электролитов
- Ионного произведения воды

# Кондуктометрия

$$\lambda = \lambda_{\infty} \cdot \alpha$$

$$\lambda$$

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

$$\lambda_{\infty}$$

$$\lambda_{\infty} = \lambda_K + \lambda_A$$

$$\alpha^2 \cdot C$$

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

$$1 - \alpha$$

Для труднорастворимой соли

$$\lambda = \lambda_{\infty}$$

$$1000 \cdot \kappa$$

$$\lambda_{\infty} = \frac{1000 \cdot \kappa}{C}$$

$$C$$

$$1000 \cdot \kappa$$

$$C = \frac{1000 \cdot \kappa}{\lambda_{\infty}}$$

$$\lambda_{\infty}$$

# Ионное произведение воды

$$[\text{H}^+] = C \cdot \alpha$$
$$1000$$

$$C = \frac{\quad}{18} = 55,5 \text{ моль/л}$$

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}; \quad \lambda = \alpha \cdot V$$

$$[\text{H}^+] = \frac{55,5 \cdot 5,5 \cdot 10^{-8} \cdot 18}{489} = 1 \cdot 10^{-7}$$

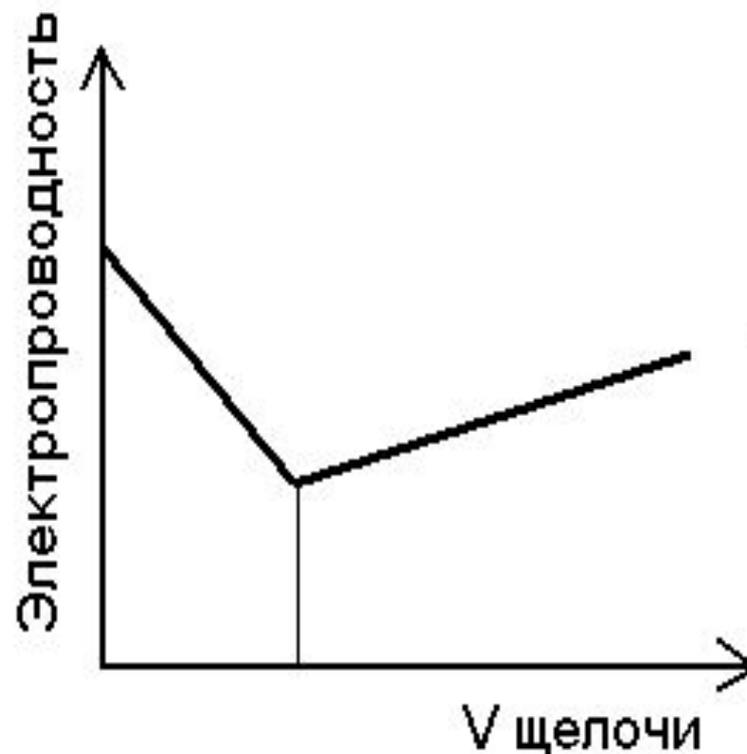
$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14}$$

# Кондуктометрическое титрование

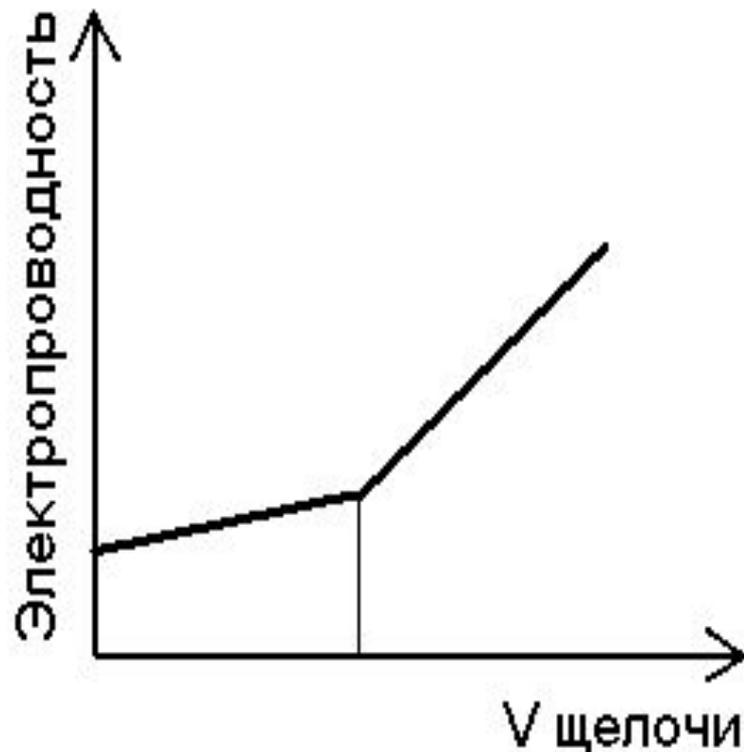
Метод анализа, в котором точка эквивалентности определяется по изменению электропроводности раствора в ходе титрования

- Подвижность ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  значительно выше, чем других катионов и анионов
- При равных концентрациях электропроводность растворов сильных кислот или сильных оснований  $>$  электропроводности их солей
- При равных концентрациях электропроводность раствора слабой кислоты  $<$  электропроводности раствора ее соли

# Титрование сильной кислоты сильным основанием



# Титрование слабой кислоты сильным основанием



# Зависимость $L$ тканей от частоты переменного тока

- В норме:

С увеличением частоты переменного тока реактивное (емкостное) сопротивление, обеспечиваемое мембранами клеток, уменьшается и при высоких значениях исчезает

- При патологии (воспаление, отёк):

Зависимость от частоты отличается от нормы

При гибели клетки электропроводность не зависит от частоты переменного тока

# $\alpha$ биологических тканей и жидкостей организма

Биосубстрат	$\alpha$ , См/м
Плазма крови	<b>1,47 – 1,60</b>
С-М жидкость	<b>1,80</b>
Мышечная ткань	<b>0,66</b>
Цельная кровь	<b>0,54</b>
Жировая ткань	<b><math>2 \cdot 10^{-2}</math></b>
Нервная ткань	<b><math>4 \cdot 10^{-2}</math></b>
Кожа	<b><math>3 \cdot 10^{-4}</math></b>
Костная ткань	<b><math>5 \cdot 10^{-7}</math></b>

# Значение электропроводности в медицине

- Использование в диагностике:
  - Реография
  - Рефлексология (определение акупунктурных точек)
  - Определение физиологического состояния органов и тканей и отдельных заболеваний