

Электропроводность растворов и электрохимия

План:

-) Электропроводность растворов, основные понятия**
-) Закон Кольрауша. Электропроводность органов и тканей**
-) Кондуктометрический метод исследования**
-) Потенциометрический метод исследования**

Электрохимия – раздел физической химии, изучающий закономерности химических превращений при действии электрического тока и электрических явлений при химических реакциях.

Проводники

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

I типа

Металлы,
сплавы.

Переносчики
тока -
электроны

II типа

Растворы и
расплавы солей,
кислот, щелочей,
оксидов
металлов.

Переносчики тока
- катионы и
анионы

$I = U/R$ – связь между
сопротивлением, силой тока и
потенциалом.

$R = \rho \cdot l/S$ – связь сопротивления от
природы, длины и поперечного сечения
проводника

Электропроводность (проводимость)

$$L = 1/R \quad [\text{ом}^{-1}] \equiv [\text{см}]$$

Удельная электропроводность

$$\chi = 1/\rho \quad \chi = 1/R \cdot l/S \quad \chi\text{-каппа}$$

Молярная электропроводность

$$\lambda_v = 1000 \chi / C$$

C – 1 моль эквивалента вещества, расстояние между электродами 1 м.

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

Закон Кольрауша

$$\lambda_{\infty} = l_{\text{К}} + l_{\text{А}} \quad \text{при } c \rightarrow 0$$

$l_{\text{К}}$ и $l_{\text{А}}$ – подвижности катиона и аниона

$$l_{\text{H}^+} = 349,8 \cdot 10^{-4}; \quad l_{\text{OH}^-} = 198,3 \cdot 10^{-4} \text{ [ом}^{-1} \cdot \text{м}^2/\text{моль]}$$

$$\alpha = \lambda_{\text{v}} / \lambda_{\infty} \text{ (уравнение Аррениуса)}$$

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.

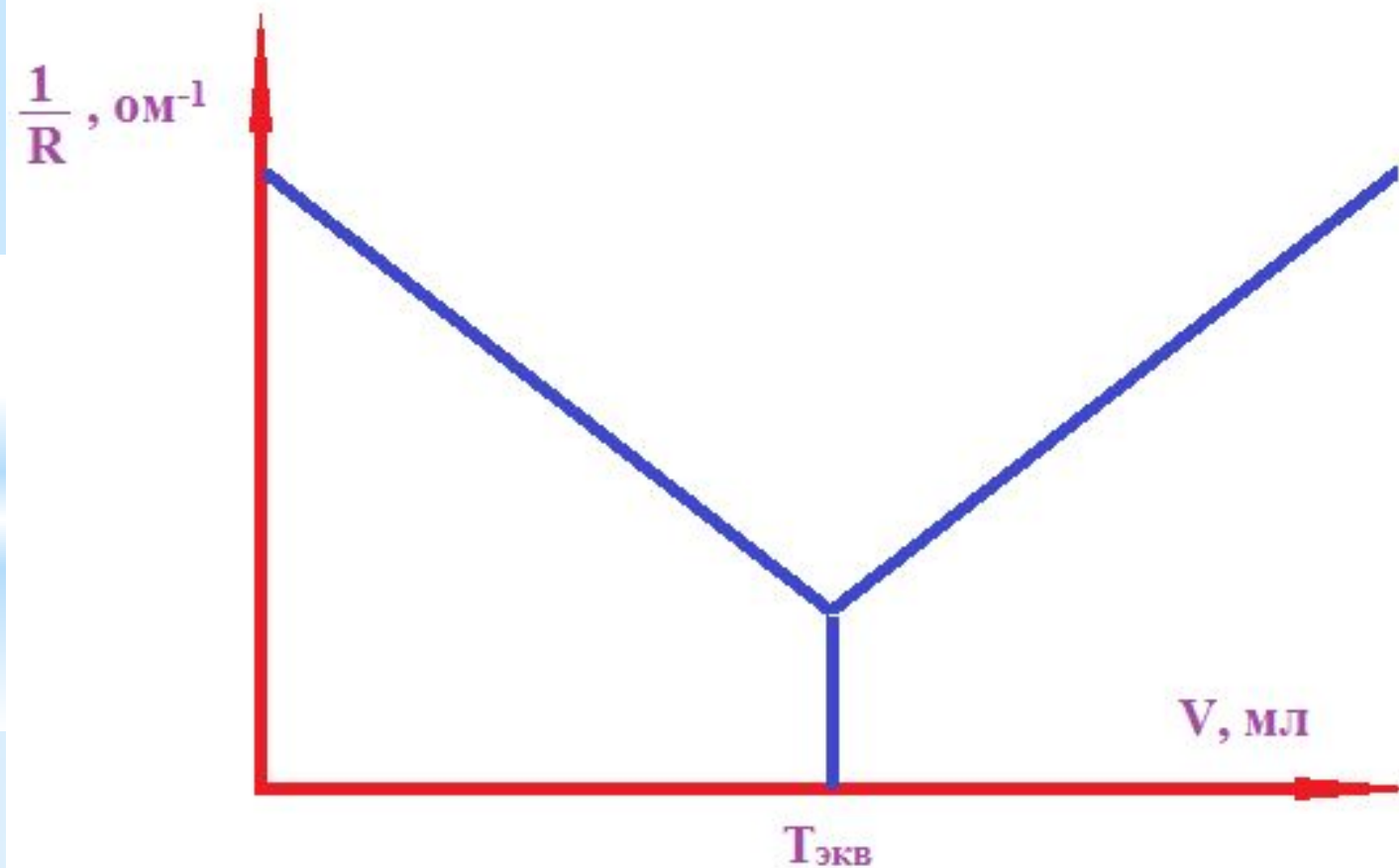
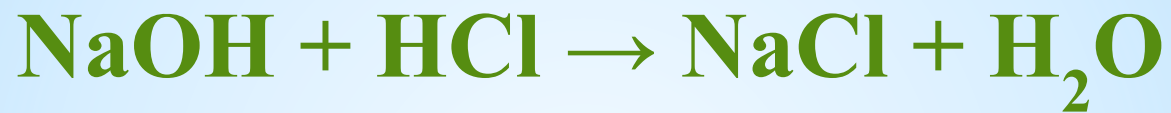
Реоэнцефалография – метод исследования мозгового кровообращения.

**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.

В гальваническом элементе есть:

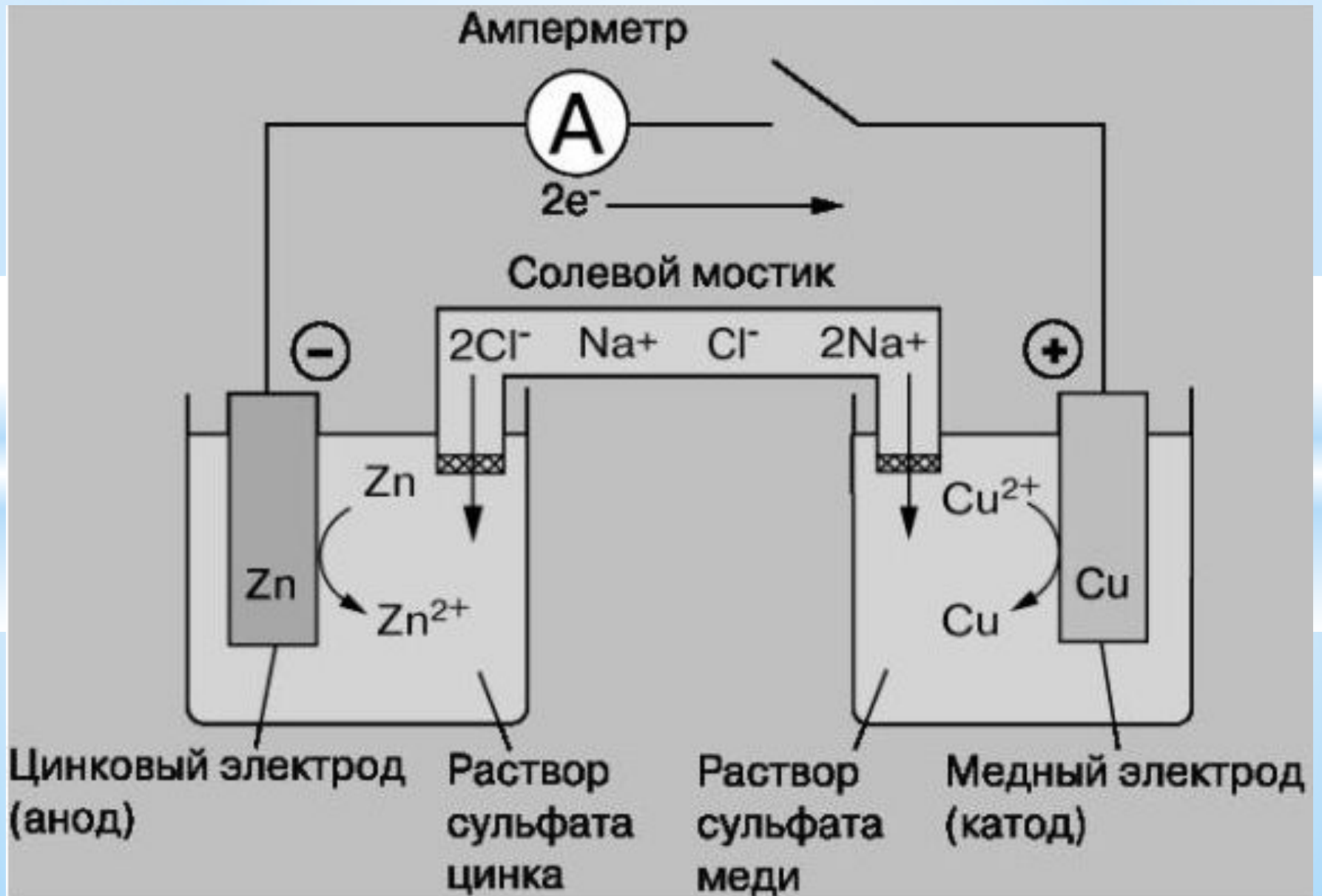
- металл (электрод) – проводник I рода
- раствор электролита – проводник II рода

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

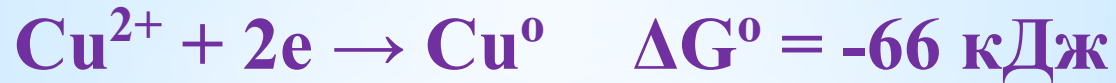
Потенциал (сила, мощность) – величина, характеризующая электрическое состояние на поверхности проводника.

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



Формула гальванического элемента



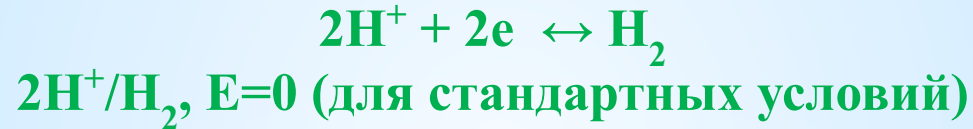
Их типы: 1) угольно-цинковые

2) щелочные (анод из MnO_2 , катод Zn , электролит – щелочь)

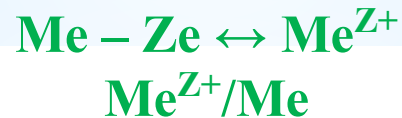
3) концентрационные и др.

ЭЛЕКТРОДЫ:

1. Стандартный водородный



2. Металлические электроды



3. Электроды сравнения (каломельный, хлорсеребряный)



4. Ионоселективные электроды

Они реагируют только к концентрации отдельных ионов

Пример, водородселективный стеклянный электрод



внутренний электрод сравнения

Уравнение Нернста:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{\alpha_{\text{ОКИСЛ}}}{\alpha_{\text{ВОССТ}}}$$

где E° – стандартный электродный потенциал, зависит от природы системы

$\alpha_{\text{ОКИСЛ}}$ и $\alpha_{\text{ВОССТ}}$ – активности окисленной и восстановленной форм вещества в полуреакции

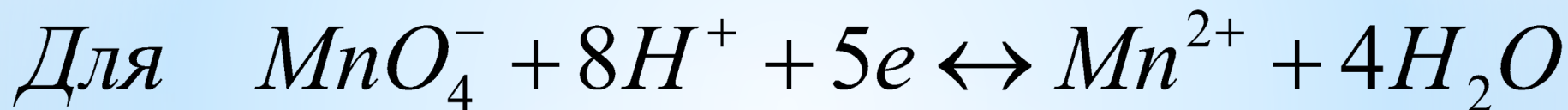
Z – число электронов

F – число Фарадея (96500 кул/моль)

Для $T=298^{\circ}\text{K}$ и десятичного логарифма

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{Z} \lg \frac{\alpha_{\text{ОКИСЛ}}}{\alpha_{\text{ВОССТ}}}$$

Петерс развил теорию Нернста для ОВР



$$E = E^{\circ}_{MnO_4^- / Mn^{2+}} + \frac{0,059}{5} \lg \frac{a_{Mn^{2+}}}{a_{MnO_4^-} \cdot a_{H^+}^8}$$

$$\text{ЭДС} = \Delta E = E_{\text{к}} - E_{\text{а}}$$

ЭДС можно измерить в гальваническом элементе, а можно рассчитывать по потенциалам электродов.

Например, для элемента Якоби-Даниэля

$$\Delta E = E_{\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}} - E_{\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}} = 0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ Вольт}$$

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

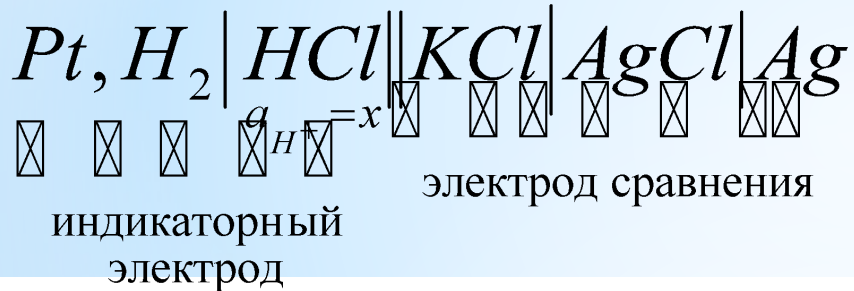


На основании измеренной ЭДС находят потенциал индикаторного электрода, затем по уравнению Нернста-Петерса активность ионов

Потенциал индикаторного электрода позволяет определить конечную точку титрования

Определение pH раствора

гальванический элемент



$$\Delta E = E_{\text{хл.сер.}} - E_{\text{H}^+ / \text{H}_2}$$

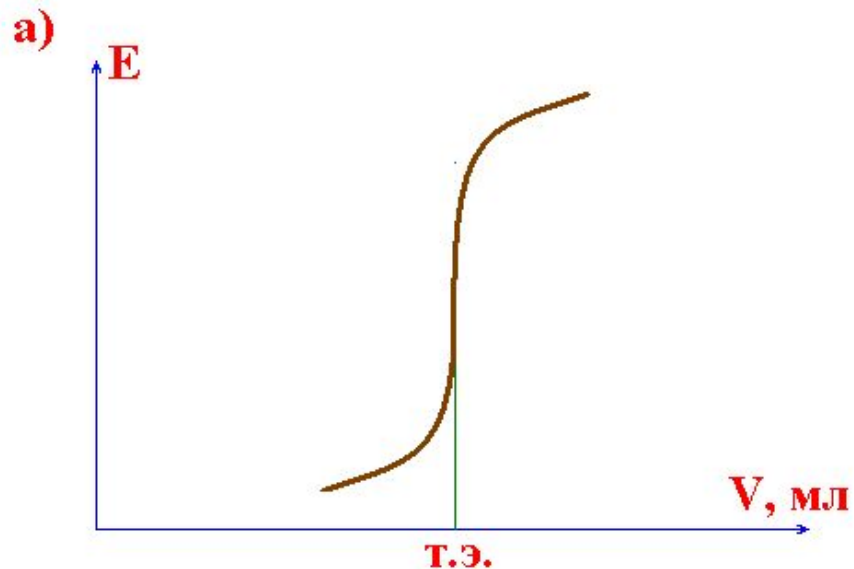
$$E_{\text{H}^+ / \text{H}_2} = E^{\circ} + \frac{0,059}{z} \lg \frac{a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{H}_2}}$$

Для $2\text{H}^+ + 2\text{e} \leftrightarrow \text{H}_2$ $a_{\text{H}_2} = \text{const}$, $z = 2$, $E^{\circ}_{\text{H}^+ / \text{H}_2} = 0$,

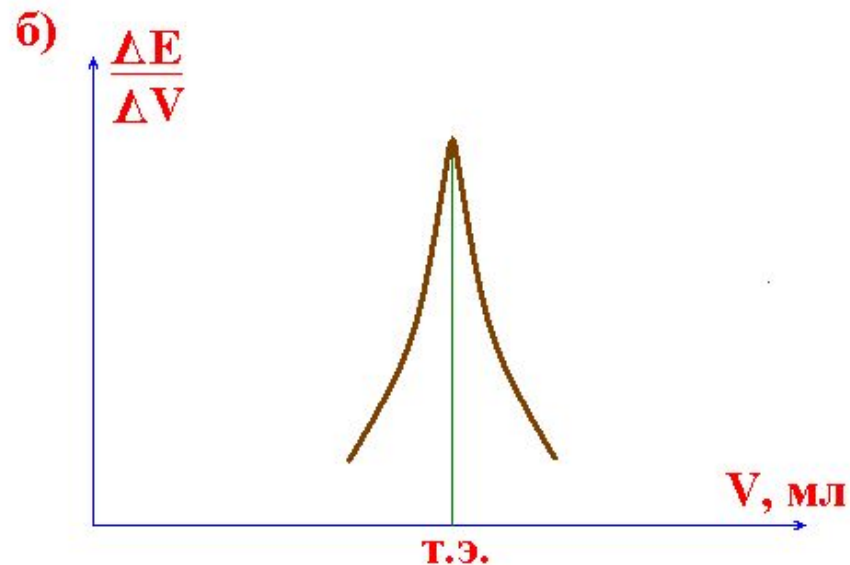
Отсюда $E_{\text{H}^+ / \text{H}_2} = +0,59 \lg a_{\text{H}^+} = -0,059 \text{ pH};$

т.к. $-\lg a_{\text{H}^+} = \text{pH}$

Кривые потенциометрического титрования



Интегральная кривая



Дифференциальная кривая