



ВОЛГОГРАДСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
МЕДИЦИНСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

Понятие электропроводности.  
Кондуктометрия как метод  
определения степени и константы  
диссоциации слабого электролита  
и применение в фармации

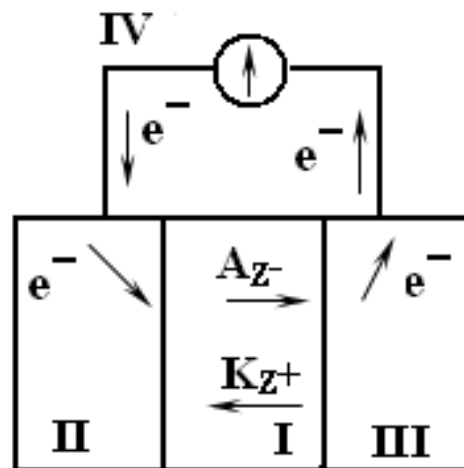
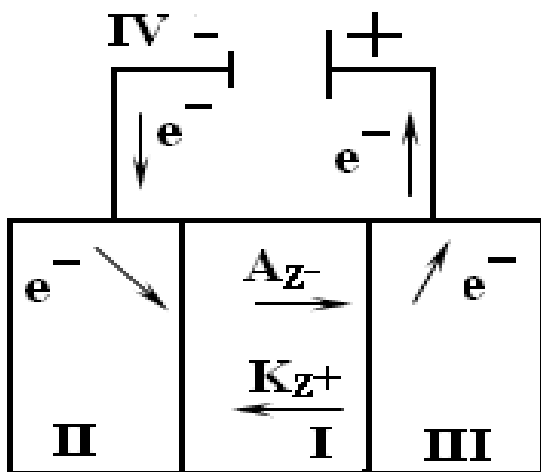
д.х.н., заведующий кафедрой химии Брель А.К.

к.х.н., доцент кафедры химии Будаева Ю.Н.

к.фарм.н., доцент кафедры химии Атапина Н.В.



# Электрохимические системы





# Скорость движения и подвижность ИОНОВ.

$$V_i = \frac{e \cdot Z_i}{R} \cdot \frac{\Delta U}{L}$$

$e$  – элементарный электрический заряд;

$Z_i$  – заряд иона;

$\Delta U$  – разность потенциалов между электродами;

$L$  – расстояние между электродами.

$$U_i = \frac{E \cdot Z_i}{R}$$



## Электрическая проводимость

Мерой способности веществ проводить электрический ток является электрическая проводимость  $L$  – величина, обратная электрическому сопротивлению  $R$ .

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

$\rho$  – удельное сопротивление, ;

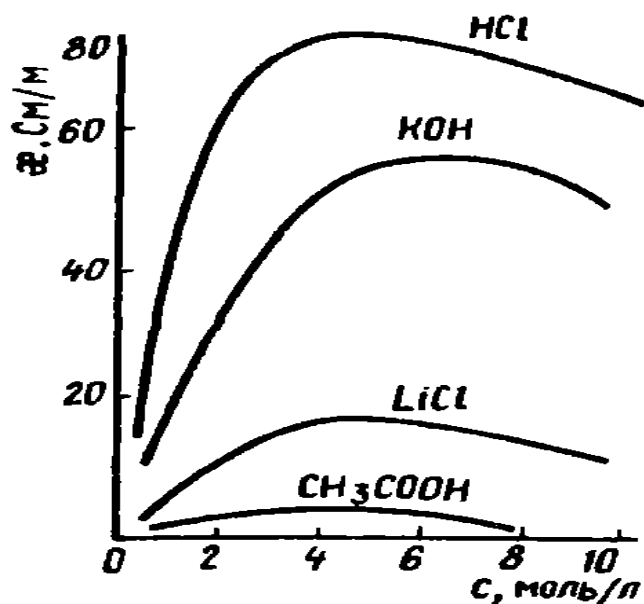
$\chi$  – удельная электрическая проводимость,

$S$  – поперечное сечение проводника,  $\text{м}^2$ ;

$l$  – длина проводника, м;



# Удельная электрическая проводимость

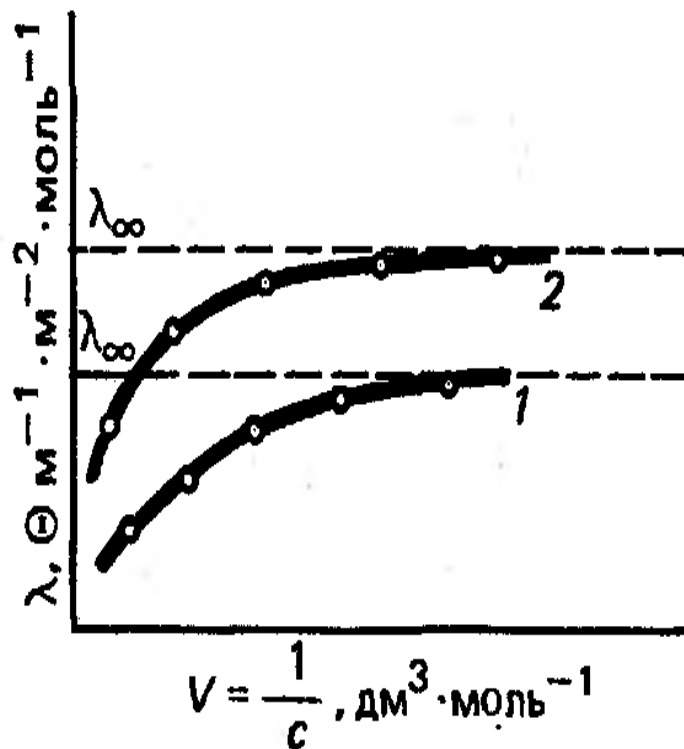


$$\chi = 10^3 \cdot \alpha \cdot Z \cdot F \cdot c \cdot (U_K + U_A)$$

$$\chi_2 = \chi_1 \cdot [1 + \alpha_T (T_2 - T_1)]$$



# Молярная электрическая проводимость



$$\lambda = \chi \cdot V = \frac{\chi}{c}$$

$$\lambda^{\infty} = Z \cdot F \cdot (U_{\text{K}}^{\infty} + U_{\text{A}}^{\infty})$$



$$Z \cdot F \cdot U_K^\infty = \lambda_K^\infty$$

$$Z \cdot F \cdot U_\infty A = \lambda A_\infty$$

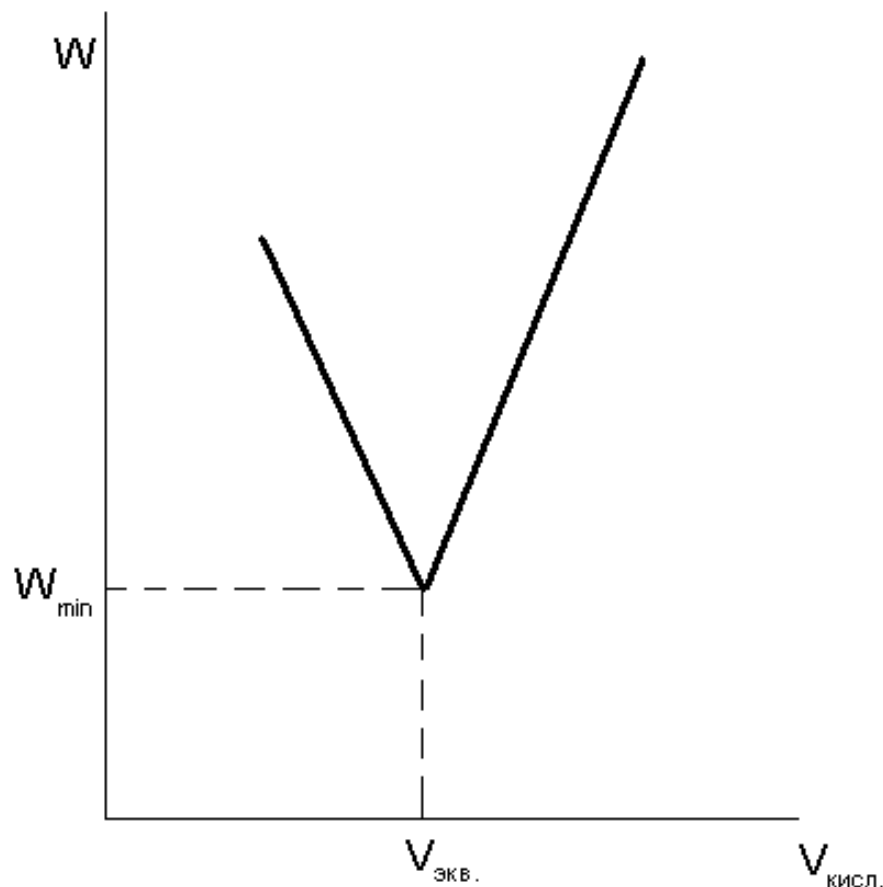
Закон независимого движения ионов Кольрауша. Величина молярной электрической проводимости бесконечно разбавленного раствора электролита представляет собой сумму двух независимых слагаемых, каждая из которых соответствует определенному виду ионов.



# Кондуктометрическое титрование



Лабораторная установка  
«Кондуктометрия»

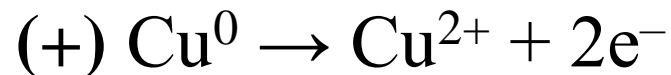
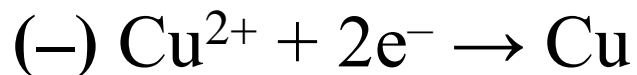


Кривая кондуктометрического титрования  
раствора щелочи раствором кислоты



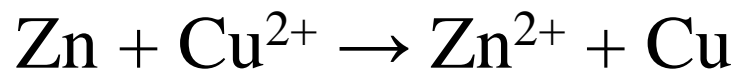
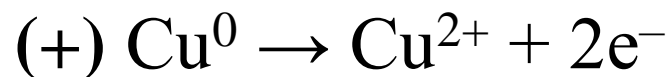
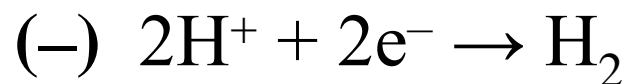


Примером *обратимого электрода* служит медь в растворе, содержащем  $\text{Cu}^{2+}$ . При прохождении тока в противоположных направлениях идут реакции:



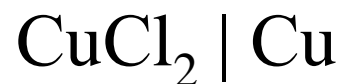
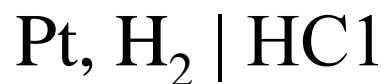
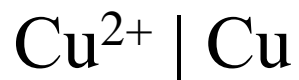


К *необратимым электродам* относятся, например, медь в растворе кислоты. Перемена направления тока приводит к реакциям





## Правила схематической записи электродов





# Электрохимические потенциалы

Электрохимический потенциал  $\mu_{\text{э}}$

$$\mu_{\text{э}} = \mu_i + zF\varphi$$

Работа электрохимических потенциалов

$$\mu_{\text{э}1} - \mu_{\text{э}2} = \mu_1 - \mu_2 + (zF\varphi_1 - zF\varphi_2)$$

В равновесных условиях

$$\mu_{\text{э}1} = \mu_{\text{э}2} = \mu_1 + zF\varphi_1 = \mu_2 + zF\varphi_2$$



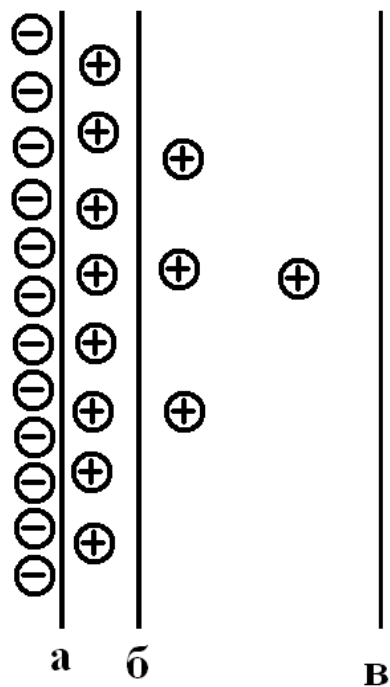
# Строение двойного электрического слоя на границе раствор – металл

пластинка зарядится  
отрицательно

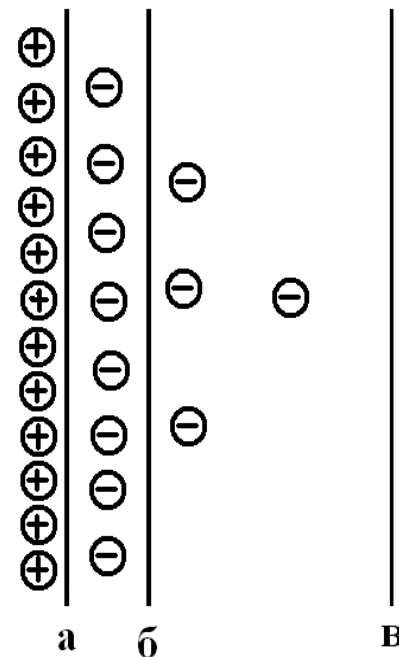
$$W_M < W_P, \text{ то } W_M - W_P < 0.$$

пластинка зарядится  
положительно

$$W_M > W_P, \text{ то } \mu_{(M)} - \mu_{0(P)} > 0$$



$$W_M - W_P = \mu_{(M)} - \mu_{0(P)}$$





# Уравнение Нернста

анодный процесс  $M \rightarrow M^{Z+} + Ze^{-}$

катодный процесс  $M^{Z+} + Ze^{-} \rightarrow M$

$$W_{\max} = -\Delta G = RT (\ln K_p - \ln \frac{a_M}{a_{M^{Z+}}})$$

$$W_{\max} = -\Delta G = ZF\varphi$$

$$\varphi = \frac{RT}{ZF} \cdot \left( \ln R_p - \ln \frac{\alpha_M}{\alpha_{M^{Z+}}} \right) \quad \varphi = \varphi^0 + \frac{2,3RT}{ZF} \lg \alpha_{M^{Z+}}$$

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{Z} \times \lg \alpha_{M^{Z+}}$$



# Классификация обратимых электродов

По свойствам веществ, участвующих в процессах, электроды делят на 4 группы:

I рода,

II рода,

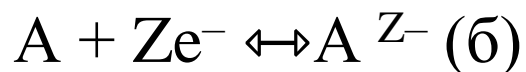
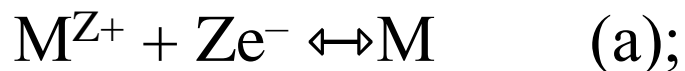
ионообменные,

ОКИСЛИТЕЛЬНО- ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ.



# Электроды I рода

Металлические электроды, обратимые относительно катионов  $M^{Z+} | M$  (например,  $Ag^+ | Ag$ ), и металлоидные, обратимые относительно анионов  $A^{Z-} | A$ , например ( $Se^{2-} | Se$ ). Уравнения потенциалопределяющей реакции на электродах, обратимых относительно катионов (а) и анионов (б);



Электродные потенциалы соответственно определяются по формулам:

(а)

(б)

$$\varphi_{M^{Z+} | M} = \varphi_{M^{Z+} | M}^0 + \frac{RT}{ZF} \ln a_{M^{Z+}}$$

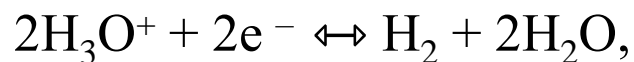
$$\varphi_{A, A^{Z-}} = \varphi_{A, A^{Z-}}^0 - \frac{RT}{ZF} \ln a_{A^{Z-}}$$



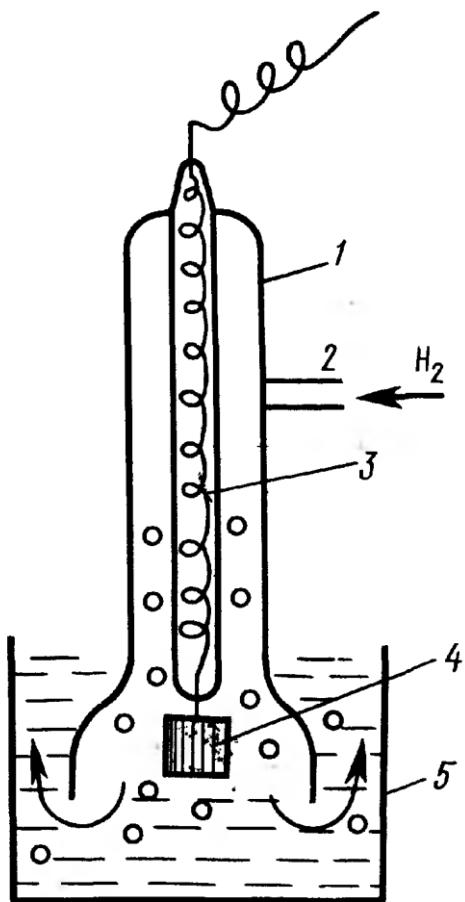
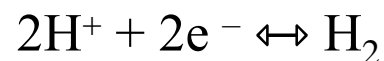
# Водородный электрод



Уравнение электродной реакции



или в упрощенном виде



$$\varphi_{2\text{H}^+|\text{H}_2} = \varphi^0_{2\text{H}^+|\text{H}_2} + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^2}{p_{\text{H}_2}}$$

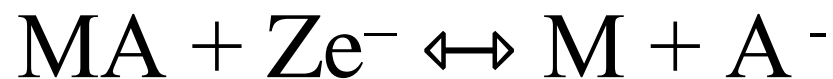
$$\varphi^0(2\text{H}^+/\text{H}_2) = 0, \text{ то при } T = 298\text{K}$$

$$\varphi_{2\text{H}^+|\text{H}_2} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{p_{\text{H}_2}} = \frac{2,3RT}{F} \lg a_{\text{H}^+} = -0,059 \text{ pH}$$



## Электроды II рода

Состоят из 3-х фаз: металл покрыт слоем его труднорастворимой соли и погружен в раствор, содержащий анионы, одноименные с анионами соли:  $A^{z-} | MA, M$ .

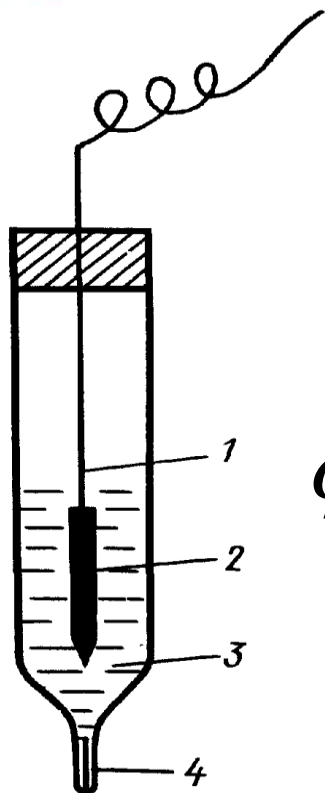
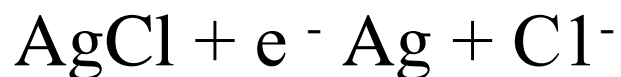


$$\varphi_{A^{z-}, MA, M} = \varphi^0_{A^{z-}, MA, M} - \frac{RT}{ZF} \ln a_{A^{z-}} \quad (\alpha_{MA} = \alpha_M = 1)$$



# Хлорсеребряный электрод

Уравнение электродной реакции



$$\varphi_{\text{Cl}^-, \text{AgCl}, \text{Ag}} = \varphi^0_{\text{Cl}^-, \text{AgCl}, \text{Ag}} - \frac{2,3RT}{F} \lg a_{\text{Cl}^-}$$

Стандартный потенциал электрода при 298K составляет  $\varphi = 0,222\text{В}$

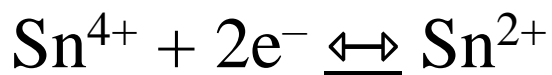


## Окислительно-восстановительные электроды.

Состоят из инертного вещества с электронной проводимостью (например, Pt), погруженного в раствор, содержащий вещества с различной степенью окисления (Red и Ox), причем электродная реакция состоит в перемене их заряда. Например, полуэлементам



соответствуют реакции

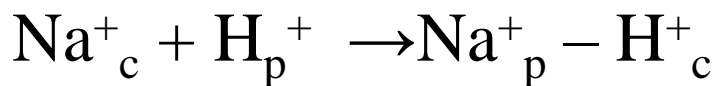


Потенциал рассчитывается по уравнению

$$\varphi_{\text{Ox}|\text{Red}} = \varphi^0_{\text{Ox}|\text{Red}} + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$$

# Ионообменные электроды

На границе раствор – стекло устанавливается равновесие:

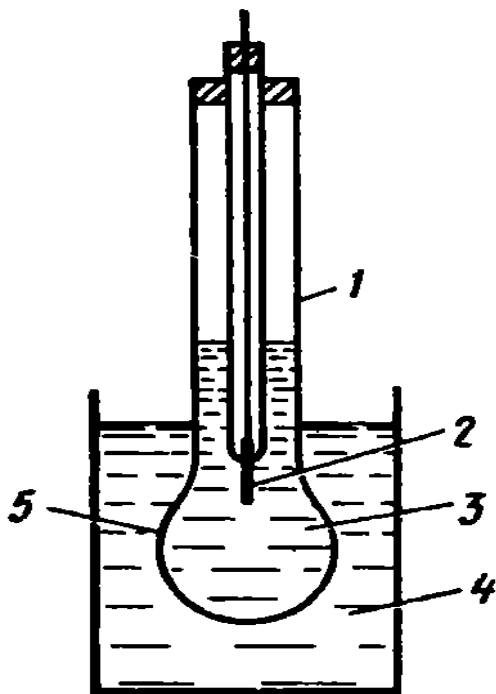


При установившемся равновесии константа обмена равна

$$K_{об} = \frac{a_{\text{Na}^+_p} a_{\text{H}^+_c}}{a_{\text{Na}^+_c} a_{\text{H}^+_p}}$$

$$F\varphi = -\Delta G = \mu_{\text{H}^+_p} - \mu_{\text{H}^+_c} = \mu_{\text{Na}^+_c} - \mu_{\text{Na}^+_p}$$

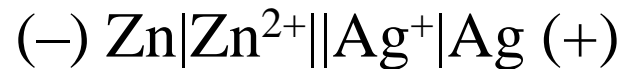
$$\varphi = \varphi_{cm}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} = \varphi_{cm}^0 - 0,059 \lg a_{\text{H}^+}$$





# Электрохимические цепи

Электрическая энергия возникает за счет энергии химической реакции, протекающей в цепи. Например, для цепи:



записываются уравнения потенциалопределяющих реакций:



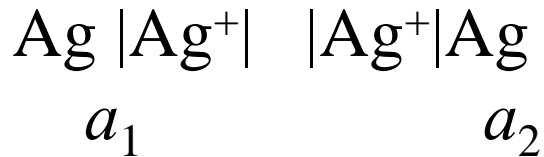
Суммарная реакция в цепи:  $\text{Zn} + 2\text{Ag}^+ \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{Ag}$

ЭДС химических цепей определяется как разность потенциалов положительного и отрицательного электродов.

$$E = \varphi_{\text{Ag}} - \varphi_{\text{Zn}} = E^0 + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{a_{\text{Ag}^+}^2}{a_{\text{Zn}^{2+}}} \quad E^0 = \varphi^0_{\text{Ag}} - \varphi^0_{\text{Zn}}$$



## Концентрационные цепи



Потенциалоопределяющие реакции на обоих электродах одинаковы, но вследствие различия в активности ионов в растворах электродные потенциалы различны.

Если  $a_1 < a_2$ , то согласно уравнению:

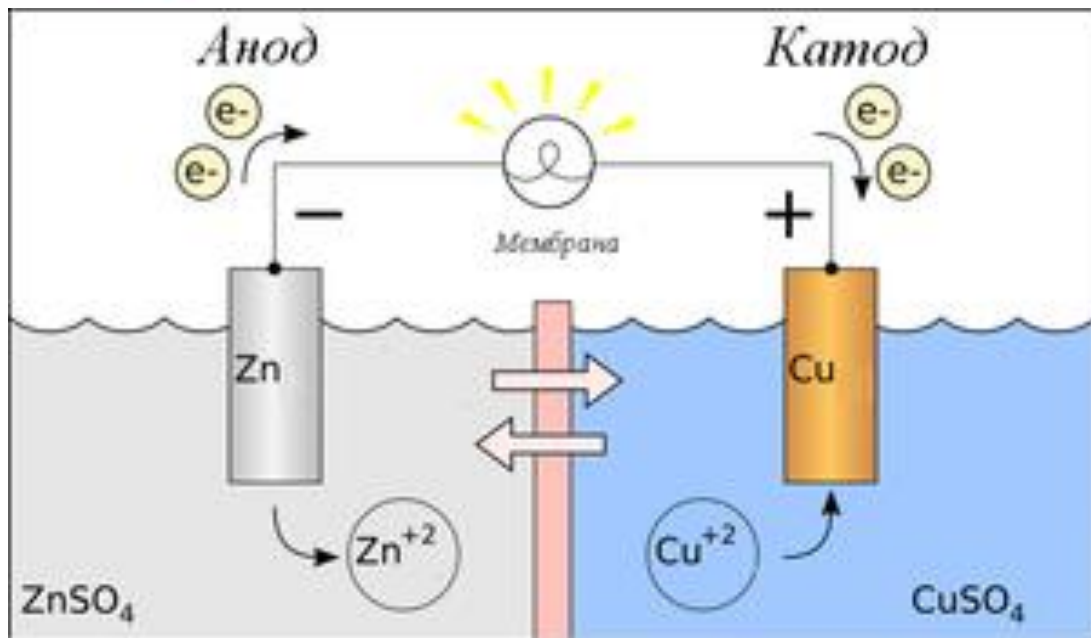
$$\varphi_{M^{z+} | M} = \varphi_{M^{z+} | M}^0 + \frac{RT}{ZF} \ln a_{M^{z+}}$$

ЭДС цепи равна:

$$E = \frac{RT}{ZF} \ln \frac{a_{M^{z+}}(2)}{a_{M^{z+}}(1)}$$



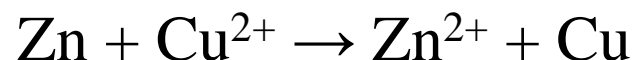
# Гальванический элемент Даниэля-Якоби



Цинковый электрод



Медный электрод



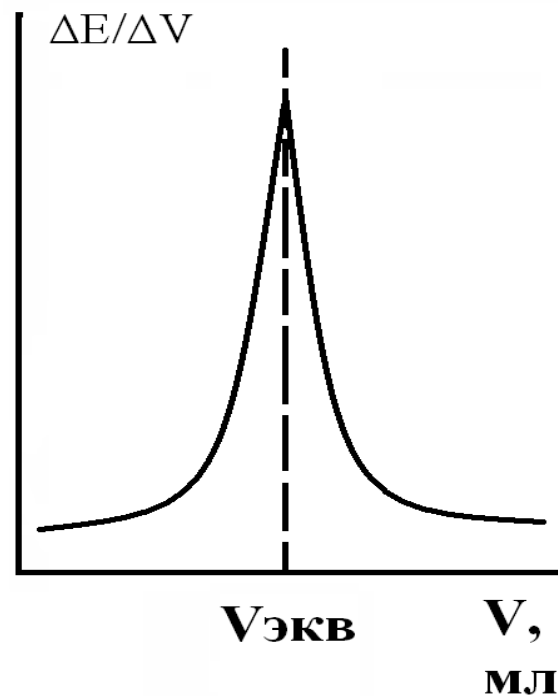
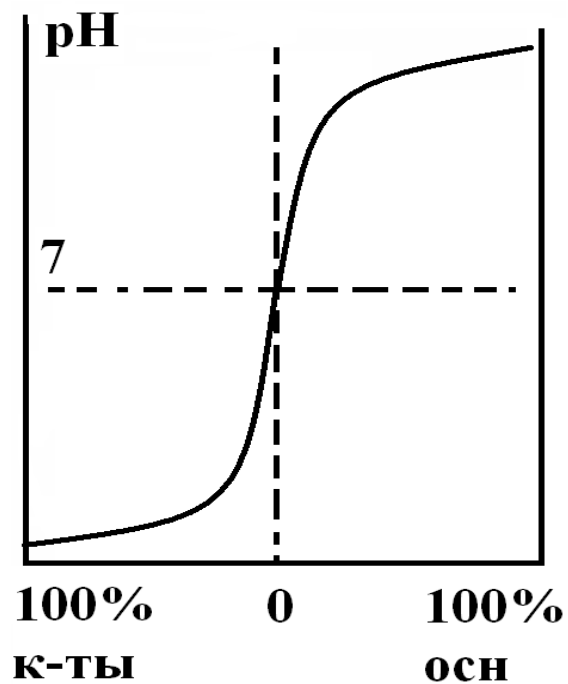
ЭДС гальванического элемента

$$E = \mathcal{E}^{\circ}_{\text{Cu}} - \mathcal{E}^{\circ}_{\text{Zn}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]}$$



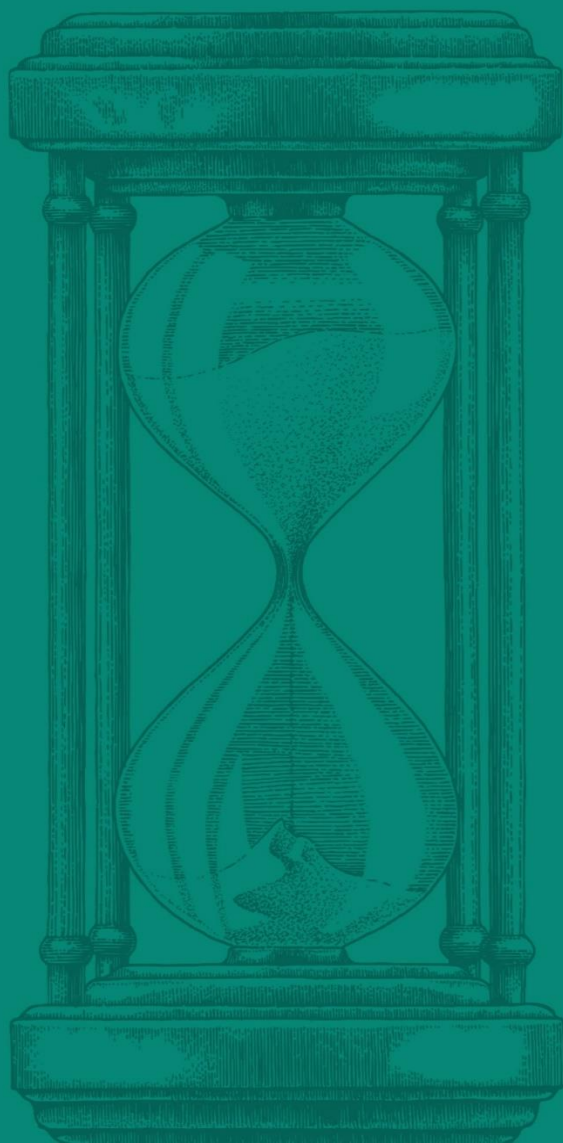


# Потенциометрическое титрование





ВОЛГОГРАДСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
МЕДИЦИНСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ



Благодарю  
за внимание!