

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

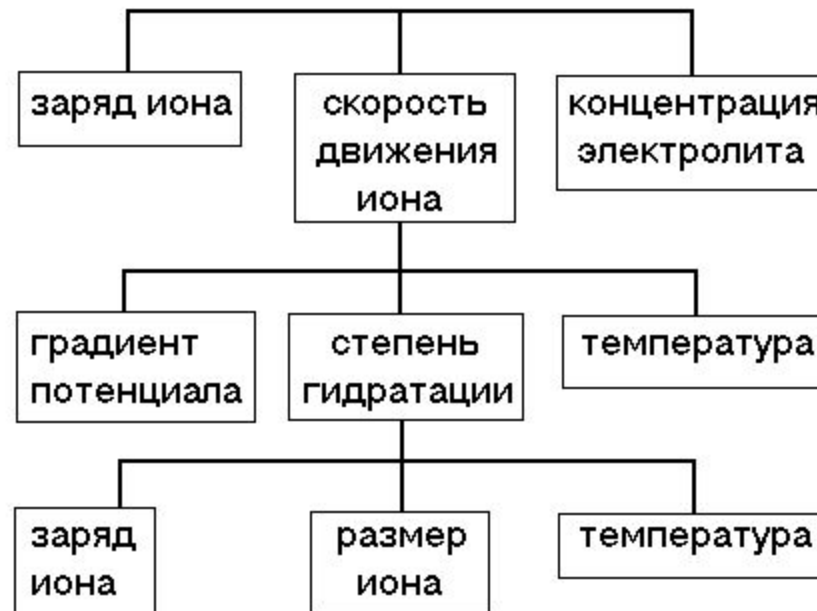
- Второго рода:

растворы и расплавы электролитов (жидкости и ткани организма)

Ионная проводимость

При повышении температуры электропроводность возрастает

Факторы, влияющие на электропроводность растворов (κ)



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)

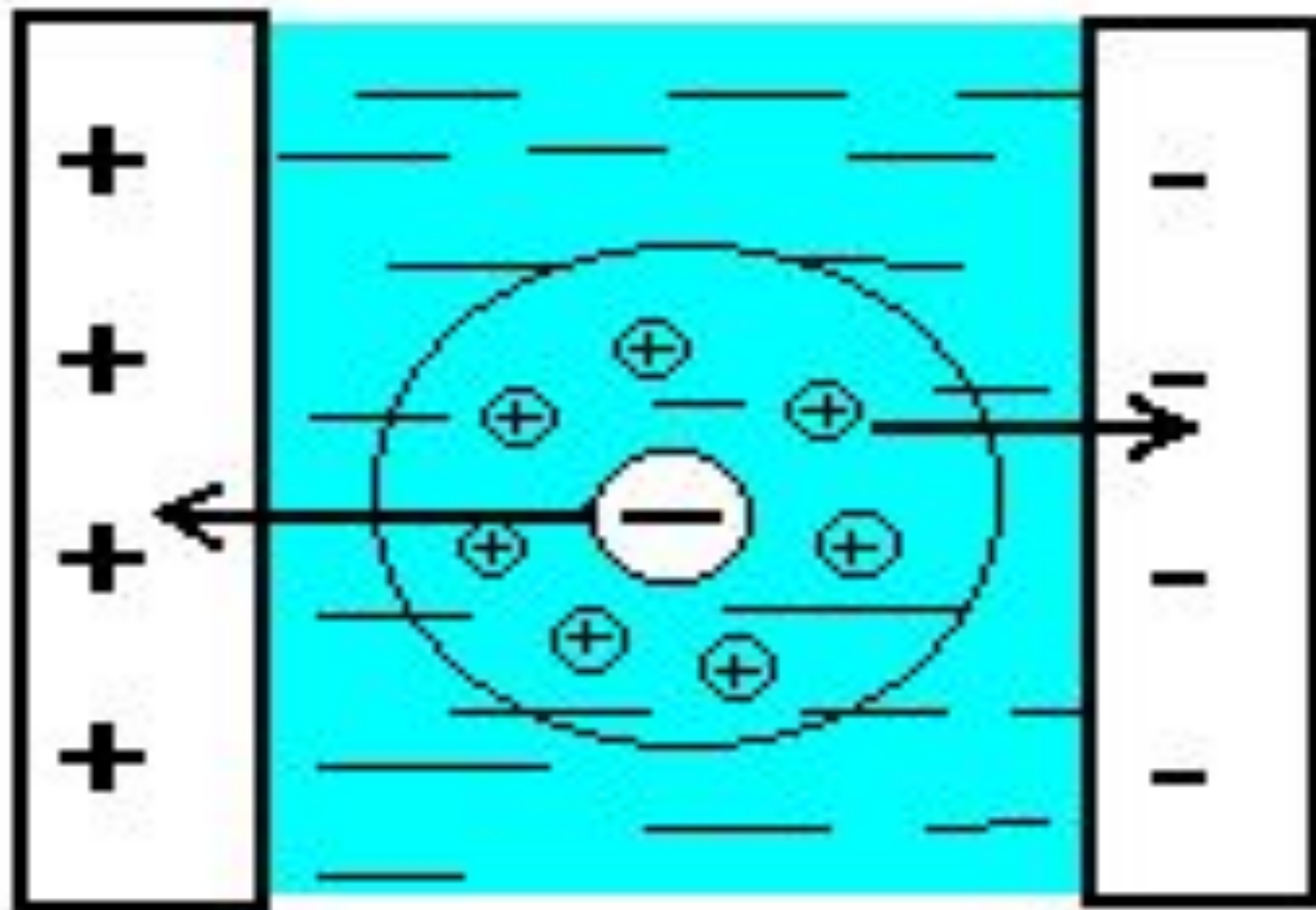
- При небольшой напряженности электрического поля α постоянна
- Начиная с $E = 10^4$ В/см α быстро растет
- α достигает максимума при $E = 10^6$ В/см

Для слабых электролитов это объясняется увеличением α ,

для сильных – ослаблением релаксационного и электрофоретического эффектов

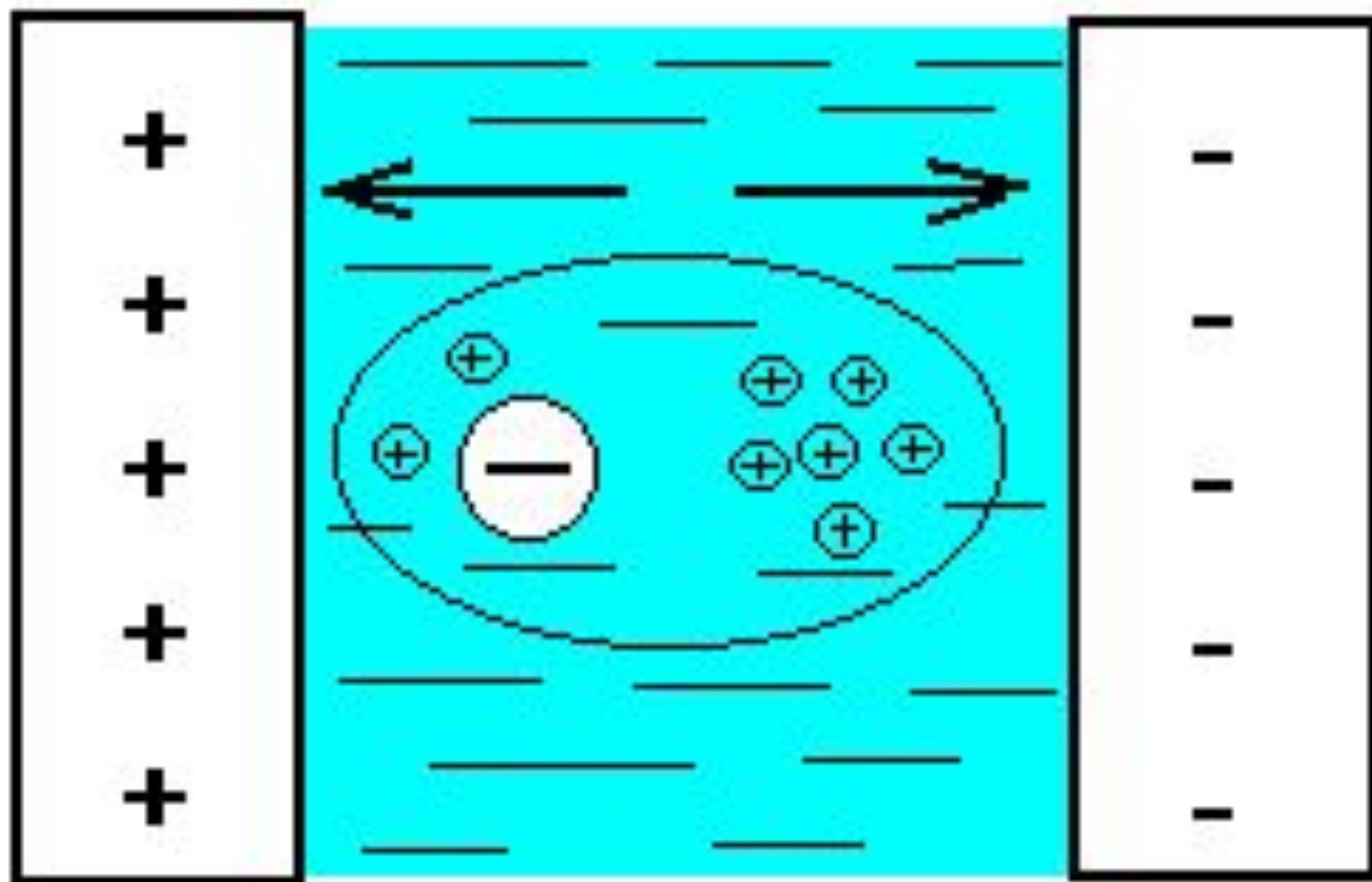
Электрофоретический эффект

- 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

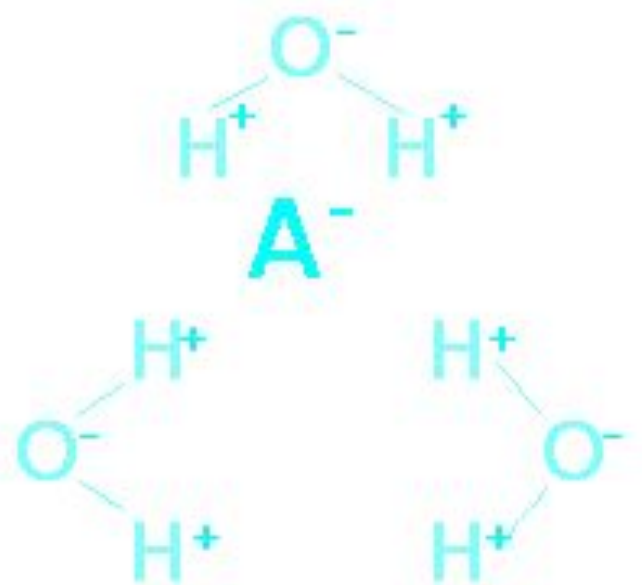
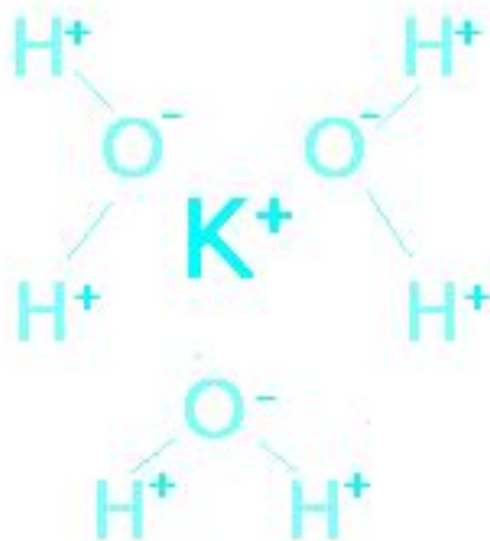
Температура усиливает тепловое движение и уменьшает вязкость среды

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 растворителя



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°)

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

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



Электропроводность

Величина обратная
сопротивлению
проводника тока

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

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

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

R – сопротивление

L – электропроводность

ρ – удельное
сопротивление

l

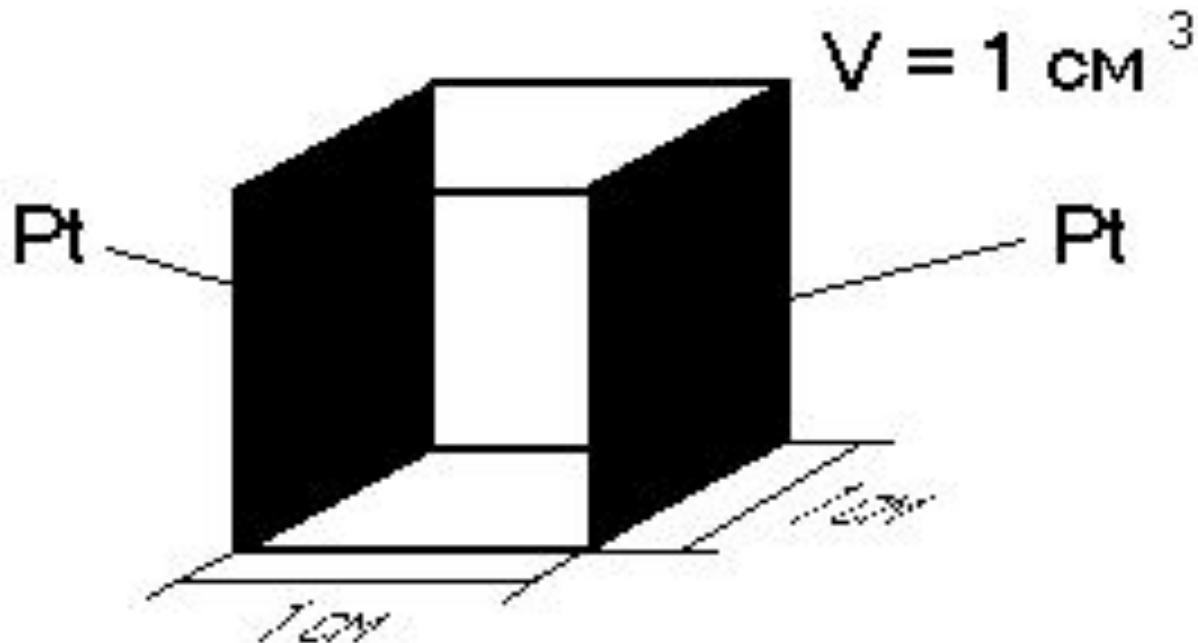
--- – удельная

ρ электропроводность (κ - каппа)

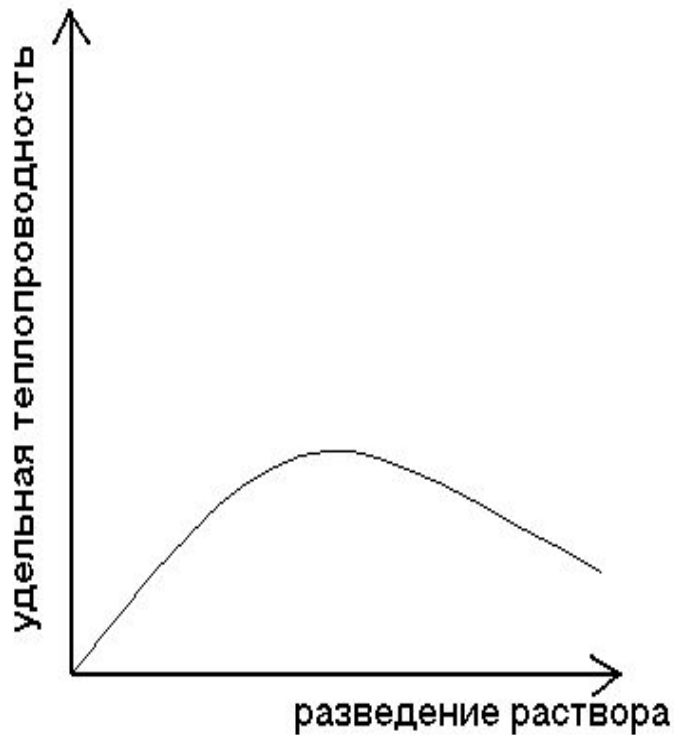
Единицы измерения
 $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ или См/м

Удельная электропроводность (κ)

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



Зависимость удельной электропроводности от концентрации раствора



- Слабые электролиты
- Сильные электролиты

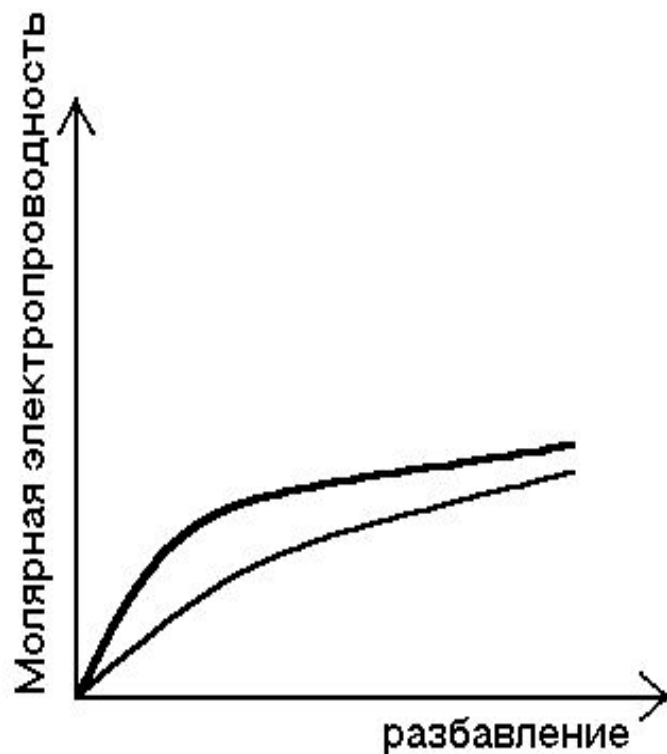
Молярная электропроводность (λ)

- 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 λ от концентрации



- Слабые электролиты
- Сильные электролиты

Связь удельной и молярной электропроводности

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

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

Закон Кольрауша

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

Математическое выражение закона

$$\lambda_{\infty} = I_K + I_A \quad , \text{ где } I_K = U_K^{\circ} \cdot F$$
$$I_A = U_A^{\circ} \cdot F$$

Предельная молярная электропроводность
(λ_{∞} , 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

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

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

$$\lambda_{\infty} = l_K + l_A$$

$$\alpha^2 \cdot C$$

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

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

$$[H^+] = C \cdot \alpha$$

$$1000$$

$$C = \frac{1000}{18} = 55,5 \text{ моль/л}$$

$$18$$

$$\lambda$$

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

$$\lambda_{\infty}$$

$$55,5 \cdot 5,5 \cdot 10^{-8} \cdot 18$$

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

$$489$$

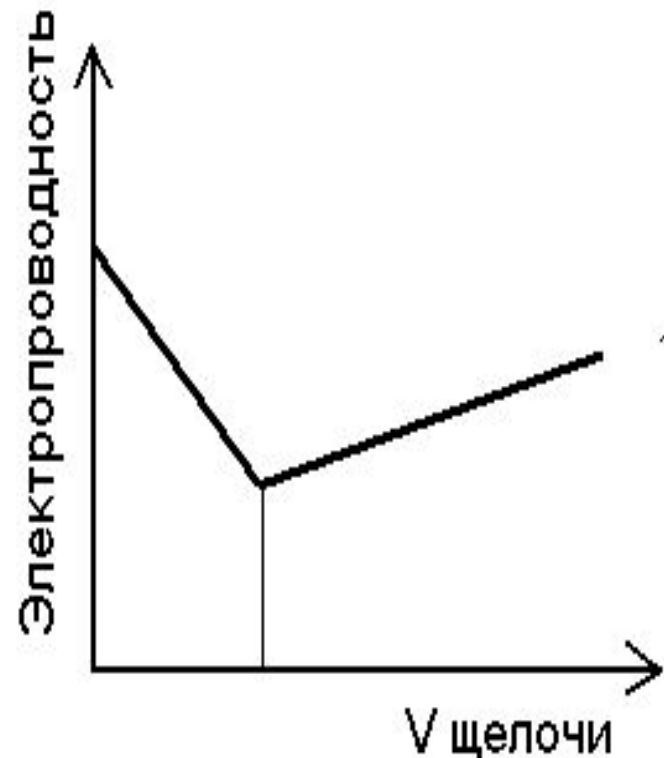
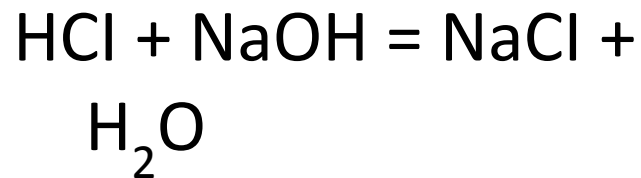
$$[H^+][OH^-] = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14}$$

Кондуктометрическое титрование

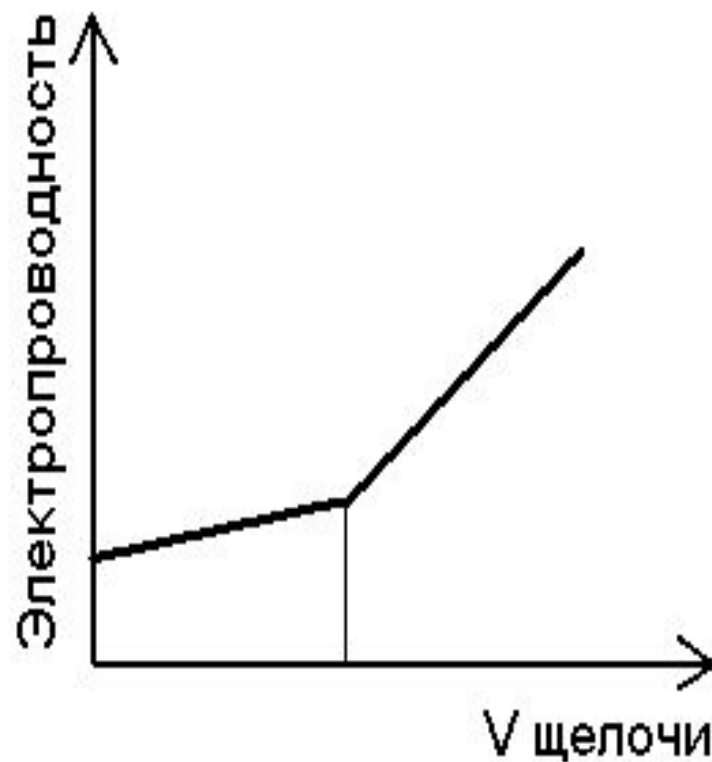
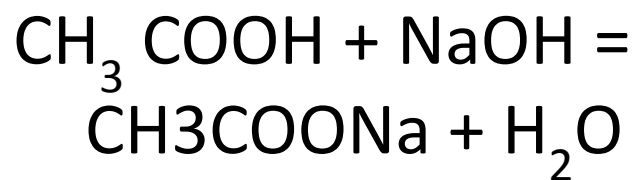
Метод анализа, в котором точка эквивалентности определяется по изменению электропроводности раствора в ходе титрования

- Подвижность ионов H^+ и 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

α биологических тканей и жидкостей организма

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

Значение электропроводности в медицине

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