



**ОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ
КАФЕДРА ХИМИИ**

Гальванические цепи

- 1. Потенциометрическое титрование.**
- 2. Направление окислительно-восстановительных процессов.**

**Лектор: Степанова Ирина Петровна,
доктор биологических наук, профессор,
зав. кафедрой химии**

Потенциометрический метод анализа

Потенциометрический метод анализа основан на использовании зависимости ЭДС электрохимической цепи от активности анализируемого иона.



Потенциометрический метод анализа

**К
потенциометру**

**Электрод
сравнения**

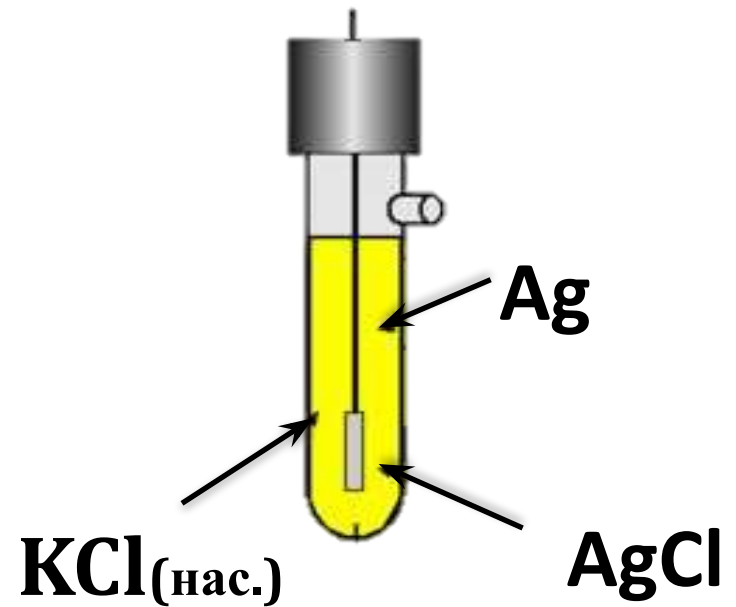


**Электрохимические
цепи содержат два
электрода:
электрод
определения
(индикаторный) и
электрод
сравнения.**

**Индикаторн
ый электрод**

**Хлорсеребряный
электрод –
электрод сравнения**

**Схема электрода:
Ag, AgCl KCl(нас.)**

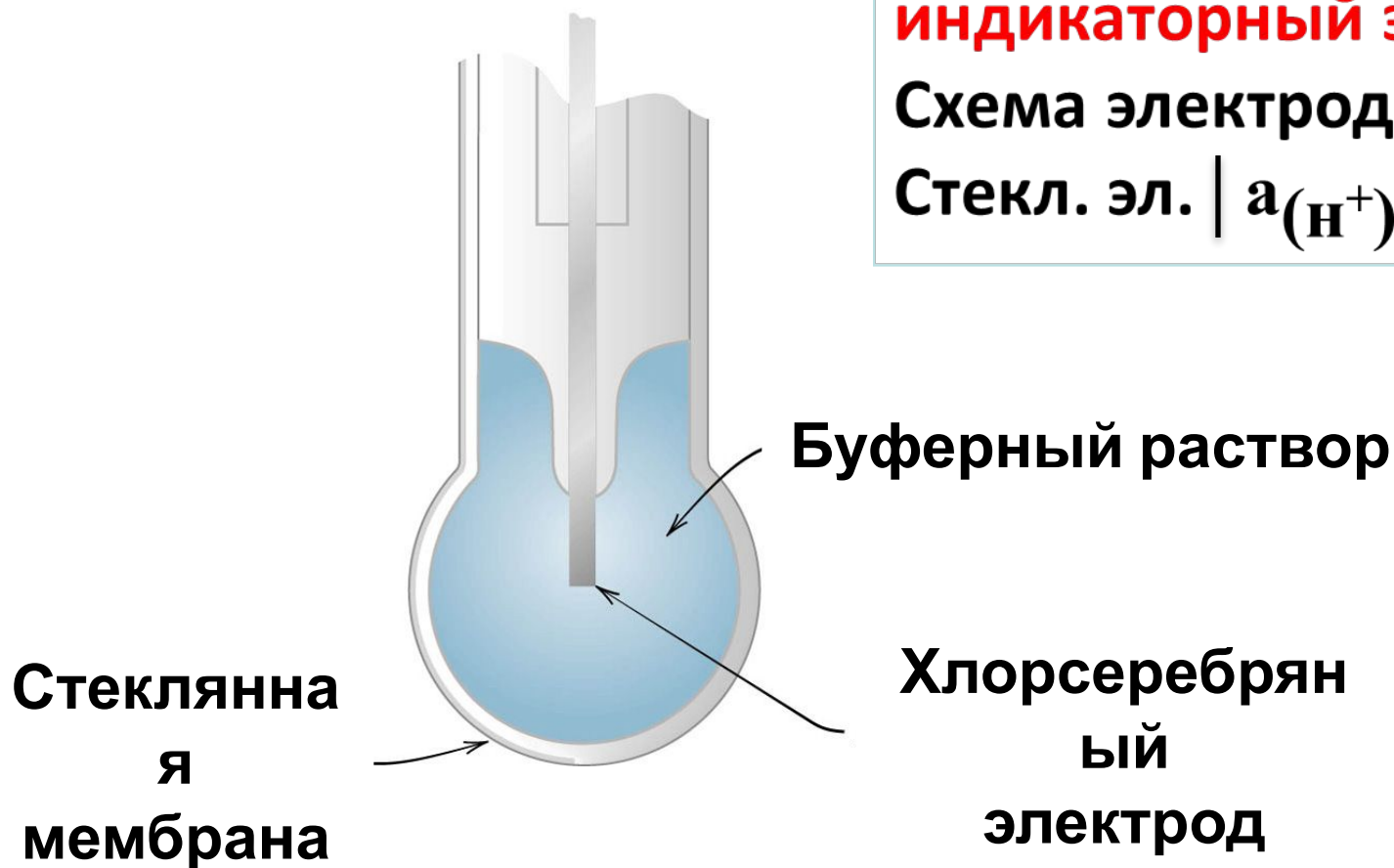


Потенциометрический метод анализа

**Стеклянный электрод –
индикаторный электрод**

Схема электрода:

Стекл. эл. | $a_{(H^+)}$ - ?



**Стеклянный электрод –
индикаторный электрод**

Схема электрода:

Стекл. эл. $a_{(H^+)}$ - ?



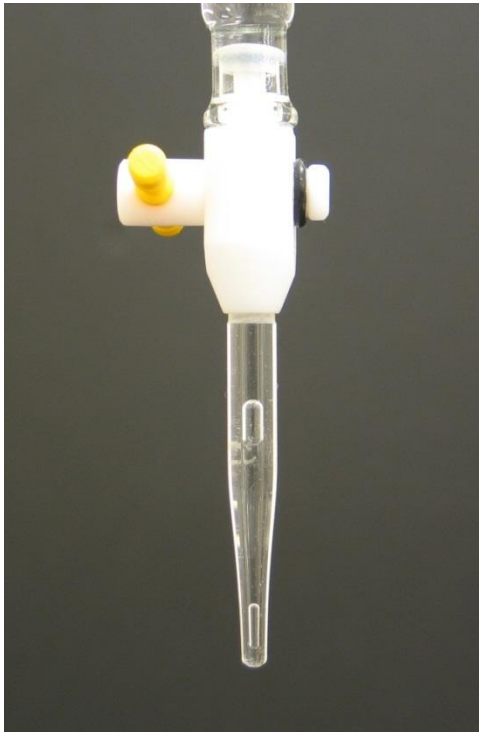
Потенциометрический метод анализа

Виды потенциометрического анализа:

- **прямая потенциометрия, или ионометрия;**
- **потенциометрическое титрование.**

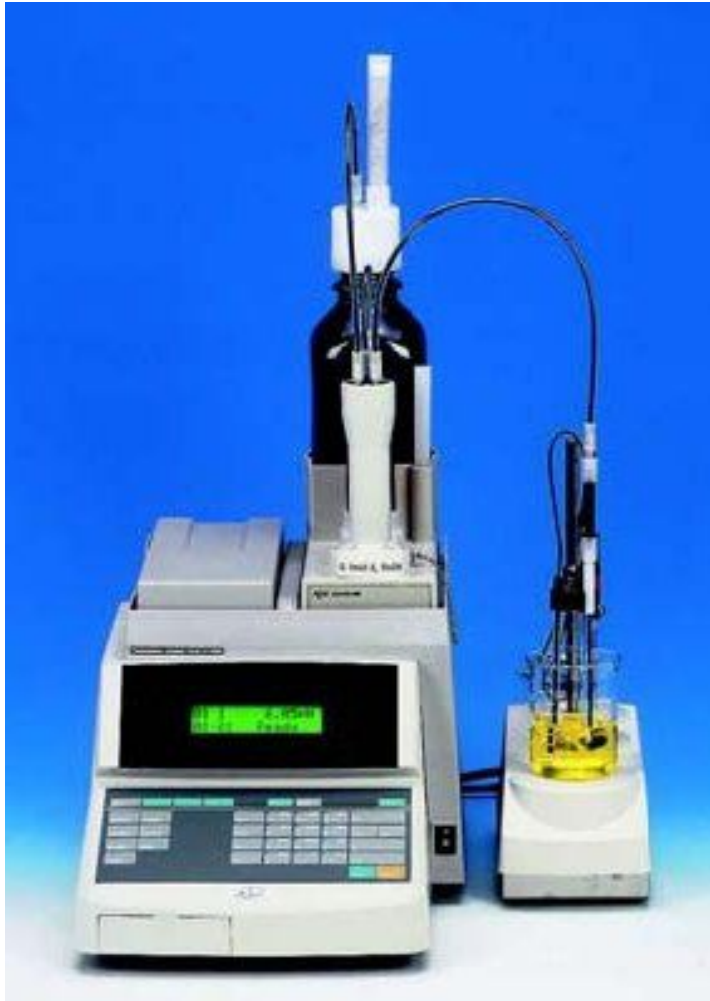
Метод прямой потенциометрии основан на определении концентрации иона непосредственно по измеренной ЭДС электрохимической цепи.

Потенциометрическое титрование основано на определении точки эквивалентности по резкому изменению в ней ЭДС электрохимической цепи.



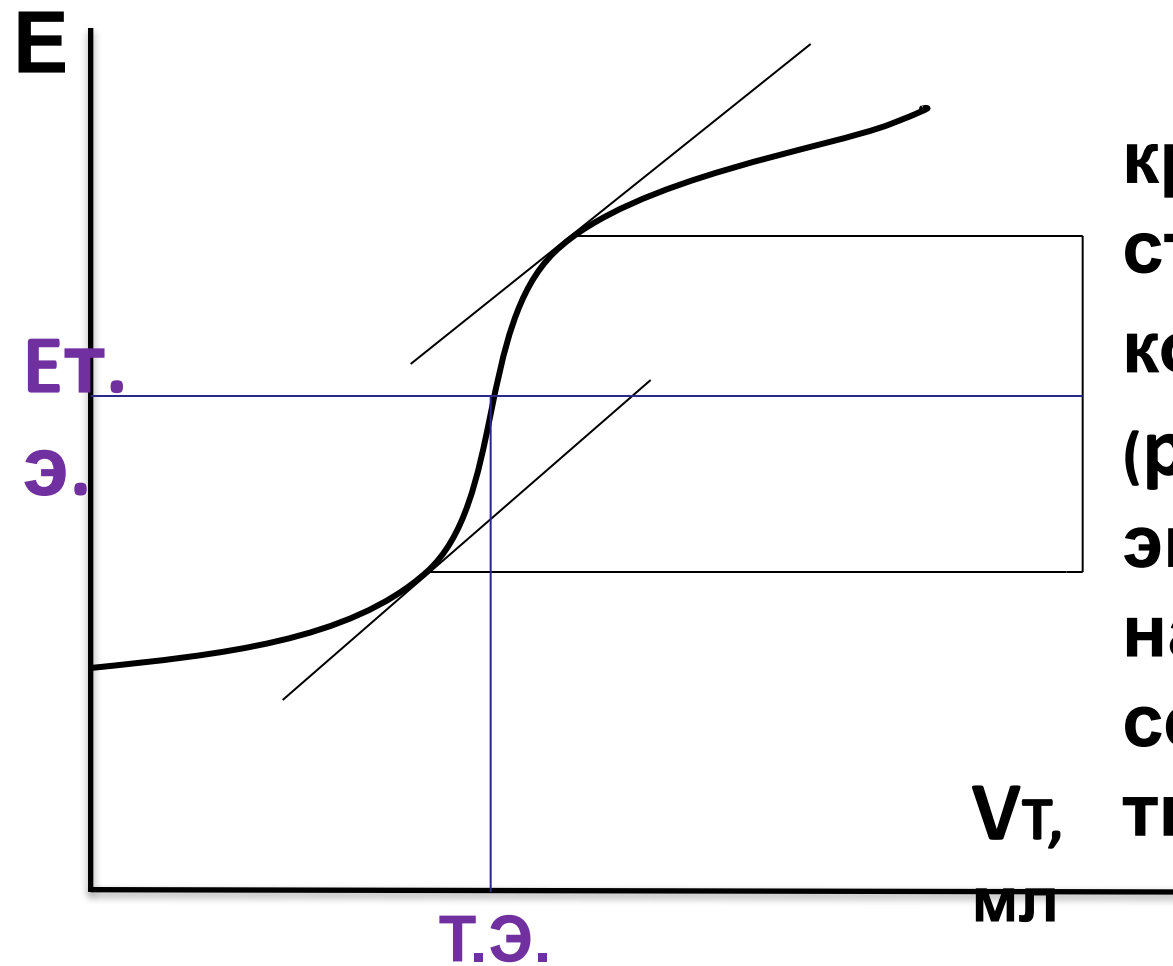
Техника титрования:
заполнение кончика бюретки

Потенциометрический метод анализа



Техника титрования

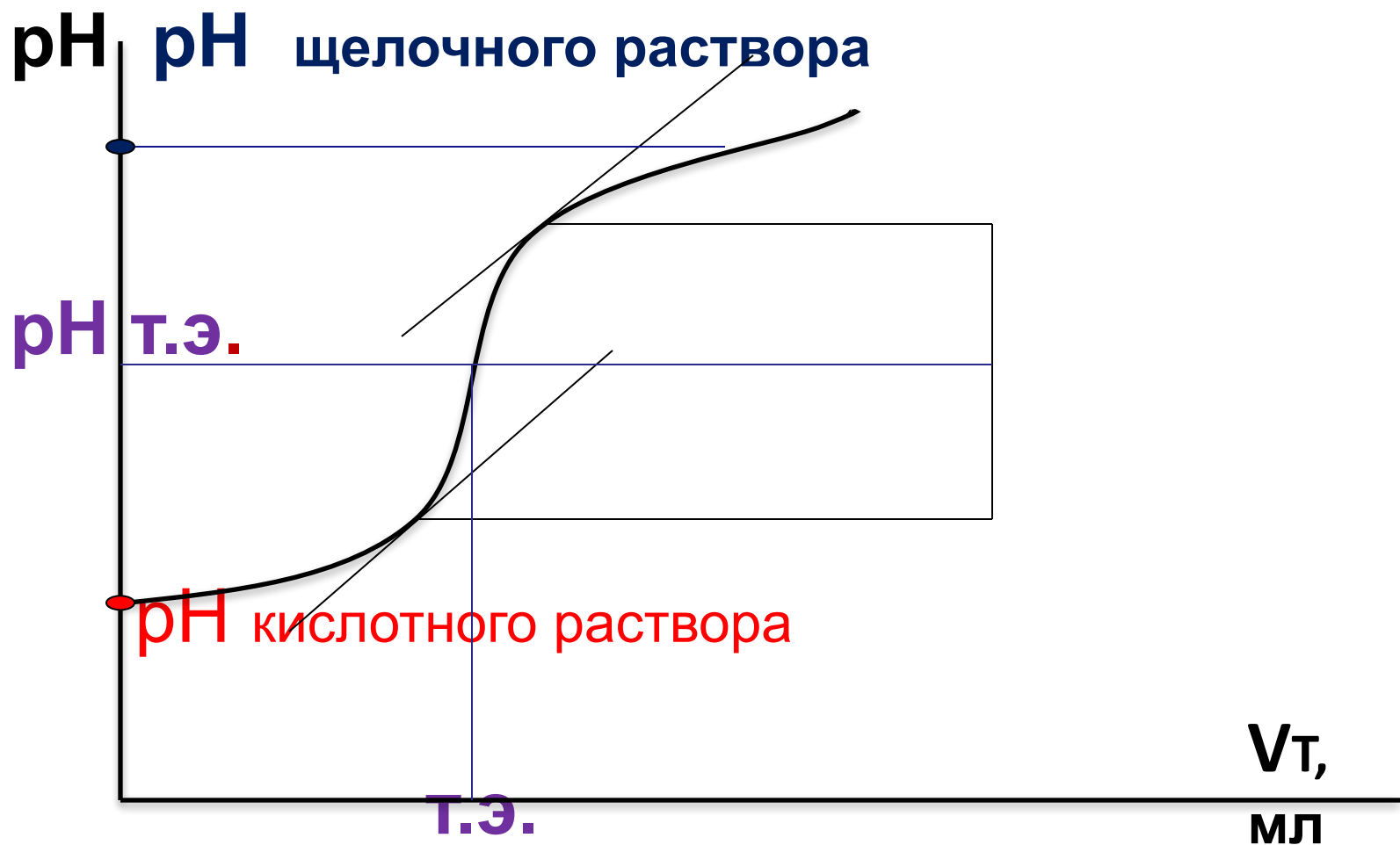
Потенциометрическое титрование



Интегральная кривая титрования строится в координатах $E - V_t$ ($pH - V_t$). Точка эквивалентности находится в середине скачка титрования.

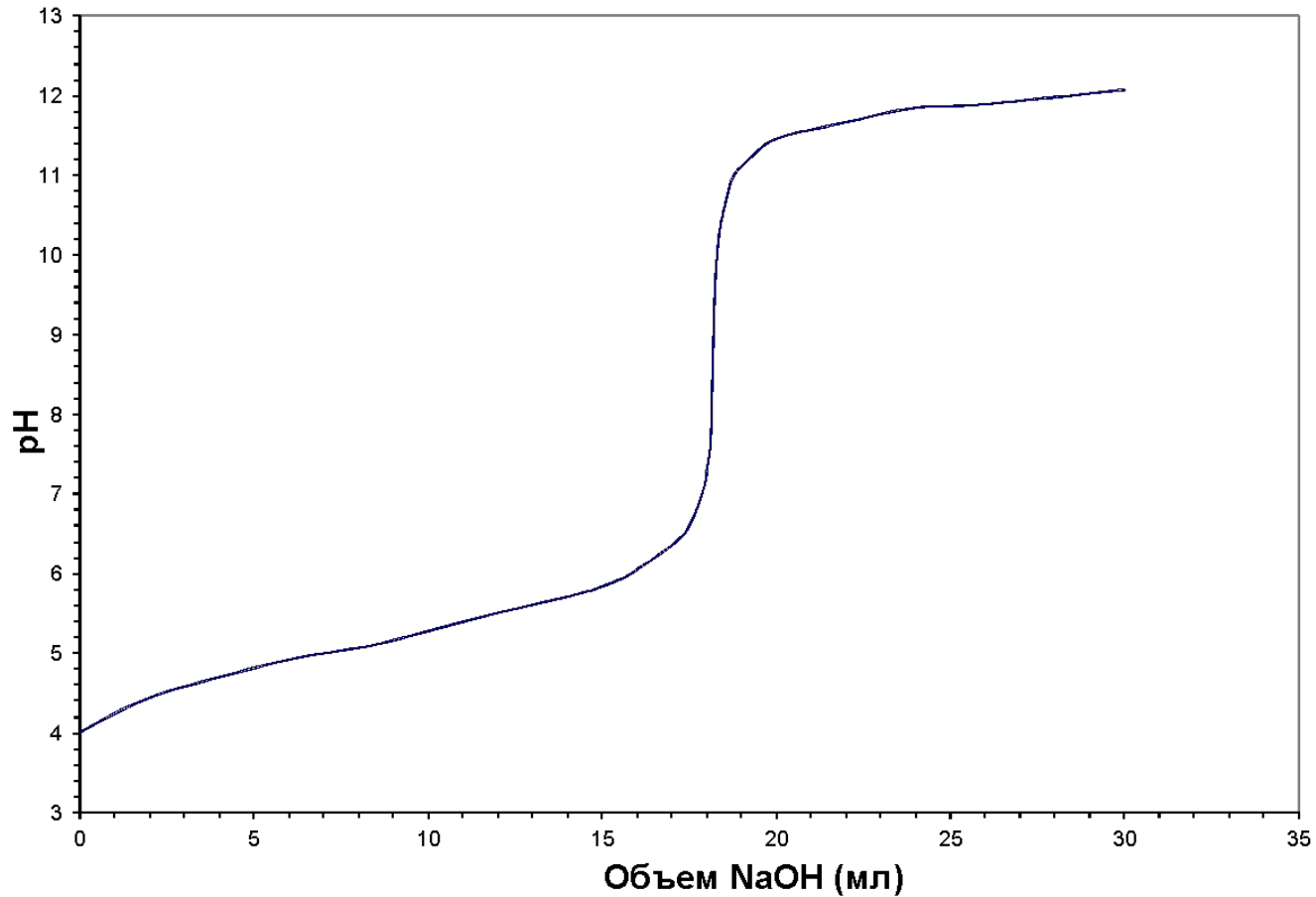
Интегральная кривая титрования

Алкалиметрия

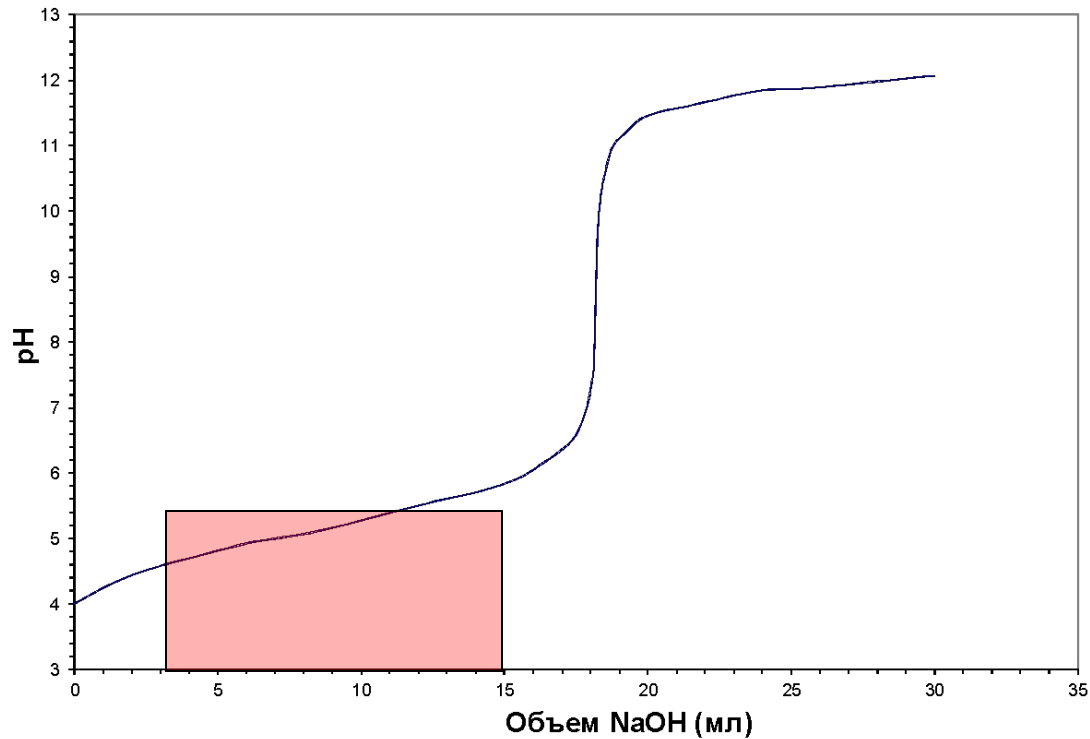


Потенциометрическое титрование

Построение интегральной кривой

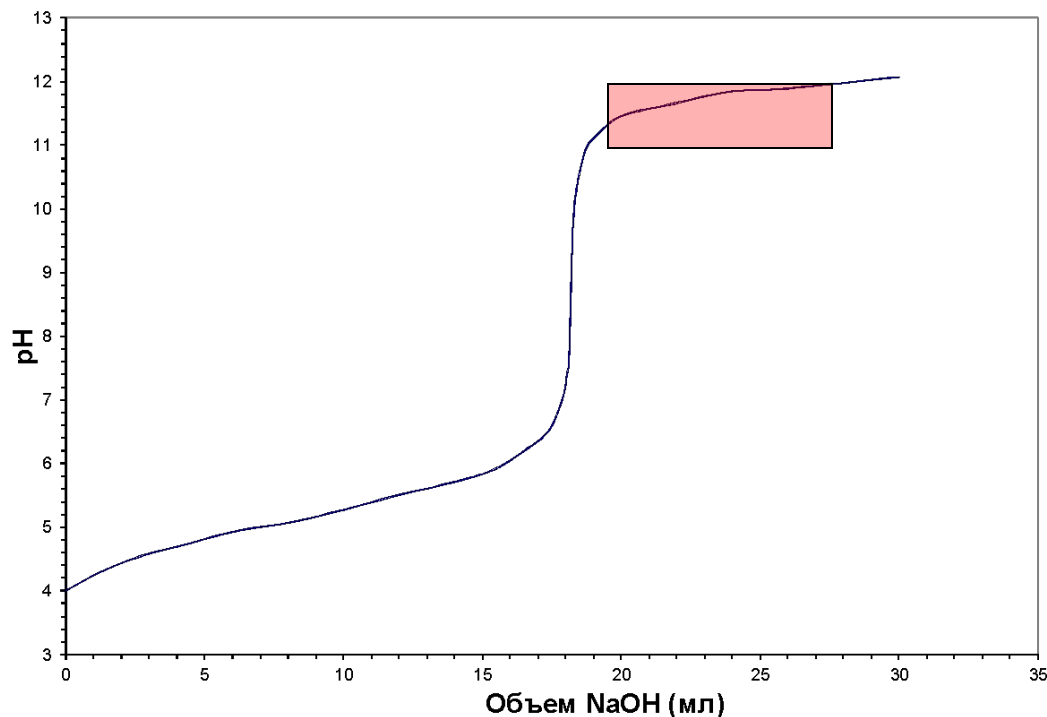


Потенциометрическое титрование



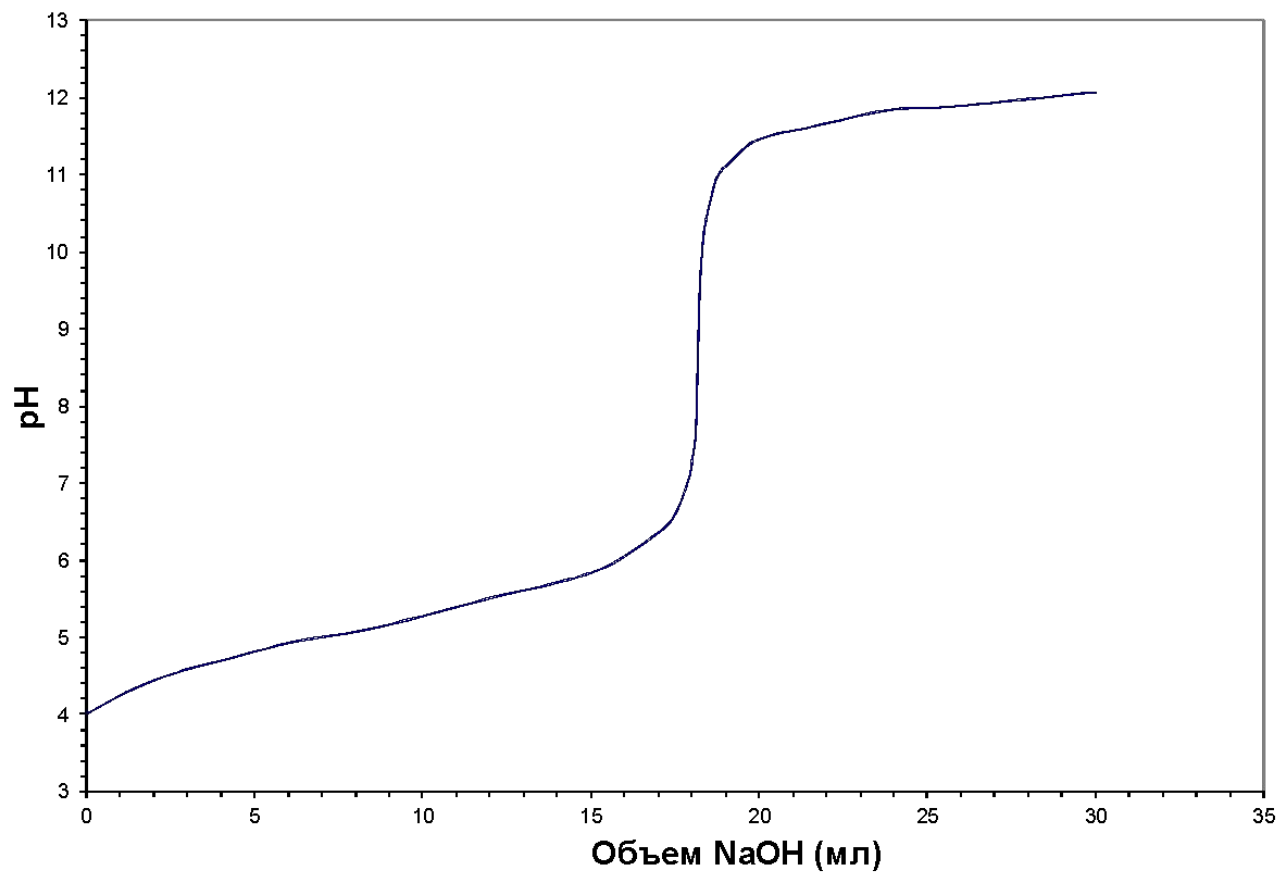
В этом диапазоне pH изменяется незначительно из-за незначительного изменения H^+ ионов.

Потенциометрическое титрование

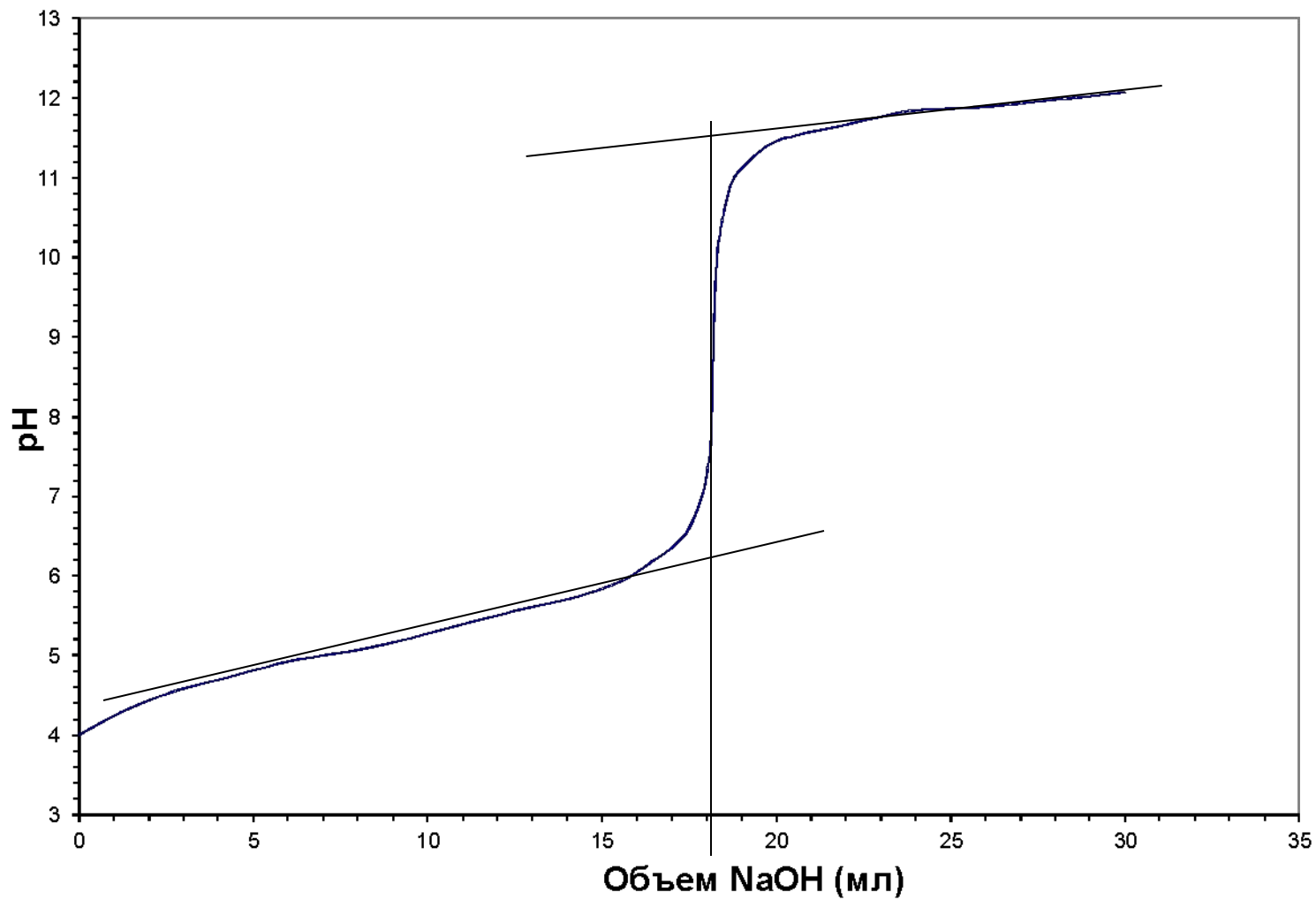


В этом диапазоне pH изменяется незначительно из-за незначительного изменения концентрации OH^- -ионов.

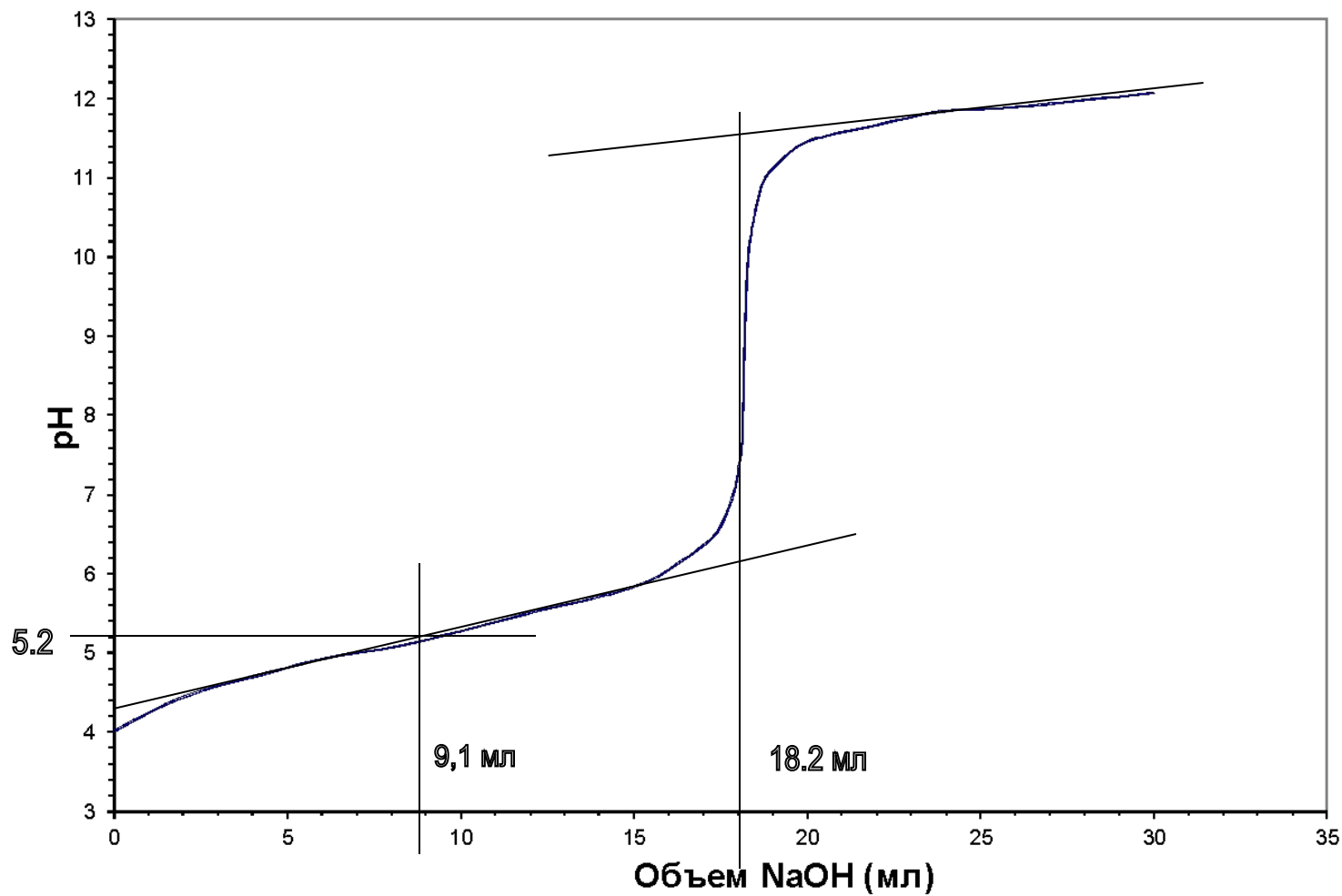
Потенциометрическое титрование



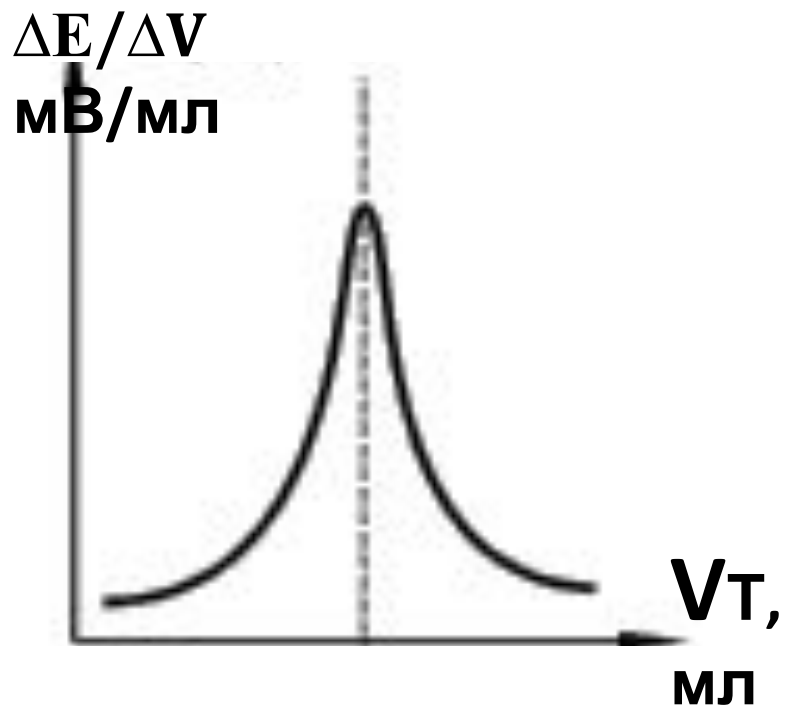
Потенциометрическое титрование



Потенциометрическое титрование



Потенциометрический метод анализа



Дифференциальная
кривая
титрования

**Дифференциальная
кривая титрования**
строится в координатах:
 $\Delta E / \Delta V - V_T$. Точка
эквивалентности
находится в вершине
кривой титрования. Эта
кривая дает более точное
определение т.э., чем
интегральная.

Количественные расчеты производят по закону эквивалентов:

$$C\left(\frac{1}{z}X\right)V(X) = C\left(\frac{1}{z}T\right)V(T)$$

Метод потенциометрического титрования применяют при анализе мутных, загрязненных и окрашенных растворов в смешанных и неводных растворителях.

Направление окислительно-восстановительных процессов

ОКИСЛИТЕЛЬНО-восстановительный процесс будет протекать в нужном направлении при условии, что разность электродных потенциалов будет положительной.

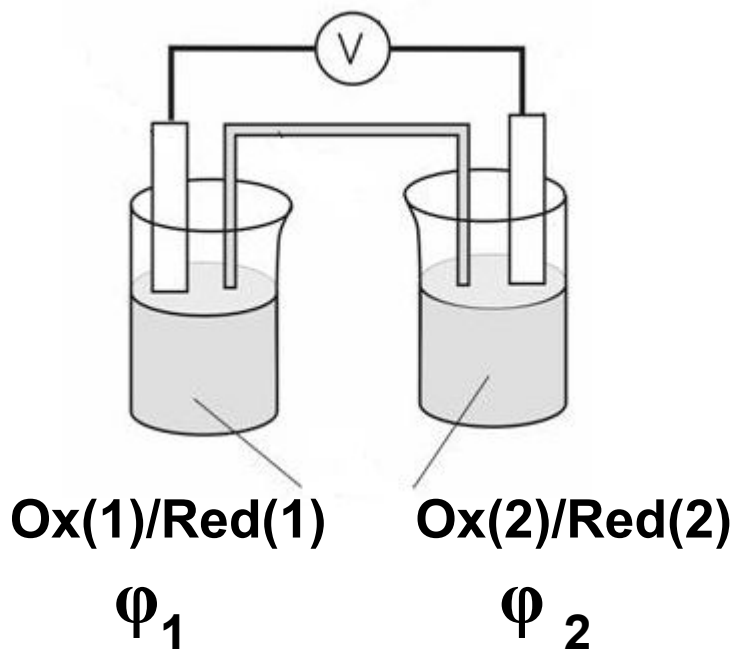
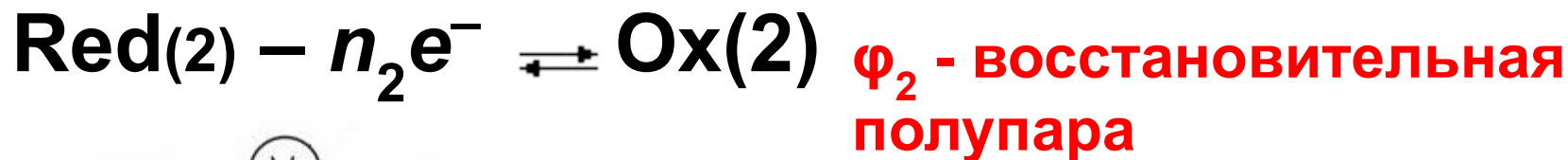
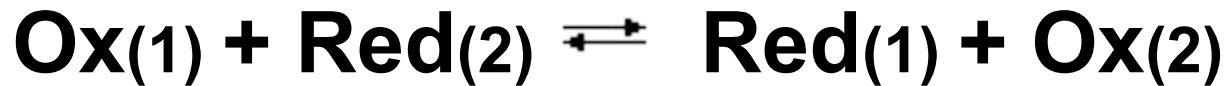
Стеклянный электрод — индикаторный электрод

Схема электрода:

Стекл. эл. $a_{(H^+)} - ?$



Окислительно-восстановительную систему можно расчленить на две полупары:



$$E = \varphi_1 - \varphi_2$$

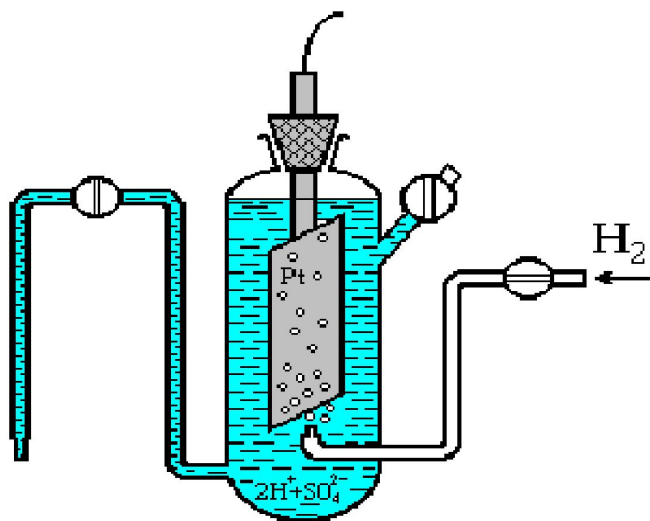
$$E > 0 \quad \rightarrow$$

$$E < 0 \quad \leftarrow$$

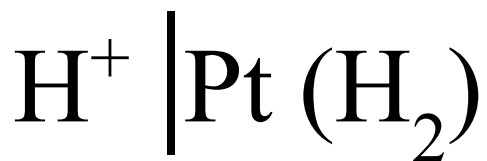
Направление окислительно-восстановительных процессов

Часто вместо таких полупар рассматривают две полуреакции, в которые включают не только атомы, изменяющие свою степень окисления, но и взаимодействующие с ними ионы H^+ и OH^- . Любая полупара, играющая в одной о/в реакции роль окислительной, может в другой реакции играть роль восстановительной.

Направление окислительно-восстановительных процессов

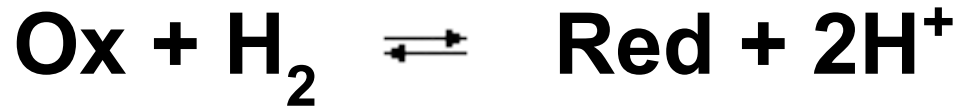


**Нормальный
водородный электрод**



Потенциал электрода, измеренный в стандартных условиях ($T = 298\text{K}$, $P = 1\text{ атм}$, $\text{ап.о.и.} = 1\text{M}$) по отношению к стандартному водородному электроду, называется *стандартным* или *окислительно-восстановительным* (φ°).

Направление окислительно-восстановительных процессов



$$E^\circ = \varphi^\circ(\text{Ox/Red}) - \varphi^\circ(\text{H}^+/1/2\text{H}_2) = \varphi^\circ(\text{Ox/Red})$$

Данные стандартного потенциала полуреакции восстановления φ° приведены в справочниках.

Окислительно-восстановительный процесс протекает в прямом направлении до конца при любых начальных условиях, если $E > 0,4$ В.

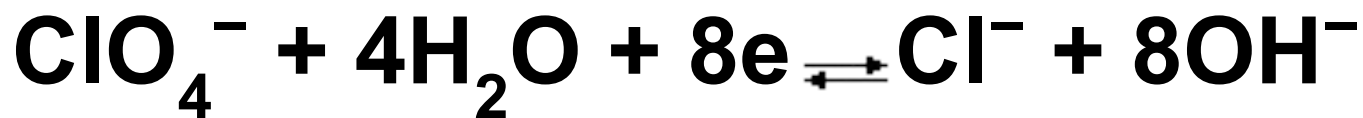
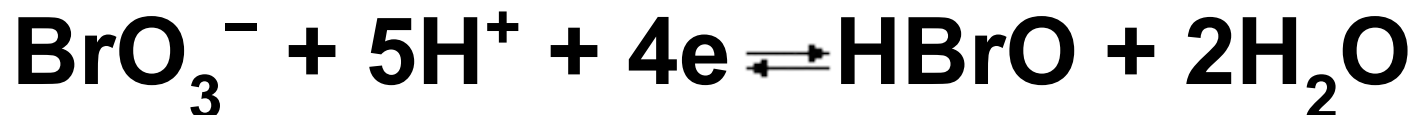
Направление окислительно-восстановительных процессов

Чем выше значение стандартного электродного потенциала φ^0 , тем выше у данной полупары окислительная способность, т.е. на этом электроде будет протекать процесс восстановления ($+ e^-$). На электроде с более отрицательным значением φ^0 протекает процесс окисления ($- e^-$). У такой полупары выше восстановительная способность.

Ряд red-ox потенциалов:
Полуреакция

Повышение
окисл.
способности

Повышение
восст.
способности



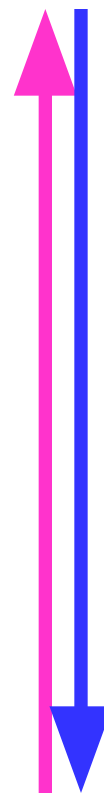
$\varphi^\circ, \text{В}$

1,45

1,33

1,3

0,56



Направление окислительно-восстановительных процессов

Например:



$$\varphi_{\text{IO}_3^-/\text{I}^-}^0 = +1,085\text{В}$$

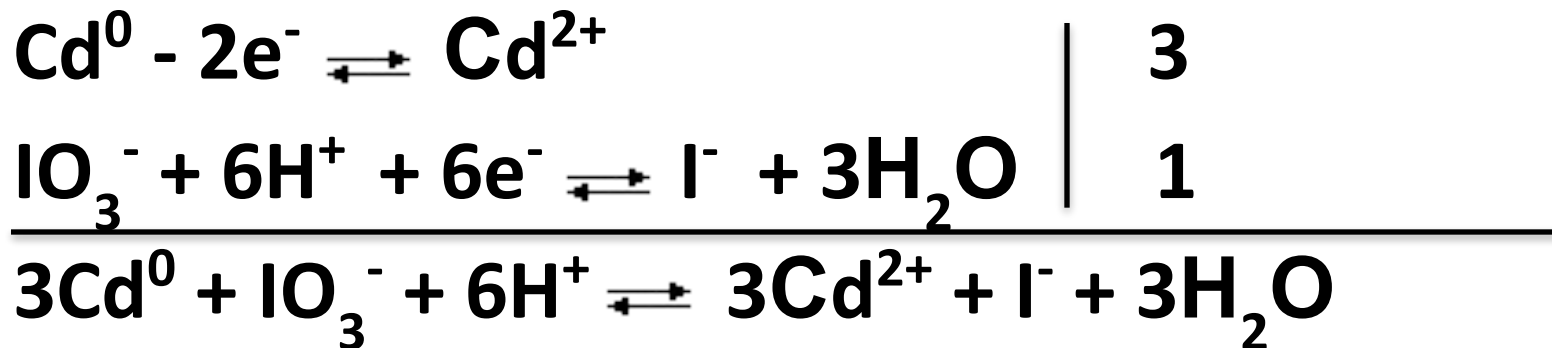
Направление окислительно-восстановительных процессов

Первая система является системой восстановителя. На этом электроде будет протекать процесс отдачи электронов (процесс окисления): $\text{Cd}^0 - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}^{2+}$

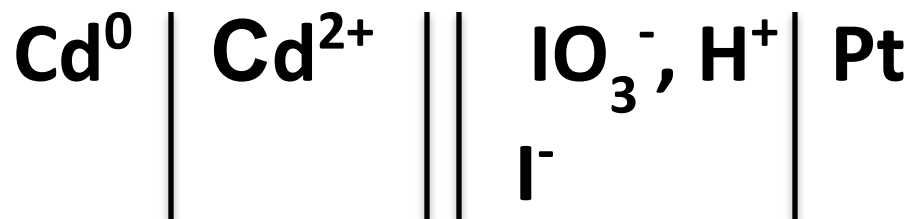
Вторая система – система окислителя. На этом электроде будет протекать процесс присоединения электронов (процесс восстановления): $\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$

Направление окислительно-восстановительных процессов

Суммарное уравнение реакции:



Гальваническая цепь:



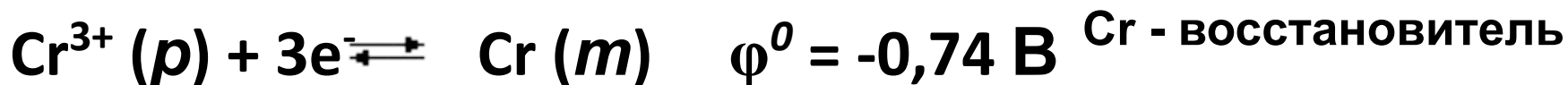
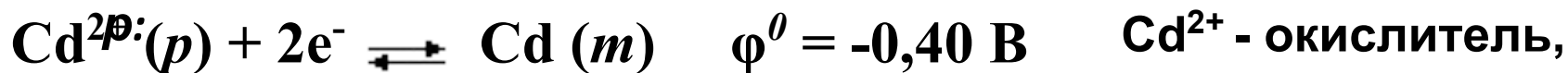
$$E = \varphi^\circ \text{IO}_3^-/\text{I}^- - \varphi^\circ \text{Cd}^{2+}/\text{Cd}^0 = 1,085 - (-0,4) = 1,485$$

V

$E > 0$, процесс возможен.

Направление окислительно-восстановительных процессов

Например

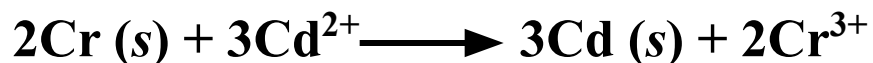


Анод

(окисление):

Катод

(восстановление):



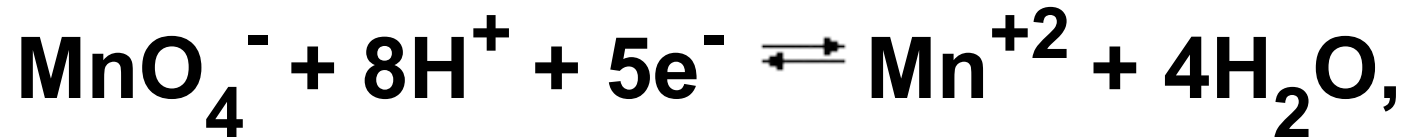
$E = \varphi_{\text{катода}}^0 - \varphi_{\text{анода}}^0$

$E = -0,40 - (-0,74)$

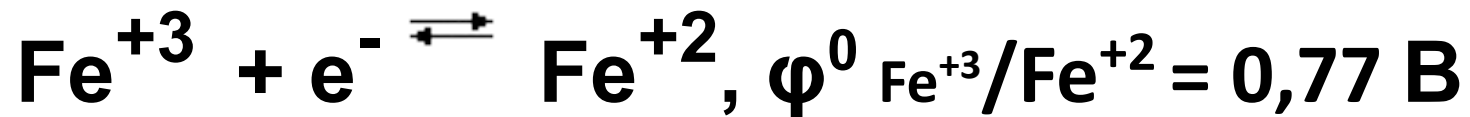
$E = 0,34 \text{ В}$

Направление окислительно-восстановительных процессов

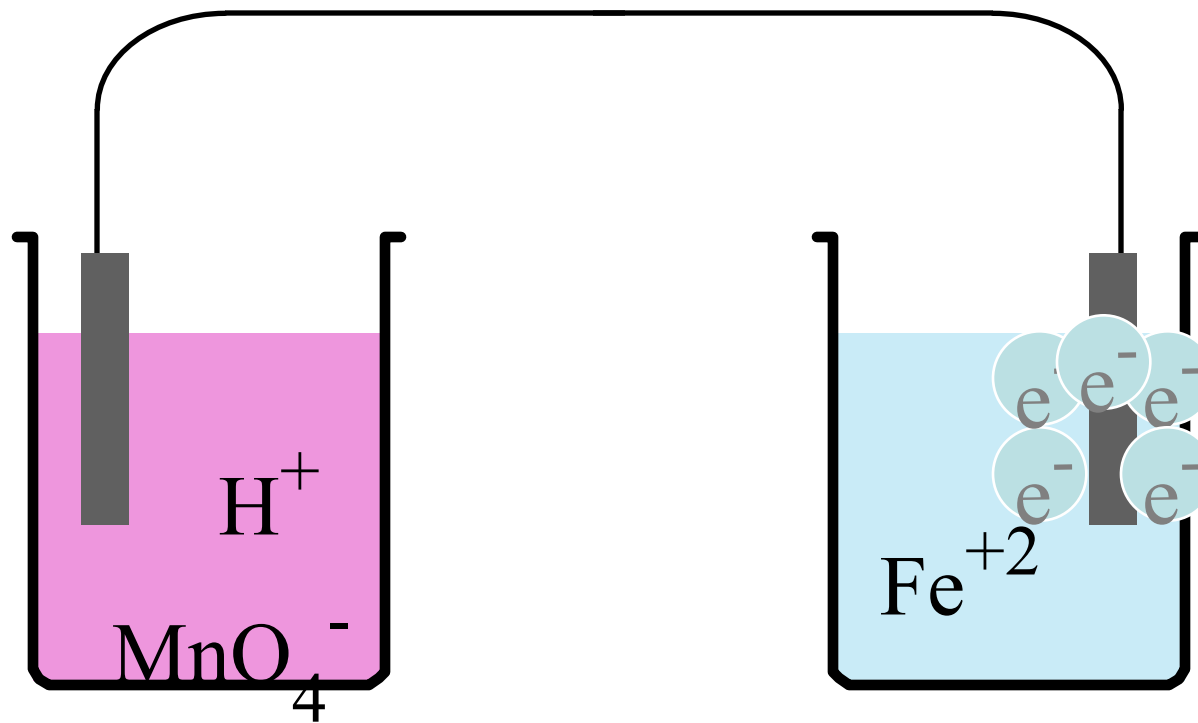
Например:



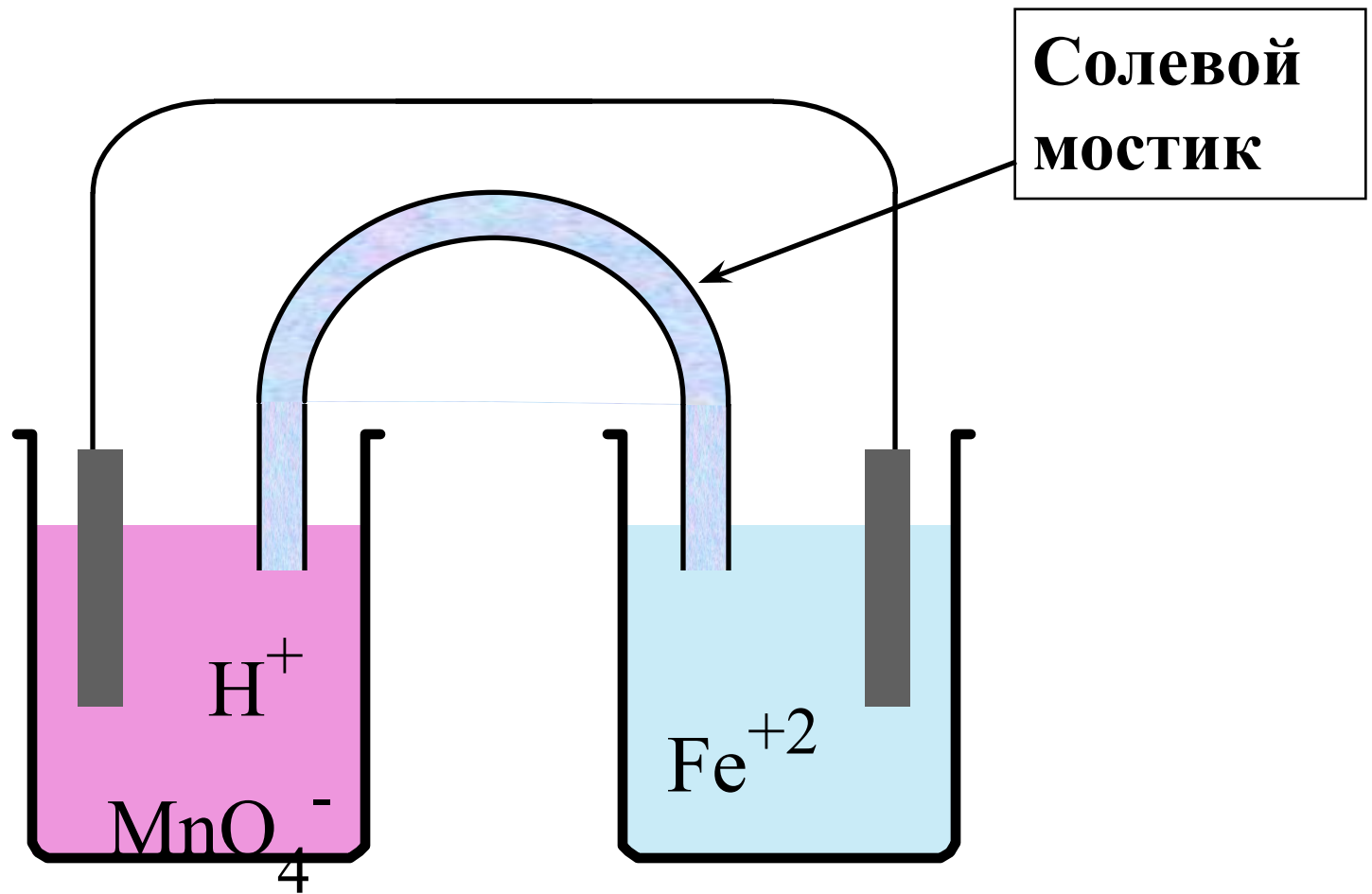
$$\varphi^0_{\text{MnO}_4^-, \text{H}^+/\text{Mn}^{+2}} = 1,51 \text{ B}$$



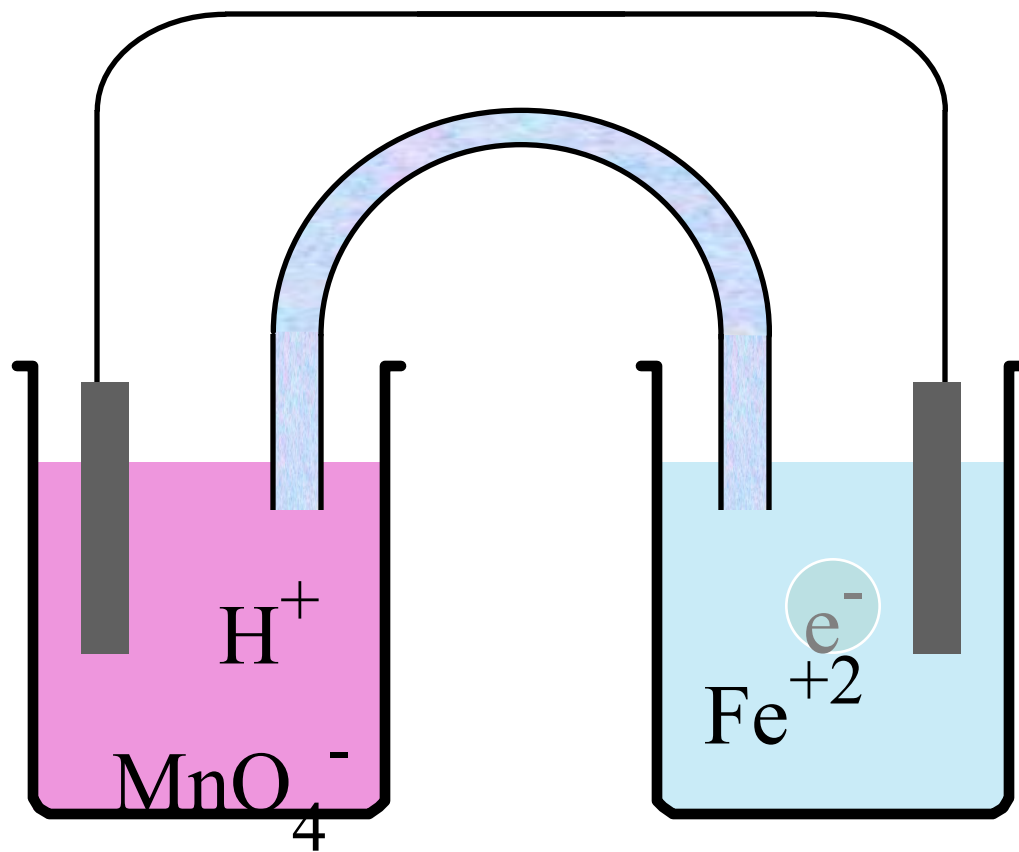
Направление окислительно-восстановительных процессов



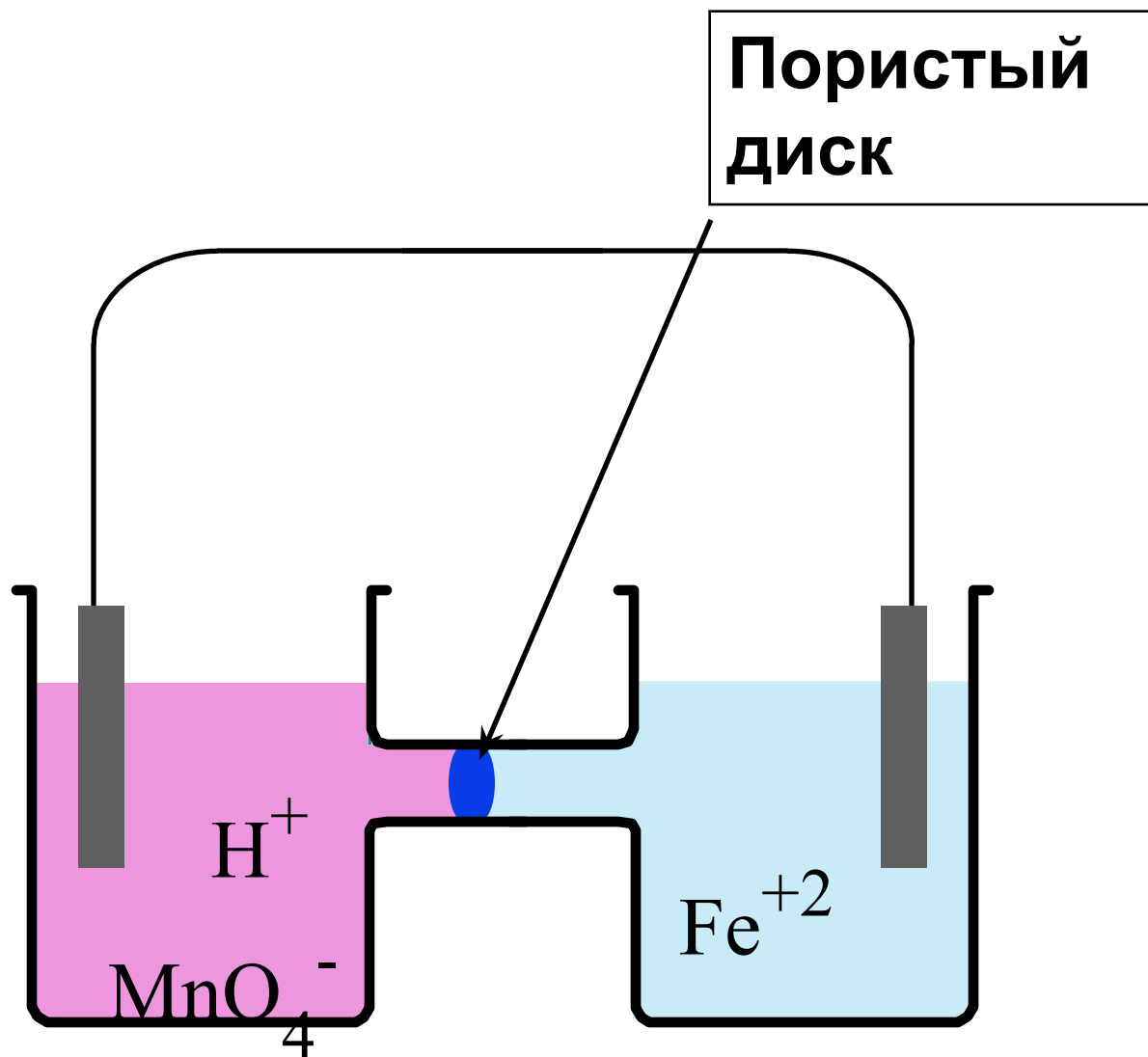
Направление окислительно-восстановительных процессов



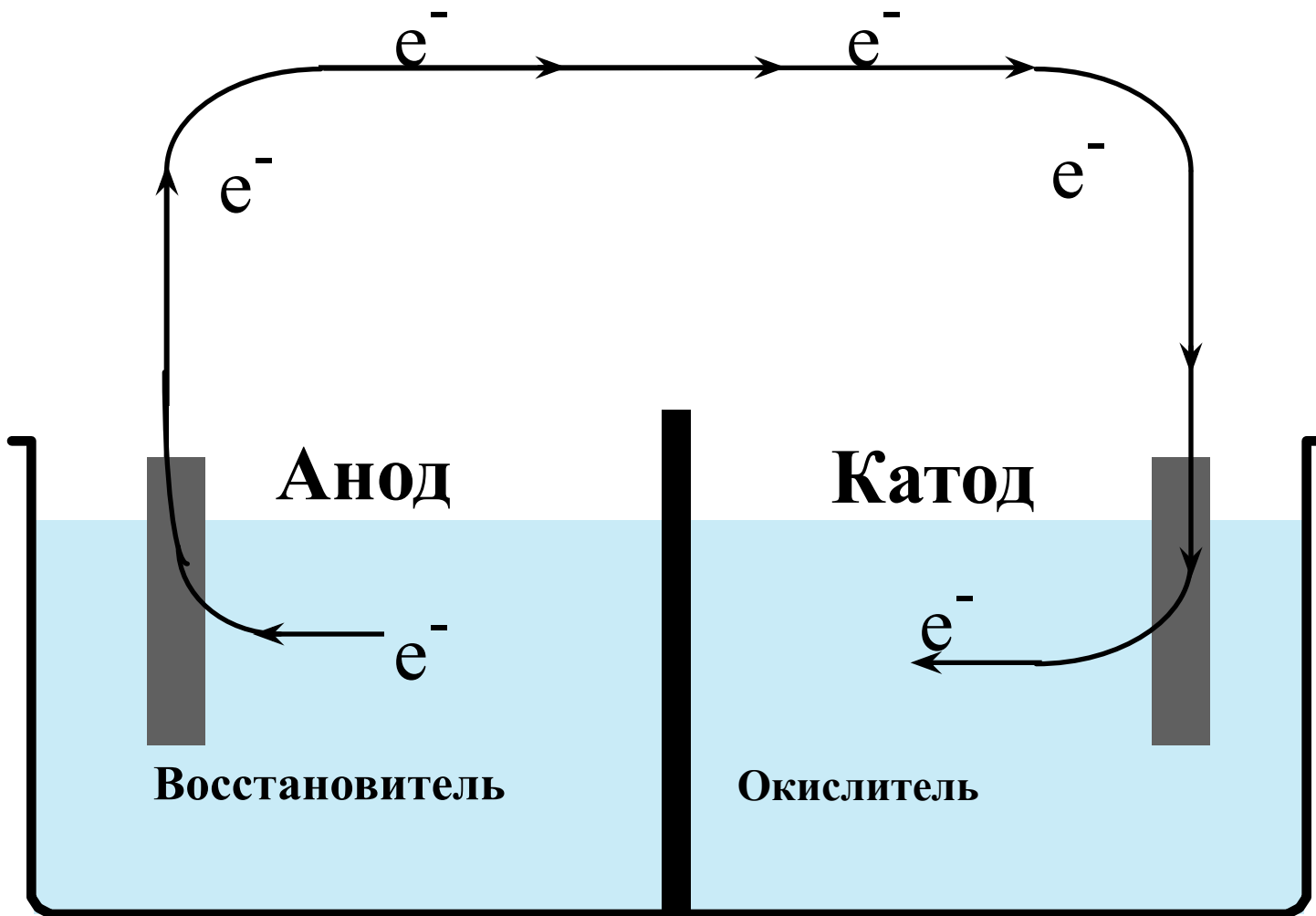
Направление окислительно-восстановительных процессов



Направление окислительно-восстановительных процессов



Направление окислительно-восстановительных процессов



Направление окислительно-восстановительных процессов

Первая система является системой окислителя. На этом электроде будет протекать процесс присоединения электронов (процесс восстановления):

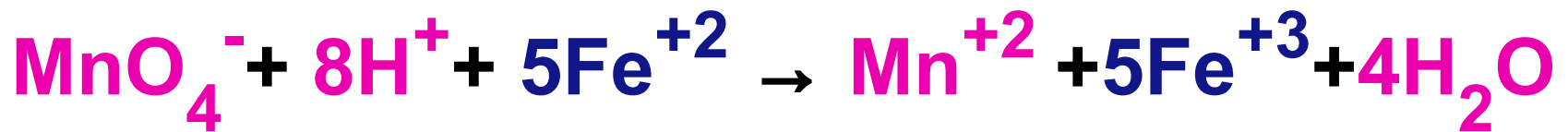
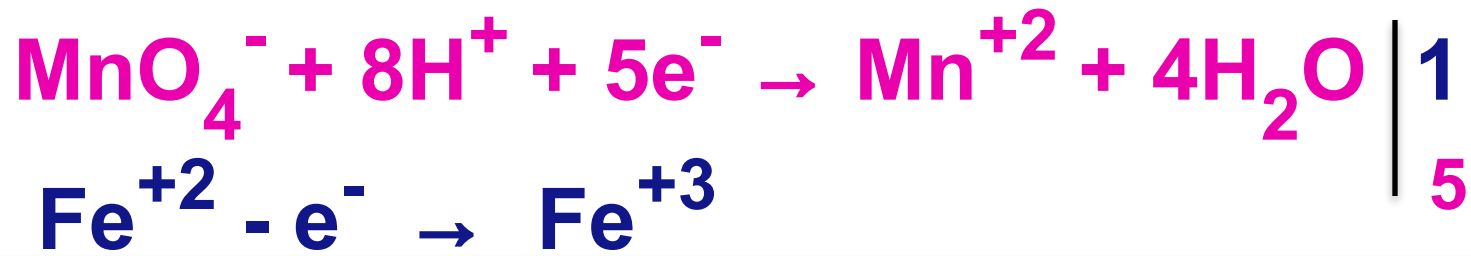


Вторая система – система восстановителя. На этом электроде будет протекать процесс электронов (процесс окисления):



Направление окислительно-восстановительных процессов

Суммарное уравнение реакции:



- **Стеклянный электрод – индикаторный электрод**

Схема электрода:

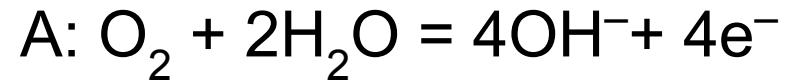
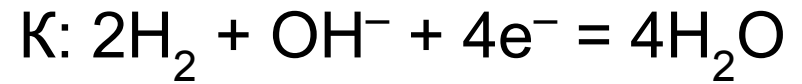
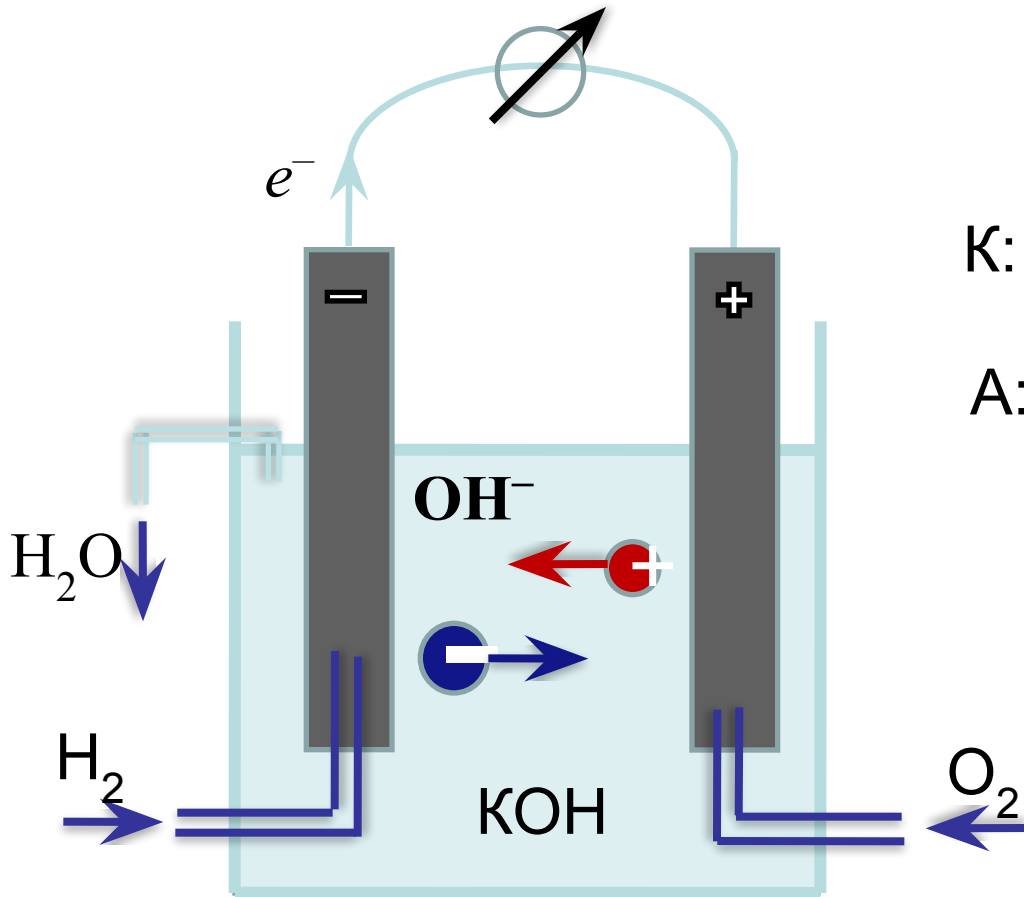
Стекл. эл. $a_{(\text{H}^+)}$ - ?

Практическое приложение ГЭ

В гальванических элементах протекают *необратимые* реакции: их нельзя перезарядить и можно использовать однократно.

Химические источники тока, в которых протекают *обратимые* реакции, называют *аккумуляторами*: их можно перезарядить и использовать многократно.

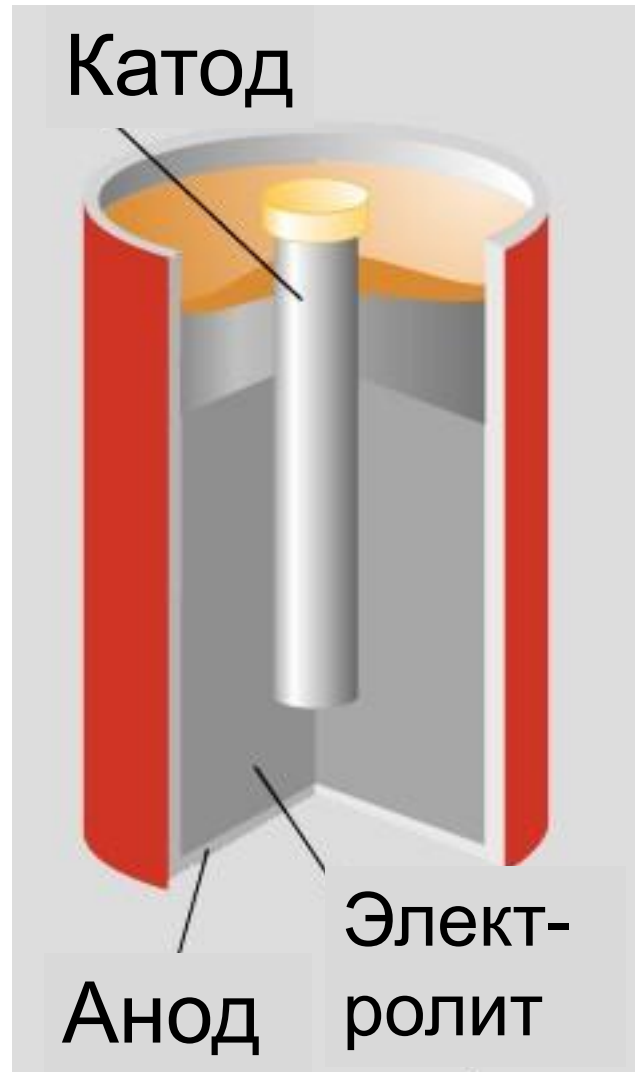
Топливные элементы



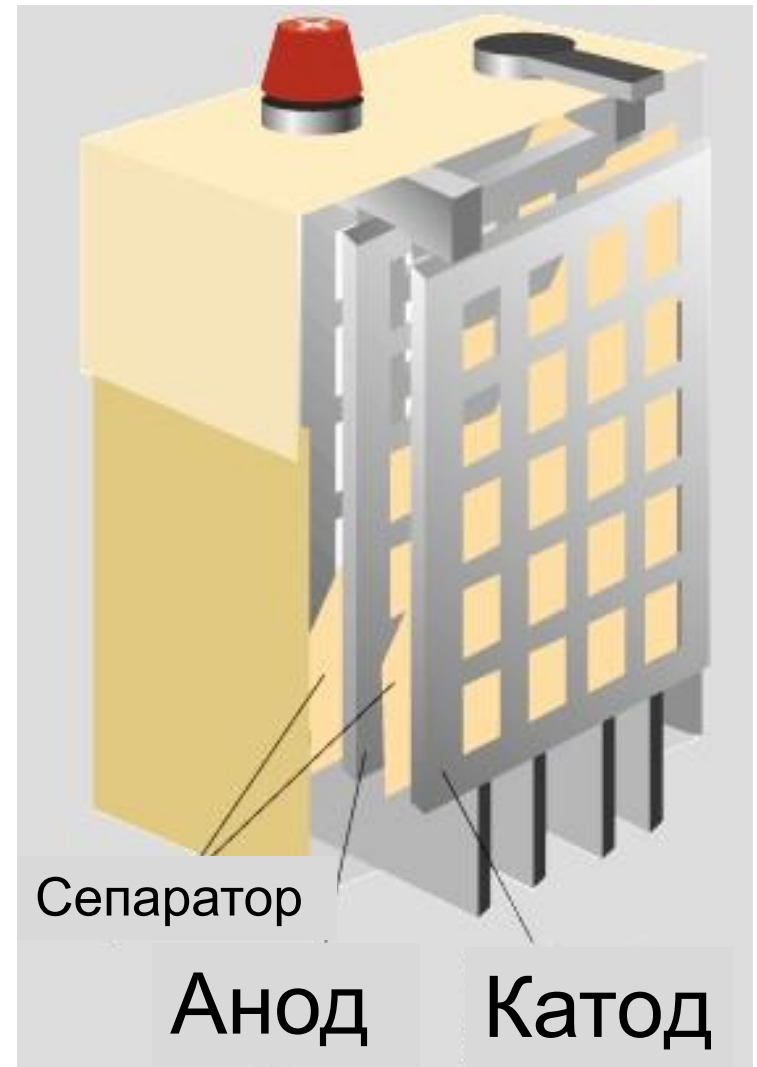
$$E_{\text{теор}} = 1,229 \text{ В}$$

$$E_{\text{практ}} = 0,7 - 0,9 \text{ В}$$

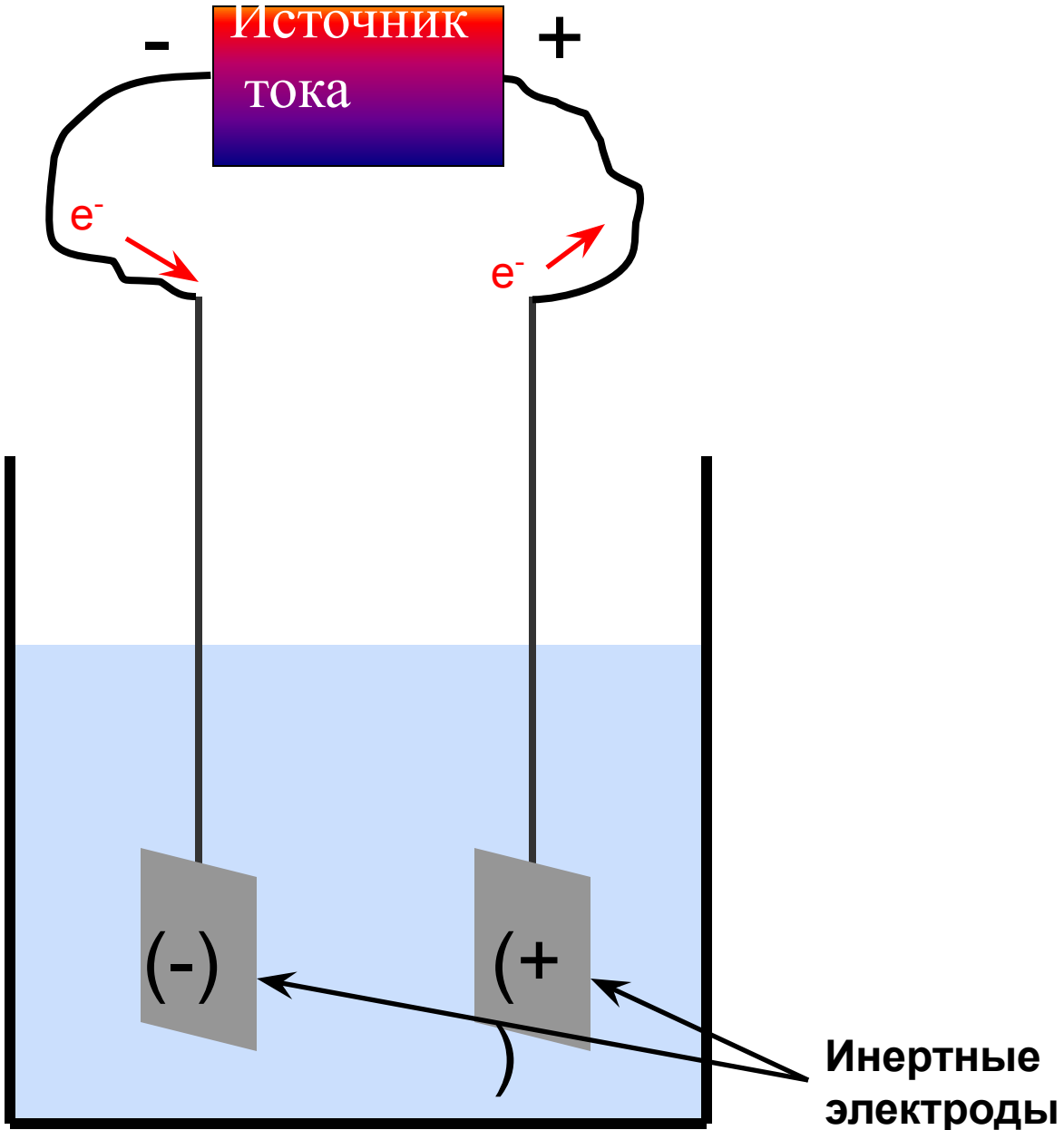
батарея



аккумулятор



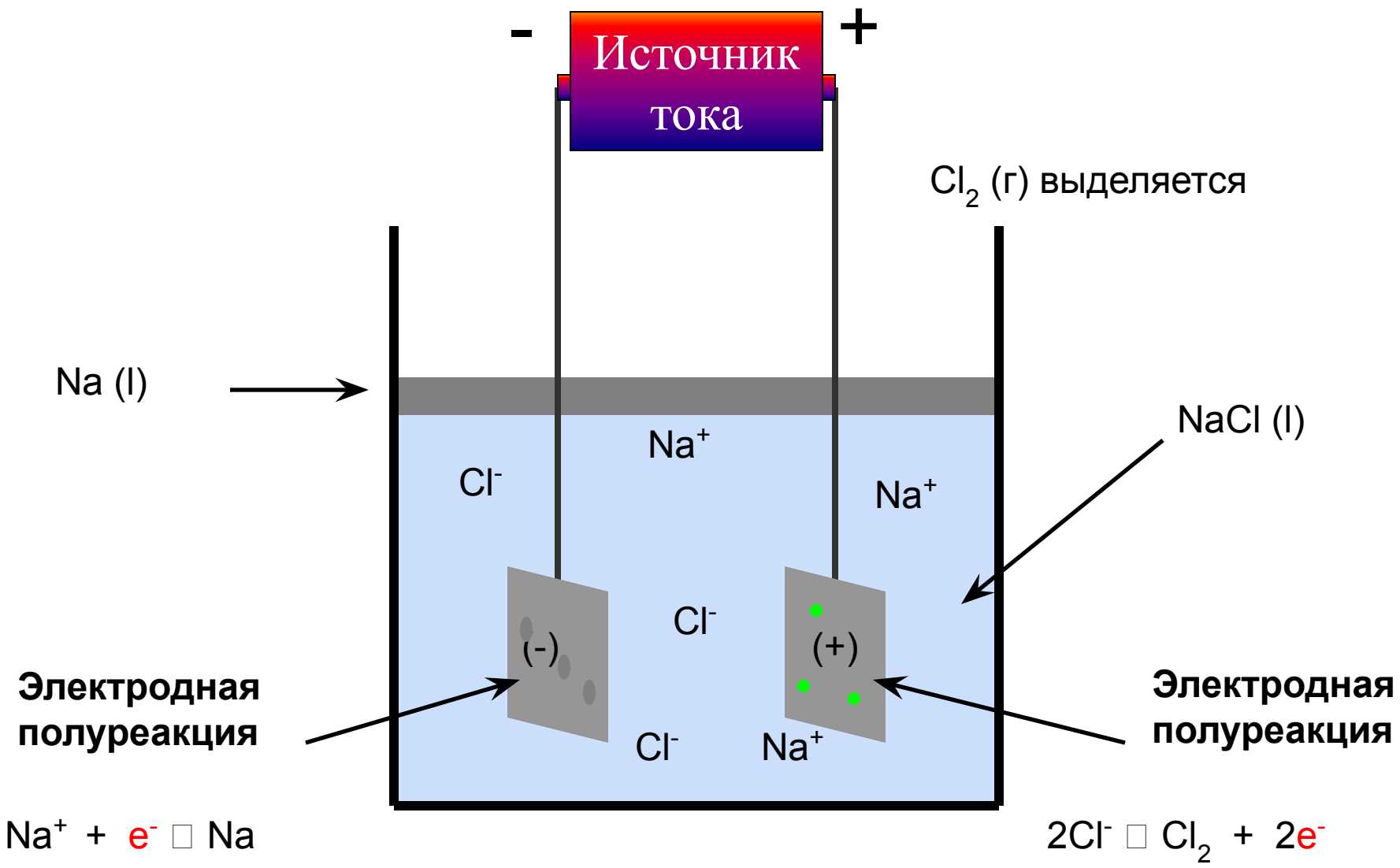
Батарейка



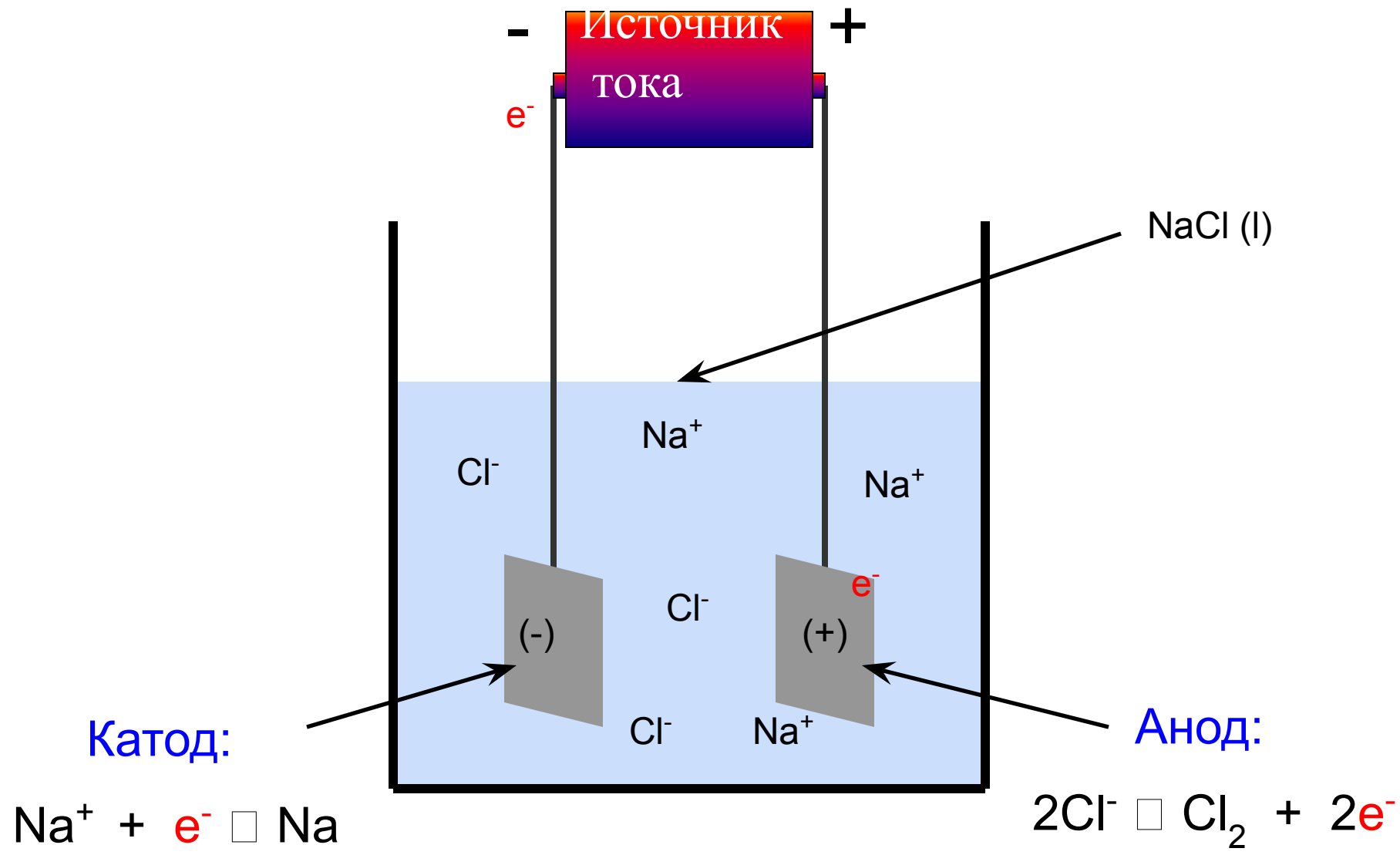
Химические процессы при электролизе расплава хлорида натрия, NaCl?



Электролиз NaCl



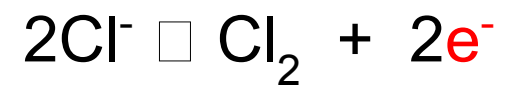
Электролиз NaCl



Катод:



Анод:



Электродные процессы

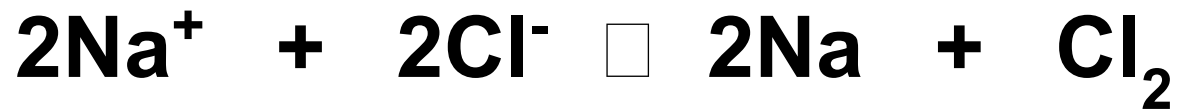
Катод (-)



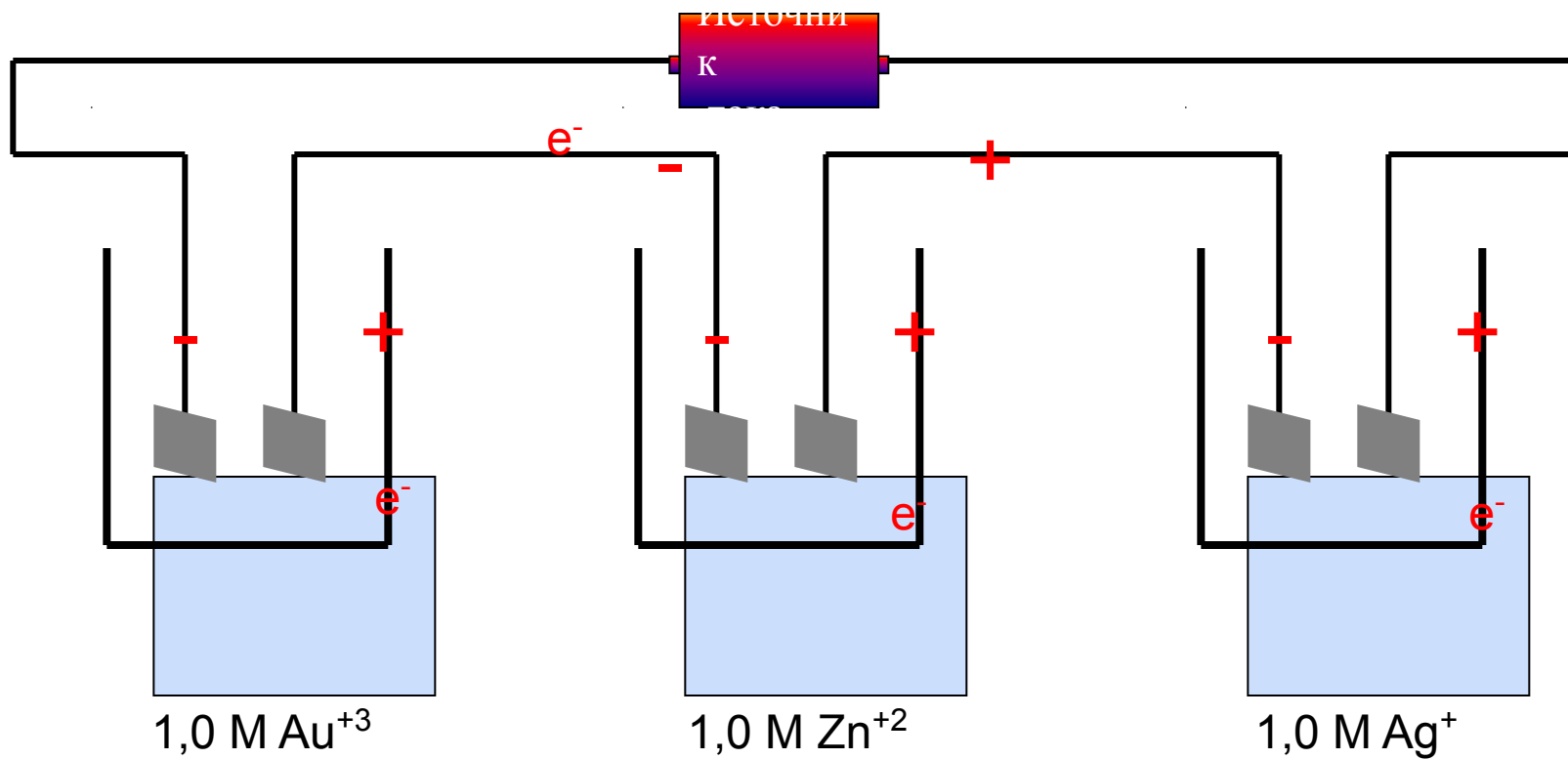
Анод (+)



Суммарная реакция:



БАТАРЕЯ





Вопросы для самоконтроля

- 1. Сформулируйте правило «правого плюса».*
- 2. Укажите области применения гальванических элементов.*
- 3. В чем сущность потенциометрического метода анализа?*
- 4. Как определяется направление окислительно-восстановительных процессов?*

**БЛАГОДАРЮ ЗА
ВАШЕ ВНИМАНИЕ!**