

Лекция 8

Электрохимия



Электрохимия

– это раздел
химической науки,
изучающий
электрохимические
процессы.

Электрохимическими называются
процессы:

а) протекающие в растворе под
воздействием электрического тока
(электролиз);

б) протекающие в растворе и
приводящие к возникновению
электрического тока во внешней
цепи **(гальванический элемент).**

**Большинство
электрохимических
процессов являются
ОКИСЛИТЕЛЬНО-
ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫМИ.**

План

8.1 Термодинамика ОВР

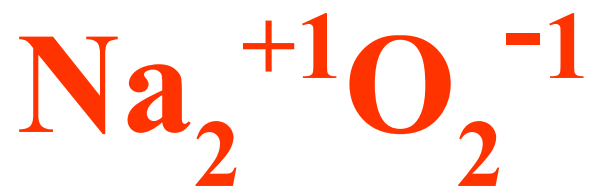
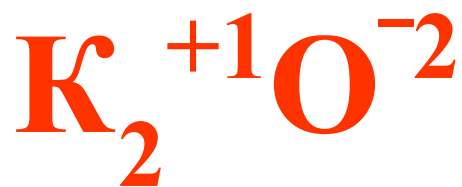
**8.2 Устройство и принцип
действия гальванических
элементов**

**8.3 Потенциометрические
методы анализа**

**8.1 ОВР — это реакции,
протекающие с
изменением степени
окисления атомов,
входящих в состав
реагирующих веществ.**

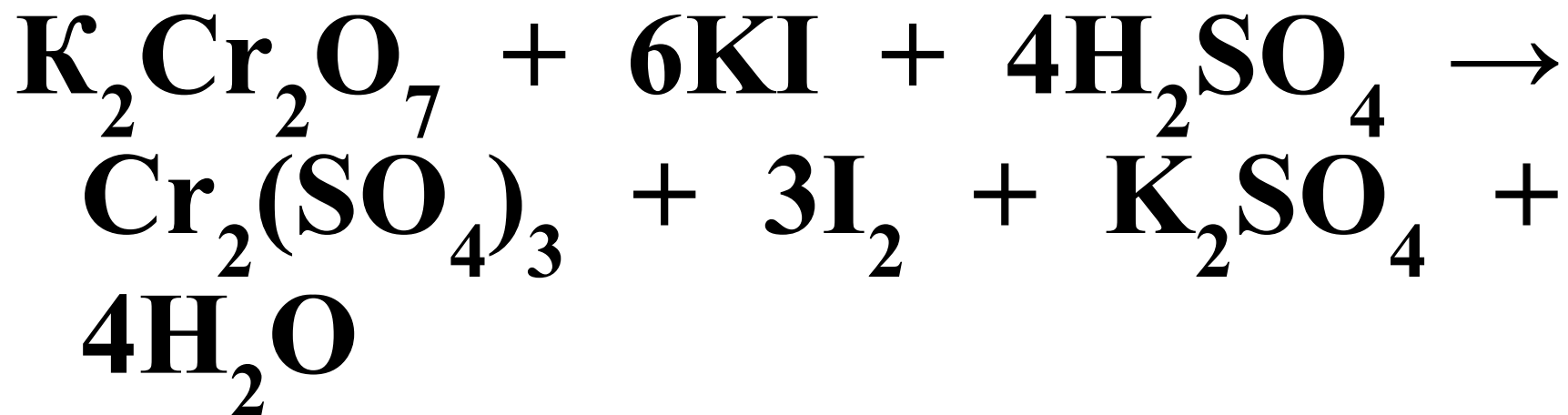
**Степень окисления –
это условный заряд
атома в молекуле,
вычисленный исходя
из допущения, что
вещество состоит из
ионов.**

**Степень окисления
принимает любые
значения: целые,
дробные, положительные,
отрицательные:**



Типы ОВР

1. Межмолекулярные ОВР –
**ОКИСЛИТЕЛЬ И ВОССТАНО-
ВИТЕЛЬ, разные вещества:**



2. *Внутримолекулярные ОВР* –

**АТОМ-ОКИСЛИТЕЛЬ И АТОМ-
ВОССТАНОВИТЕЛЬ ВХОДЯТ В
СОСТАВ ОДНОГО ВЕЩЕСТВА**

t



3. Реакции диспропорционирования

**– атом одного химического
элемента является и
окислителем, и восстановителем**

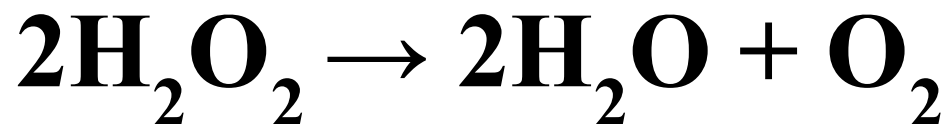
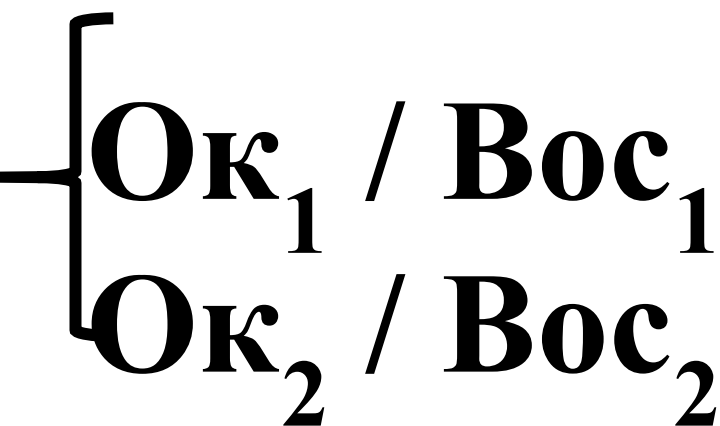
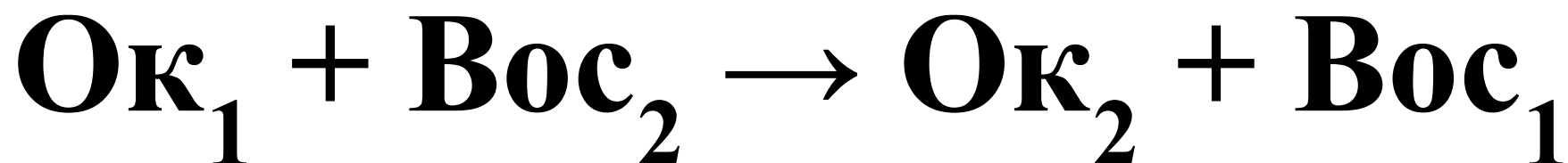


Схема межмолекулярной ОВР :



сопряженные
пары

Например:



Сопряженные пары:



**Если ОВР протекает в
водном растворе, то
характеристикой каждой
сопряженной пары служит
ОКИСЛИТЕЛЬНО-
ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ
ПОТЕНЦИАЛ (ОВП), $\varphi_{\text{ок/вос}}$,
В**

**В справочниках приводятся
стандартные ОВП ($\varphi^0_{\text{ок/вос}}$).**

**Стандартные ОВП изменяются
в диапазоне от -3 до $+3$ В.**

$$\varphi^0 (\text{Li}^+ / \text{Li}) = -3,045 \text{ В}$$

$$\varphi^0 (\text{F}_2 / 2\text{F}^-) = +2,87 \text{ В}$$

**Чем меньше ОВП, тем
сильнее восстановитель и
слабее сопряженный с
ним окислитель.**

**Li – самый сильный
восстановитель, Li^+ – самый
слабый окислитель**

**Чем больше ОВП, тем
сильнее окислитель и
слабее сопряженный с ним
восстановитель.**

**F_2 – самый сильный
окислитель, F^- – самый
слабый восстановитель.**

**Зная ОВП, можно сравнивать
силу окислителей и восстано-
вителей:**

$$\varphi^0 (\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ В}$$

$$\varphi^0 (\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_2) = 0,60 \text{ В}$$

$$\varphi^0 (\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_4^{2-}) = 0,56 \text{ В}$$

**Уменьше-
ние окисли-
тельной
активности
KMnO₄**

Сила окислителей и восстановителей зависит от:

- их природы,**
- концентрации,**
- температуры,**
- иногда от pH.**

**Влияние температуры и
концентрации на ОВ свойства
веществ описывается
уравнением Нернста (1889):**

$$\varphi_{\text{Ок/Вос}} = \varphi^0_{\text{Ок/Вос}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ок}]}{[\text{Вос}]}$$

где **n** – число отданных
или принятых
электронов,

F – число Фарадея,
равное 96500 Кл/моль

Немецкий физик и химик, профессор Берлинского университета, лауреат Нобелевской премии 1920 г.

Основные работы посвящены теории растворов и химической кинетики. Создал теорию гальванических элементов, сформулировал третий закон термодинамики



В.Ф.Нернст

1864-1941

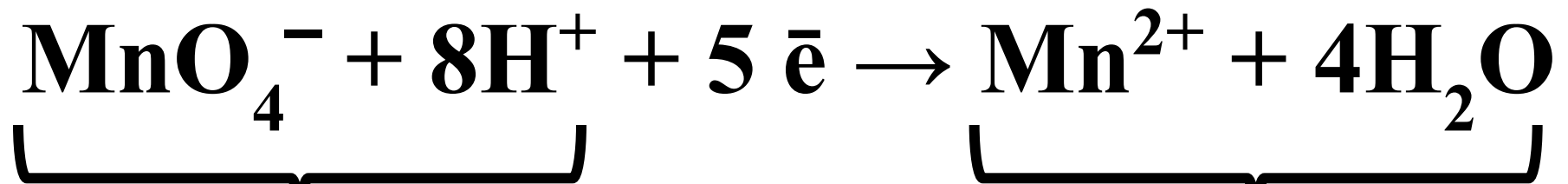
При $T = 298 \text{ K}$

$$2,3 \frac{RT}{F} = 0,0592$$

Соответственно:

$$\varphi_{\text{OK/Вос}} = \varphi^0_{\text{OK/Вос}} + \frac{0,0592}{n} \lg \frac{[\text{OK}]}{[\text{Вос}]}$$

Пример:



Окисленная форма

Восстановленная форма

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,0592}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}][\text{H}_2\text{O}]^4}$$

Характеристикой ОВР

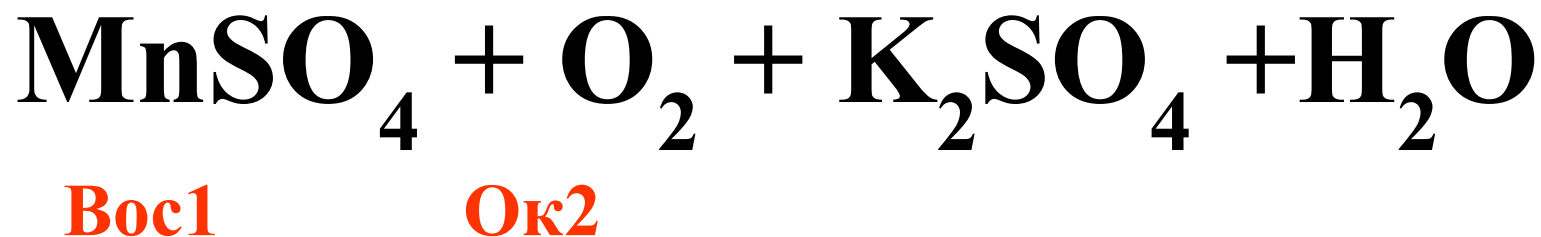
является ее

электродвижущая сила

(ЭДС или E), В

$$E = \varphi_{\text{Ок1/Вос1}} - \varphi_{\text{Ок2/Вос2}}$$

Например:



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

$$\varphi^0 \text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}_2 = 0,68 \text{ В}$$

$$E^0 = 1,51 - 0,68 = 0,83 \text{ В}$$

**Рассчитав
электродвижущую силу ОВ
реакции, можно определить
ее характер (само- или
несамопроизвольный).**

**Для этого необходимо
установить взаимосвязь
между э.д.с и $\Delta_r G$.**

$$\left[\begin{array}{l} A_{\text{эл}} = nFE \\ A_{\text{эл}} = -\Delta_r G \end{array} \right.$$

$$\Delta_r G = -nFE$$

Если $E > 0$, то $\Delta_r G < 0$



**реакция протекает
самопроизвольно;**

Если $E < 0$, то $\Delta_r G > 0$



**реакция протекает
несамопроизвольно.**

Большинство ОВР имеют обратимый характер, поэтому их важной характеристикой является константа равновесия (K):

$$\left[\begin{array}{l} \Delta_r G^0 = - RT \ln K \\ \Delta_r G^0 = - nFE^0 \end{array} \right.$$

$$nFE^0 = RT \ln K$$

$$\ln K = \frac{nFE^0}{RT}$$

$$K = e^{\frac{nFE^0}{RT}}$$

При $T = 298\text{K}$

$$K = 10^{\frac{nE^0}{0,0592}}$$

**Большинство
биохимических реакций
являются окислительно-
восстановительными.**

**Они играют важную роль
в организме, выполняя
две важнейшие функции.**

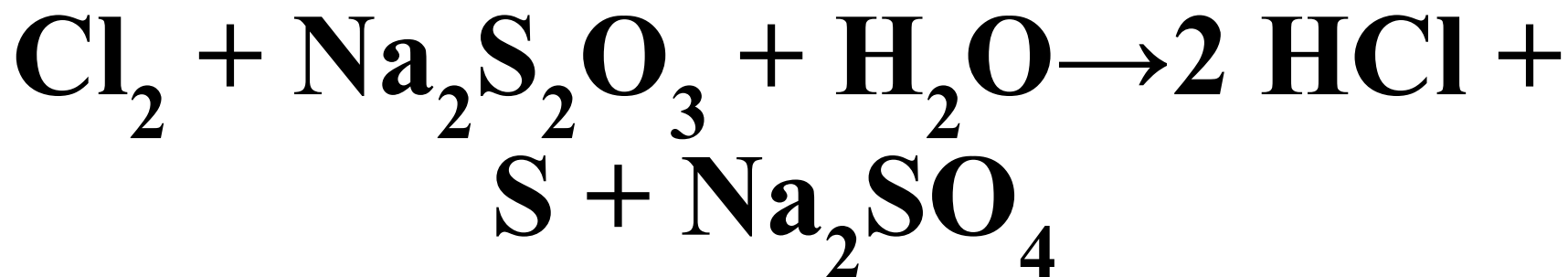
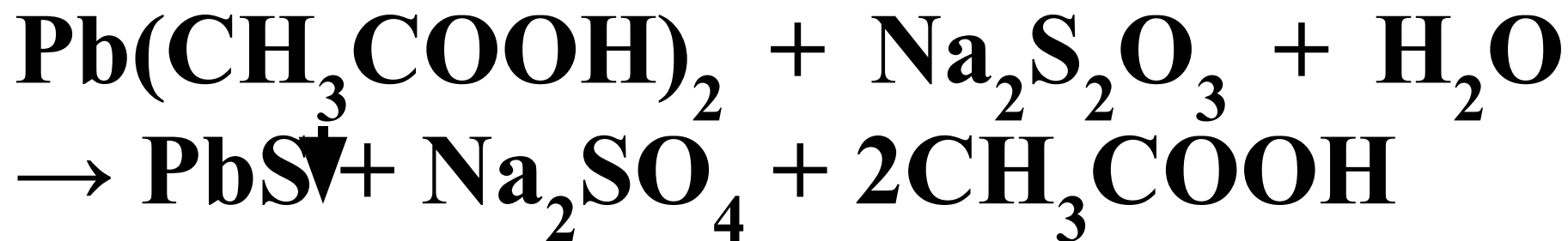
**1) пластическую –
синтез сложных органических
молекул;**

**2) энергетическую –
выделение энергии при
окислении сложных
высокомолекулярных веществ
(углеводов, жиров и белков).**

**Энергоснабжение организма
на 99% обеспечивается
протеканием в нем ОВ
процессов. Причем, 90%
всей энергии выделяется
при окислении углеводов и
жиров, и лишь 10% – при
окислении белков.**

**Фармакологическое действие
ряда лекарственных
препаратов основано на их ОВ
свойствах. Известно, что
окислители обладают
бактерицидными
свойствами: I_2 , H_2O_2 , O_3 ,
 $KMnO_4$, HNO_3 .**

**$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ – универсальное
противоядие, применяемое при
отравлениях тяжелыми
металлами и хлором:**



**8.2 Гальванический
элемент (ГЭ) — это
устройство для
превращения
химической энергии в
электрическую.**

**ГЭ состоит из двух
электродов
(полуэлементов).**

**Простейший полуэлемент
состоит из металлической
пластинки, опущенной в
раствор своей соли.**

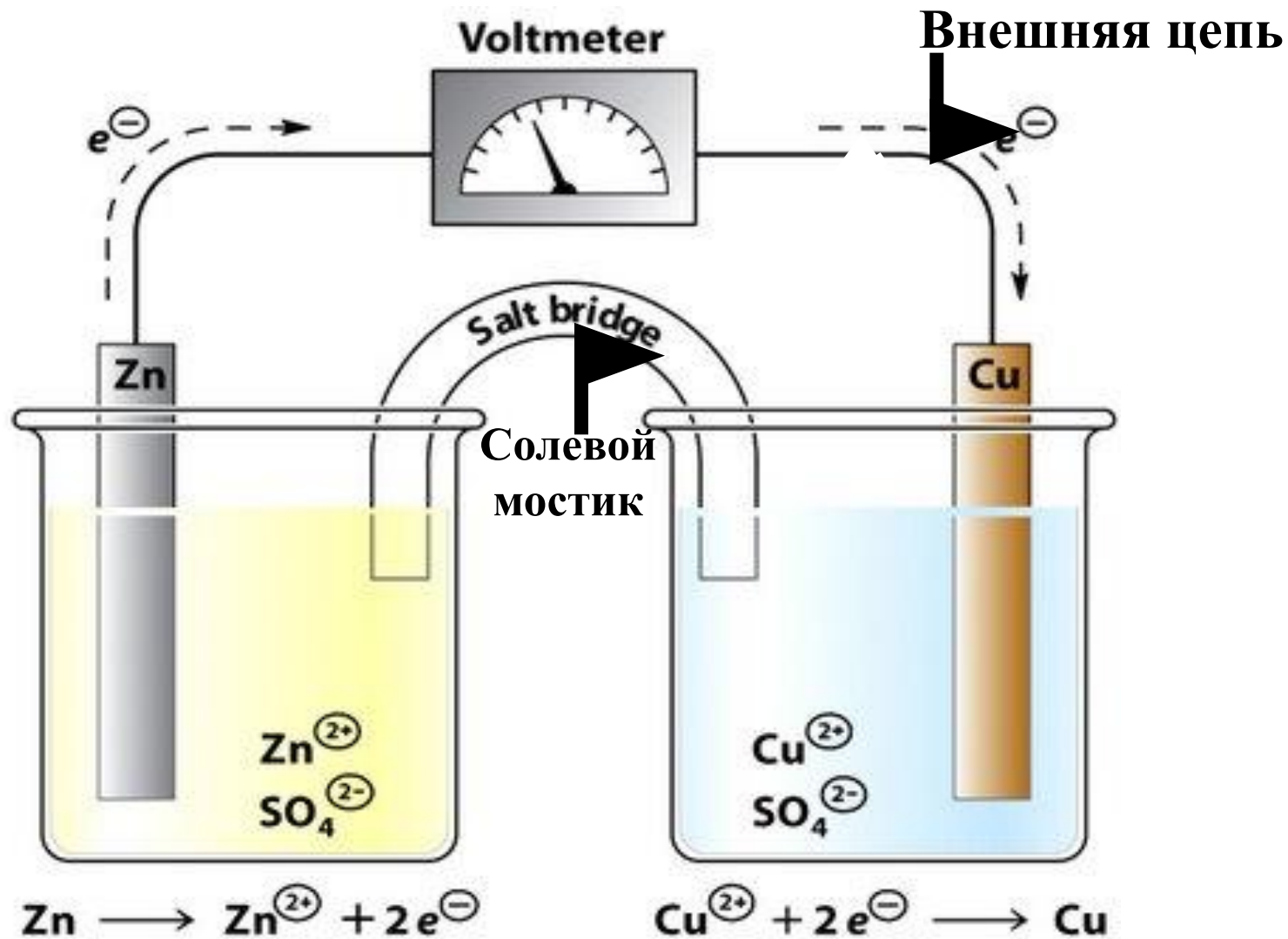
**Более активный металл
называется анодом.**

**На его поверхности
протекает процесс
окисления. При работе ГЭ
анод заряжается
отрицательно.**

**На менее активном
металле, называемом
катодом, протекает
процесс восстановления.
При работе ГЭ катод
заряжается
положительно.**

Медно-цинковый элемент

Якоби-Даниеля



**Медный и цинковый
электроды соединены
металлическим
проводником,
образующим **внешнюю
цепь гальванического
элемента****

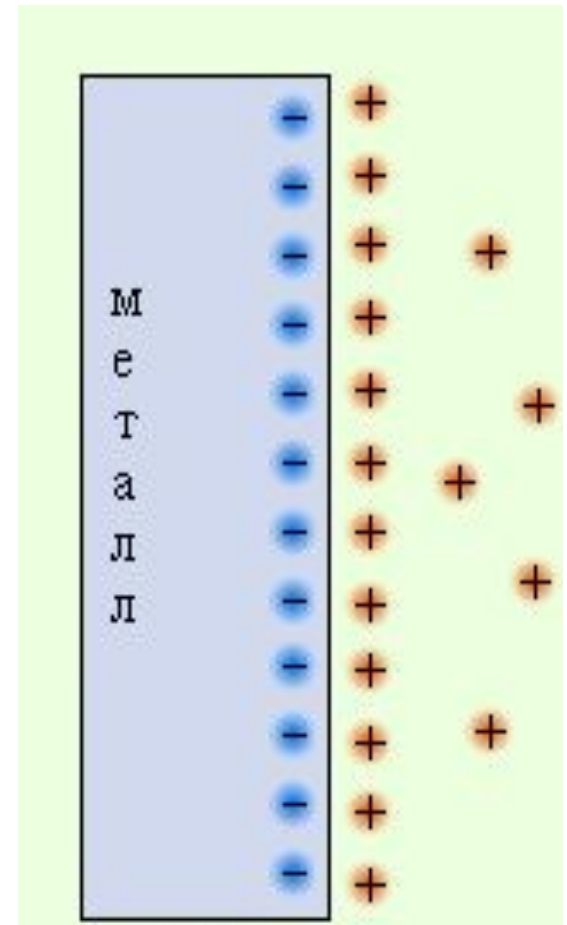
**Растворы солей CuSO_4 и ZnSO_4
соединены между собой **солевым
мостиком**, образующим
внутреннюю цепь
гальванического элемента.**

**Солевой мостик
(электролитический ключ) — это
стеклянная трубка, заполненная
раствором электролита.**

**Цинковый электрод
является **анодом**; на нем
протекает процесс
окисления:**



**Катионы Zn^{2+} переходят
в раствор, вследствие
чего **раствор приобретает
положительный заряд, а
электрод –
отрицательный.****



**Электроны ,
отданные цинком,
поступают во
внешнюю цепь и
мигрируют к меди.**

Медный электрод является катодом; на нем протекает процесс восстановления :



Катионы Cu^{2+} принимают электроны, поступающие из внешней цепи, восстанавливаются и осаждаются на медном электроде.

В результате раствор приобретает отрицательный заряд, а электрод – положительный.

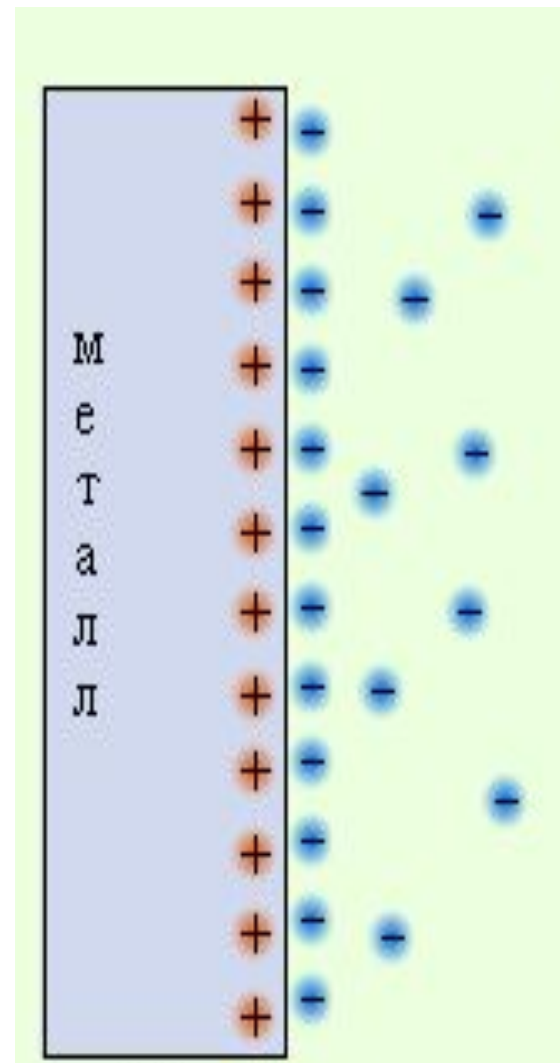


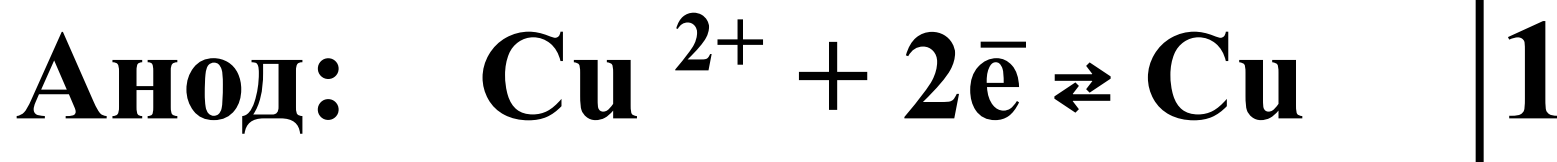
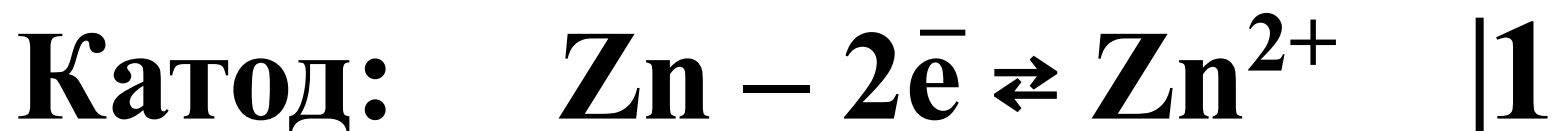
Схема медно-цинкового гальванического элемента



/ обозначает поверхность раздела металл-раствор, а также ОВ потенциал (электродный потенциал), возникающий на поверхности электрода вследствие того, что металл и раствор имеют разноименные заряды.

**// обозначают границу
раздела двух растворов,
а так же диффузионный
потенциал,
возникающий из-за их
разноименных зарядов.**

Суммируя уравнения ОВ
полуреакций, получаем **уравнение
суммарной токообразующей
реакции:**



**Э.д.с. гальванического
элемента**

рассчитывают как:

$$E = \varphi(\text{катод}) - \varphi(\text{анод})$$

Кроме ОВ и диффузионных потенциалов существуют мембранные потенциалы, возникновение которых обусловлено неравномерным распределением заряженных частиц (например, ионов) по обе стороны мембраны. Именно такое распределение ионов характерно для клеток человека.

Ионный состав нервной клетки

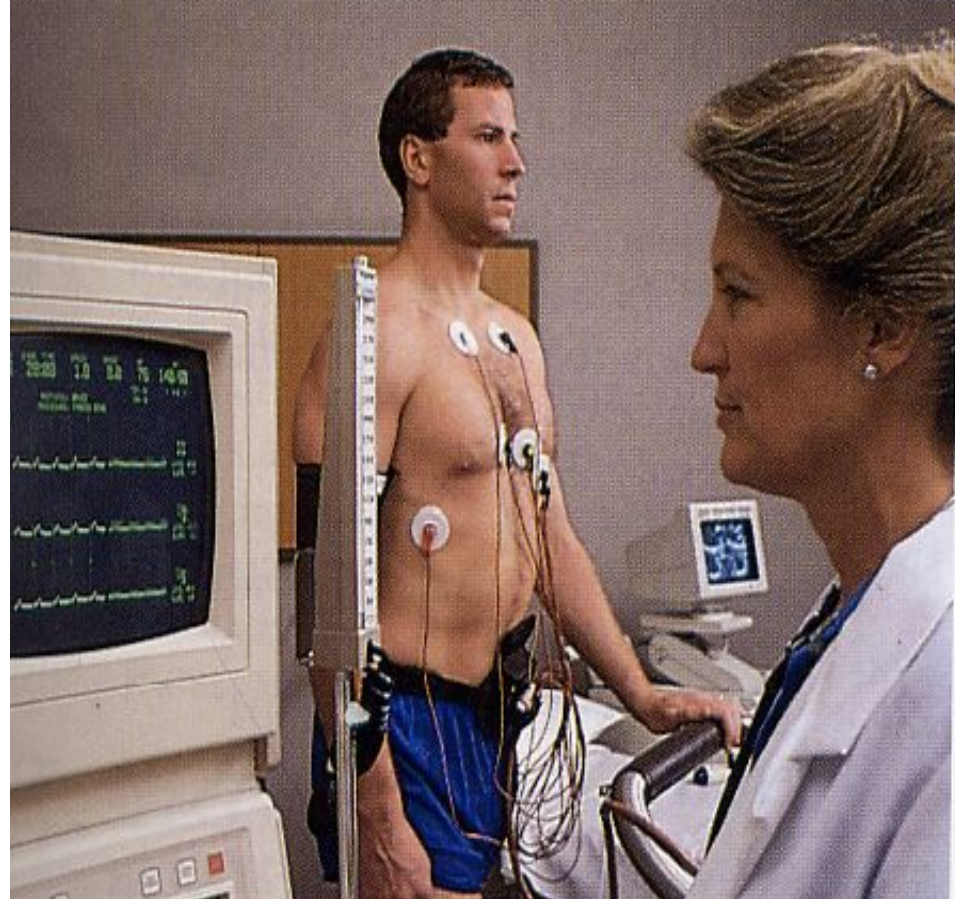
ИОНЫ	ВНУТРЕННЯЯ ОБЛАСТЬ	СРЕДА
K^{+}	400 ммоль/л	20 ммоль/л
Na^{+}	50 ммоль/л	440 ммоль/л
Cl^{-}	120 ммоль/л	550 ммоль/л

**Для каждого проникающего иона
мембранный потенциал рассчитывается по
уравнению Нернста:**

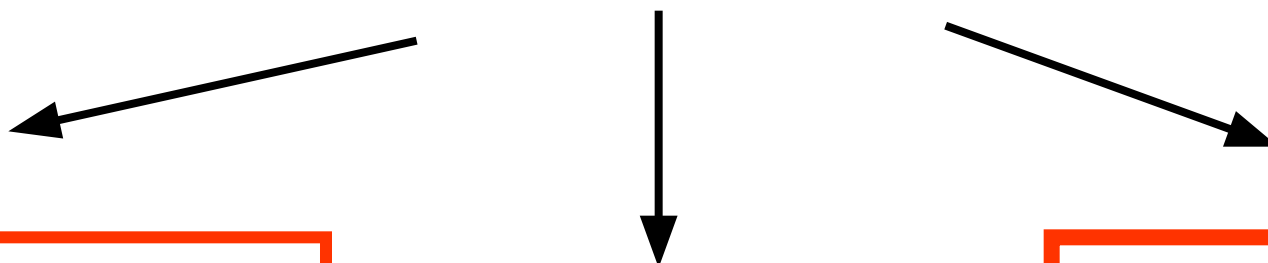
$$\varphi = \frac{R \times T}{n \times F} \times \ln \frac{[X]_{\text{среда}}}{[X]_{\text{внутр}}}$$

**Мембранные потенциалы
клеток называют
биопотенциалами.**

**Измерение биопотенциалов
лежит в основе
электрокардиографии (ЭКГ) и
электроэнцефалографии, представляющих большую
ценность для
диагностики.**



КЛАССИФИКАЦИЯ ГЭ



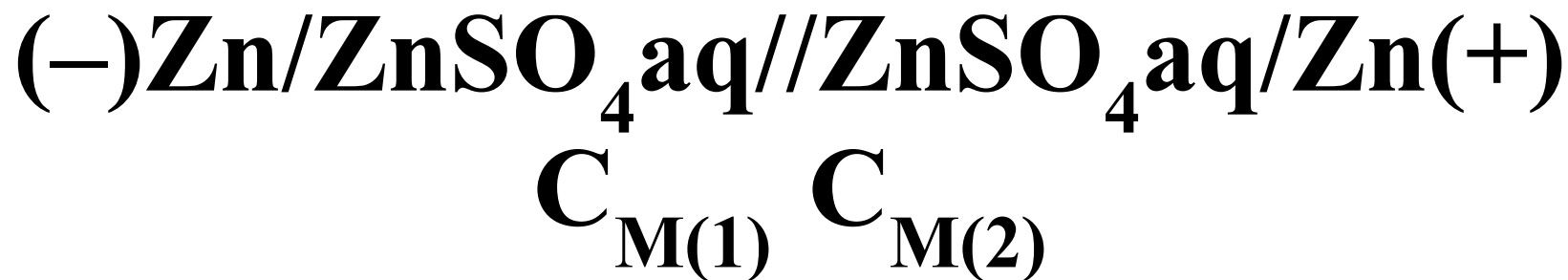
**Хими-
ческие**

**Концент-
рацион-
ные**

**Топлив-
ные**

Химические ГЭ состоят из
различных электродов.

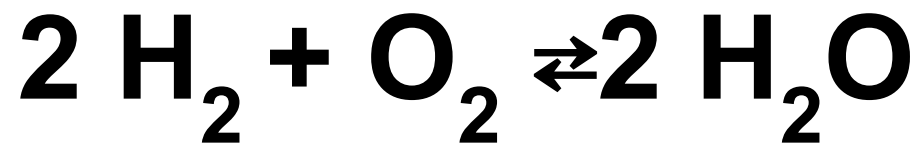
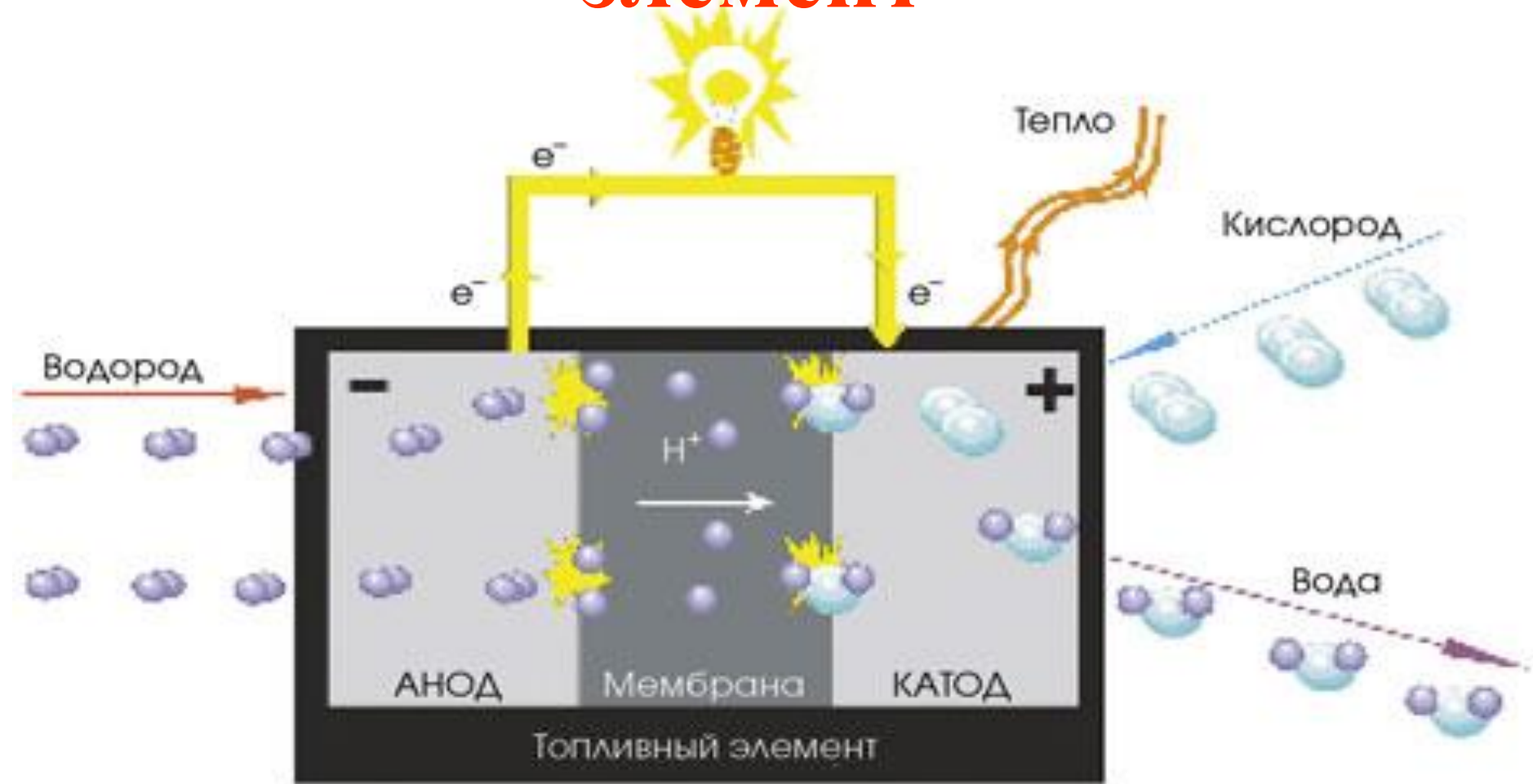
Концентрационные элементы
состоят из одинаковых электродов и
отличаются только концентрацией
электролитов:



**В топливных элементах
энергия, выделяющаяся
при горении топлива,
превращается в
электрическую энергию:**



Топливный водородный элемент



**КПД водородного элемента
составляет не менее 50%.**

**Областями его использования
является автомобильный
транспорт (до 70%
потенциального рынка), а
также системы автономного
энергоснабжения**

КЛАССИФИКАЦИЯ ГЭ ПО НАЗНАЧЕНИЮ

ГЭ



```
graph TD; GE[ГЭ] --> HIT[Химические источники тока]; GE --> PM[Потенциометрические методы анализа];
```

**Химические
источники
тока**

**Потенциометри-
ческие методы
анализа**

**Открытие ГЭ принадлежит
анатому из Болоньи**

Гальвани (конец XVIII в).

**Получение электричества с
помощью химических реакций
известно в 1800 года, когда А.**

Вольт описал свой ГЭ.

**Итальянский врач,
анатом и физиолог
конца XVIII века; на
явление, получившее
название "опыт
Гальвани", он
наткнулся случайно и
не смог правильно
объяснить, поскольку
исходил из ложной
гипотезы о
существовании
животного
электричества.**



**Алоизо Луиджи Гальвани
(1726 - 1798)**

8.3 Потенциометрия

— совокупность физико-химических методов анализа, основанных на измерении э.д.с специально составленных ГЭ.

Потенциометрия



ПРЯМАЯ

**Определение
рН растворов**

КОСВЕННАЯ

**Потенциоме-
трическое
титрование**

Типы электродов, применяемых в потенциометрии

**Электроды 1-го рода –
металл, опущенный в
раствор своей соли:**



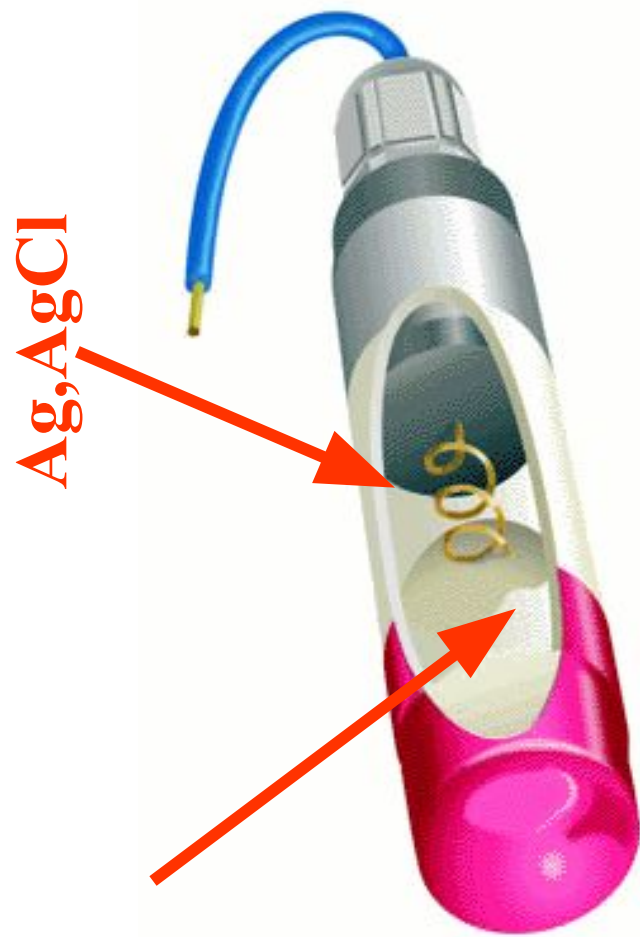
$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,0592}{n} \lg [\text{Me}^{n+}]$$

Meⁿ⁺ -

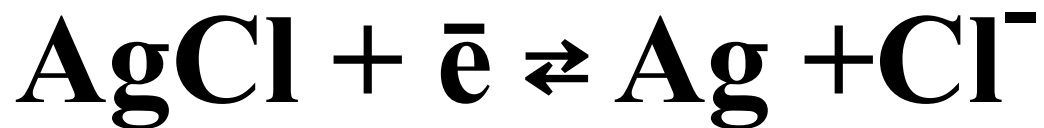
**потенциалопределяющий
ион**

**Электроды 2-го рода –
металл, покрытый слоем
своего
труднорастворимого
соединения и
опущенный в раствор
соли.**

Устройство и принцип действия хлорсеребряного электрода



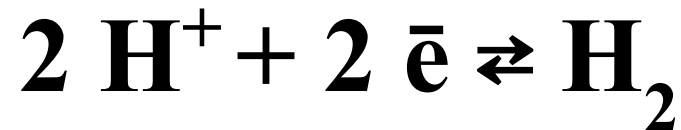
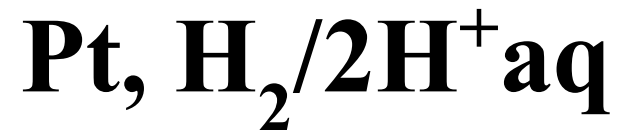
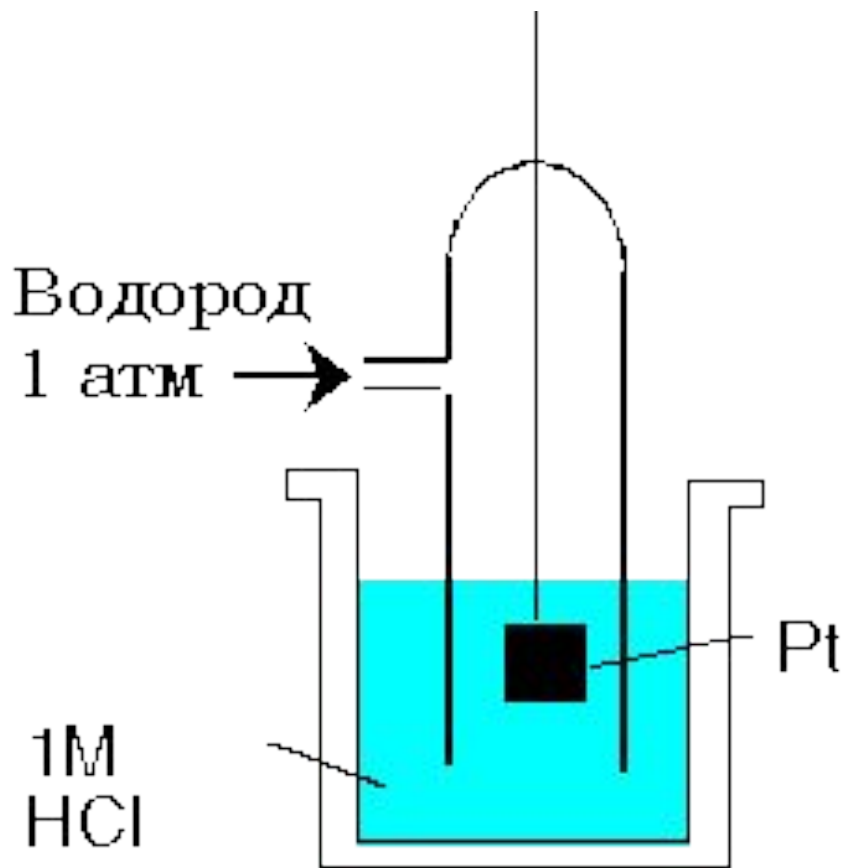
Ag,AgCl / KCl(нас)
При его работе протекает
ОВ полуреакция:



$$\varphi = \varphi^0 - 0,0592 \lg[\text{Cl}^-]$$

Газовые электроды

Устройство и принцип действия водородного электрода



$$\varphi = \varphi^0 + 0,0592 \lg[\text{H}^+]$$

или

$$\varphi = -0,0592 \text{ pH},$$

т.к. $\varphi^0 \text{ СВЭ} = 0$

Ионоселективные электроды (ИСЭ)

**позволяют определять
содержание определенного
иона в исследуемом
растворе, содержащим смесь
различных ионов.**

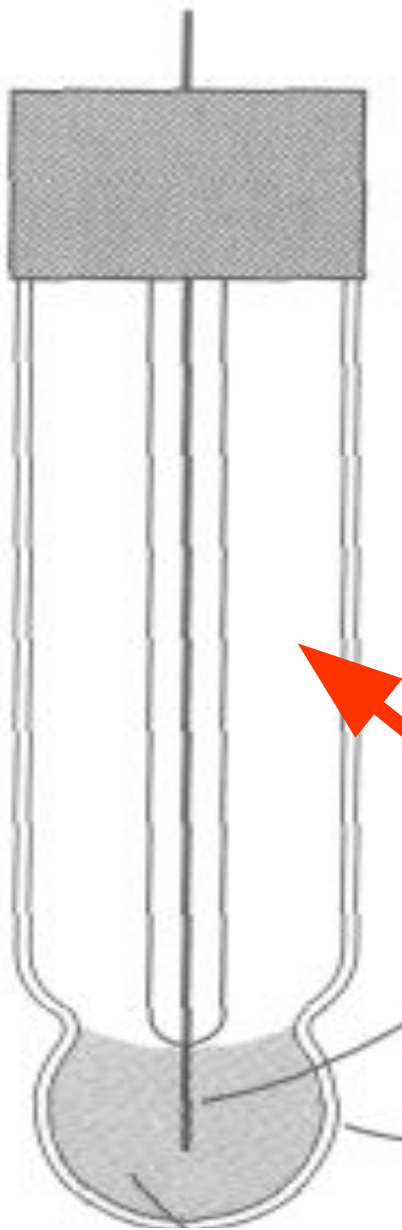
Стеклянный электрод с водородной функцией

Ag, AgCl / HCl / ст.мембрана

0,1 М HCl

Ag, AgCl

Стеклянная мембрана

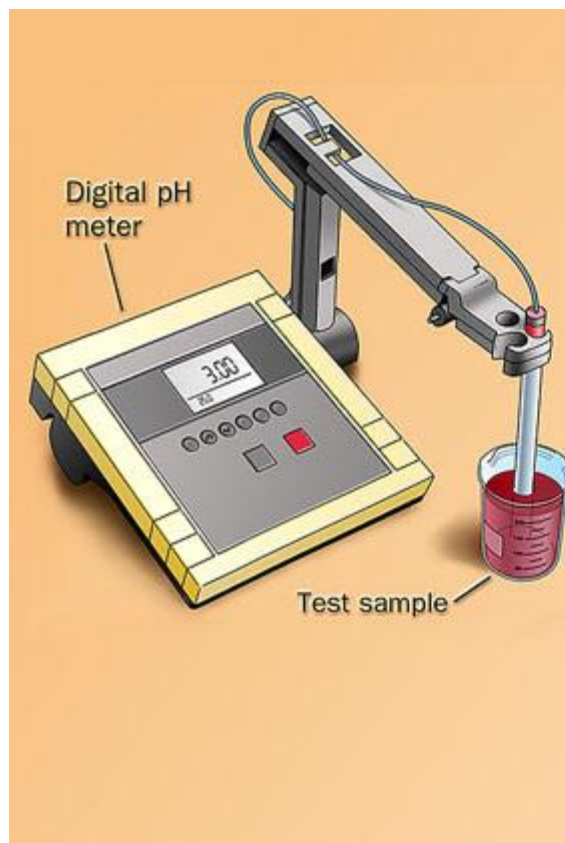


**Из-за различного содержания
 H^+ во внутреннем и
исследуемом растворах на
поверхности мембраны
возникает потенциал, равный:**

$$\varphi_{\text{ст}} = \varphi^0 + 0,059 \lg[\text{H}^+]$$

$$\varphi_{\text{ст}} = \varphi^0 - 0,059 \text{ pH}$$

Потенциометрическое определение рН растворов



рН-метр

**ГЭ элемент состоит
из стеклянного
электрода
(измерительного) и
хлорсеребряного
электрода
(вспомогательного).**

Схема ГЭ для определения pH

Ag, AgCl / HCl / ст. // Исл. // KCl / AgCl, Ag
мембрана р-р

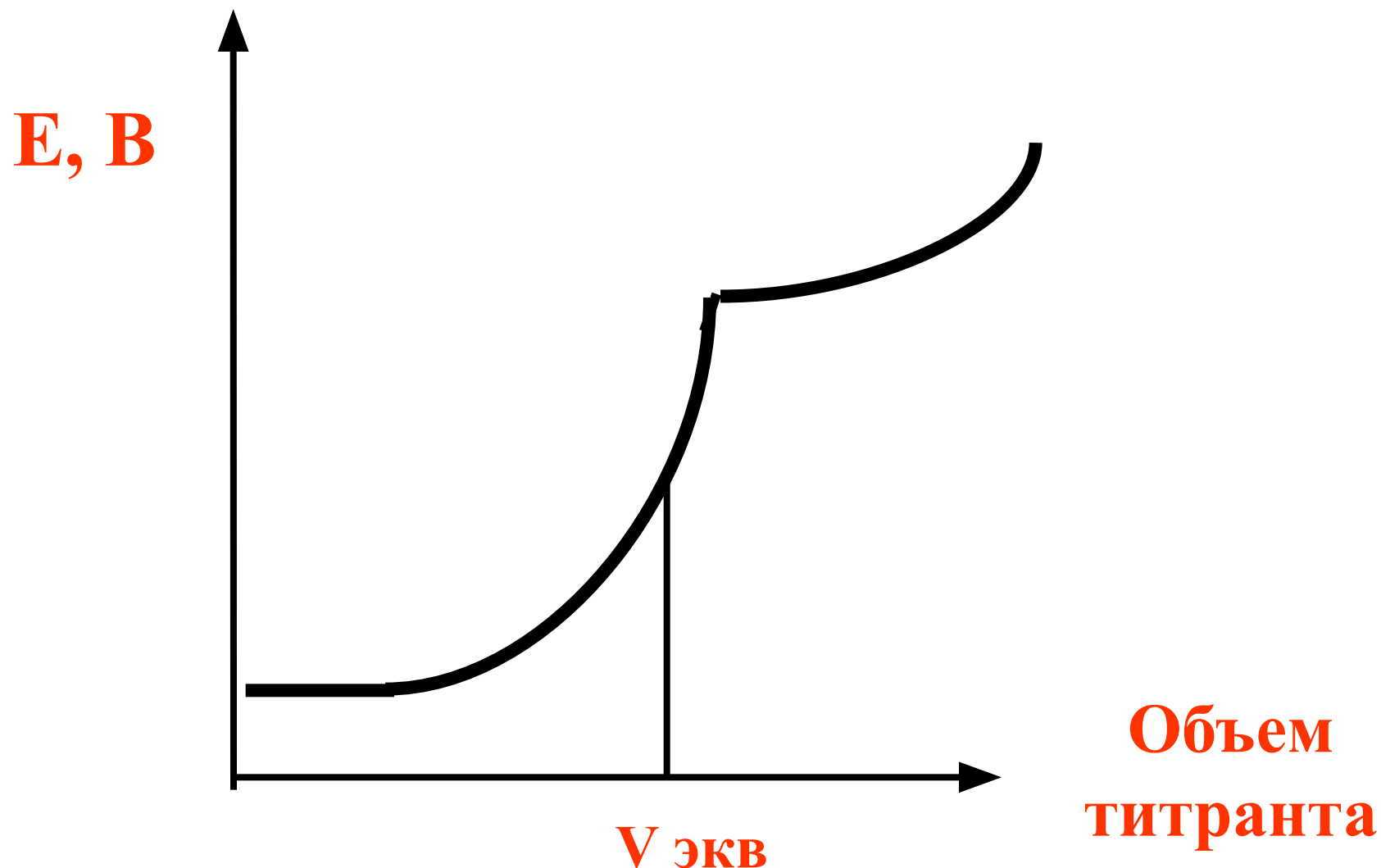
Стеклянный
электрод

Хлорсеребряный
электрод

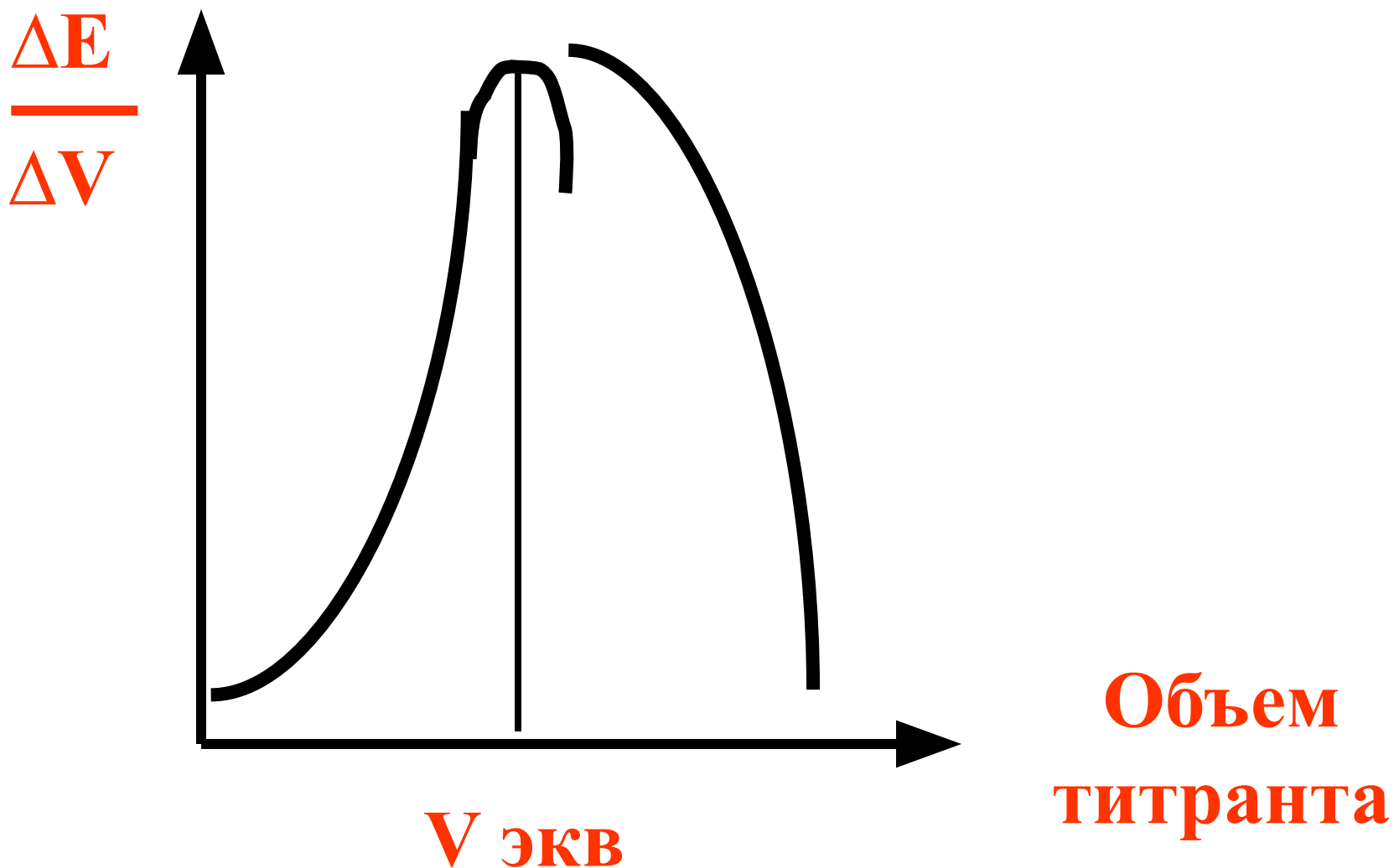
Потенциометрическое титрование

**- это любой метод
титриметрического анализа, в
котором точка эквивалентности
фиксируется по резкому
изменению э.д.с гальванического
элемента, опущенного в
исследуемый раствор.**

Интегральная кривая потенциометрического титрования



Дифференциальная кривая потенциометрического титрования



Потенциометрические методы анализа позволяют:

- анализировать окрашенные растворы, растворы с осадком и гели,**
- получать точные результаты в короткое время (экспресс-анализ),**
- исследовать состав биологических жидкостей человека без их разрушения, путем введения электродов в пораженные органы и ткани.**

**Благодарим
за
внимание!!!**