

# **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 1м.

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

# 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**

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

**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.

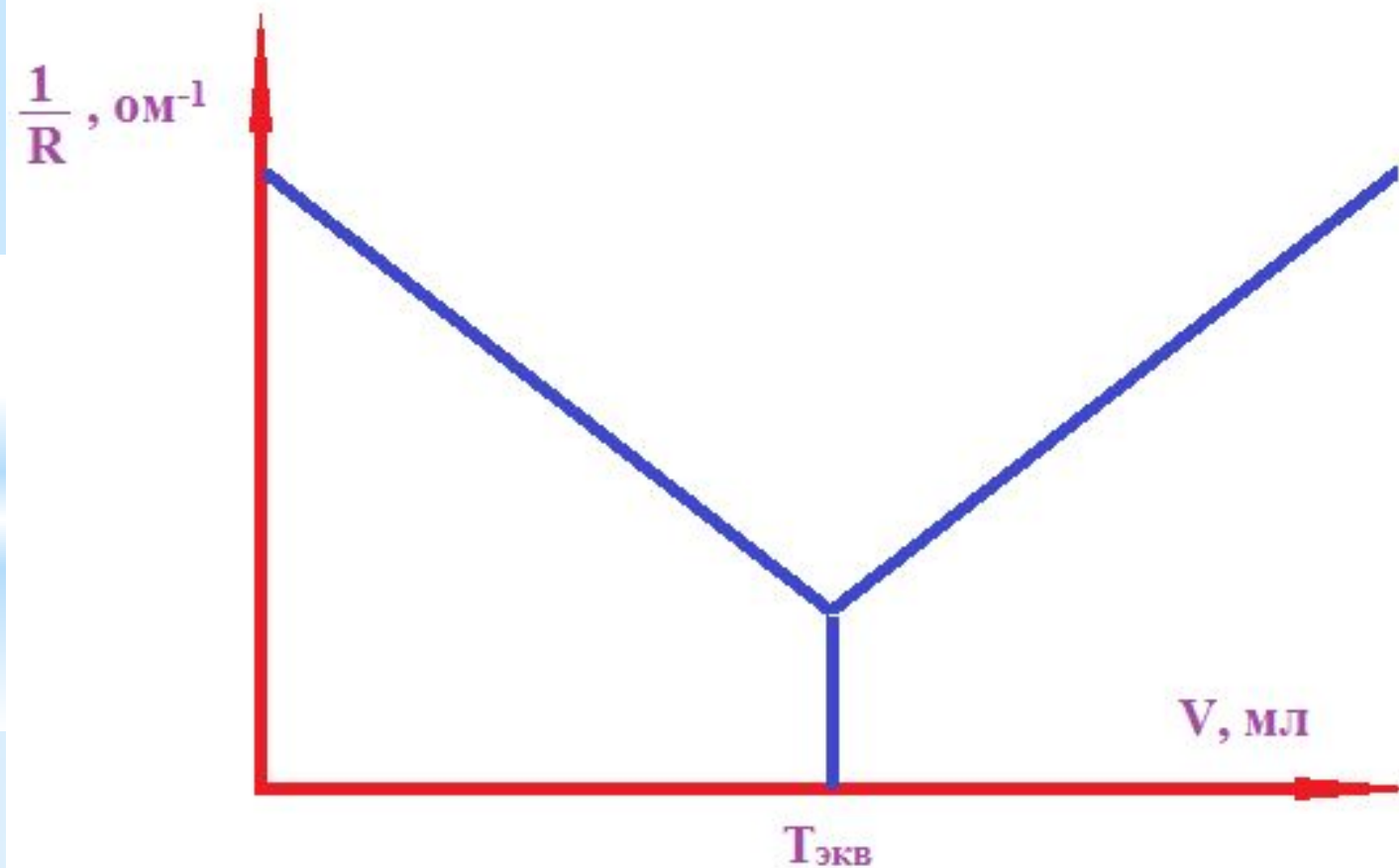
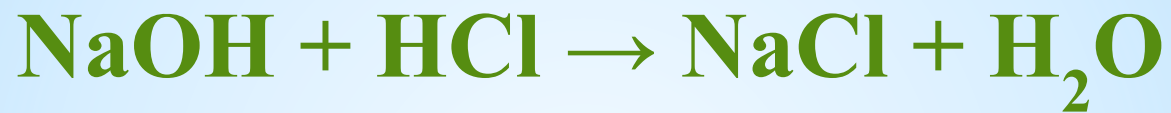
**Реоэнцефалография** – метод исследования мозгового кровообращения.

**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  $\alpha$ ,  $K$   
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

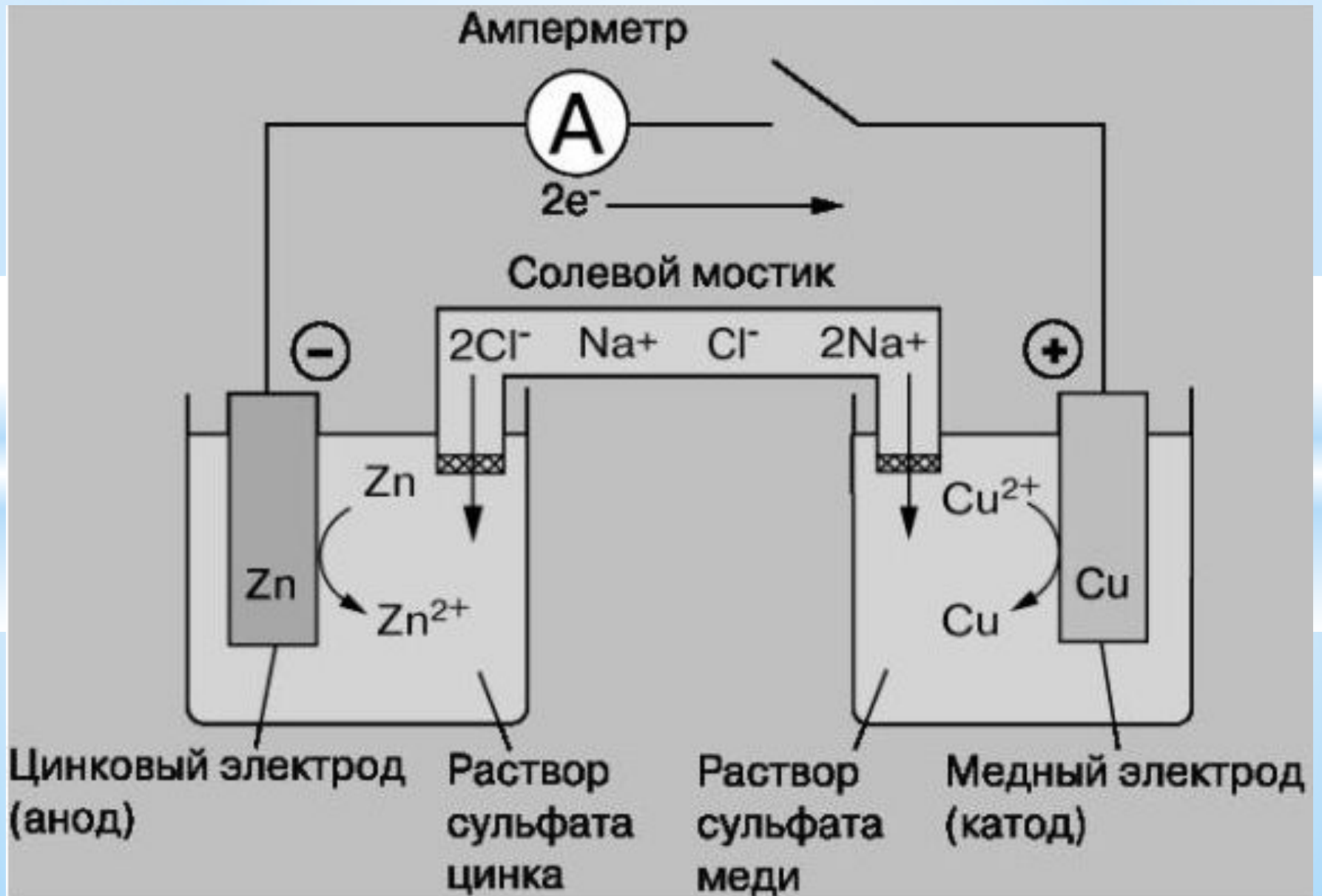
На поверхности контакта 2-х проводящих фаз наблюдается скачок потенциала.

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

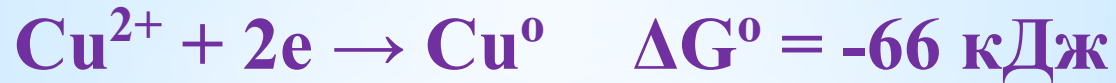


# Элемент Якоби-Даниэля





**Работа гальванического элемента можно рассматривать как результат окислительно-восстановительной реакции**



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

**Формула гальванического элемента**



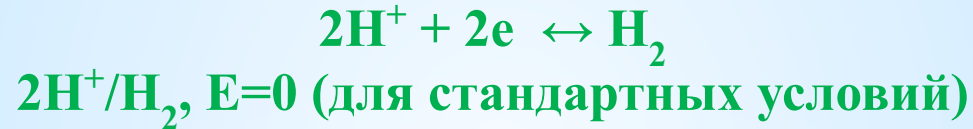
*Их типы: 1) угольно-цинковые*

*2) щелочные (анод из  $\text{MnO}_2$ , катод  $\text{Zn}$ , электролит – щелочь)*

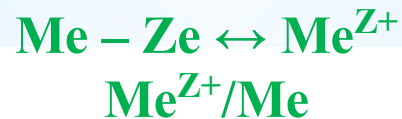
*3) концентрационные и др.*

# 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  $E^{\circ}$  – стандартный электродный потенциал, зависит от природы системы

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

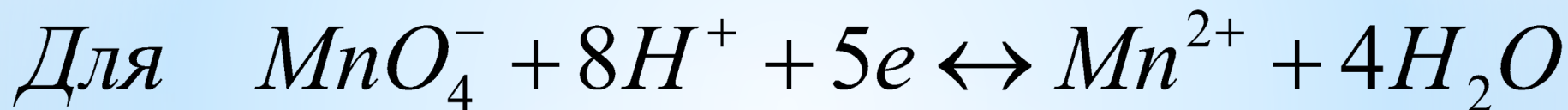
$Z$  – число электронов

$F$  – число Фарадея (96500 кул/моль)

Для  $T=298^{\circ}\text{ К}$  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



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

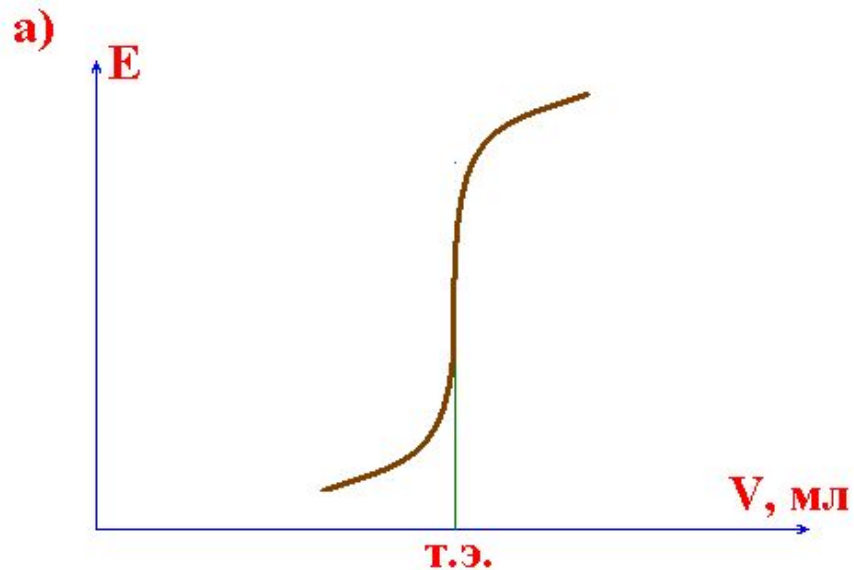
$$E_{\text{H}^+ / \text{H}_2} = E^{\circ} + \frac{0,059}{z} \lg \frac{a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{H}_2}}$$

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

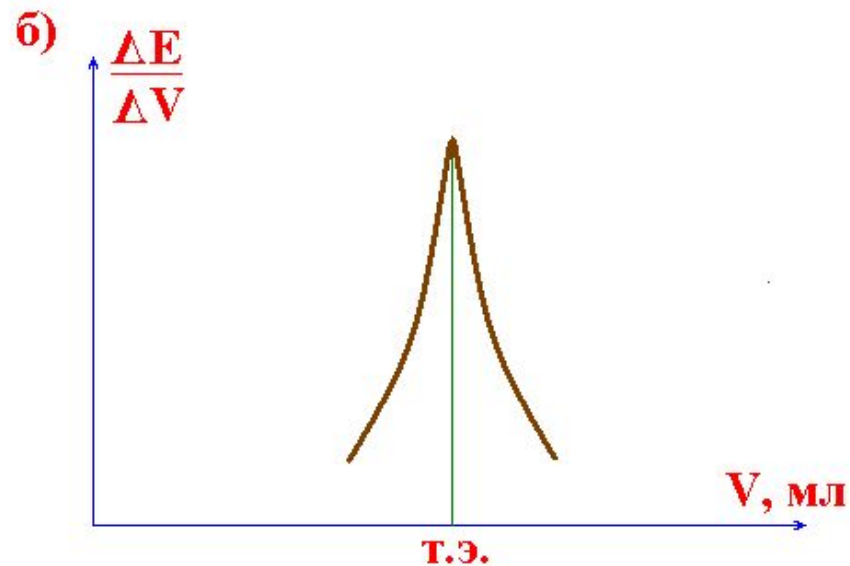
Отсюда  $E_{\text{H}^+ / \text{H}_2} = +0,59 \lg a_{\text{H}^+} = -0,059 \text{ pH};$

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

# Кривые потенциометрического титрования



*Интегральная кривая*



*Дифференциальная кривая*