

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

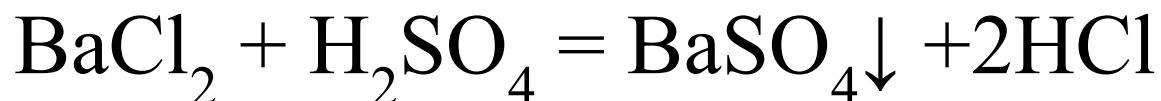
**ОКИСЛИТЕЛЬНО-
ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ
РЕАКЦИИ**

Электрохимия - раздел химии, изучающий процессы, сопровождающиеся возникновением электрического тока или идущие под действием электрического тока.

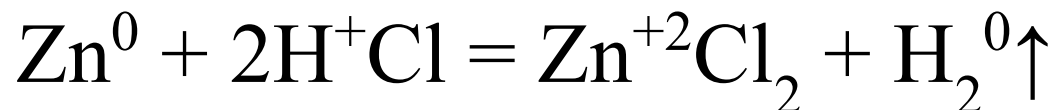
Основу электрохимических процессов составляют окислительно-восстановительные реакции (**ОВР**).

Два типа реакций

а) Реакции, в ходе которых степени окисления элементов в реагирующих веществах не меняются.



б) Реакции, в ходе которых степени окисления элементов в веществах изменяются (ОВР).



Основные определения

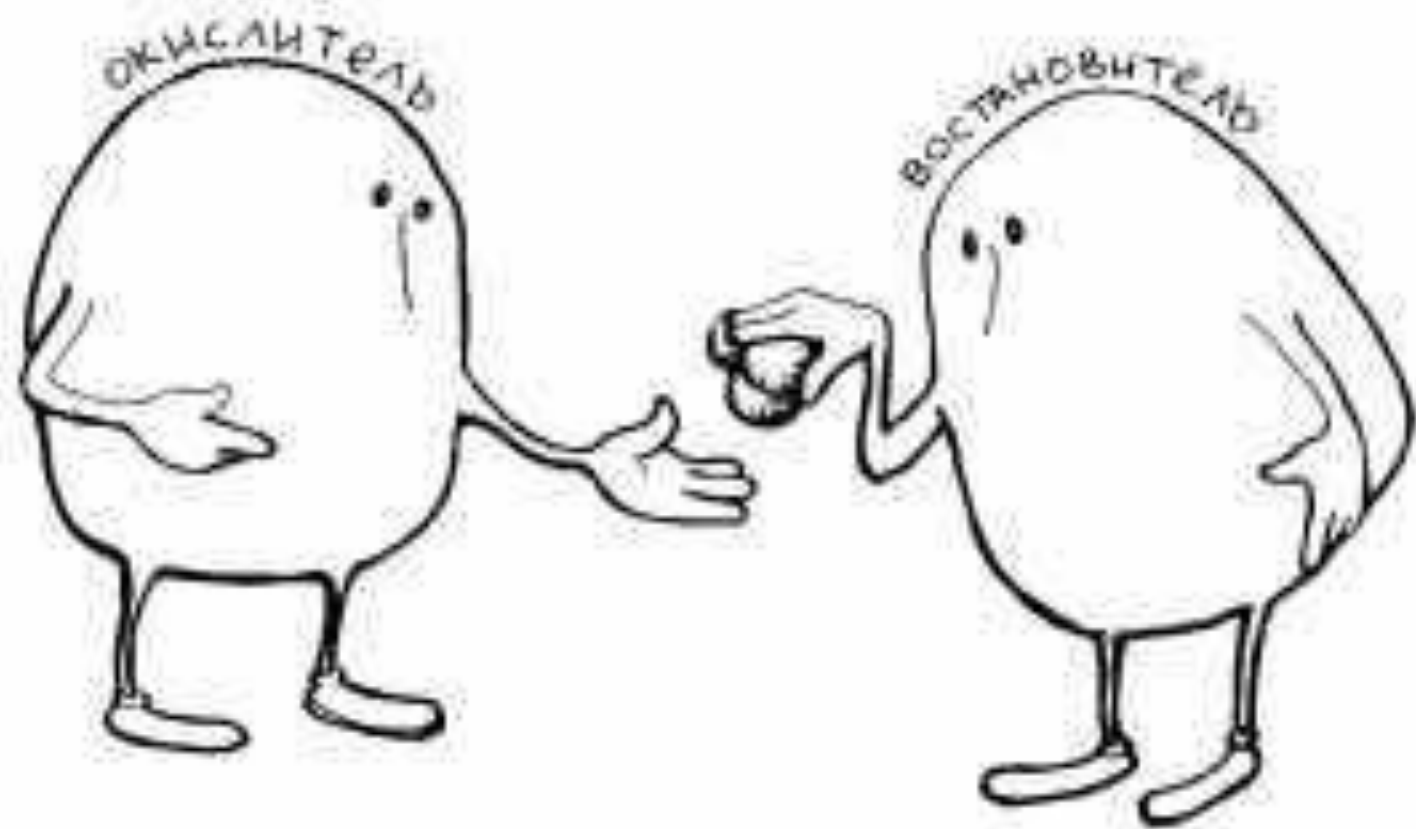
Степень окисления — условный заряд атома в молекуле в предположении, что все связи в молекуле — ионные.

Окисление — процесс отдачи электронов атомом (молекулой, ионом).

Восстановление - процесс присоединения электронов атомом (молекулой, ионом).

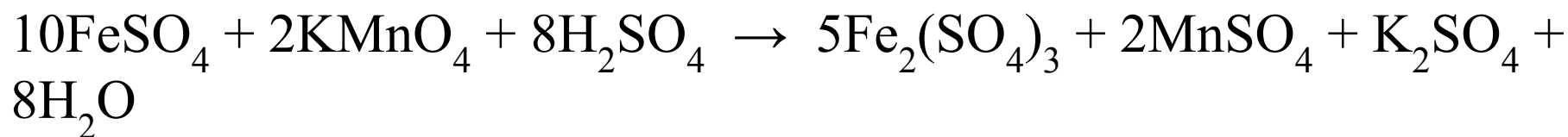
Окислитель — атом (молекула, ион, вещество), присоединяющий электроны.

Восстановитель - атом (молекула, ион, вещество), отдающий электроны.



Типы ОВР

1) Реакции межмолекулярного окисления-восстановления:



2) Реакции внутримолекулярного окисления-восстановления:



3) Реакции диспропорционирования:



Методы расстановки коэффициентов в уравнениях ОВР

- метод электронного баланса
- метод ионно-электронного баланса

Важнейшие окислители и восстановители

KMnO_4 , K_2CrO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, HNO_3 ,
 H_2SO_4 (конц), неметаллы (галогены, кислород
и озон, S, C и другие)

Na_2SO_3 , KI, металлы, водород и гидриды
металлов, C и другие

Молярная масса эквивалента окислителя (восстановителя)

$$\mathcal{E} = \frac{M}{n} ,$$

где n - число электронов

Электродные потенциалы

О направлении ОВР можно судить по величине ΔG системы.

Кроме того, для количественной характеристики окислительно-восстановительной активности веществ используются

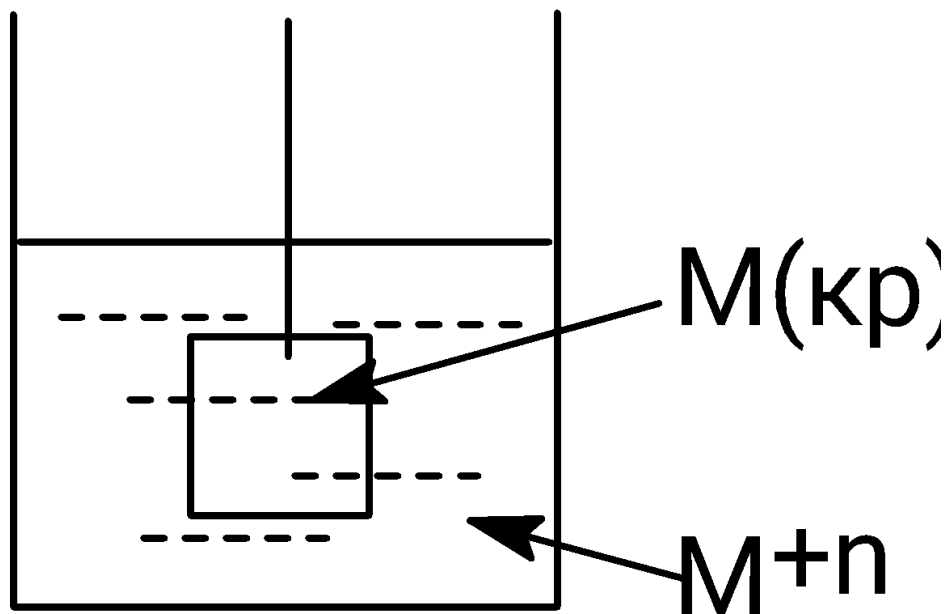
электродные или окислительно-восстановительные потенциалы E .

Связь между ΔG и E

$$-\Delta G = nF\Delta E$$

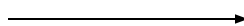
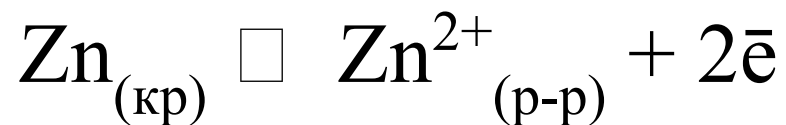
$$-\Delta G(\text{Дж}) = 96495n\Delta E(\text{В})$$

Возникновение окислительно-восстановительного потенциала

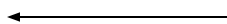
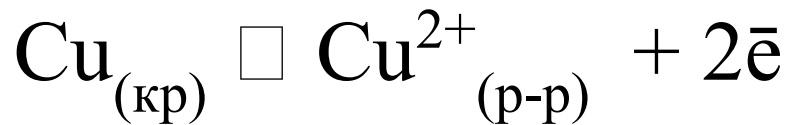


Состояние равновесия зависит от природы металла, концентрации ионов металла в растворе, температуры и давления

Возникновение окислительно-восстановительного потенциала



Металл заряжается отрицательно



Металл заряжается положительно

Окислительно-восстановительный потенциал

Электродный потенциал (E) – разность потенциалов, возникающая между металлом и окружающей его жидкой фазой.

Электродный потенциал – характеристика окислительно-восстановительной способности металла в виде твердой фазы.

Стандартный электродный потенциал (E^0)

При C_M (ионов) = 1 моль/л и $T = 298$ К

$$E = E^0$$

В других условиях (В.Нернст, 1888) :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Окисленная форма}]}{[\text{Восстановленная форма}]}$$

где: E^0 - стандартный электродный потенциал, В;

$R = 8,31$ Дж/моль · К, универсальная газовая постоянная;

n - зарядовое число ионов;

$F = 96\,485$ Кл/моль, постоянная Фарадея;

T - температура, К.

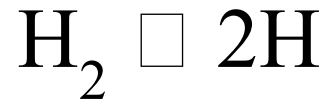
Стандартный электродный потенциал (E^0)

После подстановки:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Окисленная форма]}{[Восстановленная форма]}$$

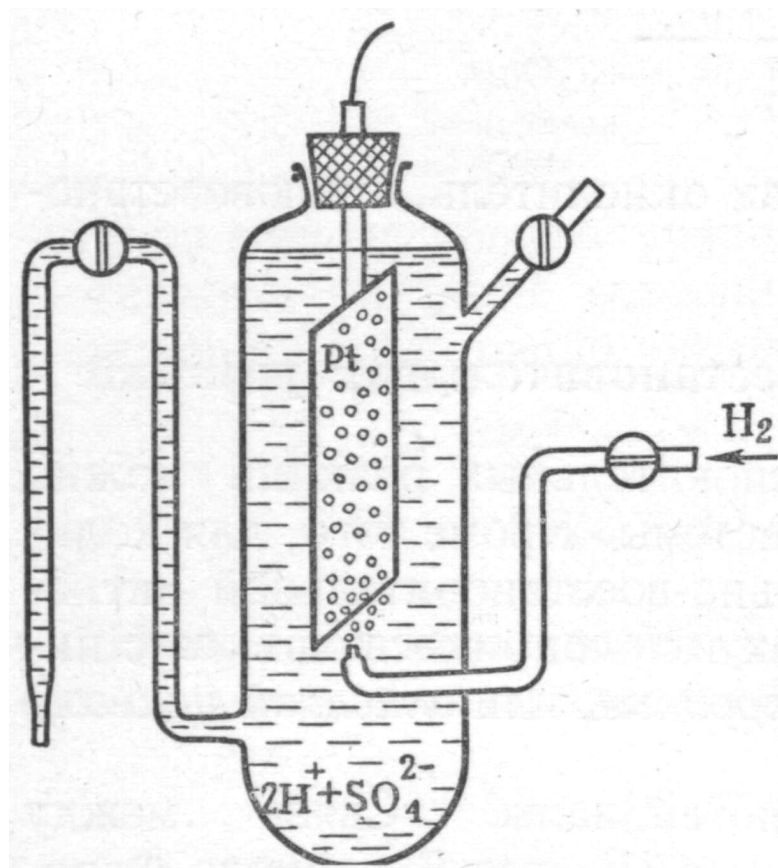
Величину стандартного электродного потенциала определяют по отношению к водородному электроду, стандартный электродный потенциал которого произвольно принят равным 0 В.

Водородный электрод



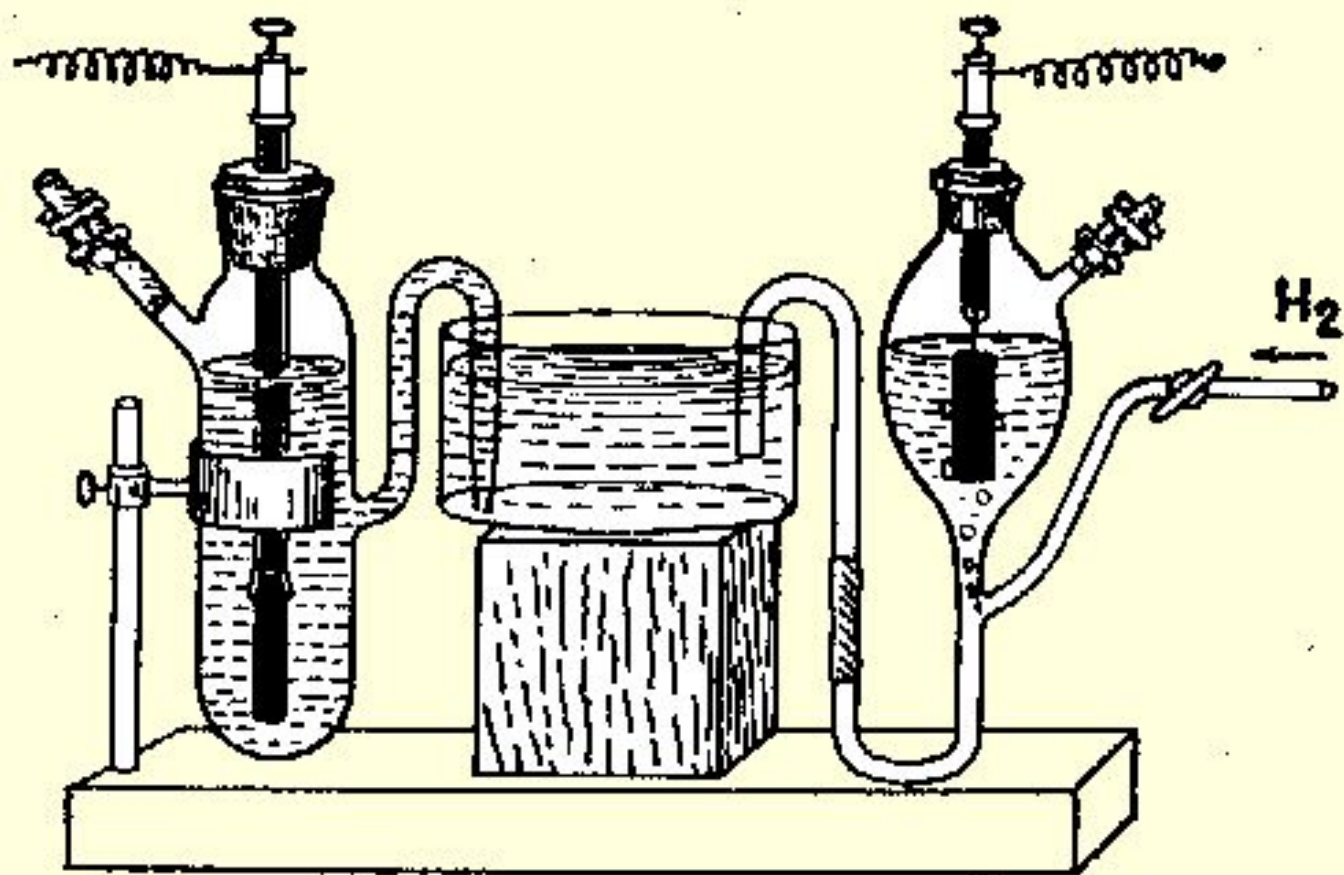
$$E^0_{2\text{H}^+ / \text{H}_2(\text{Pt})} = 0 \text{ V}$$

Водородный электрод



Измерение электродного потенциала

$$\text{ЭДС} = E_{\text{изм}} - E^0_{2H^+ / H_2(Pt)} = E_{\text{изм}}$$



Металлы, расположенные в порядке возрастания их стандартных электродных потенциалов, образуют электрохимический ряд напряжений металлов (ряд активности металлов).

Направление окислительно-восстановительных реакций

$$\Delta G^0 = -nF\Delta E^0,$$

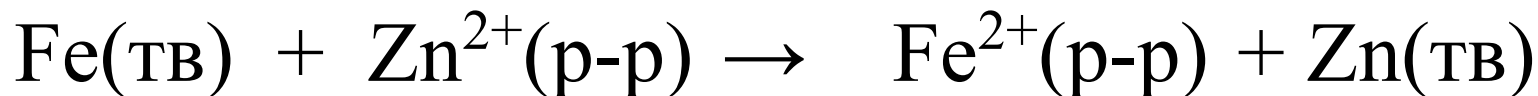
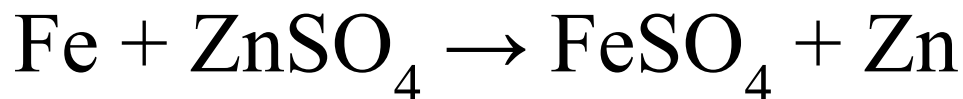
где $\Delta E^0 = \text{ЭДС} = E^0(\text{ок}) - E^0(\text{восст})$.

Для того, чтобы ОВР была возможна, необходимо чтобы

$$\Delta E^0 > 0 \text{ или } E^0(\text{ок}) > E^0(\text{восст})$$

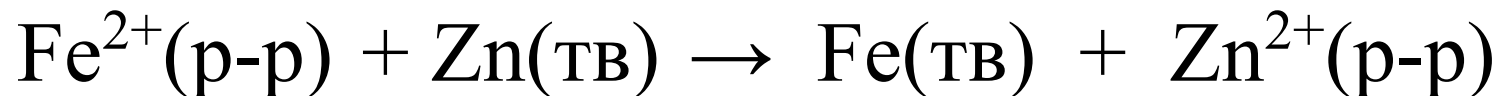
Направление окислительно-восстановительных реакций

Пример:



$$E^0_{\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}} = -0,44 \text{ В}; \quad \Rightarrow \text{окислитель};$$

$$E^0_{\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}} = -0,76 \text{ В}; \quad \Rightarrow \text{восстановитель}.$$



О связи между ΔE^0 и ΔG^0 реакции

$$\Delta G^0 = -nF\Delta E^0,$$

$$\Delta G^0 = -RT\ln K_p$$

$$RT\ln K_p = nF\Delta E^0$$

$$K_p = e^{\frac{nF\Delta E^0}{RT}} \quad (\text{способ определения } K_p)$$

ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ

Гальванический элемент

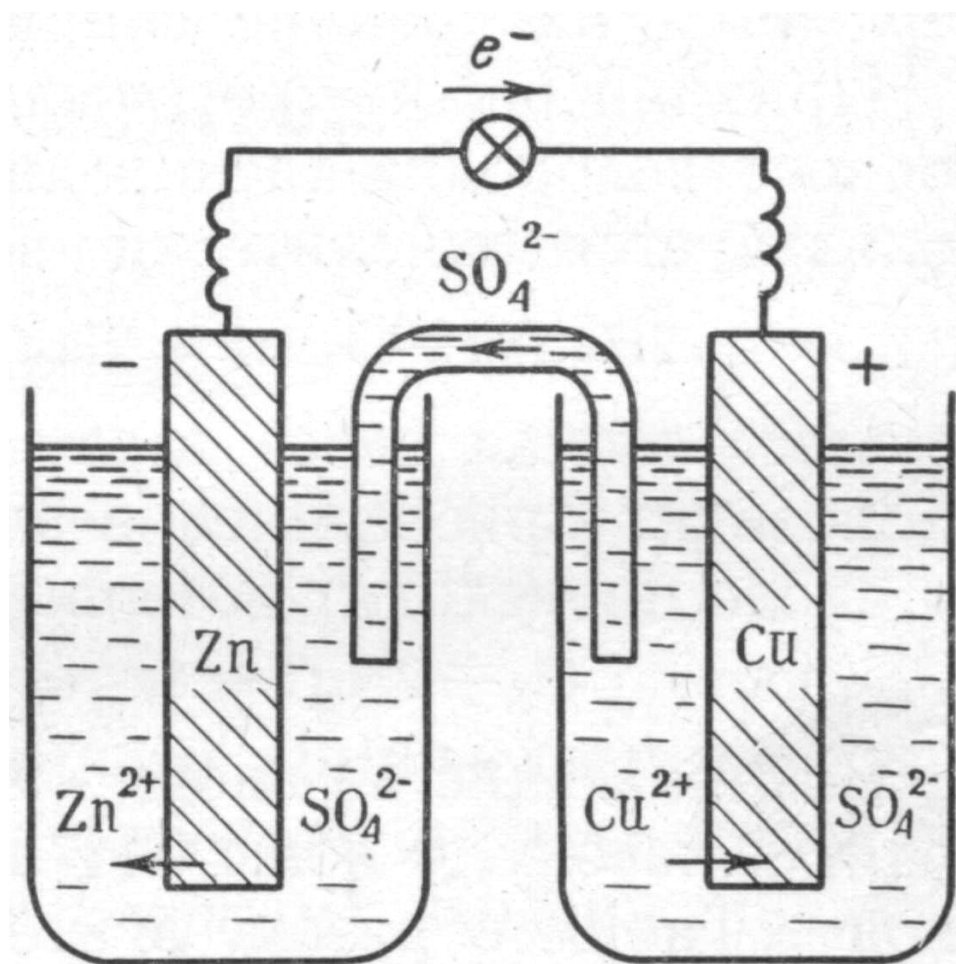
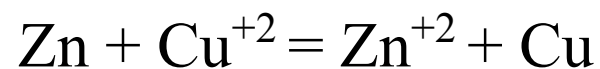


Схема гальванического
элемента

[Н.С.Ахметов. С.223]



Гальванический элемент

Два металла и растворы их ионов составляют ячейку, которая может генерировать электрический ток.



Растворение Zn

E^1



Осаждение Cu

E^2

$$\text{ЭДС} = E^2 - E^1 > 0$$

⊖

⊕

Элемент: $\text{Zn}_{(\text{ТВ})} | \text{ZnSO}_{4(\text{р-р})} || \text{CuSO}_{4(\text{р-р})} | \text{Cu}_{(\text{ТВ})}$

Гальванический элемент

Анод - электрод, на котором идет процесс окисления;

Катод - электрод, на котором идет процесс восстановления.

$$\text{ЭДС} = \Delta E = E_{\text{ок}} - E_{\text{вос}}$$

Гальванический элемент

$$\text{ЭДС} = \Delta E = E_{\text{ок}} - E_{\text{вос}}$$

Пример:

$$E^0_{\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}} = 0,34 \text{ В (окислитель)}$$

$$E^0_{\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}} = -0,76 \text{ В (восстановитель)}$$

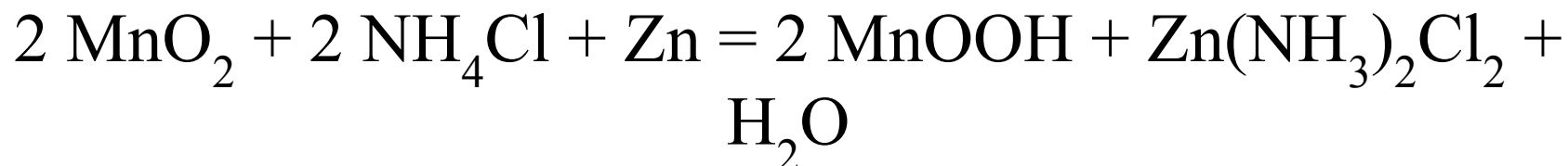
$$\text{ЭДС} = E_{\text{ок}} - E_{\text{вос}} = 0,34 - (-0,76) = 1,10 \text{ В.}$$

Гальванический элемент

Элемент Лекланше (Ж.Лекланше, 1865 г.):

Электролит – паста с NH_4Cl

$(-)\text{Zn} | \text{NH}_4\text{Cl}, \text{ZnCl}_2 | \text{MnO}_2 (+)$



Свежий от 1,55 до 1,85 В

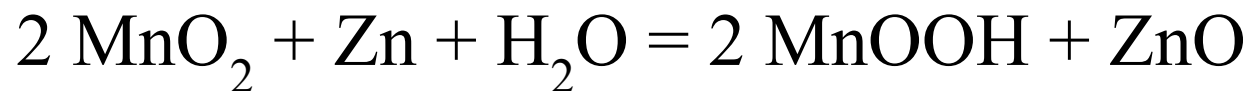
Гальванический элемент

"Щелочные" (Alkaline)

Мировое производство 7-9 млрд штук в год

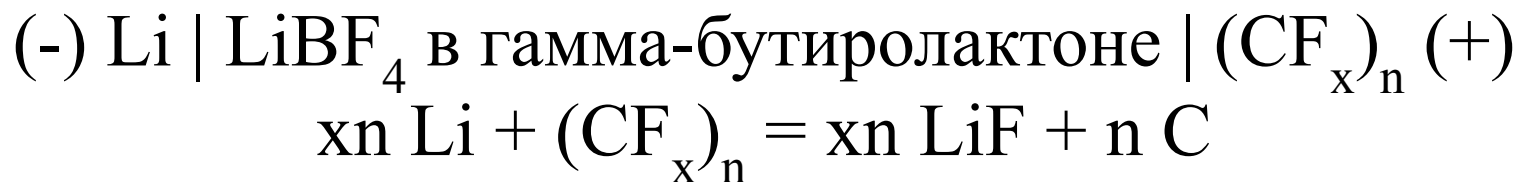
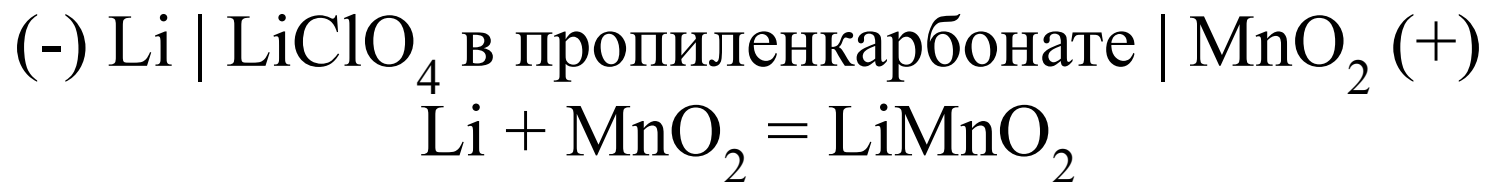
Электролит – KOH

(-)Zn | KOH | MnO₂ (+)



Гальванический элемент

"Литиевые"



Аккумуляторы

Аккумуляторы – химические источники тока многократного действия.

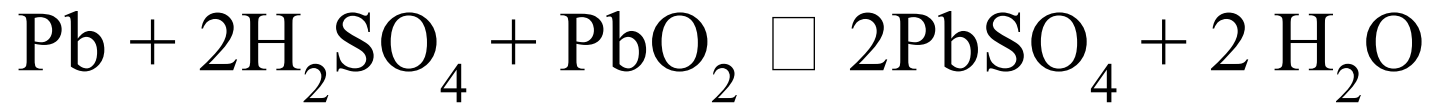
По принципу работы и основным элементам конструкции аккумуляторы не отличаются от гальванических элементов, но электродные реакции, а также суммарная токообразующая реакция в аккумуляторах – обратимы.

Аккумуляторы

Свинцовый аккумулятор

ЭДС мин. 2,1 В; зарядный ток = 1/10 емкости;
емкость 3-4 Ач/кг

заряд



(-)

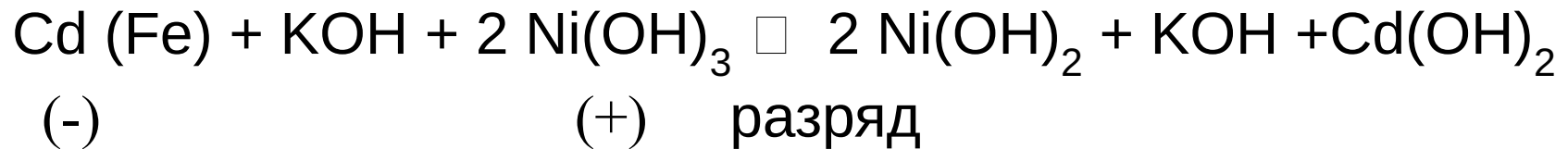
(+) разряд

100 млн. аккумуляторов в год – 2 млн. т. свинца (50% производства)

Аккумуляторы

Щелочные

ЭДС мин. 1,1 В; зарядный ток = 1/4 емкости;
емкость 3,5-8 Ач/кг



Электролиз

Определение

Электролиз - совокупность процессов, протекающих при пропускании электрического тока через раствор или расплав электролита

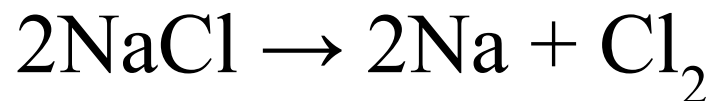
Электролиз расплавов

NaCl (расплав)



Катод (-): $\text{Na}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{Na}$ (восстановление)

Анод (+): $2\text{Cl}^- - 2\bar{e} \rightarrow \text{Cl}_2\uparrow$ (окисление).



Электролиз растворов

Ход электролиза зависит:

от соотношения величин E^0 ионов электролита,
ионов H^+ и OH^- , молекул H_2O ;

от материала электрода.

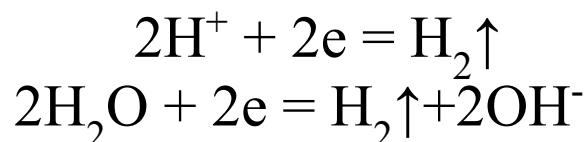
Электролиз растворов

На катоде восстанавливаются окисленные формы электрохимических систем с наибольшей величиной E^0 ;

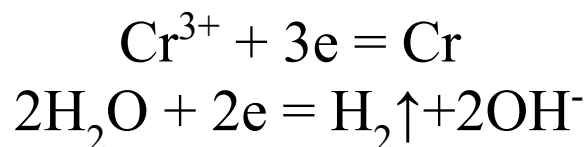
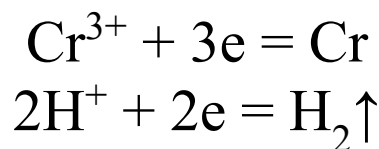
на аноде - окисляются восстановленные формы электрохимических систем с наименьшим значением E^0 .

Катодные процессы

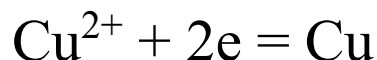
1. Если металл стоит в ряду напряжений левее алюминия (включительно), то на катоде восстанавливаются ионы водорода:



2. Если металл стоит в ряду напряжений правее алюминия, но левее водорода, то на катоде происходит одновременно две реакции:

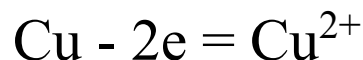


3. Если металл стоит в ряду напряжений правее водорода, то на катоде восстанавливаются ионы металла:



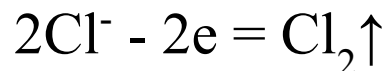
Анодные процессы

I. На растворимом аноде (медь, никель) происходит окисление материала анода, и металл переходит в раствор в виде ионов:

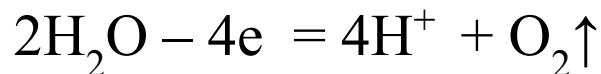
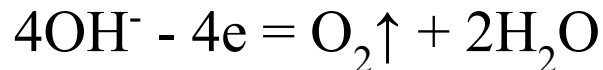


II. На инертном (нерастворимом) аноде возможны два процесса:

1. Если ионы кислотного остатка не содержат атомов кислорода, то окисляются именно они:



2. Если ионы кислотного остатка содержат атомы кислорода (SO_4^{2-} ; NO_3^- ; CO_3^{2-} ; PO_4^{3-}), то окисляются ионы OH^- :



Электролиз растворов

Конкурирующие процессы:

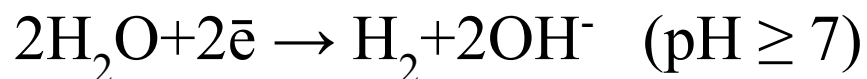
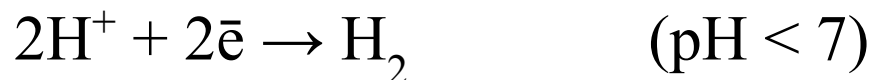
На аноде (+):



$$E^0_{\text{O}_2 + 4\text{H}^+ / 2\text{H}_2\text{O}} = 1,23 \text{ В};$$

$$E^0_{\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} / 4\text{OH}^-} = 0,40 \text{ В}.$$

На катоде (-):



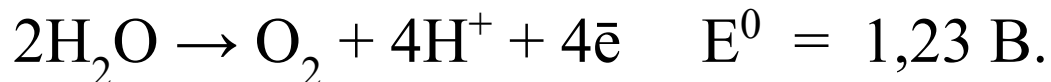
$$E^0_{2\text{H}^+ / \text{H}_2} = 0 \text{ В};$$

$$E^0_{2\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2 + 2\text{OH}^-} = -0,83 \text{ В}.$$

Электролиз растворов

Опыт.

Электролиз раствора KI (pH = 7)

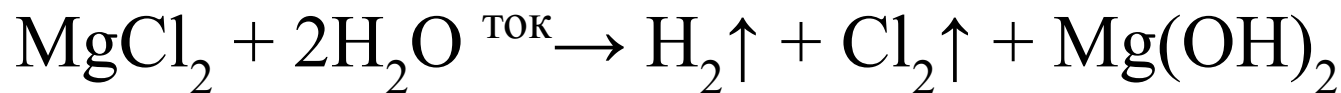
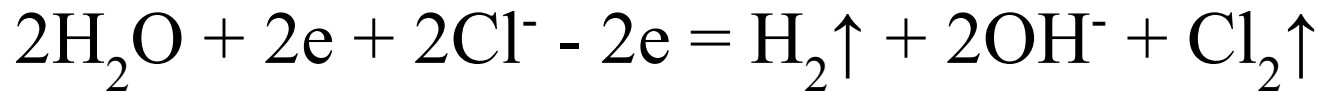
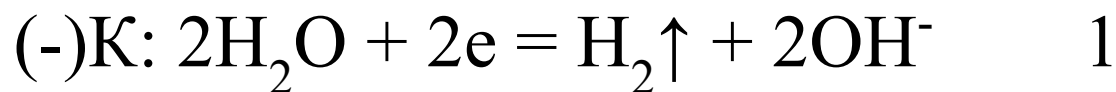


Суммарный процесс:



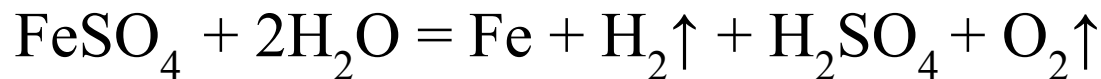
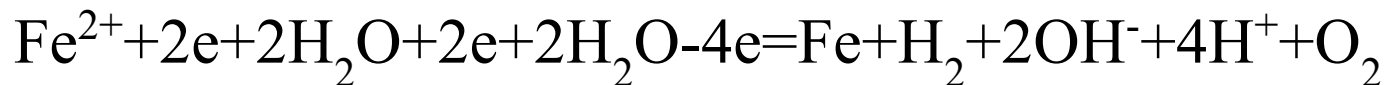
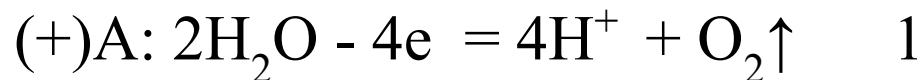
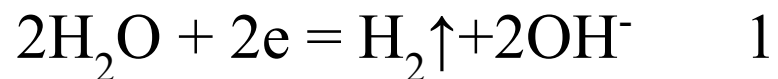
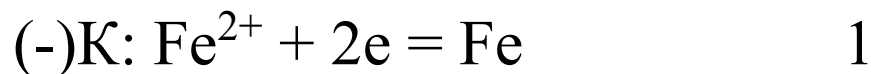
Электролиз водных растворов электролитов.

Электролиз раствора хлорида магния:



Электролиз водных растворов электролитов.

Электролиз раствора сульфата железа:



Электролиз растворов

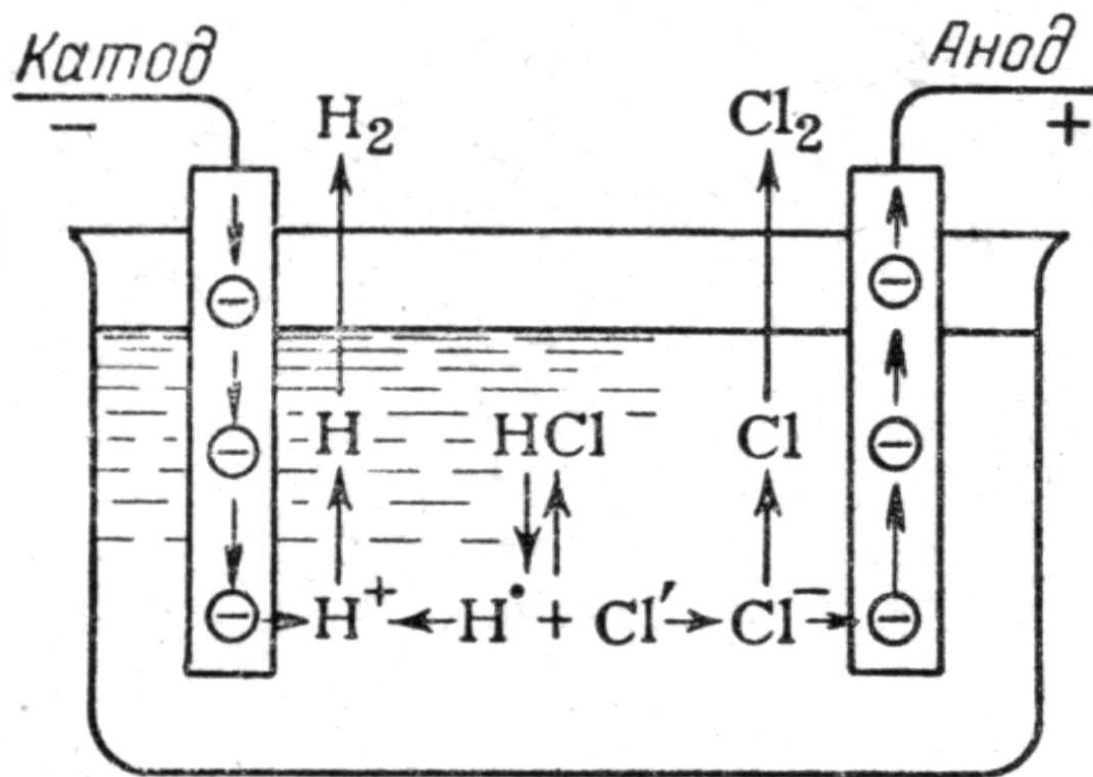


Схема электролиза
раствора HCl

Законы электролиза

Майкл Фарадей (1791-1867),
1833-1836 г.

Законы электролиза

$$m = kQ = kIt = \frac{\mathcal{E}}{F} It ,$$

где:

m - масса вещества на электроде (г);

k = - электрохимический эквивалент;

$\mathcal{E}$ – молярная масса эквивалента (г/моль):

$F = 96\,485$ Кл/моль - число Фарадея;

Q - количество электричества (К);

I - сила тока (А);

t - время (сек).

Законы электролиза

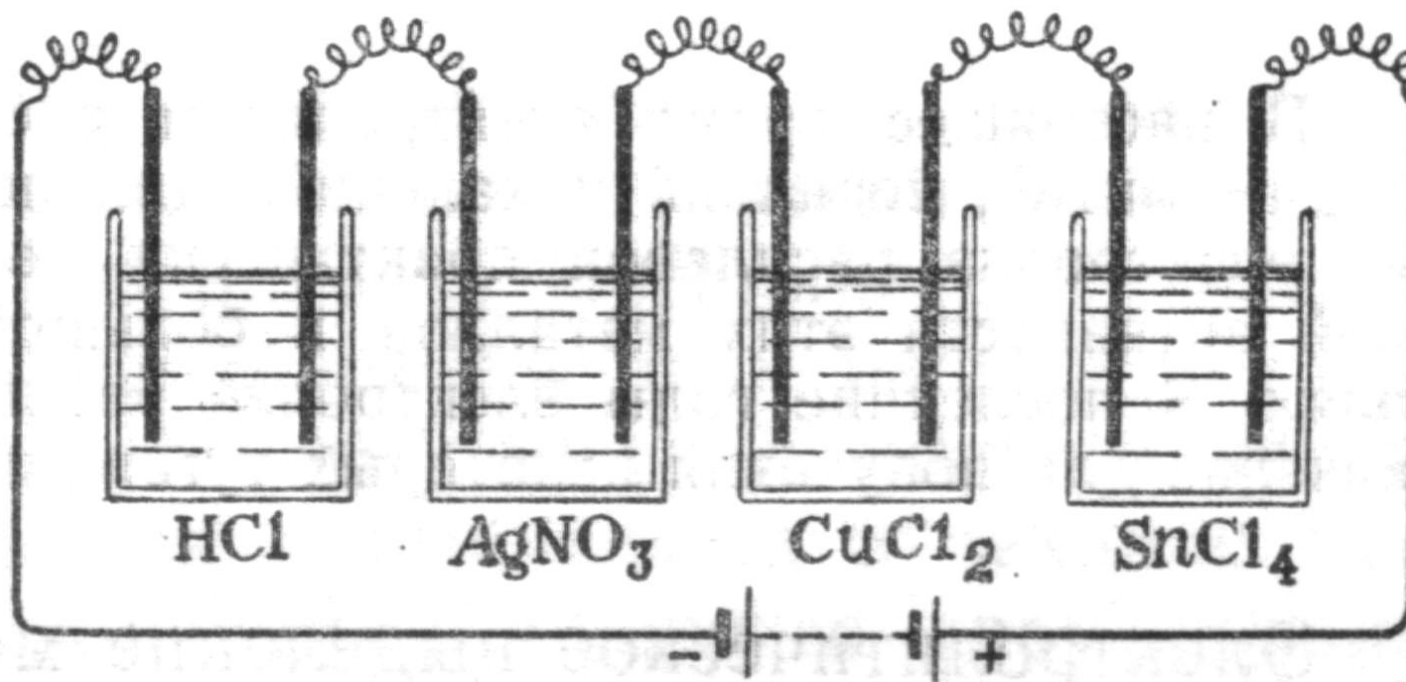


Схема установки, иллюстрирующей закон Фарадея [Н.Л. Глинка, с. 299]

Законы электролиза

Электролит	HCl	AgNO_3	CuCl_2	SnCl_4
Масса в-ва, выделившегося на катоде, г	1	107,9	31,8	29,7
A_r	1	107,87	63,55	118,69

Электропроводность растворов электролитов

Электропроводностью называют
способность веществ проводить
электрический ток.

Электропроводность **L** обозначает
величину, обратную сопротивлению
проводника тока R:

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

Ом^{-1} — обратный Ом или См [сименс], или
сим.

На скорость движения ионов в растворе влияют :

1. Природа иона [размер, плотность заряда, гидратация].
чем >заряд и чем <радиус иона, тем сильнее гидратируется ион . Лиотропные ряды Офмейстера : по уменьшению гидратности:

SO_4^{2-} Cl^- CNS^- для катионов: Li^+ Na^+ ... K^+ Ba^{2+}

2. Температура - **прямопропорционально** т.к. уменьшается вязкость растворов и гидратация частиц.

3. Величина заряда — **прямопропорционально**.

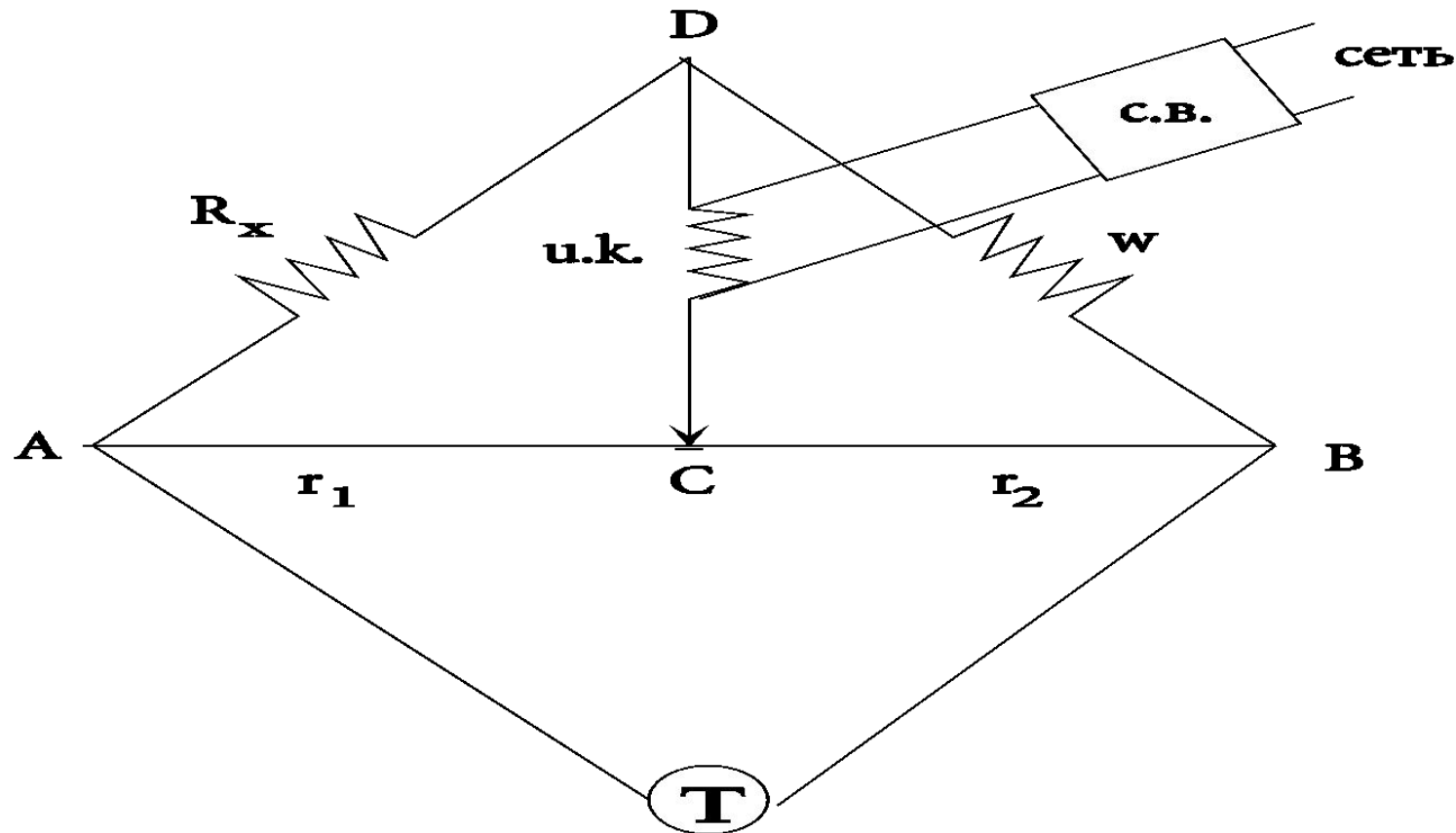
4. Природа растворителя.

5. Концентрация растворённого вещества. Разбавление способствует повышению скорости ионов

6. Наибольшей подвижностью обладают H^+ , OH^- , т.к. они перемещаются путём передачи H^+ от одной молекулы воды к другой с образованием гидроксония (эстафетный механизм)

1. Метод определения сопротивления тканей — **реография**.

2. Установка **Кольрауша** - действует по принципу компенсации,



Сопротивление раствора R_x будет прямо

$$R_x = \rho \frac{l}{S}$$

пропорционально удельному сопротивлению ρ и
расстоянию между электродами l и обратно
пропорционально площади электродов S :

» Величина, обратная удельному сопротивлению -
удельная электропроводность κ [каппа] , отсюда

$$\frac{1}{\rho} = \kappa$$

$$R_x = \frac{1}{\kappa} \cdot \frac{l}{S}$$

Отношение $\frac{l}{S}$ обозначают как K_c — постоянная
сосуда.

$$\frac{l}{S} = K_c$$

$$\kappa = \frac{K_c}{R_x}$$

$$R_x = \frac{K_c}{\kappa}$$

Удельная электропроводность - это электропроводность одного кубического метра раствора электролита, помещённого между двумя электродами, имеющими площадь, равную одному квадратному метру, и находящимися на расстоянии 1 м друг от друга [СИ].

Размерность $\kappa = \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [СГС];

$$\kappa = \text{См} \cdot \text{м}^{-1} \text{ [СИ]}.$$

Удельная электропроводность зависит :

1. Температуры [т.к. температура меняет вязкость растворов и гидратацию частиц].
2. Природы растворённого вещества [от этого зависят размеры ионов, величина их заряда и степень гидратации].
3. Концентрации растворённого вещества [определяющей количество в растворе ионов, переносящих электричество].

молярная электропроводность λ .

электропроводность раствора, содержащего 1 моль электролита, помещённого между электродами, отстоящими один от другого на расстоянии 1 м [СИ].

$\lambda = \kappa \cdot V$, где V — объём в мл, содержащий 1 моль.

Если объём, содержащий 1 моль, выражен в литрах, то

$$\lambda = \frac{\kappa \cdot 1000}{C}$$

, где C — концентрация. C

Размерность $\lambda = \text{См} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{м}^2$ [СИ]

Молярная электропроводность зависит:

1. От скорости движения ионов.

2. От количества ионов в растворе.

Закон Кольрауша :

*молярная электропроводность при
бесконечном разведении равна сумме
электропроводностей катионов и анионов.*

$\lambda_{\infty} = \lambda_{\text{к}} + \lambda_{\text{а}}$, где $\lambda_{\text{к}}$ и $\lambda_{\text{а}}$ — подвижности катиона
и аниона.

$\lambda_{\text{к}} = F \cdot u_{\text{к}}$, $\lambda_{\text{а}} = F \cdot u_{\text{а}}$, где

F — число Фарадея;

u — абсолютная скорость иона.

Пользуясь установкой Кольрауша, можно рассчитать степень диссоциации α , используя формулу Аррениуса:

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

λ_v — мольная электропроводность [находят экспериментально];
 λ_∞ — мольная электропроводность при бесконечном разведении
[находят по таблице]

С помощью мостика Кольрауша можно определить не только удельную и молярную электропроводность, степень диссоциации, но и константу диссоциации.

закон разведения Оствальда:

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

$$K = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha) \cdot v} = \frac{\lambda^2 \cdot C}{\lambda_{\infty} (\lambda_{\infty} - \lambda)}$$

Применение кондуктометрических методов:

1. реография
2. точные и чувствительные методы.
3. Для насыщенного раствора труднорастворимых электролитов можно определить растворимость и произведение растворимости.
4. Создан электронный счётчик форменных элементов крови. Принцип действия этого автомата основан на различной электропроводности частиц и жидкости, в которой они находятся.
5. К кондуктометрическим методам относится определение полного электрического сопротивления — **ИМПЕДАНСА КРОВИ**, причём для определения требуется всего 0,15 мл крови.

В целях диагностики применяется определение удельной электропроводности биологических жидкостей.

1. удельная электропроводность **мочи** в норме составляет $[165-299] \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$.

Этот показатель уменьшается при заболеваниях почек и сахарном диабете, т.к. увеличивается выведение солей из организма.

2. В норме удельная электропроводность **сыворотки крови** $[108-115] \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$.

Она увеличивается в случае цирроза печени и застойной печени, обусловленной сердечной недостаточностью.

3. В норме удельная электропроводность **желудочного** сока $[100-125] \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$;

менее $80 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ — бескислотность;

$[80-100] \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ — гипокислотность;

свыше $125 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ — гиперкислотность.

Малые значения удельной электропроводности желудочного сока отмечаются при застарелой язве желудка, большие значения — при свежей язве желудка и кислотных [гиперацидных] гастритах.

Явление электропроводности в физиотерапии:

- . а/ Если на тело наложить два электрода постоянного тока, то под катодом будут накапливаться более подвижные ионы водорода, натрия и калия. Ионы натрия и калия разрыхляют клеточные оболочки, повышают их проницаемость и в клетки проникают лекарственные препараты, наносимые на кожу под катодом.
- б/ Наложение катода рекомендуется для восстановления функций нервов после травм, так как возбудимость клеток при этом повышается.
- в/ При болях для снижения возбудимости применяется наложение анода..
- г/ для лечения кожных язв и пролежней. Под влиянием бальнеогрязелечения, в свою очередь, изменяется электропроводность кожи у больных хроническими дерматозами.
- д/ для устранения искривления позвоночника и срачивания костей.

- е/ Электростимулирование применяется во время хирургических операций для предотвращения ателектаза [спадения лёгочных альвеол] и кишечной непроходимости.
- ж/ стимуляция мозга для лечения больных эпилепсией, не поддающейся излечению лекарствами.
- з/ Стимулирование таламуса в мозге способствует улучшению памяти.
- и/ Разработан прибор для стимулирования мышц у парализованных больных.
- к/ Лечение близорукости.

Все эффекты а)-к) можно объяснить

- перераспределением ионов под влиянием электрического тока,
 - повышение обмена веществ,
- что и способствует рассасыванию рубцов, ускоряет регенерацию, ликвидирует воспалительные процессы

