

электрохимия

электрохимия – раздел физической химии о превращении хим. энергии в электрическую
электрохимия изучает электропроводность электролитов-электролиз-работу гальванических элементов..

346) проводники второго рода. механизм проводимости

вещества по способности проводить электрический ток делятся на проводники-полупроводники-диэлектрики

проводники – вещества, хорошо проводящие электрический ток

проводники – металлы, растворы-расплавы электролитов, ионизированные газы

металлы – проводники I рода

у металлов электрический ток обусловлен движением свободных электронов:

у металлов атомы в кристаллической решетке так близки, что внешние орбитали соседних атомов перекрываются

атомы образуют общие внешние орбитали, по которым движутся внешние электроны

внешние электроны прочно связаны с ядрами атомов

в итоге, внешние электроны свободно перемещаются по общим внешним орбиталям между всеми атомами в решетке

движение свободных электронов в электрическом поле обуславливает электрический ток в металлах

с повышением температуры движение электронов затрудняется, и электропроводность металлов снижается

растворы-расплавы электролитов – проводники II рода

у электролитов электрический ток обусловлен движением ионов – катионов и анионов:

в растворах-расплавах молекулы электролитов диссоциируют на катионы и анионы

в электрическом поле катионы и анионы движутся – катионы к катоду, анионы к аноду

движение катионов и анионов в электрическом поле обуславливает электрический ток в растворах электролитов

скорость движения ионов в растворах электролитов ниже скорости движения электронов в металлах

с повышением температуры движение катионов и анионов в электрическом поле усиливается..

363) сравнительная характеристика электропроводности тканей и жидкостей организма

электропроводность тканей – способность тканей проводить электрический ток

электропроводность тканей зависит от свойств электрического тока и свойств тканей

– ткани состоят из клеток и межклеточного вещества

межклеточное вещество состоит из растворов электролитов и имеет высокую электропроводность

клетки покрыты клеточной мембраной с диэлектрическими свойствами и имеют низкую электропроводность

ПР: хорошо проводят электрический ток спинномозговая жидкость-кровь-мышцы

плохо проводят электрический ток сухая кожа-кости-жировая ткань

очень плохо проводит электрический ток роговой слой кожи

электропроводность кожи зависит от ее целостности-толщины-влажности-количества потовых желез..

– клетки, покрытые клеточной мембраной, лучше проводят переменный электрический ток, чем постоянный

поэтому электропроводность живых тканей для переменного тока больше, чем для постоянного тока

электропроводность поврежденных тканей для переменного и постоянного тока выравнивается

из-за разрушения клеточных мембран и превращения тканей в растворы электролитов

электропроводность тканей – величина, обратная сопротивлению тканей

сопротивление тканей рассчитывают по закону Ома по значениям силы тока и напряжения

в расчетах учитывается поляризация тканей, возникающая при прохождении электрического тока

$$I_t = (U - E_{пол}) / R,$$

где R – сопротивление тканей,

U – приложенное напряжение,

$E_{пол}$ – эдс поляризации тканей

при прохождении электрического тока поляризация тканей нарастает и уменьшает силу тока, идущего ч/з ткани

поляризация соответствует зарядке конденсатора и характеризуется поляризационной емкостью

если емкость конденсатора рассчитывается по формуле

$$C = q / \Delta\varphi, \text{ где } q - \text{ количество электричества, } \Delta\varphi - \text{ разность потенциалов на обкладках конденсатора}$$

если эдс поляризации соответствует разности потенциалов на обкладках конденсатора

$$\Delta\varphi = E_{пол}$$

если по закону Ома эдс поляризации рассчитывается по формуле

$$E_{пол} = R \cdot (I_0 - I_t), \text{ где } I_0 - \text{ начальный ток,}$$

$$I_t - \text{ конечный ток,}$$

$$R - \text{ сопротивление тканей}$$

если количество электричества при поляризации рассчитывается по формуле

$$q = \int_0^t I \cdot dt, \text{ где } I - \text{ сила тока в ткани при поляризации в момент времени } t$$

$$\text{то емкость тканей рассчитывается по формуле } C_{пол} = \frac{0}{R \cdot (I_0 - I_t)}$$

поляризационная емкость живых тканей около 10 мкф/см^2

поляризационная емкость мертвых тканей около нуля

измерение $C_{пол}$ применяется в трансплантологии при выборе органов для пересадки

импеданс тканей

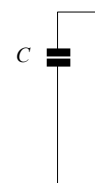
полное электрическое сопротивление тканей переменному току – **импеданс тканей Z**

полное сопротивление переменному току состоит из активного сопротивления R и реактивного сопротивления X

у тканей реактивное сопротивление X – только емкостное RC

емкостное сопротивление тканей рассчитывают по формуле

$$RC = \frac{1}{\omega C}, \text{ где } C - \text{ емкость тканей, } \omega - \text{ частота переменного тока}$$



формула расчета импеданса при последовательном соединении активного и емкостного сопротивлений

$$Z = \sqrt{R^2 + R_C^2} = \sqrt{R^2 + \frac{1}{(\omega \cdot C)^2}}$$

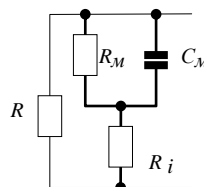
формула расчета импеданса реальных тканей сложнее из-за более сложной эквивалентной схемы живых тканей

R_M - сопротивление мембран клеток,

C_M - емкость мембран клеток,

R_i - внутреннее сопротивление клеток,

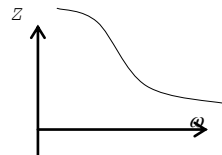
R - сопротивление межклеточного вещества



R □

импеданс живых тканей отличается от импеданса поврежденных тканей:

- чем жизнеспособнее ткани, тем больше импеданс тканей
- импеданс живых тканей зависит от частоты переменного тока
- зависимость импеданса тканей Z от частоты переменного тока ω - **дисперсия импеданса**
- чем жизнеспособнее ткани, тем больше дисперсия импеданса



*Шван **теория дисперсии импеданса**

зависимость импеданса тканей от частоты переменного тока определяется поляризацией тканей

особенность поляризации тканей при прохождении переменного тока:

поляризация возникает не мгновенно, а через некоторое время

время релаксации - минимальное время, за которое возникает эдс поляризации

при дальнейшем прохождении электрического тока эдс поляризации нарастает - импеданс тканей увеличивается

затем направление переменного тока меняется, и поляризация тканей меняется

в каждом полупериоде переменного тока выделяют время релаксации τ и оставшуюся часть полупериода:

чем дольше оставшаяся часть полупериода, тем больше эдс поляризации и больше импеданс

чем короче оставшаяся часть полупериода, тем меньше эдс поляризации и меньше импеданс

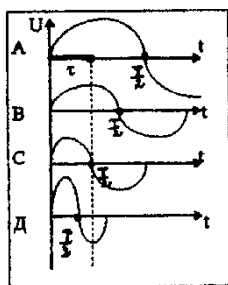
при увеличении частоты переменного тока время полупериода уменьшается,

оставшаяся часть полупериода укорачивается, эдс поляризации уменьшается, и импеданс тканей уменьшается

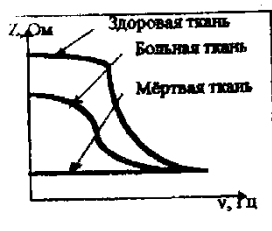
поэтому при увеличении частоты переменного тока импеданс тканей уменьшается (график В)

когда выполняется условие $\tau = T/2$ (график С), эдс поляризации не успевает возникнуть

при дальнейшем увеличении частоты переменного тока дисперсия импеданса прекращается (график Д)



расчет импеданса тканей применяется в трансплантологии при выборе органов для пересадки



на практике вместо импеданса тканей рассчитывают **коэффициент поляризации Тарусова**

$K_{пол} = Z_1 / Z_2$, где Z_1 - импеданс ткани, измеренный на частоте 10^4 Гц,

Z_2 - импеданс ткани, измеренный на частоте 10^6 Гц

чем больше коэффициент поляризации, тем жизнеспособнее ткань

ПР: коэффициент поляризации здоровой печеночной ткани человека от 9 до 10,

при гибели клеток печени этот показатель стремится к единице

реография - метод регистрации изменений импеданса тканей переменному току частотой 1-3 КГц

импеданс тканей зависит от их кровенаполнения - чем больше кровенаполнение тканей, тем меньше их импеданс

по данным реографии судят о кровенаполнении тканей

ПР: реоэнцефалография - реографический метод исследования мозгового кровообращения

измеряется импеданс левого Z_l и импеданс правого полушария Z_p

если импеданс в левом полушарии больше - значит крови меньше, и вероятен тромбоз левых мозговых сосудов

если импеданс в левом полушарии меньше - значит крови больше, и вероятно кровоизлияние в мозг

364) Зависимость электропроводности тканей от частоты переменного тока.

электрический ток действует на ткани при контакте тканей с источниками электрического тока

источники электрического тока - аппараты физиотерапии, бытовые электроприборы.

при действии электротока на человека возникает повреждение внешних тканей и поражение внутренних органов:

- **электрические ожоги** - результат местного теплового воздействия тока, проходящего через тело человека

электрометаллизация - результат внедрения в кожу частичек металла, расплавленного под действием тока

электрические знаки - ожоги кожи (четкие пятна) в местах контакта кожи с током (знаки входа-выхода тока)

электротравма - тяжелое состояние с судорогами и нарушением функции-повреждением внутренних органов

ПР: возможна остановка сердца, потеря сознания, остановка дыхания..

при электротравме важно, по каким внутренним органам проходит электрический ток
наиболее опасен ток, проходящий через сердце-головной мозг-спинной мозг-дыхательные мышцы..

- поражение постоянным электрическим током зависит от силы тока

чем больше сила тока, тем больше поражение током

сила тока зависит от приложенного напряжения и сопротивления тканей

по закону Ома сила тока определяется по формуле $I = U/R$,

где U - приложенное напряжение,

R - сопротивление тканей

чем больше приложенное напряжение и меньше сопротивление тканей, тем больше сила тока

если к тканям приложить U , но его зашунтировать меньшим сопротивлением $R_{ш}$,

то сила тока в тканях резко уменьшится

так действует заземление

контакт тканей ч/з кожу с постоянным током до 40 В не опасен из-за достаточно большого сопротивления кожи

при более высоком напряжении сопротивления кожи недостаточно, и сила тока в тканях возрастает

при повышении напряжения от 500 В и выше происходит «пробой» тканей

«пробой» - резкое уменьшение сопротивления, которое вызывает резкое повышение силы тока

- поражение переменным электрическим током зависит от частоты тока и силы тока

чем больше сила тока, тем больше поражение током

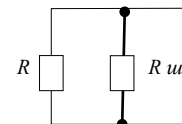
сила тока зависит от приложенного напряжения и сопротивления тканей..

наиболее опасен переменный ток частотой от 30 до 300 Гц

из-за большой электропроводности и нарушений возбудимости клеток

ПР: переменный ток напряжением 127-380 В частотой 50 Гц опаснее, чем постоянный такого же напряжения,

из-за большей электропроводности и нарушений возбудимости клеток



действие электрического тока на ткани зависит от свойств тканей, свойств тока и времени его действия:

- переменный - электрический ток, у которого напряжение и сила тока периодически меняются как колебания
действие переменного тока на ткани зависит от силы тока и частоты тока
- переменный электрический ток - ток проводимости в тканях-проводниках и ток смещения в тканях-диэлектриках
ток проводимости возникает в тканях-проводниках
ток проводимости идет преимущественно по межклеточной жидкости, состоящей из растворов электролитов
ток проводимости - движение ионов растворов электролитов в электрическом поле..
ток смещения возникает в тканях-диэлектриках
ток смещения - колебания молекул-диполей в переменном электрическом поле
при высокой частоте ток проводимости имеет вид колебаний ионов в переменном электрическом поле
в итоге, переменный ток высокой частоты вызывает только колебания ионов и диполей
колебания ионов-диполей усиливают тепловое движение ионов-диполей и повышают температуру вещества
- у клеток переменный электрический ток вызывает раздражение-возбуждение
сила тока, вызывающего возбуждение клеток, - пороговое значение силы тока
переменный ток ниже 100 КГц имеет низкое пороговое значение, нарушает процессы возбуждения в клетках
переменный ток выше 200 КГц имеет высокое пороговое значение, не нарушает процессы возбуждения в клетках
- импульсный - ток, у которого напряжение и сила тока меняются как последовательность импульсов
действие импульсного тока на ткани зависит от частоты-силы тока-формы импульса
- импульсный электрический ток - ток проводимости в тканях-проводниках
в тканях-диэлектриках импульсный электрический ток вызывает поляризацию
ток проводимости возникает в тканях-проводниках
ток проводимости идет преимущественно по межклеточной жидкости, состоящей из растворов электролитов
ток проводимости - движение ионов растворов электролитов в электрическом поле..
при высокой частоте ток проводимости имеет вид ..ионов в импульсном электрическом поле
- у клеток импульсный электрический ток вызывает раздражение-возбуждение
сила тока, вызывающего возбуждение клеток, - пороговое значение силы тока
действие импульсного тока на клетки зависит от частоты-силы тока-формы импульса
ПР: электросон, электронаркоз, кардиостимуляторы, дефибрилляторы, дарсонвализация
- постоянный - электрический ток, у которого не меняется напряжение и сила тока
действие постоянного тока на ткани зависит от силы тока
- постоянный электрический ток - ток проводимости в тканях-проводниках
в тканях-диэлектриках постоянный электрический ток вызывает поляризацию
ток проводимости возникает в тканях-проводниках
ток проводимости идет преимущественно по межклеточной жидкости, состоящей из растворов электролитов
ток проводимости - движение ионов растворов электролитов в электрическом поле..
- у клеток постоянный электрический ток вызывает раздражение-возбуждение
сила тока, вызывающего возбуждение клеток, - пороговое значение силы тока

365)кондуктометрия

кондуктометрия - метод измерения электропроводности растворов электролитов
электропроводность измеряют в кондуктометрической ячейке

369)определение растворимости труднорастворимых солей

368)определения степени и константы диссоциации электролитов

366) кондуктометрическая ячейка – сосуд с двумя электродами определенной площади S на определенном расстоянии l

в ячейку наливают раствор электролита

кондуктометрическая ячейка характеризуется константой кондуктометрической ячейки

константа кондуктометрической ячейки равна $K = l/S$

$$\text{если } \chi = \frac{1}{\rho} \quad R = \rho \cdot \frac{l}{S} \quad L = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{l}, \text{ то } R = \rho \cdot \frac{l}{S} = \frac{l}{S \cdot \chi} = \frac{K}{\chi} \quad L = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{l} = \chi \cdot \frac{S}{l} = \frac{\chi}{K}$$

константу кондуктометрической ячейки определяют опытным путем

по известной молярной электропроводности раствора электролита λ и

измеренного сопротивления раствора 1 моля эквивалента электролита R ,

и рассчитывают по формуле $K = \lambda \cdot R$

для измерения электропроводности растворов электролитов ячейку включают в схему мостика Кольрауша

измеряют электропроводность переменного тока звуковой частоты

(постоянный ток не используют для исключения электролиза)

значение кондуктометрии:

– кондуктометрия применяется **для определения степени диссоциации электролитов** по формуле

$$\alpha = \lambda / \lambda_{\infty},$$

где λ – молярная электропроводность раствора электролита (измеряется),

λ_{∞} – предельная молярная проводимость электролита (табличные данные)

– кондуктометрия применяется **для определения константы диссоциации** электролитов

$$\text{если } \alpha = \lambda / \lambda_{\infty} \text{ и } K = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot c, \text{ то } K = \frac{\lambda^2}{\lambda_{\infty} \cdot (\lambda_{\infty} - \lambda)} \cdot c,$$

где λ – молярная электропроводность раствора электролита,

λ_{∞} – предельная молярная проводимость электролита (табличные данные),

α – степень диссоциации,

K – константа диссоциации,

c – концентрация электролита

– кондуктометрия применяется для кондуктометрического титрования

достоинство кондуктометрического титрования – титрование без индикаторов

ПР: титрование мутных или окрашенных растворов

к точному раствору электролита в кондуктометрической ячейке из бюретки добавляют каплями кислоту-щелочь и измеряют электропроводность раствора,

строят **кривую титрования** – зависимость электропроводности от объема титранта

при титровании идет реакция нейтрализации ионов H^+ или OH^-

метод основан на высокой электропроводности ионов H^+ или OH^- и высокой электропроводности солей

– электропроводность растворов сильной кислоты и сильного основания **больше** электропроводности их солей

– электропроводность раствора слабой кислоты **меньше** электропроводности ее солей

при добавлении сильного основания к сильной кислоте или наоборот

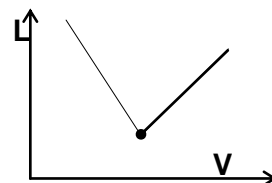
сначала количество ионов H^+ или OH^- уменьшается – электропроводность уменьшается,

затем при отсутствии ионов H^+ или OH^- – электропроводность минимальная,

затем за счет избытка ионов H^+ или OH^- – электропроводность увеличивается

кривая титрования

точка эквивалентности – точка резкого изменения электропроводности



при добавлении сильного основания к слабой кислоте

сначала кислота-слабый электролит замещается на соль-сильный электролит

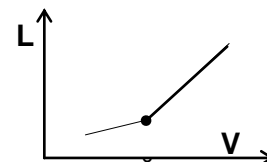
сильный электролит сильнее диссоциирует на ионы

общее количество ионов в растворе увеличивается – электропроводность не резко увеличивается,

затем за счет избытка ионов OH^- – электропроводность резко увеличивается

кривая титрования

точка эквивалентности – точка резкого изменения электропроводности



– кондуктометрия применяется для определения концентрации электролитов..

– кондуктометрия применяется **для определения растворимости труднорастворимых солей**

считают, что при полной растворимости соли ее удельная электропроводность соответствует формуле

$$\lambda_{\infty} = 1000\chi / C_{1/2}..$$

348) удельная электропроводность

электропроводность – способность проводника проводить электрический ток

электропроводность – величина, обратная сопротивлению

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

единицы измерения электропроводности в системе СИ Ом^{-1} или Сименс См

электропроводность в проводниках II рода зависит

– от количества катионов и анионов

чем больше ионов, тем больше электропроводность

– от скорости движения катионов и анионов

чем больше скорость движения ионов, тем больше электропроводность

– от размеров проводника

чем короче и шире проводник, тем больше электропроводность

удельная электропроводность не зависит от размеров проводника

удельная электропроводность зависит

- от количества ионов в единице объема проводника или **концентрации ионов**
чем больше концентрация ионов, тем больше удельная электропроводность
- от скорости движения ионов

чем больше скорость движения ионов, тем больше удельная электропроводность

электропроводность зависит от удельной электропроводности и размеров проводника $\chi = \frac{1}{\rho} \quad R = \rho \cdot \frac{l}{S} \quad L = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{l} = \chi \cdot \frac{S}{l}$

удельная электропроводность - электропроводность раствора электролита

между электродами единичной площади, расположенными на единичном расстоянии (в СГС $S=1 \text{ см}^2 \quad l=1 \text{ см}$)
единицы измерения удельной электропроводности в системе СИ $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, в системе СГС $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$

357) зависимость удельной электропроводности слабых и сильных электролитов от разбавления

удельная электропроводность зависит от концентрации ионов и скорости движения ионов

чем больше концентрация ионов, тем больше удельная электропроводность

у сильных электролитов концентрация ионов зависит от концентрации раствора электролита

чем больше концентрация раствора, тем больше концентрация ионов, тем больше удельная электропроводность

но чем меньше концентрация раствора, тем меньше взаимодействие катионов и анионов, выше скорость ионов..

у слабых электролитов концентрация ионов зависит от концентрации раствора и степени диссоциации электролита

чем больше концентрация раствора, тем больше концентрация ионов, тем больше удельная электропроводность

но чем меньше концентрация раствора, тем больше степень диссоциации, тем больше концентрация ионов..

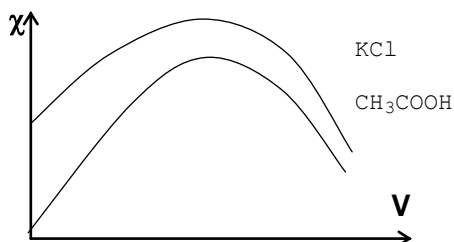
*закон Освальда

чем выше температура, тем больше степень диссоциации, тем больше концентрация ионов..

чем меньше концентрация раствора, тем больше степень диссоциации, тем больше концентрация ионов..

итак, разбавление растворов электролитов сначала повышает удельную электропроводность, затем понижает

графическая зависимость удельной электрической проводимости слабых и сильных электролитов от разбавления



351) факторы, влияющие на скорость движения ионов в электрическом поле. скорость движения

ионов зависит от напряженности электрического поля, свойств ионов, свойств растворителя

факторы, влияющие на скорость движения ионов в электрическом поле:

- **напряжённость электрического поля**

чем выше напряжённость электрического поля (больше анодное напряжение), тем выше скорость ионов

- **величина зарядов ионов**

чем больше заряд ионов, тем выше скорость ионов

- **величина радиусов ионов**

чем больше радиус ионов, тем ниже скорость ионов

ПР: катион Li^+ имеет меньший радиус, чем катион K^+ , и движется быстрее

- **гидратация ионов**

чем больше гидратация ионов, тем ниже скорость ионов

гидратация зависит от свойств ионов и температуры:

гидратация зависит от свойств ионов

ПР: катион Li^+ сильнее гидратирован, чем катион Na^+ , и движется медленнее

гидратация зависит от температуры

чем выше температура, тем меньше гидратация, тем выше скорость ионов

- **концентрация растворов электролитов**

в растворах электролитов катионы и анионы взаимодействуют (притягиваются)

вокруг ионов образуются симметричные и асимметричные оболочки из противоположных ионов

352) электрофоретический эффект - торможение центрального иона за счет «оболочки» из

противоположных ионов

353) релаксационный эффект - торможение иона за счет накопления из противоположных ионов позади

иона

у сильных электролитов при разбавлении уменьшается взаимодействие катионов и анионов

при этом скорость движения ионов растет

при максимальном разведении межионного взаимодействия нет - скорость движения ионов максимальная

скорость движения ионов при максимальном разведении раствора есть **абсолютная скорость движения ионов**

абсолютная скорость движения ионов измеряется в $\text{см}/\text{сек} \cdot \text{В} \cdot \text{см}^2$

- **вязкость растворителя**

чем меньше вязкость растворителя, тем выше скорость ионов

вязкость растворителя зависит от температуры

чем выше температура, тем меньше вязкость растворителя, тем выше скорость ионов

- **аномально высокая скорость движения** у ионов H^+ и OH^-

причина - эстафетный способ перемещения этих ионов от одной молекулы воды к другой

360) влияние напряженности электрического поля на электропроводность растворов электролитов

чем выше напряженность электрического поля, тем выше скорость ионов, тем больше электропроводность
но при низкой напряженности электропроводность мало зависит от напряженности
при высокой напряженности электропроводность резко возрастает, достигая предельных значений
при этом напряженность электрического поля влияет на свойства ионов:

у сильных электролитов при высокой напряженности уменьшается электрофоретический и релаксационный эффект (скорость движения настолько велика, что оболочки ионов не успевают образоваться)
у слабых электролитов при высокой напряженности увеличивается степень диссоциации

362) влияние температуры на электропроводность растворов электролитов

чем выше температура, тем меньше **вязкость растворителя**, тем выше скорость ионов, больше электропроводность
чем выше температура, тем меньше гидратация, тем выше скорость ионов, больше электропроводность
у слабых электролитов чем выше температура, тем больше степень диссоциации, больше электропроводность
итак, повышение температуры повышает электропроводность растворов электролитов

361) абсолютная скорость движения ионов.

у сильных электролитов при разбавлении уменьшается взаимодействие катионов и анионов

при этом скорость движения ионов растет

при максимальном разведении межмолекулярного взаимодействия нет – скорость движения ионов максимальная

скорость движения ионов при максимальном разведении раствора есть **абсолютная скорость движения ионов**

абсолютная скорость движения ионов измеряется в см/сек·В·см

349) молярная электропроводность. растворы электролитов сравнивают по удельной электропроводности и по молярной электропроводности

- **удельная электропроводность** – величина, обратная удельному сопротивлению

рассчитывается для раствора электролита определенных размеров и определенного объема

удельная электропроводность равна электропроводности раствора электролита между электродами единичной площади, расположенными на единичном расстоянии

удельная электропроводность измеряется в системе СИ в $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$, в системе СГС в $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$

удельная электропроводность зависит от концентрации ионов и скорости движения ионов

- **молярная электропроводность** – электропроводность раствора **1 моля эквивалента** электролита между электродами, расположенными на единичном расстоянии (в СГС $l=1$ см)

рассчитывается для проводника определенного размера и определенного количества молекул электролита

молярная электропроводность измеряется в системе СИ в $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$, в системе СГС в $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$

для молярной электропроводности объем раствора электролита может быть любым

350) Взаимосвязь удельной и молярной электропроводности.

молярная электропроводность связана с удельной электропроводностью по формуле

$$\lambda = 1000\chi / C_{1/2}$$

где λ – молярная электропроводность в $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$ при данной концентрации

χ – удельная электропроводность в $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при данной концентрации

$C_{1/2}$ – молярная концентрация эквивалента вещества в моль/л

358) графическая зависимость молярной электрической проводимости слабых и сильных электролитов от разбавления

349) молярная электропроводность зависит от концентрации ионов и скорости движения ионов

- от концентрации ионов

чем больше концентрация ионов, тем больше молярная электропроводность

- от скорости движения катионов и анионов

чем больше скорость движения ионов, тем больше молярная электропроводность

для заданного количества электролита (1 моль) концентрация ионов зависит от степени диссоциации и разведения

у сильных электролитов степень диссоциации максимальная $\alpha=1$

но чем меньше концентрация раствора, тем меньше взаимодействие катионов и анионов, выше скорость ионов..

при максимальном разведении межмолекулярного взаимодействия нет – молярная электропроводность максимальная

у слабых электролитов степень диссоциации зависит от концентрации ионов

чем меньше концентрация раствора, тем больше степень диссоциации, тем больше концентрация ионов..

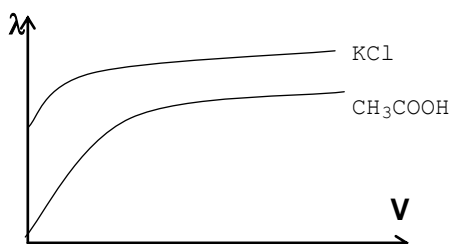
при максимальном разведении степень диссоциации $\alpha=1$, и молярная электропроводность максимальна

есть зависимость между степенью диссоциации и молярной электропроводностью $\alpha=\lambda/\lambda_\infty$

итак, разбавление растворов электролитов повышает молярную электропроводность

при максимальном разведении молярная электропроводность зависит только от скорости ионов

графическая зависимость молярной электрической проводимости слабых и сильных электролитов от разбавления



359) предельная электропроводность электролитов. закон Кольрауша

при максимальном разведении межмолекулярного взаимодействия нет
для определенного электрического поля при максимальном разведении молярная электропроводность максимальная
это **предельная электропроводность**

закон Кольрауша

при максимальном разведении молярная электропроводность равна сумме электропроводности катионов и анионов
 $\lambda_{\infty} = \lambda_k + \lambda_a$,

где λ_k - предельная молярная электропроводность катионов или **молярная подвижность** катионов,

λ_a - предельная молярная электропроводность анионов или **молярная подвижность** анионов

при максимальном разведении предельная молярная электропроводность зависит только от скорости ионов

если $\lambda_k = F \cdot U_k$ и $\lambda_a = F \cdot U_a$, то $\lambda_{\infty} = F \cdot U_k + F \cdot U_a = F \cdot (U_k + U_a)$,

где F - число Фарадея $F = 96500$ Кл/моль = 96500 А·сек/моль = 96500 В·сек/моль·Ом,

U_k - абсолютная скорость движения катионов в см/сек·В·см²

U_a - абсолютная скорость движения анионов в см/сек·В·см²

скачок потенциалов

при контакте двух разных веществ возникает «скачок потенциалов»

ПР: при контакте двух металлов возникает контактный потенциал

при контакте металла и раствора соли возникает электродный потенциал

при контакте двух растворов электролитов возникает диффузионный потенциал

причина «скачка потенциалов» - обмен заряженными частицами между веществами на границе раздела двух в-в

на границе раздела двух в-в образуется **двойной электрический слой**, и возникает электрическое поле

характеристика электрического поля в данной точке - потенциал электрического поля в данной точке

потенциалы электрического поля на границе раздела двух в-в резко отличаются - есть «скачок потенциалов»

373) двойной электрический слой

374) электродный потенциал

электрод - система металла, контактирующего с водой или раствором электролита

если в воду погрузить металлический электрод, то под действием полярных молекул воды

атомы металлов будут терять е- и в виде катионов уходить из кристаллической решетки в раствор

на металлическом электроде возникнет (-) электрический заряд (потенциал)

(-) электрический заряд на электроде удержит катионы металла в растворе у границы раздела металл-вода

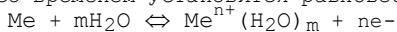
на границе металл-вода возникнет **двойной электрический слой**:

на поверхности металла (-) электрический заряд - в растворе у поверхности металла (+) электрический заряд

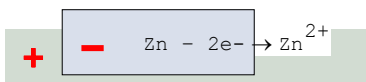
возникшее электрическое поле будет препятствовать дальнейшему выходу катионов металла в раствор

будет идти два процесса: выход катионов металла в раствор и вход катионов металла в кристаллическую решетку

со временем установится равновесие между движением катионов металла из раствора и в раствор



ПР: заряд на цинковом электроде



если в раствор соли погрузить металлический электрод,

то на границе металл-раствор возникнет **двойной электрический слой**:

у электродов из активного металла будет преобладать выход катионов металла в раствор

атомы активного металла будут терять е- и в виде катионов уходить в раствор

выходу катионов в раствор будут препятствовать катионы металла, уже присутствующие в растворе

на металлическом электроде возникнет (-) электрический заряд или **электродный потенциал**

(-) электрический заряд на электроде удержит катионы металла в растворе у границы раздела металл-раствор

на границе металл-раствор возникнет **двойной электрический слой**:

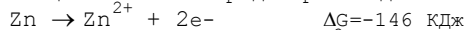
на поверхности металла (-) электрический заряд - в растворе у поверхности металла (+) электрический заряд

возникшее электрическое поле будет препятствовать дальнейшему выходу катионов металла в раствор

со временем установится **электрохимическое равновесие** между атомами металла и его ионами в растворе

ПР: электродный потенциал в системе Zn^{2+}/Zn

на цинковом электроде произойдет окисление цинка и растворение цинкового электрода



энергия гидратирования Zn^{2+} израсходуется на разрыв связей катиона Zn^{2+} в кристаллической решетке

энергия гидратирования катиона Zn^{2+} больше энергии связей катиона Zn^{2+} в кристаллической решетке

самопроизвольно пойдет процесс растворения цинкового электрода

у электродов из неактивного металла будет преобладать вход катионов металла в кристаллическую решетку

катионы неактивного металла из раствора будут переходить в кристаллическую решетку металла

входу катионов в кристаллическую решетку будут препятствовать катионы металла, уже присутствующие в решетке

на металлическом электроде возникнет (+) электрический заряд или **электродный потенциал**

(+) электрический заряд на электроде удержит анионы кислотных остатков в растворе у границы металл-раствор

на границе металл-раствор возникнет **двойной электрический слой**:

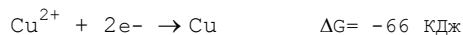
на поверхности металла (+) электрический заряд - в растворе у поверхности металла (-) электрический заряд

возникшее электрическое поле будет препятствовать дальнейшему входу катионов металла в решетку

со временем установится **электрохимическое равновесие** между атомами металла и его ионами в растворе

ПР: электродный потенциал в системе Cu^{2+}/Cu

на медном электроде произойдет восстановление ионов меди и осаждение меди на электроде



энергия связей Cu^{2+} в кристаллической решетке израсходуется на разрыв связей Cu^{2+} в гидратированном ионе
энергия связей Cu^{2+} в кристаллической решетке больше энергии связей Cu^{2+} в гидратированном ионе
самопроизвольно пойдет процесс осаждение меди

377) уравнение Нернста для электродного потенциала

электродный потенциал зависит от природы металла, активности катионов металла в растворе и температуры
работа по переносу 1 моля катионов металла из раствора на электрод рассчитывается по формуле

$$A = n \varphi F,$$

где n - заряд катиона,

φ - эдс элемента,

F - число Фарадея

работа по переносу заряда равна изменению изобарно-изотермического потенциала электрода

изменение изобарно-изотермического потенциала электрода рассчитывается по формуле

$$\Delta G^\circ = RT \cdot \ln K - RT \cdot \ln \frac{a_{\text{Me}}}{a_{\text{Me}^{n+}}}$$

$$\text{итого } n\varphi F = RT \cdot \ln K - RT \cdot \ln \frac{a_{\text{Me}}}{a_{\text{Me}^{n+}}}$$

$$\text{уравнение Нернста для расчёта электродного потенциала } \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \frac{RT}{nF} \cdot \ln K - \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_{\text{Me}}}{a_{\text{Me}^{n+}}}$$

выражение $\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 = \frac{RT}{nF} \cdot \ln K$ при постоянной температуре - постоянная величина, зависящая от свойств металла

$$\text{уравнение Нернста принимает вид } \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \frac{RT}{nF} \cdot \ln K - \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_{\text{Me}}}{a_{\text{Me}^{n+}}} = \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 - \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_{\text{Me}}}{a_{\text{Me}^{n+}}}$$

если считать, что активность металла в твердом состоянии равна единице $a_M = 1$,

то уравнение Нернста принимает вид

$$\varphi = \frac{RT}{nF} \cdot \ln K - \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_{\text{Me}}}{a_{\text{Me}^{n+}}} = \varphi_0 - \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_{\text{Me}}}{a_{\text{Me}^{n+}}} = \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln a_{\text{Me}^{n+}}$$

для разбавленных растворов коэффициент активности ионов равен 1,

поэтому активность ионов равна концентрации ионов, и уравнение Нернста принимает вид

$$\varphi = \frac{RT}{nF} \cdot \ln K - \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_{\text{Me}}}{a_{\text{Me}^{n+}}} = \varphi_0 - \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_{\text{Me}}}{a_{\text{Me}^{n+}}} = \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln a_{\text{Me}^{n+}} = \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln c_{\text{Me}^{n+}} = \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln [\text{Me}^{n+}]$$

где n - заряд катиона,

F - число Фарадея $F = 96500$ Кл/моль,

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

T - абсолютная температура в К

анализ уравнения Нернста - электродный потенциал зависит от природы металла (зависит от φ_0),

от концентрации катионов металла в растворе,

от температуры

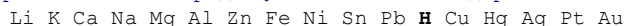
376) стандартный электродный потенциал

в уравнении Нернста φ_0 - стандартный электродный потенциал

стандартный электродный потенциал - потенциал металла на границе раздела металл-раствор соли металла, когда активность катионов металла равна единице $a_{\text{Me}^{n+}} = 1$

стандартный электродный потенциал измеряется в стандартных условиях в цепи с электродом сравнения
стандартные условия: 1M р-р соли, T=25°C или T=298°K, стандартный водородный электрод сравнения

если металлы расположить в порядке убывания их стандартных потенциалов, образуется **ряд стандартных потенциалов**



в ряду справа налево растут восстановительные св-ва металлов - способность отдавать e^- и переходить в р-р
значение ряда стандартных потенциалов в том, что он характеризует хим. свойства металлов:

- взаимодействие металлов с кислотами с вытеснением водорода
- взаимодействие металлов с солями металлов с вытеснение неактивных металлов из растворов их солей
- порядок восстановления ионов при электролизе растворов солей
- скорость коррозии (скорость тем больше, чем больше разность потенциалов соприкасающихся металлов)

условие применения ряда стандартных электродных потенциалов - ОВ реакции в **водных растворах**:

электрохимический ряд напряжений отражает способность атомов образовывать в р-рах **гидратированные ионы**,

он зависит от соотношения энергии на разрушение кристаллической решетки,

энергии на ионизацию атома,

энергии на гидратацию иона,

поэтому **Li** занимает особое место из-за большой энергии гидратации иона Li^+

395) гальванические элементы

гальванический элемент - источник электрического тока

гальванический элемент состоит из электродов с разными электродными потенциалами

электродные потенциалы зависят от природы металла-концентрации раствора соли-температуры

ПР: элемент Якоби-Даниэля, концентрационный гальванический элемент

характеристика гальванического элемента как источника электрического тока - эдс

эдс гальванического элемента - работа сторонних сил по перемещению единичного положительного заряда

сторонние силы – незлектрические силы в гальваническом элементе, которые вызывают электродные потенциалы эдс цепи гальванического элемента рассчитывается по формуле

$$E = \varphi_1 - \varphi_2$$

если учитывать диффузионный потенциал в гальваническом элементе, то эдс рассчитывается по формуле

$$E = \varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_D$$

если учитывать контактный потенциал между контактом медного и цинкового электродов во внешней цепи, то эдс рассчитывается по формуле

$$E = \varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_D + \varphi_{1-2}$$

397)концентрационный гальванический элемент

такой элемент образован электродами из одного металла, погруженных в р-ры своих ионов разной активности для разбавленных растворов коэффициент активности ионов равен 1,

поэтому активность ионов равна концентрации ионов, и можно считать, что

элемент образован электродами из одного металла, погруженных в р-ры своих солей разной концентрации

ПР: серебряные электроды в растворах соли нитрата серебра разной концентрации

у электрода в растворе более концентрированной соли будет преобладать вход катионов металла в решетку заряд такого электрода будет (+)

у электрода в растворе менее концентрированной соли будет преобладать выход катионов металла в раствор заряд такого электрода будет (-)

при замыкании цепи возникнут два потока зарядов

- в проводнике внешней цепи поток e^- от (-)электрода к (+)электроду

- в растворе солей поток катионов и анионов в растворах солей и по солевому мостику

потенциалы на электродах и разность потенциалов будут поддерживаться

- процессом выхода катионов металла в раствор – растворением (+)электрода

- процессом входа катионов металла в кристаллическую решетку – осаждением металла на электроде

источник электрической энергии концентрационного элемента – процесс выравнивания концентрации солей

эдс концентрационного элемента рассчитывают по формуле

$$E = \frac{RT}{F \cdot n} \cdot \ln \frac{c_1}{c_2}$$

концентрационный элемент используется для определения рН,

коэффициентов активности ионов,

растворимости электролитов

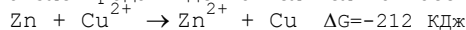
396)элемент Якоби-Даниэля

элемент Якоби-Даниэля состоит из двух электродов, погруженных в растворы своих солей:

цинкового электрода, погруженного в раствор соли цинка, например, $ZnSO_4$

медного электрода, погруженного в раствор соли меди, например, $CuSO_4$

на электродах идет окислительно-восстановительная реакция



на цинковом электроде идет окисление цинка и растворение цинкового электрода

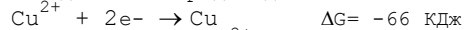


энергия гидратирования катиона Zn^{2+} расходуется на разрыв связей катиона Zn^{2+} в кристаллической решетке

энергия гидратирования катиона Zn^{2+} больше энергии связей катиона Zn^{2+} в кристаллической решетке

самопроизвольно идет процесс растворения цинкового электрода

на медном электроде идет восстановление ионов меди и осаждение меди на электроде



энергия связей Cu^{2+} в кристаллической решетке расходуется на разрыв связей Cu^{2+} в гидратированном ионе

энергия связей катиона Cu^{2+} в кристаллической решетке больше энергии связей Cu^{2+} в гидратированном ионе

самопроизвольно идет процесс осаждение меди

в результате реакции медный электрод приобретает (+)электродный потенциал, цинковый электрод (-)потенциал

если электроды соединить проводником, то из-за разности потенциалов в нем возникнет электрический ток

электроны в проводнике будут двигаться от (-)цинкового электрода к (+)медному электроду

особенность окислительно-восстановительной реакции в гальванических элементах –

электроны от восстановителя Zn к окислителю Cu^{2+} движутся по внешней цепи

потенциалы на электродах и разность потенциалов будут поддерживаться

- дальнейшим процессом выхода катионов Zn^{2+} в раствор – растворением (+)цинкового электрода

- дальнейшим процессом входа катионов Cu^{2+} в кристаллическую решетку – осаждением меди на медном электроде

если электрический ток от внешнего источника пропустить в обратном направлении,

то направление окислительно-восстановительной реакции изменится на обратное



медный электрод будет растворяться, цинк будет осажаться

поэтому, элемент Якоби-Даниэля – **обратимый элемент**

если растворы солей оставить разделенными, то в р-ре $ZnSO_4$ накопятся ионы Zn^{2+} , в р-ре $CuSO_4$ ионы SO_4^{2-}

избыток ионов Zn^{2+} и SO_4^{2-} в растворах будет препятствовать выходу катионов Zn^{2+} в р-р и осаждению Cu^{2+}

можно устранить избыток ионов, соединив растворы солей электролитным мостиком

движение ионов Zn^{2+} и SO_4^{2-} по мостику уравнивает заряды ионов в растворах солей,

но из-за различной подвижности ионов Zn^{2+} и SO_4^{2-} возникнет диффузионный потенциал

диффузионный потенциал будет препятствовать выходу катионов Zn^{2+} в р-р и осаждению Cu^{2+}

можно устранить диффузионный потенциал, соединив растворы солевым мостиком с раствором KCl

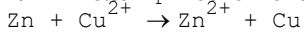
ионы K и Cl имеют одинаковую подвижность и не вызовут диффузионный потенциал

итак, при замыкании цепи с элементом Якоби-Даниэля возникнут два потока зарядов:

- поток электронов в проводнике внешней цепи от (-)цинкового электрода к (+)медному электроду

- поток катионов и анионов в растворах солей и по солевому мостику

элемент Якоби-Даниэля используют как источник электрического тока, источник электрической энергии и источник электрической энергии – хим. реакция окисления цинка и восстановления меди



эдс в элемента Якоби-Даниэля рассчитывают по уравнению Нернста

$$E = \frac{RT}{nF} \cdot \ln K - \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}} = E_0 - \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}}$$

- а) работа по переносу заряда рассчитывается по формуле $A = nEF$, где n – заряд катиона, E – эдс элемента, F – число Фарадея
 работа по переносу заряда равна изменению изобарно-изотермического потенциала элемента Якоби-Даниэля
 изменение изобарно-изотермического потенциала элемента Якоби-Даниэля рассчитывается по формуле

$$\Delta G^\circ = RT \cdot \ln K - RT \cdot \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}}$$

$$\text{итого, } nEF = RT \cdot \ln K - RT \cdot \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}} \quad E = \frac{RT}{nF} \cdot \ln K - \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}} = E_0 - \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}}$$

- б) эдс цепи из электродов зависит от электродных потенциалов и рассчитывается по формуле

$$E = \varphi_{\text{Cu}} - \varphi_{\text{Zn}}$$

$$\varphi_{\text{Cu}} = \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln[\text{Cu}^{2+}] \quad \varphi_{\text{Zn}} = \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln[\text{Zn}^{2+}]$$

$$E = \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln[\text{Cu}^{2+}] - (\varphi_0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln[\text{Zn}^{2+}]) = E_0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln[\text{Cu}^{2+}] - \frac{RT}{nF} \cdot \ln[\text{Zn}^{2+}] = E_0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]}$$

если учитывать диффузионный потенциал, то эдс рассчитывается по формуле

$$E = \varphi_{\text{Cu}} - \varphi_{\text{Zn}} + \varphi_{\text{D}}$$

если учитывать контактный потенциал между контактом медного и цинкового электродов во внешней цепи, то эдс рассчитывается по формуле

$$E = \varphi_{\text{Cu}} - \varphi_{\text{Zn}} + \varphi_{\text{D}} + \varphi_{\text{Cu-Zn}}$$

378) водородный электрод

379) стандартный водородный электрод

380) электроды сравнения

для измерения электродных потенциалов из двух разных электродов собирают гальванический элемент гальванический элемент включают в электрическую цепь и измеряют ток в цепи

в качестве второго электрода используют **электрод сравнения**

ПР: **стандартный водородный электрод**

электрод состоит из U-образной стеклянной трубки, один конец трубки введен электрод из губчатой платины трубка заполнена раствором соляной кислоты, через трубку пропускают водород газообразный водород адсорбируется на губчатой платине и диссоциирует на ионы водорода идет окисление-восстановление катионов водорода H^+
 $\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
 водородный электрод обратим по одному иону в растворе – это электрод I рода
 потенциал водородного электрода зависит
 от активности катионов H^+ или концентрации катионов H^+ (концентрации раствора соляной кислоты),
 от концентрации H_2 (давления газообразного водорода p_{H_2})
 от температуры

потенциал водородного электрода рассчитывают по формуле

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{p_{\text{H}_2}} = \varphi_0 + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{p_{\text{H}_2}} = \varphi_0 + \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{p_{\text{H}_2}}$$

если давление газообразного водорода $p_{\text{H}_2} = 101 \text{ Кпа}$, то уравнение принимает вид

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{p_{\text{H}_2}} = \varphi_0 + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{p_{\text{H}_2}} = \varphi_0 + \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{p_{\text{H}_2}} = \varphi_0 + \frac{RT}{F} \cdot \ln a_{\text{H}^+}$$

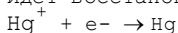
если $\ln a_{\text{H}^+} = \ln[\text{H}^+] = 2,303 \lg[\text{H}^+] = -2,303 \text{pH}$, то уравнение принимает вид

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{p_{\text{H}_2}} = \varphi_0 + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{p_{\text{H}_2}} = \varphi_0 + \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{p_{\text{H}_2}} = \varphi_0 + \frac{RT}{F} \cdot \ln a_{\text{H}^+} = \varphi_0 + \frac{RT}{F} \cdot \ln[\text{H}^+] = -\frac{2,303RT}{F} \text{pH} = \frac{2,303 \cdot 8,31 \cdot 298}{96500} \text{pH} = -0,059 \text{pH}$$

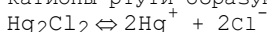
для стандартного водородного потенциала используют H_2 под давлением 1 атм в 1M HCl при $T = 25^\circ\text{C}$
 стандартный водородный потенциал применяют как электрод сравнения – его потенциал принимают за нулевой

ПР: **каломельный электрод**

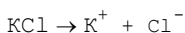
электрод состоит из стеклянного сосуда, послойно заполненного металлической ртутью Hg (потенциал снимается со ртути), малорастворимой солью ртути (в виде пасты), например, Hg_2Cl_2 раствором растворимой соли той же кислоты, что и малорастворимая соль ртути, например, KCl идет восстановление катионов ртути



катионы ртути образуются при диссоциации малорастворимой соли ртути – каломели Hg_2Cl_2



диссоциация каломели зависит от ионов Cl^- , которые образуются при диссоциации растворимой соли



каломельный электрод обратим по двум ионам в растворе – это электрод II рода потенциал каломельного электрода зависит от концентрации ионов Cl^- (концентрации растворимой раствора соли), от температуры

потенциал каломельного электрода рассчитывают по формуле

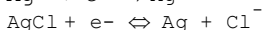
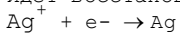
$$\varphi = \varphi_0 - \frac{RT}{F} \cdot \ln a\text{Cl}^-$$

чем концентрированнее раствор растворимой соли, тем меньше диссоциация каломели, тем меньше потенциал как правило, пользуются насыщенным р-ром соли (его легче готовить), например, насыщенным р-ром KCl каломельный потенциал применяют как электрод сравнения

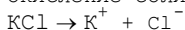
ПР:

383) хлорсеребряный электрод

электрод состоит серебряной проволоки, покрытой AgCl и погруженной в раствор KCl идет восстановление катионов серебра (осаждение) и окисление труднорастворимой соли AgCl (растворение)



окисление соли AgCl зависит от ионов Cl^- , которые образуются при диссоциации растворимой соли



хлорсеребряный электрод обратим по двум ионам в растворе – это электрод II рода

потенциал хлорсеребряного электрода зависит

от концентрации ионов Cl^- (концентрации раствора соли),

от температуры

потенциал хлорсеребряного электрода рассчитывают по формуле

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

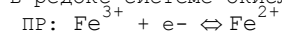
чем концентрированнее раствор соли, тем меньше потенциал как правило, пользуются насыщенным раствором соли, например, насыщенным раствором KCl хлорсеребряный потенциал применяют как электрод сравнения

384) Понятие об окислительно-восстановительных (редокс-системах) электродах и потенциалах.

386) Типы окислительно-восстановительных (редокс-системах) систем.

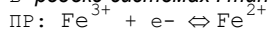
раствор, содержащий окисленную и восстановленную форму вещества, образует *редокс-систему*

в редокс-системе окисленная и восстановленная формы находятся в динамическом равновесии



различают редокс-системы по механизму окисления-восстановления

- в *редокс-системах I типа* окисление-восстановление идет путем передачи e^-



- в *редокс-системах II типа* окисление-восстановление идет путем передачи e^- и протонов

ПР:

индифферентный электрод (Au Pt..) в растворе с редокс-системой зафиксирует *потенциал редокс-системы*:

индифферентный электрод не будет участвовать в реакциях, выполняя только роль проводника e^-

на границе электрод-раствор электрод будет отдавать e^- катионам Fe^{3+} и будет получать e^- от Fe^{2+}

при избытке окисленной формы Fe^{3+} электрод больше отдаст e^- и приобретет (+) заряд

заряд на электроде приведет к образованию двойного электрического слоя

возникшее электрическое поле будет препятствовать дальнейшей отдаче e^- , установится новое равновесие

при избытке восстановленной формы Fe^{2+} электрод больше получит e^- и приобретет (-) заряд

образуется двойной электрический слой

возникшее электрическое поле будет препятствовать дальнейшему присоединению e^- , установится новое равновесие

при равной концентрации катионов Fe^{3+} и Fe^{2+} катионы Fe^{3+} будут активнее,

электрод больше отдаст e^- и приобретет (+) заряд..

388) уравнению Нернста-Петерса для различных редокс-систем.

редокс-потенциал рассчитывается по *уравнению Нернста-Петерса*

в *редокс-системах I типа*

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{F \cdot n} \cdot \ln \frac{a(\text{окислитель})}{a(\text{восстановитель})} = \varphi_0 + \frac{RT}{F \cdot n} \cdot \ln \frac{[\text{окислитель}]}{[\text{восстановитель}]}$$

где n – число e^- , участвующих в окислительно-восстановительной реакции,

φ_0 – *стандартный редокс-потенциал* при одинаковой активности (концентрации) окислителя и восстановителя,

F – число Фарадея $F = 96500$ Кл/моль,

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

T – абсолютная температура в К,

$a(\text{окислитель})$ – активность окислителя

для разбавленных растворов активность окислителя равна концентрации окислителя $a[\text{окислитель}]$

$a(\text{восстановитель})$ – активность восстановителя

для разбавленных растворов активность восстановителя равна концентрации восстановителя $a[\text{восстановитель}]$

в *редокс-системах II типа*

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{m \cdot RT}{F \cdot n} \cdot \ln \frac{a(\text{окислитель}) a \text{H}^+}{a(\text{восстановитель})} = \varphi_0 + \frac{RT}{F \cdot n} \cdot \ln \frac{[\text{окислитель}] [\text{H}^+]^m}{[\text{восстановитель}]}$$

где n - число e^- , участвующих в окислительно-восстановительной реакции

m - число протонов, участвующих в окислительно-восстановительной реакции

φ_0 - стандартный редокс-потенциал при одинаковой активности окислителя и восстановителя и $a_{H^+}=1$

анализ уравнения Нернста-Петерса

- редокс-потенциал зависит от природы редокс-системы (зависит от φ_0),
от соотношения концентраций окислителя-восстановителя,
от активности H^+ для редокс-систем II типа
- редокс-потенциал не зависит от индифферентного электрода

если соединить электроды двух редокс-систем в цепь, то образуется **окислительно-восстановительная цепь**

в цепи будут идти окислительно-восстановительные реакции,

сопровождающиеся переносом e^- от электрода с низким редокс-потенциалом к электроду с высоким потенциалом

ЭДС окислительно-восстановительной цепи рассчитывают по формуле

$$E = \varphi_1 - \varphi_2$$

редокс-потенциалы рассчитывают по уравнению Нернста-Петерса..

389)биологическое значение редокс-потенциалов.

окислительно-восстановительные цепи имеют важное биологическое значение

ПР: цепь дыхательных ферментов в митохондриях, где каждый фермент - элемент редокс-системы

392)ионоселективные электроды

ионоселективные или мембранные электроды - электроды, имеющие мембрану, у которой

снаружи исследуемый раствор и внешний вспомогательный электрод,

внутри раствор известной концентрации и внутренней вспомогательный электрод

на внешней и внутренней поверхности мембраны ионы вещества мембраны обмениваются с ионами в растворах

обмен ионами происходит избирательно (селективно)

ПР: обмен ионов Na^+ K^+ Ca^{2+} Cl^-

в результате определенным образом меняется концентрация определенных ионов в растворах,
что изменяет потенциал вспомогательных электродов

ПР:

393)стеклянный электрод

стеклянный электрод - вариант мембранного электрода, избирательного к ионам Na^+ и H^+

электрод состоит из стеклянного сосуда, заполненного р-ром электролита, например, раствором 0,1M HCl

в растворе вспомогательный хлорсеребряный электрод AgCl

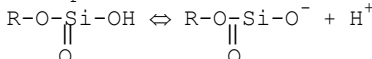
обычное стекло=сплав соды-известняка-песка $\rightarrow Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$

на внешней поверхности стекло в воде подвергается гидролизу

на внешней поверхности катионы Na^+ обмениваются на ионы H^+ внешнего раствора

на внешней поверхности стекла образуется пленка геля поликремниевой кислоты

поликремниевая кислота - слабый электролит



кислотные анионы остаются в стекле, катионы H^+ образуют в растворе у поверхности стекла слой катионов

двойной электрический слой образует электрическое поле и скачок потенциалов

на внутренней поверхности стекло в воде подвергается гидролизу..

итак, образуются два двойных электрических слоя - наружный и внутренний

если слой стекла тонкий, то можно считать, что у этих двойных слоев слой ионов в стекле общий

поэтому кроме «скачков потенциалов» наружная поверхность-стекло, стекло-внутренняя поверхность

можно говорить о «скачке потенциалов» наружная поверхность-внутренняя поверхность

слоем ионов внутри стекла можно пренебречь

для тонкой стеклянной мембраны потенциал внешней поверхности рассчитывается по уравнению Нернста

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{F \cdot n} \cdot \ln \frac{a(H^+)_{ex}}{a(H^+)_{int}}$$

активность ионов внутренней поверхности влияет на потенциал внутреннего электрода сравнения

различают ионоселективные электроды по агрегатному состоянию мембраны

- твердые мембраны

ПР: стеклянный электрод

- жидкие мембраны

ПР: мембраны из хлорбензола, толуола

394)ферментные электроды. есть ферментные ионоселективные электроды, мембраны которых содержат ферменты

ферменты запускают специфические реакции определенных веществ с образованием определенных ионов,

а мембраны обменивают определенные ионы, что изменяет потенциал вспомогательных электродов

ферментные ионоселективные электроды позволяют обнаружить определенные вещества

ПР: мембрана, содержащая уреазу

уреаза катализирует реакцию превращения мочевины в ион аммония

мембрана селективна к ионам аммония

381) классификация электродов

есть классификация электродов по механизму возникновения потенциала

- **ионно-металлические**

причина «скачка потенциалов» - обмен ионами на границе металл-раствор электролита

ПР: цинковый электрод в растворе соли

- **редокс-электроды**

причина «скачка потенциалов» - обмен e⁻ на границе металл-раствор электролита в ходе ОВ реакций

ПР: платиновая пластинка в растворе ионов Fe³⁺ и Fe²⁺

- **мембранные**

причина «скачка потенциалов» - обмен ионами на границе мембрана-раствор электролита

ПР: стеклянный электрод

382) электроды I, II рода

ионно-металлические электроды делятся на электроды I рода и электроды II рода

- **электроды I рода**

потенциал электродов I рода определяется превращением одного вида ионов

обратимы относительно одного вида ионов

ПР: цинковый электрод в растворе соли, водородный электрод

- **электроды II рода**

потенциал электродов II рода определяется превращением двух видов ионов

обратимы относительно двух видов ионов раствора

ПР: хлорсеребряный электрод

электроды определения

электроды, используемые для определения ионов - **электроды определения**

например, если потенциал электрода зависит от концентрации ионов H⁺, то электрод служит для определения pH

ПР: потенциал водородного электрода

при высокой концентрации ионов H⁺ (при pH > 7) электрод зарядится (+)

при низкой концентрации ионов H⁺ (при pH < 7) электрод зарядится (-)

потенциал водородного электрода рассчитывают по формуле

$$\varphi = \varphi_0 - \frac{RT}{nF} \cdot \ln C_{H^+} = \frac{RT}{nF} \cdot \ln a_{H^+} = 2,303 \frac{RT}{nF} \cdot \lg C_{H^+}$$

$$pH = -\lg C_{H^+} = -\frac{\varphi \cdot nF}{2,303 \cdot RT}$$

ПР: **стеклянный электрод**

стеклянный электрод - вариант ионоселективного электрода - избирательны к ионам Na⁺ и H⁺

электрод состоит из стеклянного сосуда, заполненного р-ром с H⁺, например, раствором 0,1M HCl

в растворе вспомогательный хлорсеребряный электрод AgCl

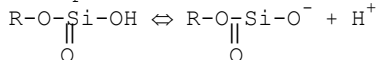
обычное стекло = сплав соды-известняка-песка → Na₂O*CaO*6SiO₂

на внешней поверхности стекло в воде подвергается гидролизу

на внешней поверхности катионы Na⁺ обмениваются на ионы H⁺ внешнего раствора

на внешней поверхности стекла образуется пленка геля поликремниевой кислоты

поликремниевая кислота - слабый электролит



кислотные анионы остаются в стекле, катионы H⁺ образуют в растворе у поверхности стекла слой катионов

двойной электрический слой образует электрическое поле и скачок потенциалов

на внутренней поверхности стекло в воде подвергается гидролизу.

итак, образуются два двойных электрических слоя - наружный и внутренний

если слой стекла тонкий, то можно считать, что у этих двойных слоев слой ионов в стекле общий

поэтому кроме «скачков потенциалов» наружная поверхность-стекло, стекло-внутренняя поверхность

можно говорить о «скачке потенциалов» наружная поверхность-внутренняя поверхность

слоем ионов внутри стекла можно пренебречь

для тонкой стеклянной мембраны потенциал внешней поверхности рассчитывается по уравнению Нернста

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{F \cdot n} \cdot \ln \frac{a(H^+)_{ex}}{a(H^+)_{int}}$$

активность ионов H⁺ внешней поверхности влияет на потенциал внешнего электрода сравнения

активность ионов H⁺ внутренней поверхности влияет на потенциал внутреннего электрода сравнения

активность ионов H⁺ внешней поверхности зависит от pH исследуемого раствора

в итоге, потенциал внутреннего вспомогательного электрода зависит от pH исследуемого раствора

этот потенциал измеряется в цепи с внешним вспомогательным электродом - электродом сравнения

стеклянным электродом пользуются при pH от 2 до 12

перед работой стеклянные электроды калибруют по растворам с известным pH

399) потенциометрическое титрование. кривая титрования. определение точки эквивалентности. Точка эквивалентности.

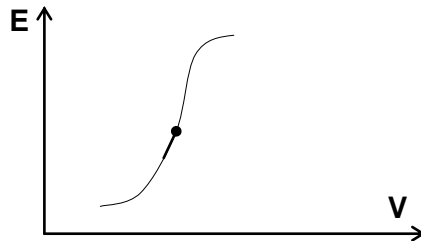
потенциометрия - метод измерения электродных потенциалов

для измерения электродных потенциалов из двух разных электродов собирают гальванический элемент

гальванический элемент включают в электрическую цепь и измеряют эдс

в качестве второго электрода используют электрод сравнения различают прямой метод измерения и косвенный метод измерения при прямом методе используют окислительно-восстановительные электроды косвенный метод применяют, если металл электрода реагирует с водой.. при косвенном методе используют ионоселективные электроды значение потенциометрии:

- потенциометрия применяется для определения рН, концентрации электролитов..
 - потенциометрия применяется для потенциометрического титрования достоинство кондуктометрического титрования - титрование без индикаторов
- ПР: титрование мутных или окрашенных растворов для ациди-алкалиметрии используют стеклянный электрод для оксидиметрии используют редокс-электрод кривая титрования



Точка эквивалентности - точка перегиба кривой

400) Потенциал покоя и действия в живой клетке. 372) диффузионный потенциал.

при контакте двух растворов разных концентраций растворенное вещество диффундирует в раствор с меньшей концентрацией диффундируют и катионы, и анионы если диффузия катионов и анионов разная, то возникает две волны ионов в итоге, менее концентрированный раствор приобретает заряд быстрых ионов более концентрированный раствор приобретает заряд медленных ионов возникает **диффузионный потенциал**

диффузионный потенциал сохраняется пока идет разноскоростная диффузия возникшее электрическое поле будет усреднять скорость движения ионов значение диффузного потенциала:

- диффузный потенциал возникает в гальванических элементах диффузный потенциал уменьшает эдс для ускорения движения ионов в гальванических элементах применяют мостики с раствором KCl особенность ионов K^+ и Cl^- - одинаковая скорость диффузии в растворах
- диффузный потенциал возникает при повреждении клеток, когда при повреждении мембран возникает контакт р-ров разных концентраций

мембранный потенциал

при контакте двух растворов разных концентраций, разделенных проницаемой мембраной, растворенное вещество диффундирует в раствор с меньшей концентрацией диффундируют и катионы, и анионы

если мембрана полупроницаема и задерживает диффузию или катионов, или анионов, то один раствор приобретает заряд ионов, которые прошли через мембрану, другой раствор приобретает заряд ионов, которые не прошли через мембрану

внутренняя поверхность мембраны приобретает один потенциал, наружная поверхность - другой потенциал разность потенциалов на мембране есть **мембранный потенциал**

причина мембранного потенциала - неравномерное распределение ионов по обе стороны полупроницаемой мембраны возникшее при этом электрическое поле будет препятствовать дальнейшей диффузии ионов

ПР: мембранный потенциал у клетки

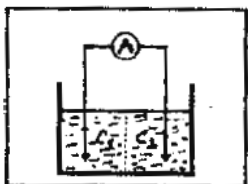
мембрана клетки не пропускает ионы K^+ , Na^+

в покое концентрация ионов K^+ внутри клетки приблизительно в 35 раз больше, чем снаружи концентрация ионов Na^+ вне клетки примерно в 10 раз больше, чем внутри

в покое заряд ионов внеклеточного в-ва 0, заряд ионов цитоплазмы (-)

мембранный потенциал в покое, в невозбужденном состоянии, клетки - **потенциал покоя ПП**
мембранный потенциал при возбуждении клетки - **потенциал действия ПД**

модель мембранного потенциала в клетке - концентрационный элемент Нернста



разность потенциалов в элементе Нернста рассчитывают по уравнению Нернста

$$E = \frac{RT}{F \cdot n} \cdot \ln \frac{c_1}{c_2}, \text{ где } R - \text{универсальная газовая постоянная,}$$

T - абсолютная температура,
 F - число Фарадея,
 n - заряд переносимого иона через мембрану,

c - концентрация ионов в растворах
 для клетки имеет значение концентрации ионов K^+ , Na^+ , Cl^-
 эти концентрации - результат движения ионов ч/з мембрану из клетки и в клетку
 движение ионов ч/з мембрану характеризуют коэффициенты проницаемости ионов
 у клетки в покое коэффициенты проницаемости ионов K^+ , Na^+ , Cl^- соотносятся $p_{K^+}:p_{Na^+}:p_{Cl^-}=1:0,04:0,45$
 Гольдман-Ходжкин-Катц рассчитали мембранный потенциал по проницаемости ионов K^+ , Na^+ , Cl^-

$$E = \frac{RT}{F \cdot n} \cdot \ln \frac{p_K \cdot [K_e^+] + p_{Na} \cdot [Na_e^+] + p_{Cl} \cdot [Cl_i^-]}{p_K \cdot [K_i^+] + p_{Na} \cdot [Na_i^+] + p_{Cl} \cdot [Cl_e^-]}, \text{ где } p - \text{ коэффициенты проницаемости ионов}$$

неравномерное распределение ионов K^+ , Na^+ , Cl^- между внутренней и наружной поверхностями мембраны - причина возникновения потенциала покоя ПП.