

Э л е к т р о х и м и я

**это раздел физической химии,
изучающий превращение
хим. энергии в электрическую,
и наоборот.**

**Электропроводность (L) –
способность в-в проводить
эл. ток;**

**является величиной, обратной
сопротивлению проводника
тока:**

$$\mathbf{L} = \frac{1}{R}$$

**Р-ры и расплавы
электролитов - проводники
второго рода;**

**переносчиками электричества
являются ионы**

**Скорость движения иона – это
скорость его передвижения в
направлении одного из
электродов.**

**Абсолютная скорость
движения ионов равна
отношению скорости
движения иона в эл. поле к
напряженности эл. поля E .**

Абсолютная скорость движения иона определяется

1) величиной заряда и радиуса иона;

**2) природой растворителя
(диэлектрическая
проницаемость и вязкость);**

3) температурой:

4) ионной силой раствора;

5) концентрацией раствора.

Удельная электропроводность электролитов – χ

Сопротивление проводника:

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

ρ – удельное сопротивление;

l – длина проводника;

S – площадь поперечного сечения проводника

$$\chi = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S}$$

**Удельная электропроводность
раствора электролита – это
проводимость р-ра,
заключенного между
электродами площадью
1 м² и находящимися на
расстоянии 1м**

Единица измерения χ – См/м

**В р-рах электролитов
величина χ обусловлена
скоростью движения и
кол-вом ионов в ед.объема
р-ра**

Факторы, влияющие на
удельную электрическую
проводимость:

Удельная электрическая
проводимость
пропорциональна числу ионов
и скорости их движения при
заданной напряженности
электрического поля:

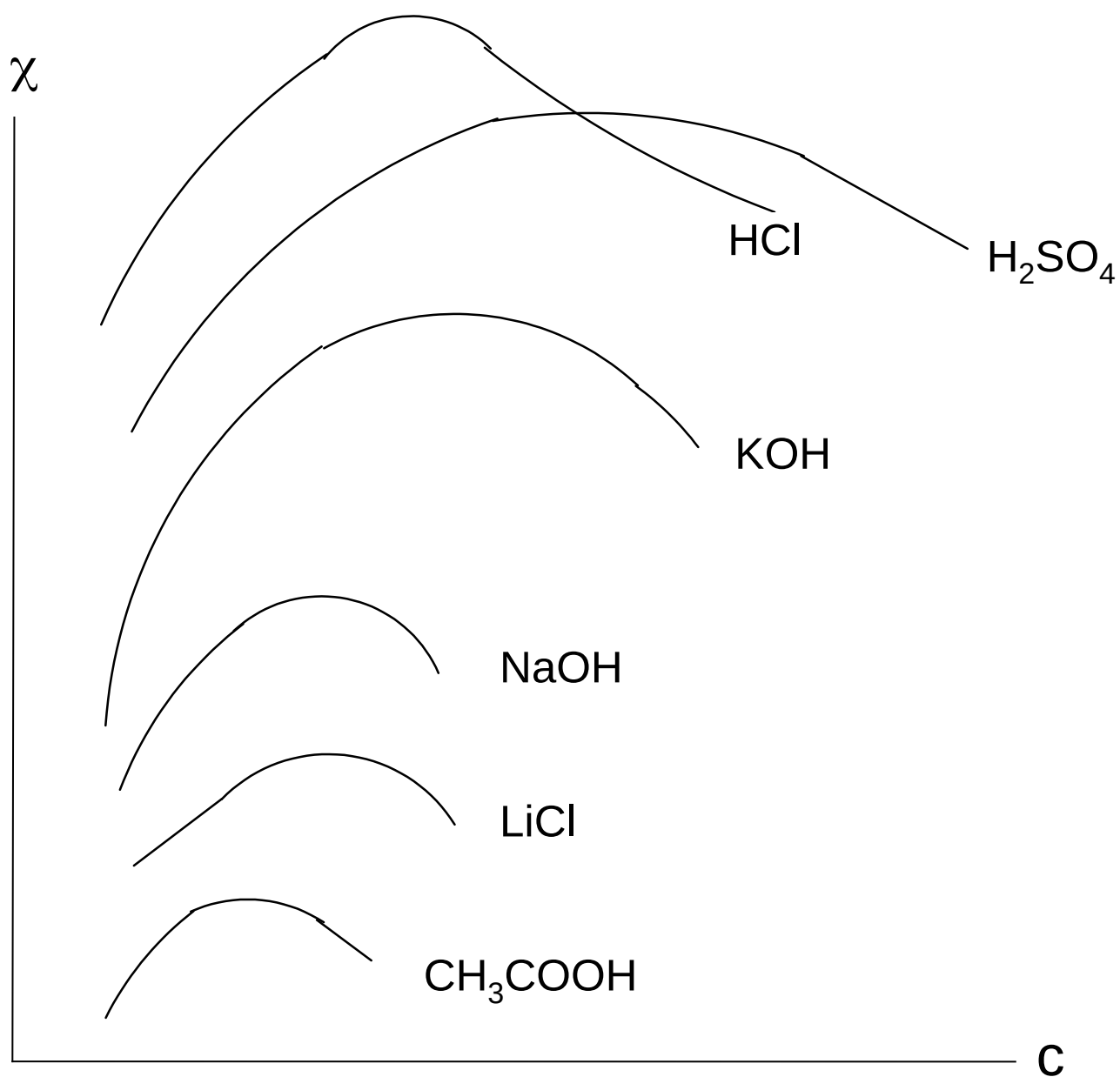
$$\chi = q \cdot c_v \cdot u$$

q – заряд иона, Кл;

c_v – частичная концентрация
ионов, м^{-3}

u – скорость движения ионов
при $E=1 \text{ м}^2/\text{В} \cdot \text{с}$

1) Концентрация растворов



2) Температура:

увеличение темп-ры $\approx$ на один градус повышает

уд. электропроводность χ примерно на 1,5 – 2,7% .

3) Скорость движения ионов;

чем больше скорость

движения ионов, тем большее

кол-во электричества

перенесет данный ион через

единицу объема р-ра за ед.

времени.

Наибольшей скоростью движения обладают ион H_3O^+ и ион OH^- («эстафетный механизм»).

4) Заряд и радиуса гидратированного иона; чем выше заряд, тем большее кол-во электричества перенесет данный ион соответствующему электроду.

Молярная (эквивалентная) электропроводность растворов электролитов

*Молярная
электропроводность* (λ)
электролита – электрическая
проводимость объема р-ра,
содержащего один моль
эквивалента вещества,
помещенного между
электродами на расстоянии
1 м друг от друга.

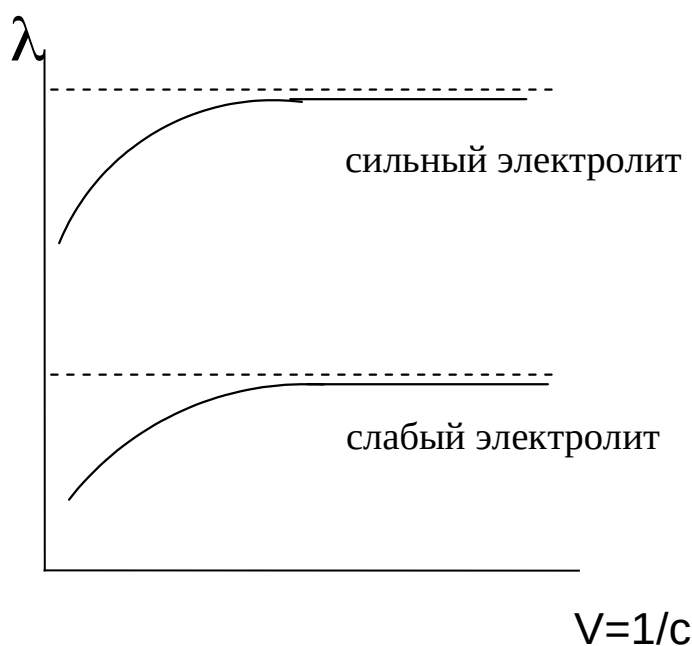
$$\lambda_v = \chi \cdot V$$

$V = 1/c$ – разведение или
разбавление

$$\lambda_v = \chi / c$$

**Молярная
электропроводность (λ)
электролита зависит от**

**1) концентрации (или
разбавления):**



**С ростом разбавления λ
стремится к максимальному
значению, называемому**

предельной молярной
проводимостью λ_{∞}

$$\lambda_v / \lambda_{\infty} = \alpha_v / \alpha_{\infty}$$

при $\alpha_{\infty} \rightarrow 1$ $\lambda_v = \alpha_v \cdot \lambda_{\infty}$

2) скорость движения ионов
под действием электр-кого
поля описывается уравнением
Стокса:

$$u = \frac{z_i e E}{6\pi r \eta K}$$

z – заряд иона;

e – заряд электрона
($1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл);

E – напряженность поля, $\text{В} \cdot \text{м}^{-1}$;
 r – эффективный радиус иона,
 м ;
 η – коэффициент вязкости
раствора, $\text{Па} \cdot \text{с}$;
 K – коэффициент
взаимодействия ионов.

Электрофоретический эффект:
при наложении
электрического поля
движение разноименно
заряженных ионов
(рассматриваемого иона и
ионной атмосферы) в
противоположные стороны
создает дополнительное
торможение движению
данного иона.

Эффект релаксации:

**торможение носителей
вследствии асимметрии
ионной атмосферы; при
движении под действием эл.
поля ион выходит из своей
ионной атмосферы, которая
вновь воссоздается в новом
положении иона.**

3) температура

увеличение $T \approx$ на 1°C

повышает молярн.

**электропр-сть примерно на 2
– 2,5%.**

Закон Кольрауша:

Ф.Кольрауш показал, что в
р-рах электролитов при
бесконечном разведении,
каждый из ионов вносит свой
независимый вклад в
молярную
электропроводность.

**Молярная электрическая
проводимость при
бесконечном разведении λ_{∞}
равна сумме
электролитических
подвижностей катиона и
аниона данного электролита:**

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{\text{к}} + \lambda_{\text{а}}$$

**Подвижности катионов и
анионов соответственно
равны**

$$\lambda_{\text{к}} = F \cdot U_{\text{к}} \quad \lambda_{\text{а}} = F \cdot U_{\text{а}}$$

Уравнение Кольрауша:

$$\lambda_{\infty} = F \cdot U_{\kappa} + F \cdot U_a = F (U_{\kappa} + U_a)$$

Кондуктометрия

- это метод измерения электропроводности р-ров.

Кондуктометрию используют для определения

- степени и константы диссоциации электролитов

$$\alpha_v = \lambda_v / \lambda_{\infty}$$

$$K_d = \lambda_v \cdot c / \lambda_{\infty}(\lambda_{\infty} - \lambda_v)$$

- произведения растворимости малорастворимых соединений;

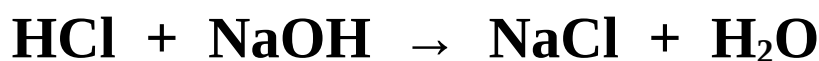
- влажности;**
- концентрации электролитов в растворах, в различных биологических средах (в плазме и сыворотке крови, желудочном соке, моче, тканевой жидкости);**
- чистоты лекарственных препаратов;**
- степени очистки воды.**

**Кондуктометрическое
титрование:**

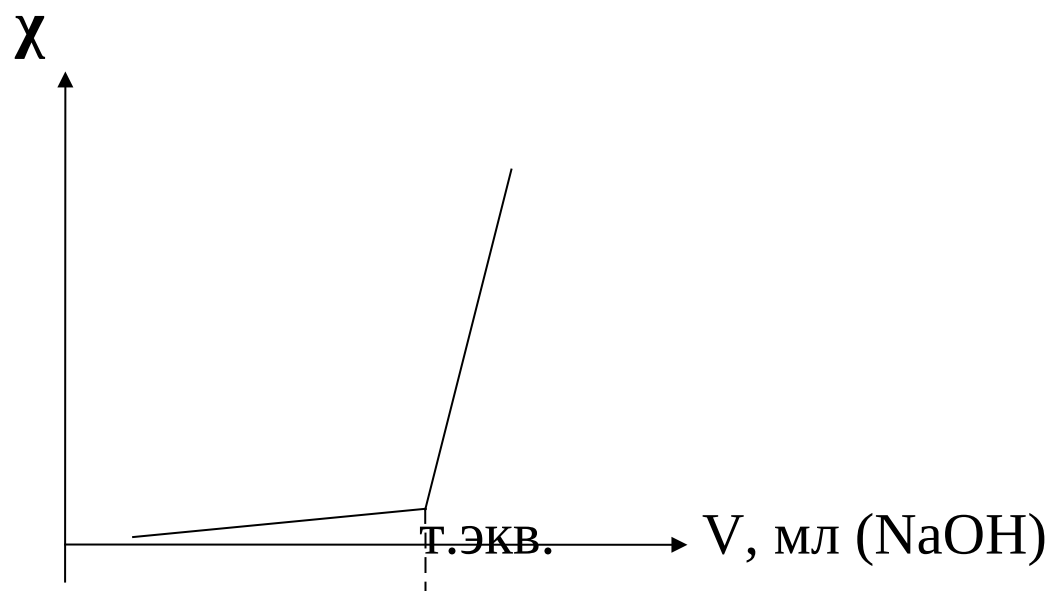
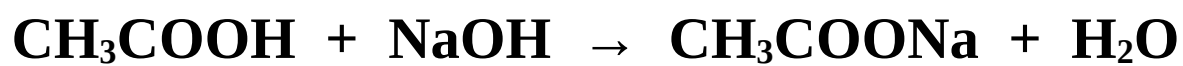
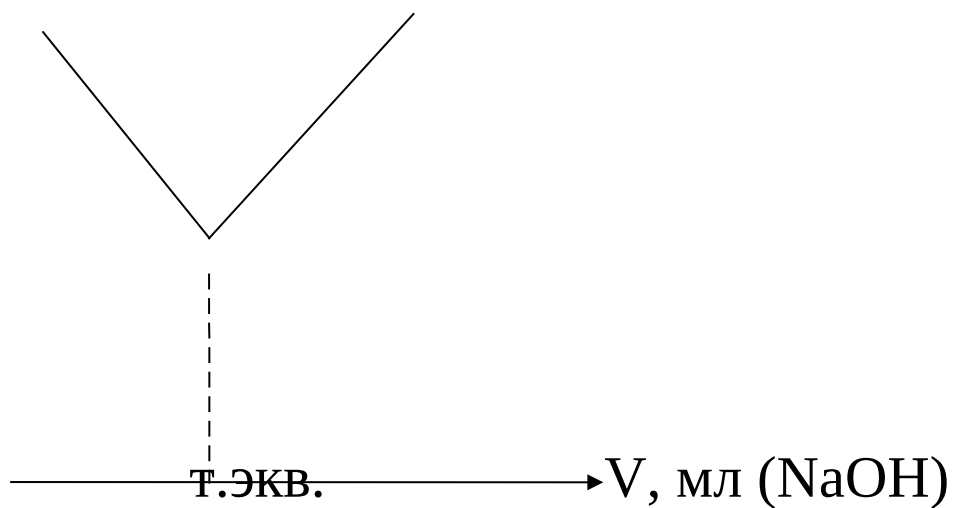
измерение электрической
проводимости р-ра,
меняющейся в процессе хим.
р-ции после добавления
очередной порции титранта.
По экспериментальным
данным строят графическую
зависимость электрической
проводимости р-ра от кол-ва
добавленного в-ва
(кривые
кондуктометрического
титрования)

Классификация методов кондуктометрического титрования по типу реакции

1. Кислотно-основные
взаимодействия
2. Комплексообразование
3. Осаждение
4. Окисление-восстановление



X



Электрод,

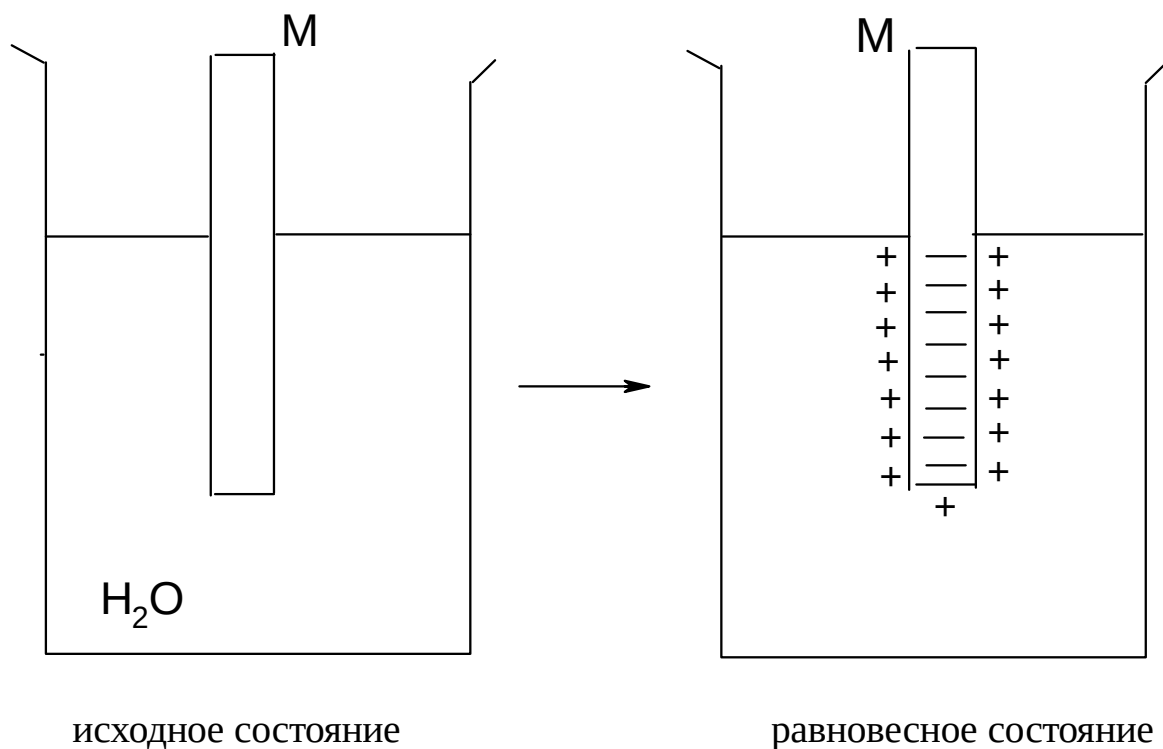
электродный потенциал, электродвижущие силы

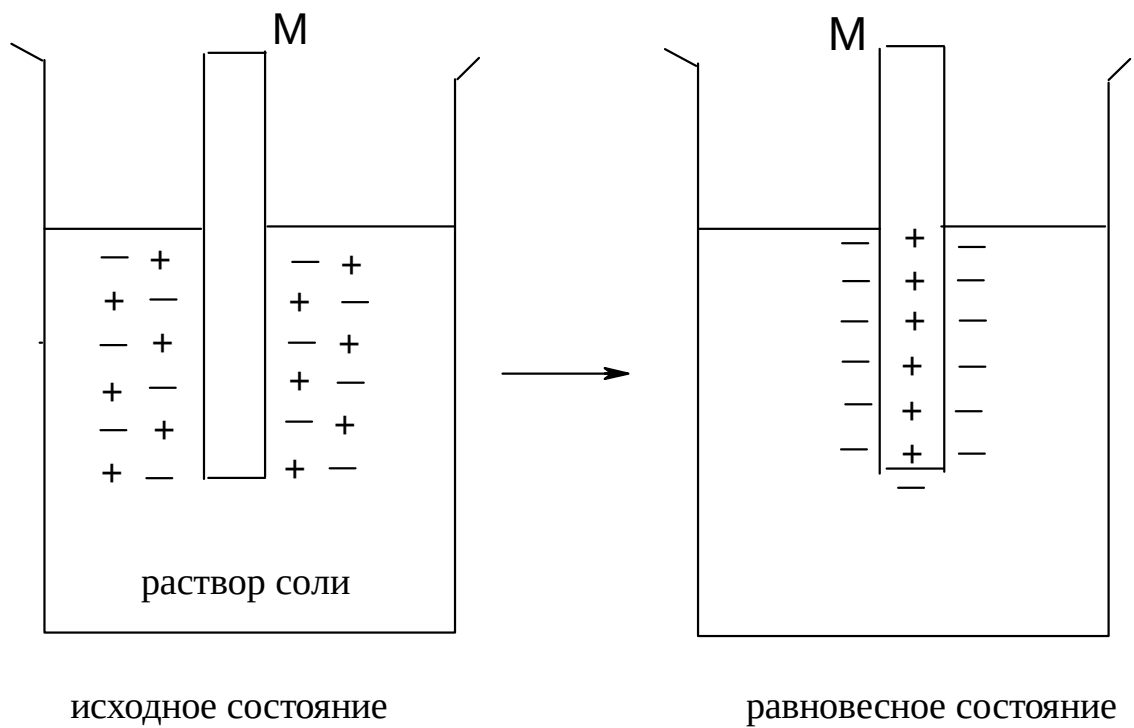
Электрод — это система, состоящая из двух контактирующих разнородных проводников — электронного (металл) и ионного (раствор электролита), на межфазной границе между к-рыми возникает двойной электрический слой, характеризующийся определенным значением потенциала φ .

Двойной электрический слой (ДЭС) – упорядоченное распределение противоположно заряженных частиц на межфазной границе.

Электродный потенциал возникает на границе Ме – р-р в рез-те протекания окислительно-восстанов-ных р-ций на межфазной границе, сопровождаемых переходом катионов металла через нее.

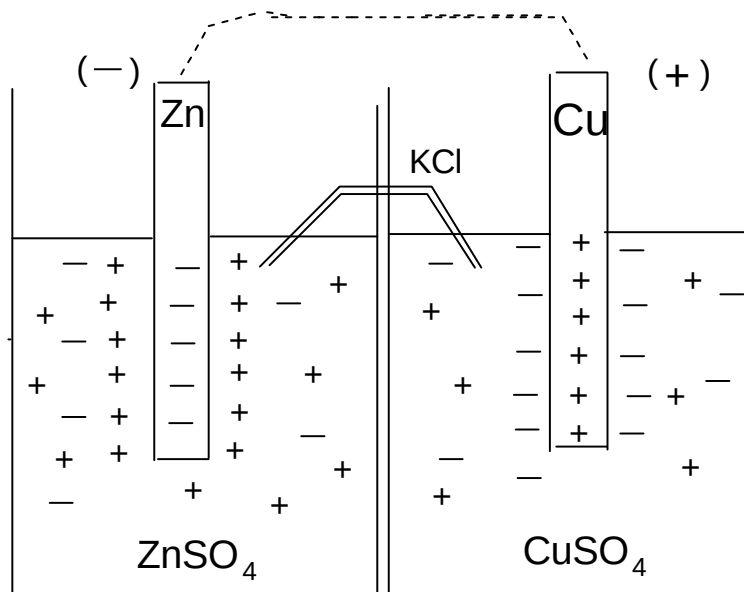
Возникновение электродного потенциала

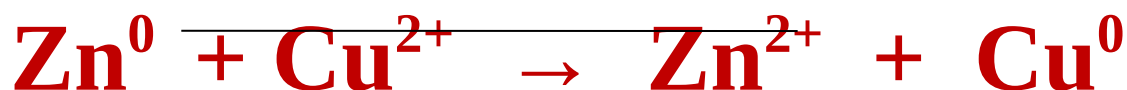




Гальванический элемент

Якоби-Даниэля





Уравнение Нернста

Значение электродного потенциала, возн-щего на границе Ме – р-р, зависит от природы Ме, активности его ионов в растворе и от температуры

$$\varphi_{\text{Me}/\text{Me}^{z+}} = \varphi^0_{\text{Me}/\text{Me}^{z+}} + (RT/zF) \cdot \ln a(\text{Me}^{z+})$$



Электрическая работа обратимого перевода 1 моль ионов из металла в раствор равна

$$A_{\text{эл.}} = zF\varphi$$

Z – заряд иона

F – число Фарадея

φ – потенциал электрода

По 2-ому началу

термодинамики макс. работа

равна убыли изобарно-
изотермического потенциала
 $A_{\text{эл.}} = - \Delta G$

**Уравнение изотермы
химической реакции:**

$$\Delta G = - RT \cdot \ln K + RT \cdot \ln a(\text{Me}) / a(\text{Me}^{z+})$$

$$zF\varphi = RT \cdot \ln K - RT \cdot \ln a(\text{Me}) / a(\text{Me}^{z+})$$

$$\varphi = (RT/zF) \ln K - (RT/zF) \cdot \ln a(\text{Me}) / a(\text{Me}^{z+})$$

$RT/zF \ln K$ – постоянная
величина при $T = \text{const}$,
обозначают как φ_0

$$\varphi = \varphi_0 - (RT/zF) \cdot \ln a(\text{Me})/a(\text{Me}^{z+})$$

При $a(\text{Me}) = 1$

$$\varphi = \varphi_0 + RT/zF \cdot \ln a(\text{M}^{z+})$$

φ_0 – стандартный
электродный потенциал –
потенциал, возникающий на
границе Me – р-р при
активности ионов в растворе
1 моль/л и $T = 298\text{K}$

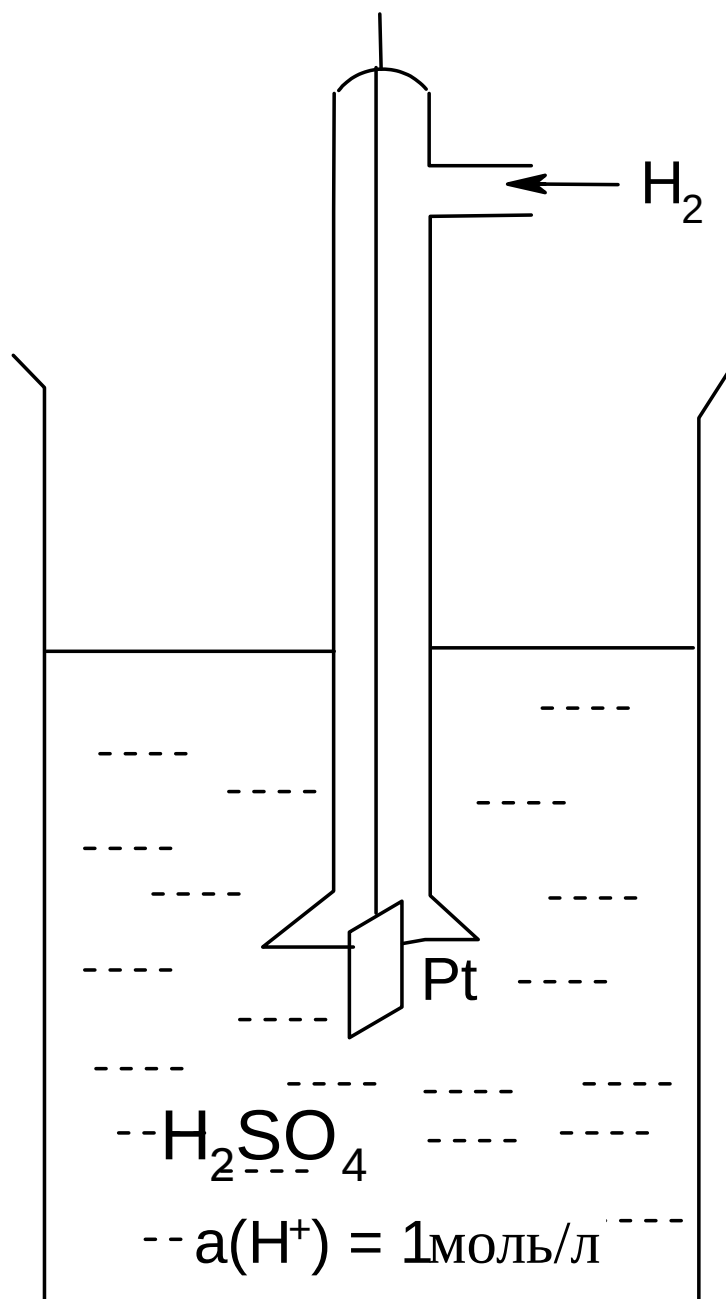
Уравнение Нернста для гальванического элемента Якоби-Даниэля

$$\varphi = \varphi_0 - \frac{RT}{zF} \cdot \ln a(\text{Zn}^{2+}) / a(\text{Cu}^{2+})$$

Электрод сравнения —
электрод, потенциал кот-го
практически постоянен, легко
воспроизводим и не зависит от
протекания побочных
процессов (водородный,
хлорсеребряный)

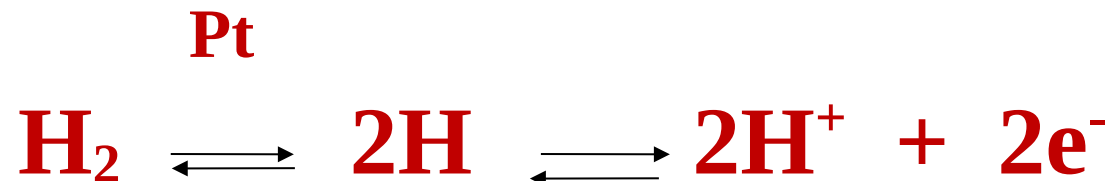
Электрод определения —
электрод, потенциал которого
зависит от концентрации
(активности) анализируемых
ионов и практически не
зависит от содержания других
ионов в растворе
(ионоселективный,
стеклянный).

Водородный электрод



Условное обозначение стандартного
водородного электрода
 $\{ \text{H}^+[\text{a}(\text{H}^+) = 1 \text{ моль/л}] | 1/2\text{H}_2[\text{p}(\text{H}_2) = 1 \text{ атм}] \} \text{Pt}$

Уравнение электродного процесса:



Уравнение Нернста

$$\varphi = \varphi_0 + RT/2F \cdot \ln a^2(\text{H}^+)/\text{p}(\text{H}_2)$$

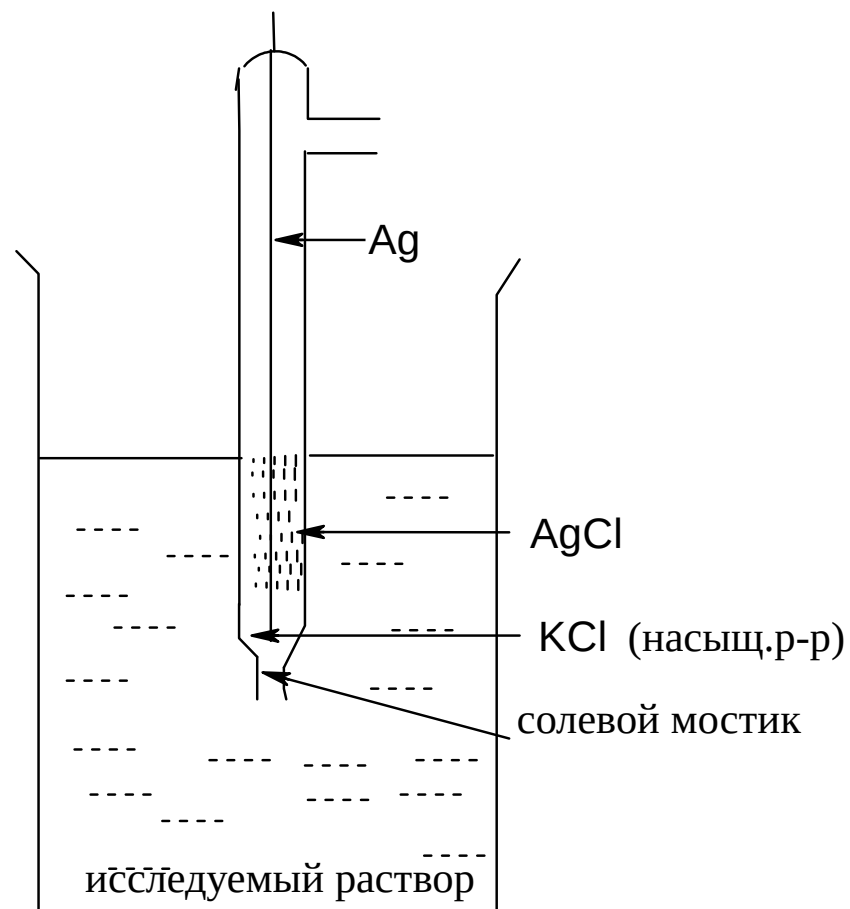
Стандартный водородный электрод – электрод, в котором давление газообразного водорода – 1атм, а активность ионов водорода в растворе равна 1:

$$\varphi^0 (\text{H}^+ | \frac{1}{2} \text{H}_2) = 0$$

$$\varphi_{\text{H}_2} = RT/F \cdot \ln a(\text{H}^+) = - 0,059 \lg p\text{H}$$

**Стандартный водородный электрод
используется в качестве электрода сравнения.
Водородный электрод является
индикаторным электродом (определение pH).**

Хлорсеребряный электрод (электрод сравнения)



Условное обозначение хлорсеребряного электрода



Уравнение Нернста

$$\varphi = \varphi_0 - \frac{RT}{zF} \cdot \ln a(\text{Cl}^-)$$

Потенциал хлорсеребряного электрода
постоянен

Ионоселективные электроды (электроды определения)

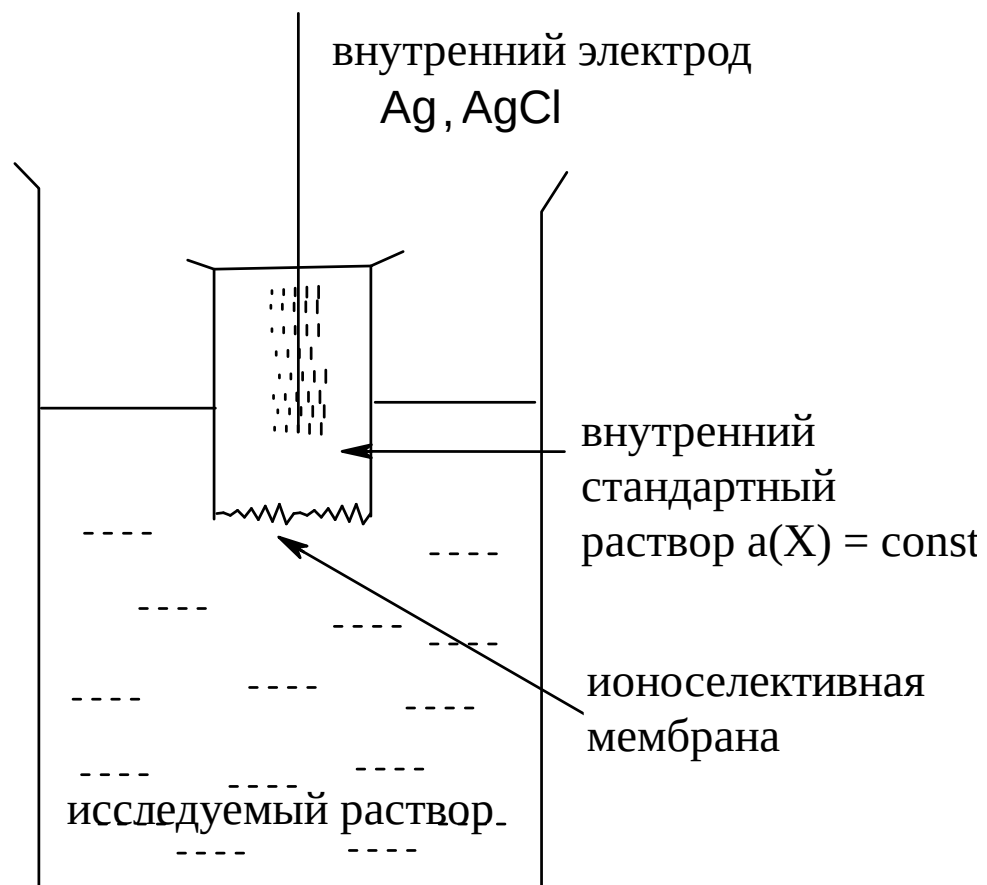


Схема гальванической цепи:

ионоселективный электрод
определения

Электрод сравнения
(внешний)



Потенциал ионоселективного электрода
определяется

$$\varphi = \varphi_1 + \varphi_{\text{вн.}} + \varphi_{\text{нар.}} + \varphi_2$$

Стеклянный электрод (для измерения pH)

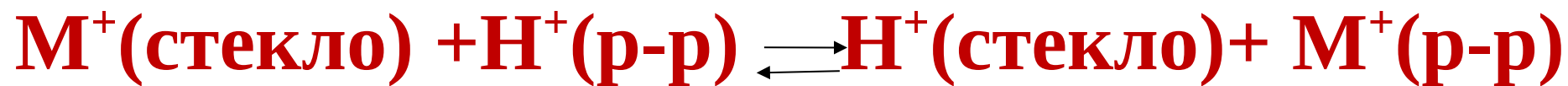
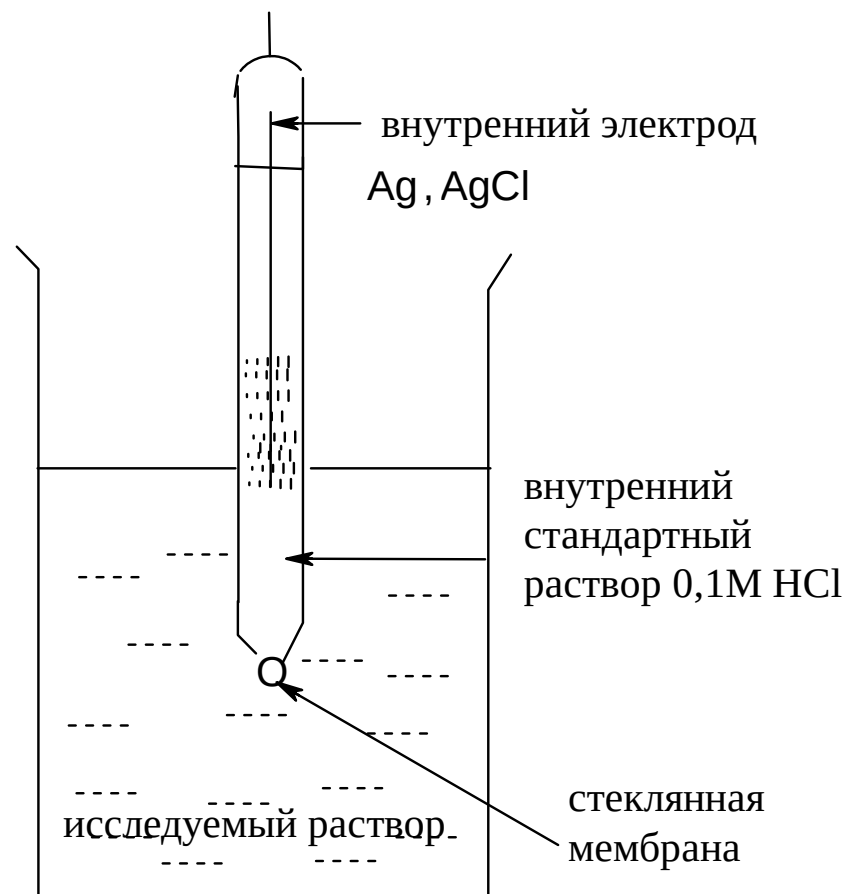


Схема гальванической цепи:

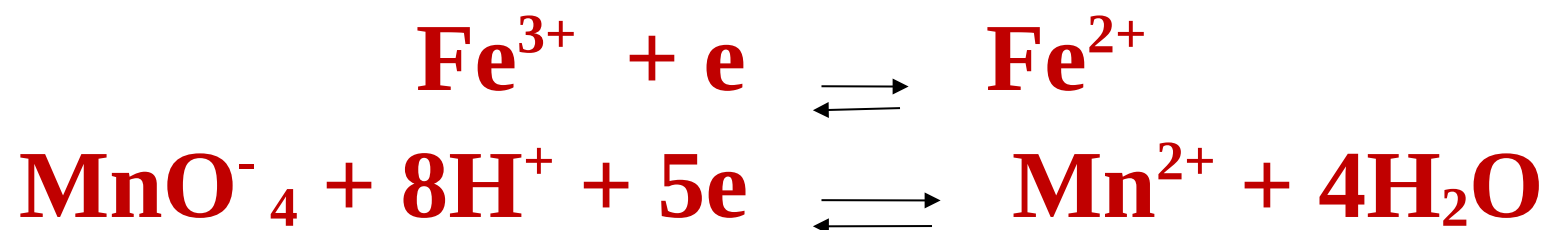
Стеклянный электрод
определения

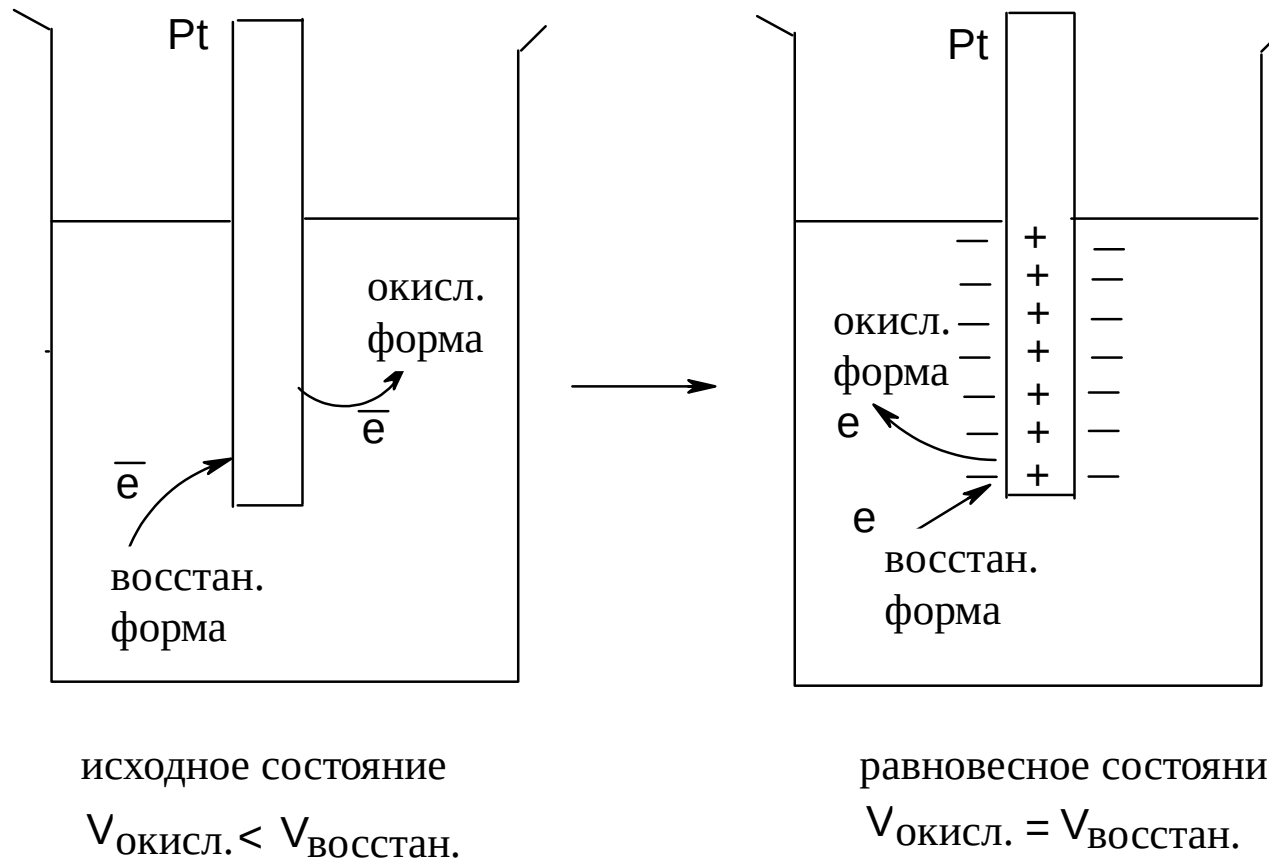
Электрод сравнения
(внешний)



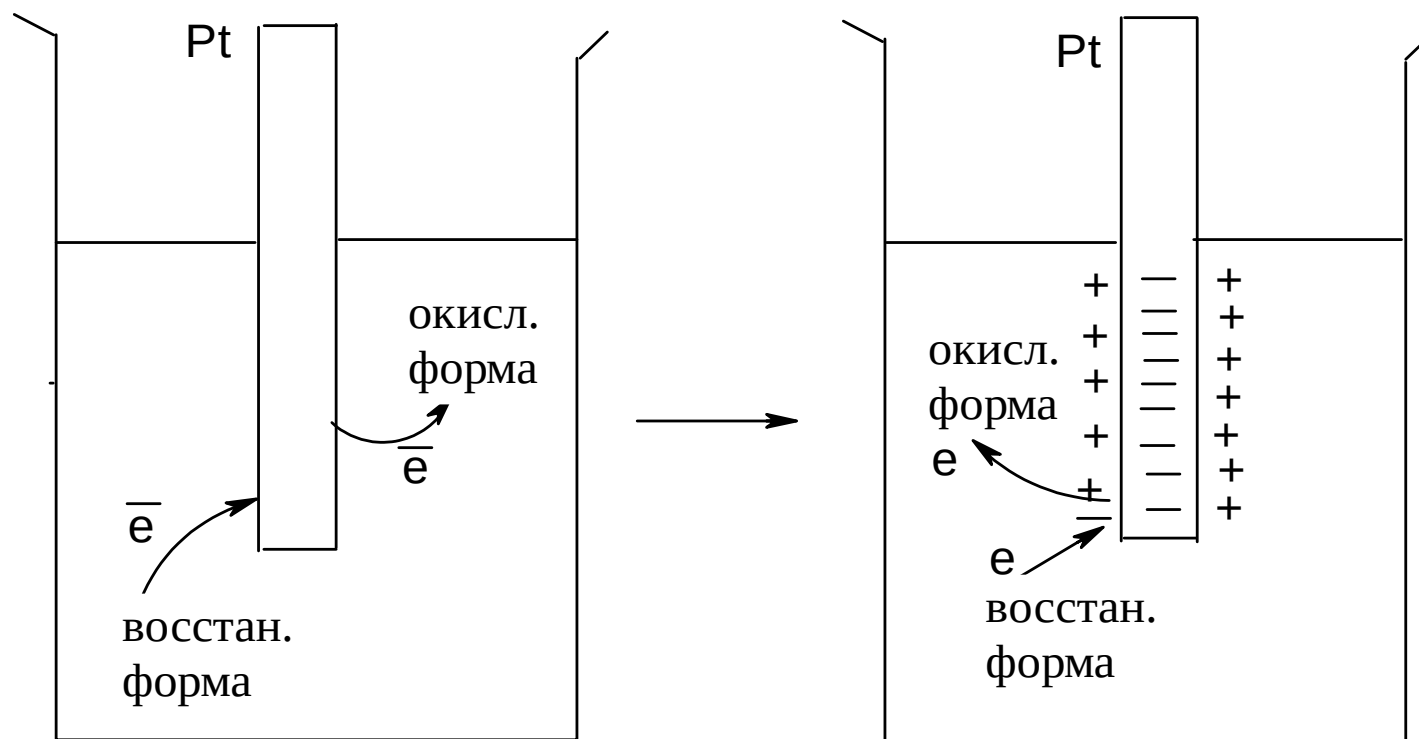
Окислительно-восстановительные электроды

- это система, состоящая из инертного металла, опущенного в раствор двух солей, который содержит одноименные катионы или анионы переменной степени окисления.





(преобладает процесс восстановления)



исходное состояние
 $V_{\text{окисл.}} > V_{\text{восстан.}}$

равновесное состояние
 $V_{\text{окисл.}} = V_{\text{восстан.}}$

(преобладает процесс окисления)

Уравнение Нернста – Петерса:

для электродов I типа

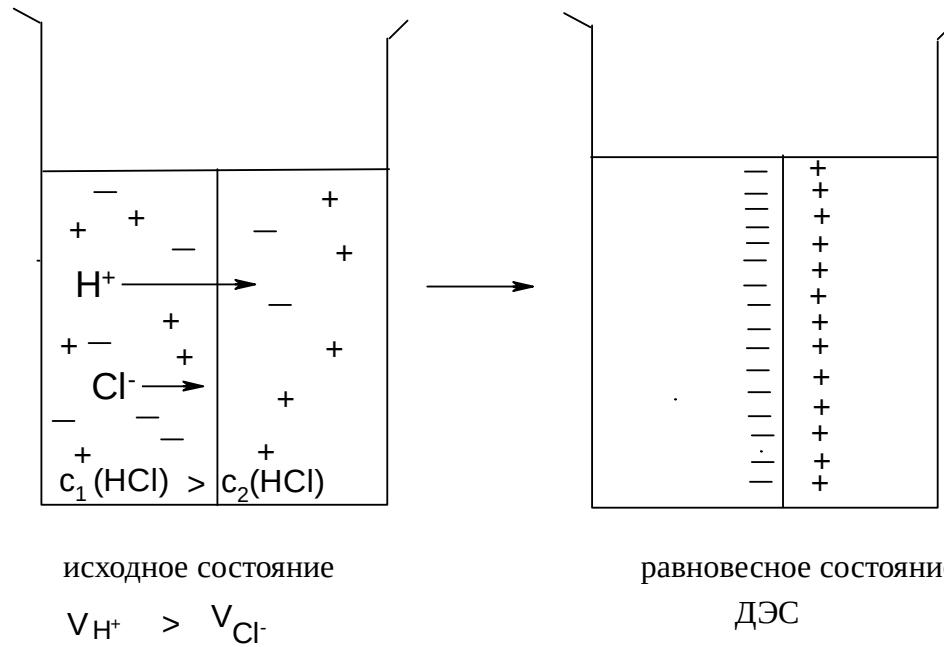
$$\varphi = \varphi_0 + RT/zF \cdot \ln [a(OX)/a(Red)]$$

для электродов II типа

$$\varphi = \varphi_0 + mRT/zF \cdot \ln [a(OX) \cdot a(H^+) /a(Red)]$$

Диффузионный потенциал

- это потенциал, возникающий на границе раздела двух растворов, содержащих один и тот же электролит различной концентрации, или двух растворов разных электролитов вследствие различия в подвижности их катионов и анионов.



Уравнение Нернста

$$\varphi = (u_+ - u_-) / (u_+ + u_-) \cdot RT/F \cdot \ln c_1/c_2$$

u_+ , u_- - подвижность катионов и анионов

**c_1 , c_2 - концентрация электролита в
соприкасающихся растворах**