



**ОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ  
КАФЕДРА ХИМИИ**

## **Гальванические цепи**

- 1. Потенциометрическое титрование.**
- 2. Направление окислительно-восстановительных процессов.**

**Лектор: Степанова Ирина Петровна,  
доктор биологических наук, профессор,  
зав. кафедрой химии**

# Потенциометрический метод анализа

Потенциометрический метод анализа основан на использовании зависимости ЭДС электрохимической цепи от активности анализируемого иона.



*Потенциометрический метод анализа*

**К  
потенциометру**

**Электрод  
сравнения**

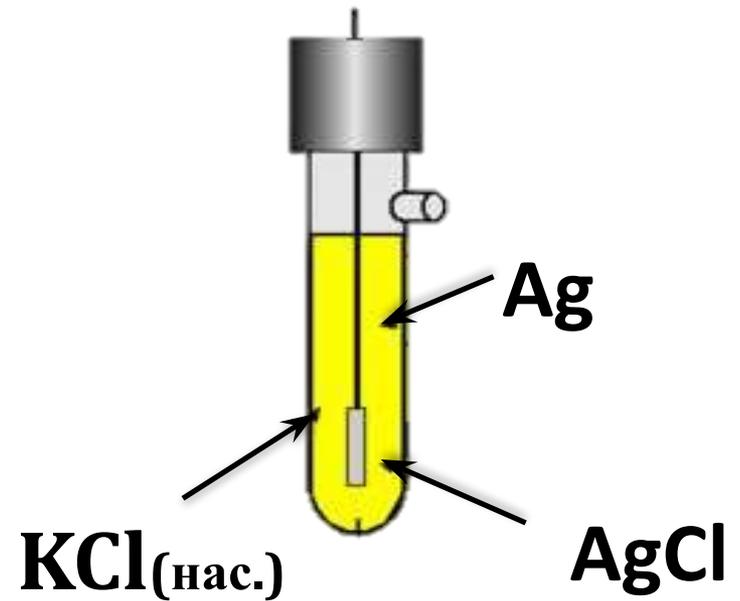


**Электрохимические  
цепи содержат два  
электрода:  
электрод  
определения  
(индикаторный) и  
электрод  
сравнения.**

**Индикаторн  
ый электрод**

**Хлорсеребряный  
электрод –  
электрод сравнения**

**Схема электрода:  
Ag, AgCl KCl(нас.)**

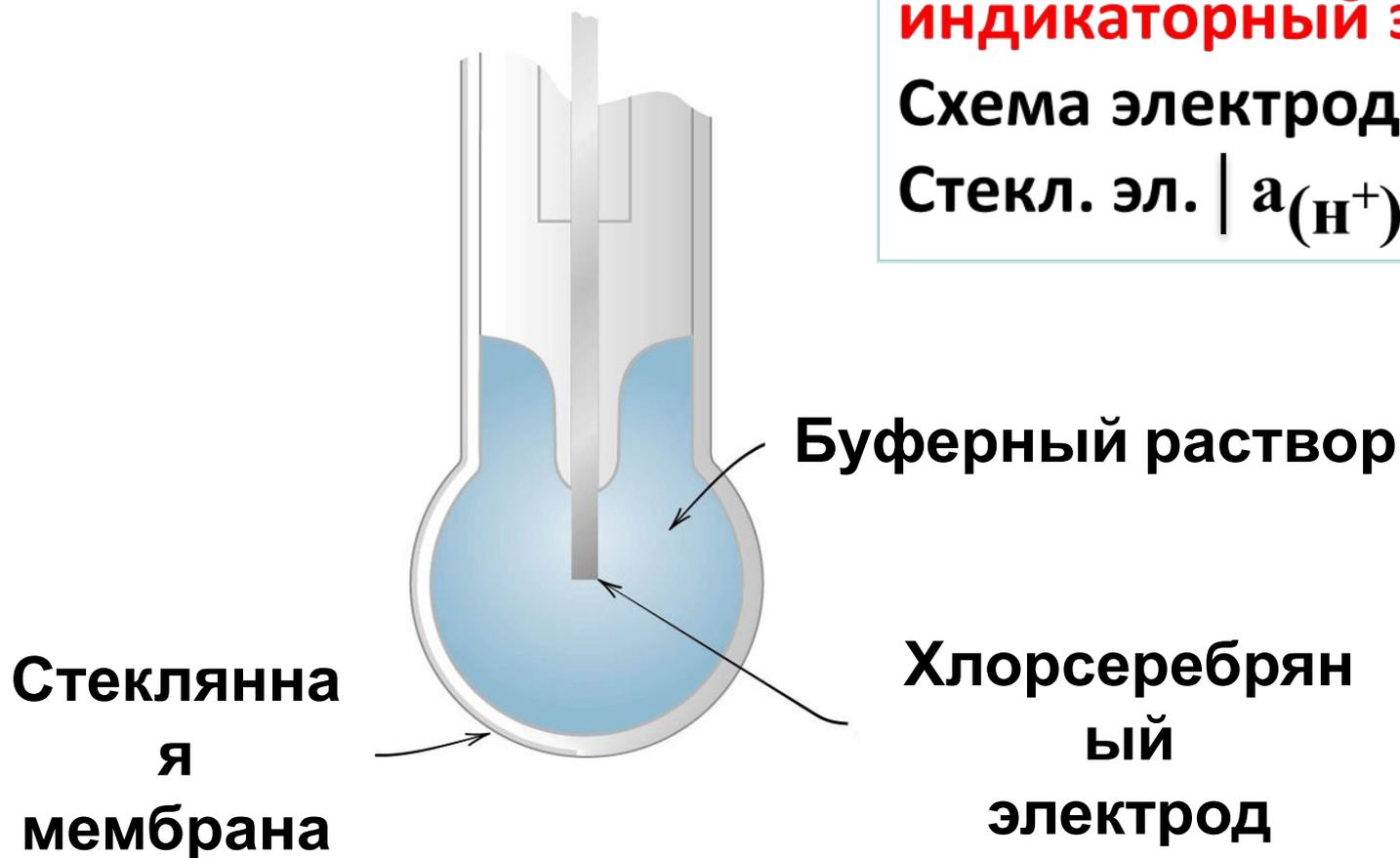


*Потенциометрический метод анализа*

**Стеклянный электрод –  
индикаторный электрод**

**Схема электрода:**

**Стекл. эл. |  $a_{(H^+)}$  - ?**



**Стеклянный электрод –  
индикаторный электрод**

**Схема электрода:**

**Стекл. эл.  $a_{(H^+)}$  - ?**



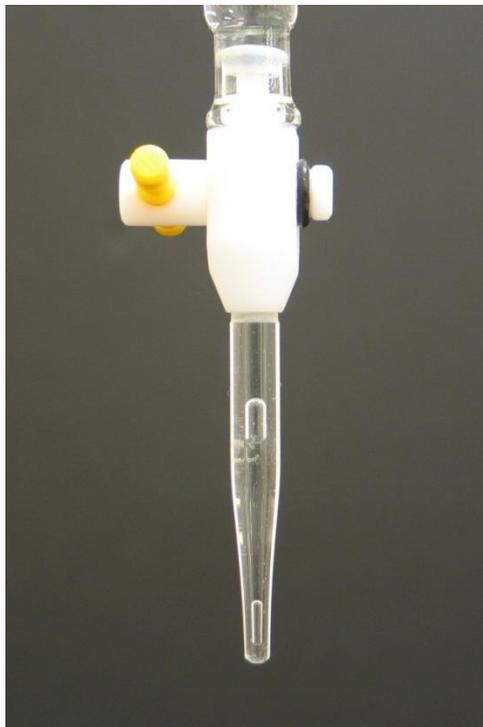
*Потенциометрический метод анализа*

**Виды потенциометрического анализа:**

- **прямая потенциометрия, или ионометрия;**
- **потенциометрическое титрование.**

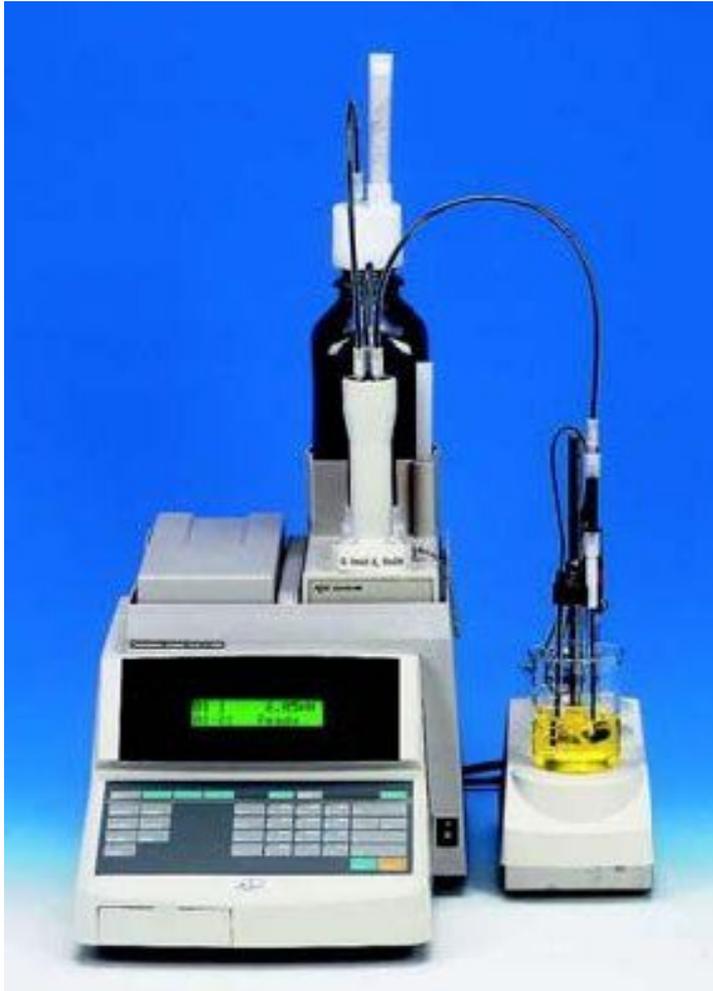
**Метод прямой потенциометрии основан на определении концентрации иона непосредственно по измеренной ЭДС электрохимической цепи.**

Потенциометрическое титрование основано на определении точки эквивалентности по резкому изменению в ней ЭДС электрохимической цепи.



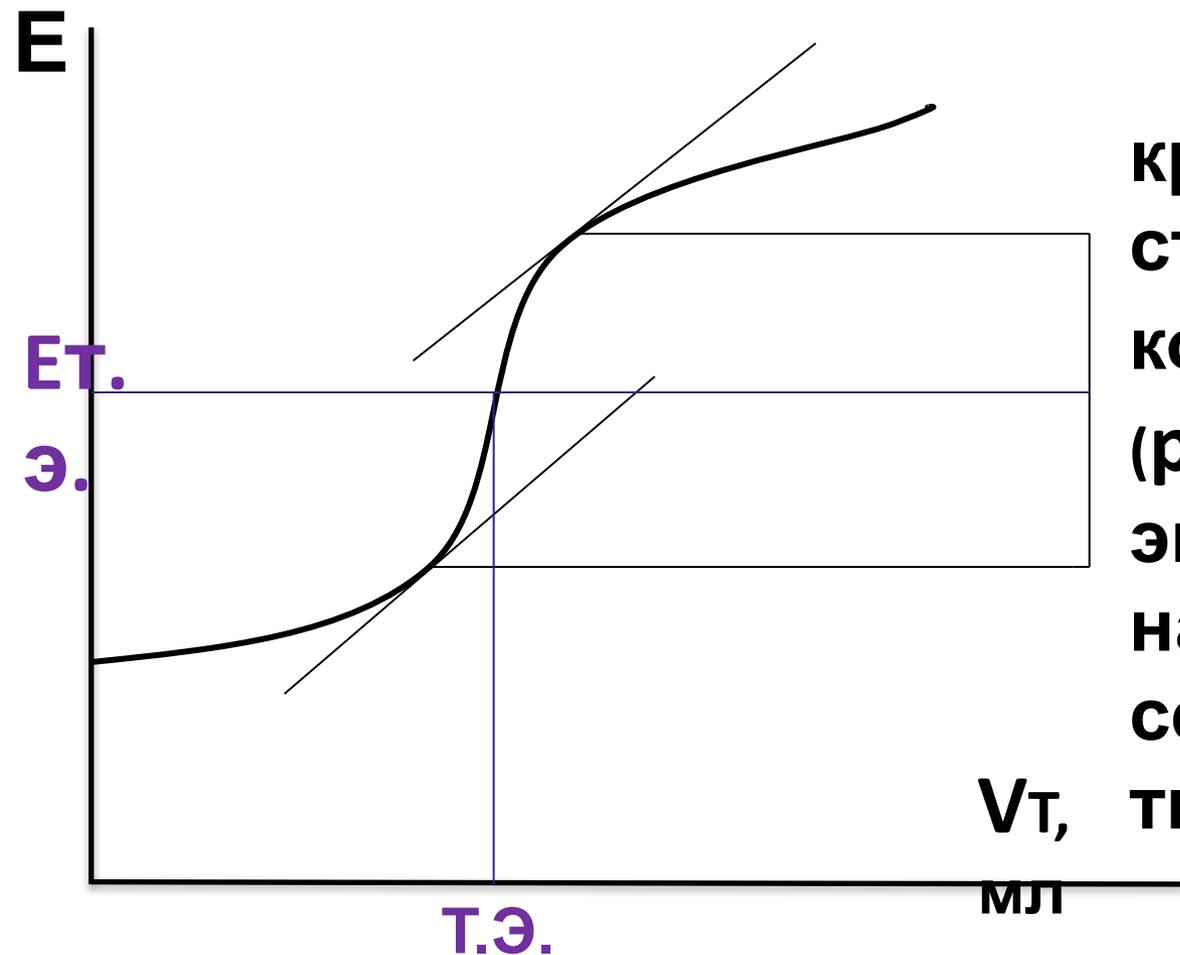
***Техника титрования:***  
заполнение кончика бюретки

# *Потенциометрический метод анализа*



## *Техника титрования*

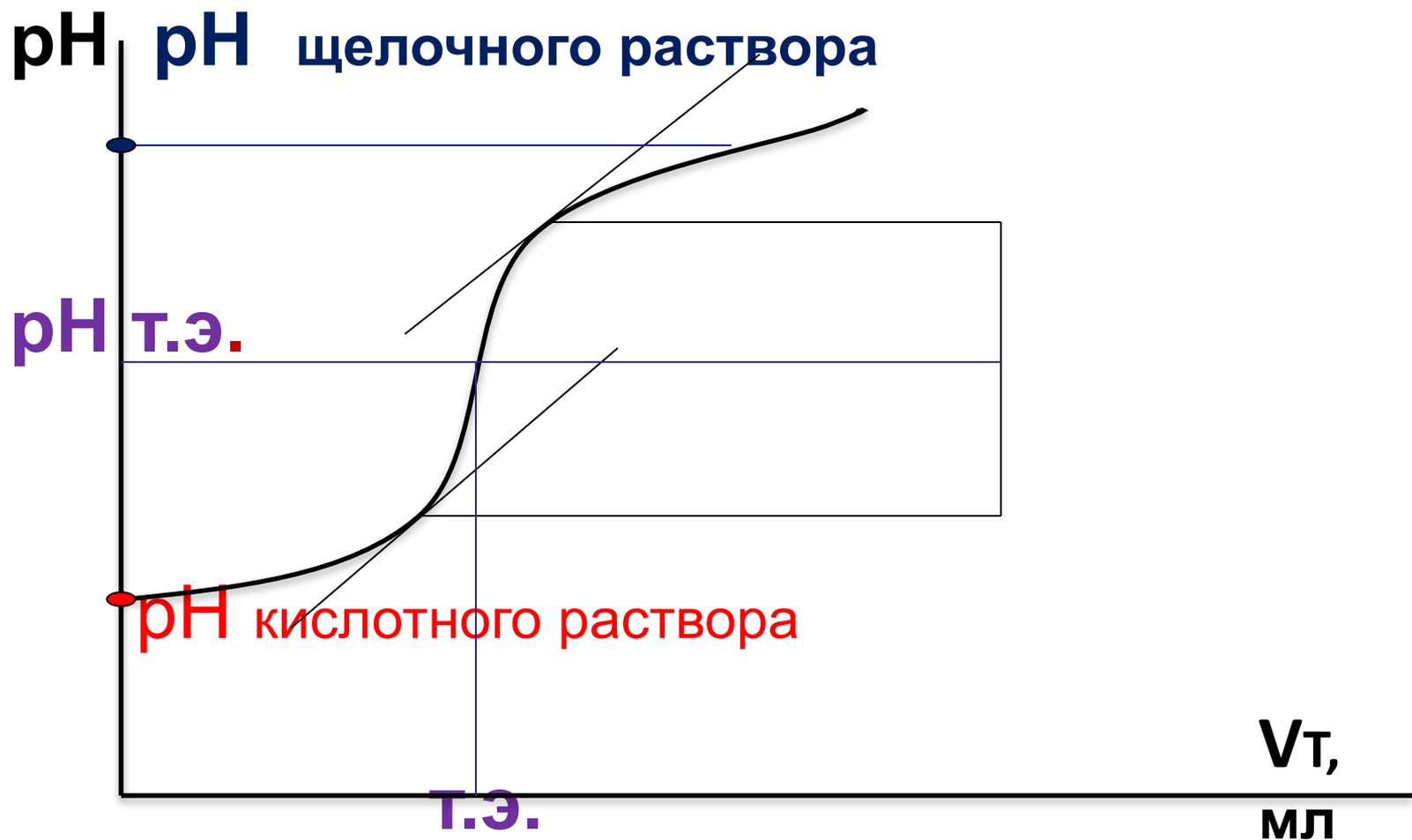
## Потенциометрическое титрование



**Интегральная кривая титрования строится в координатах  $E - V_t$  ( $pH - V_t$ ). Точка эквивалентности находится в середине скачка титрования.**

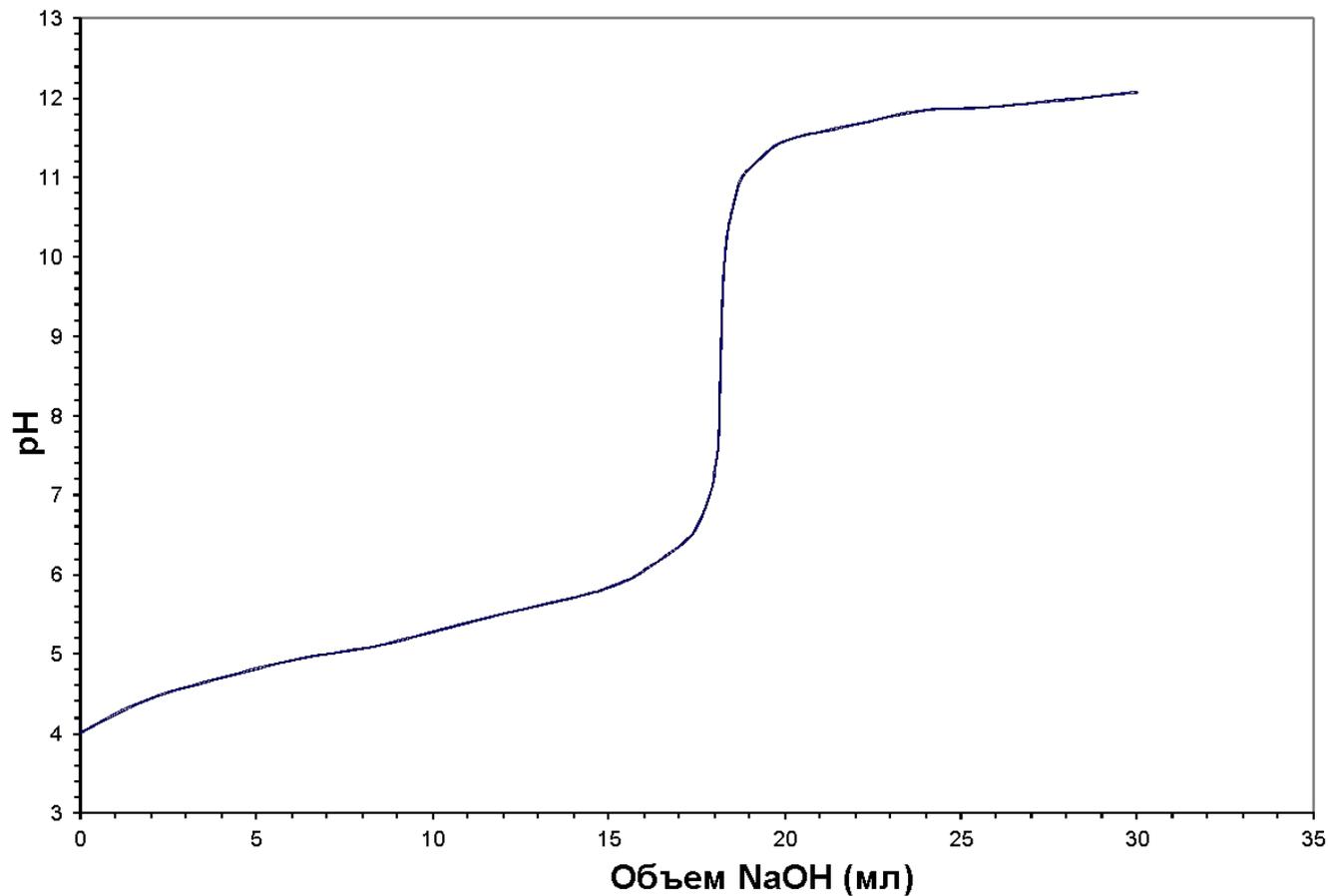
**Интегральная кривая титрования**

# Алкалиметрия

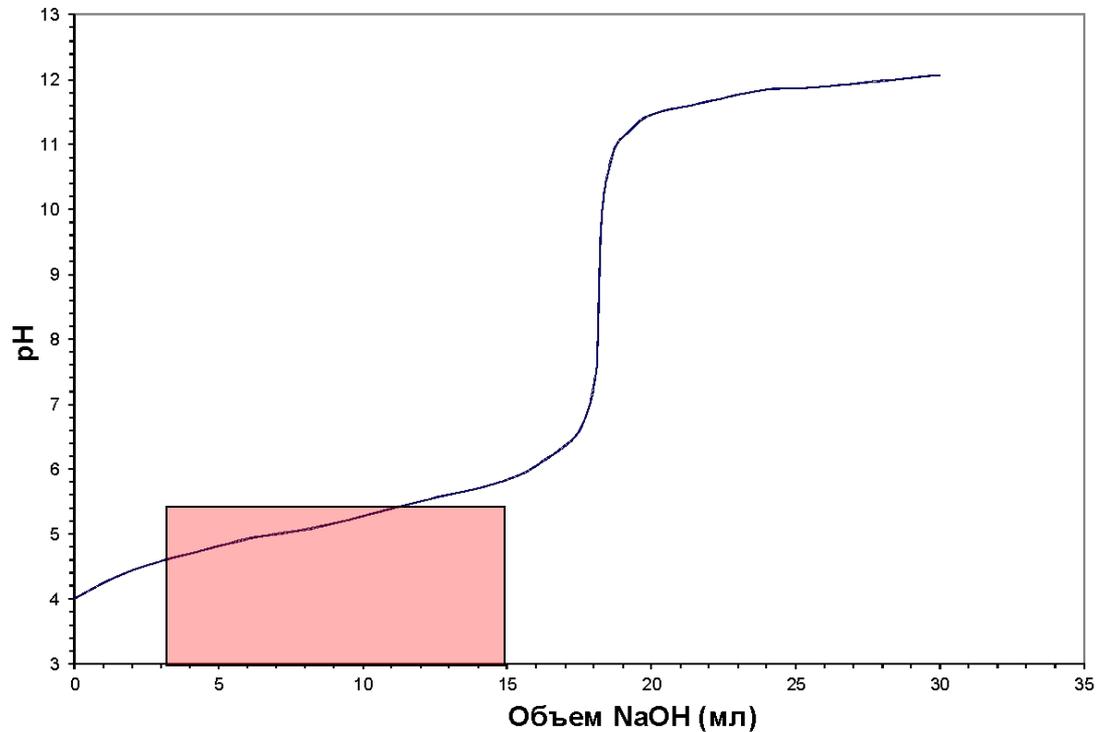


## Потенциометрическое титрование

# Построение интегральной кривой

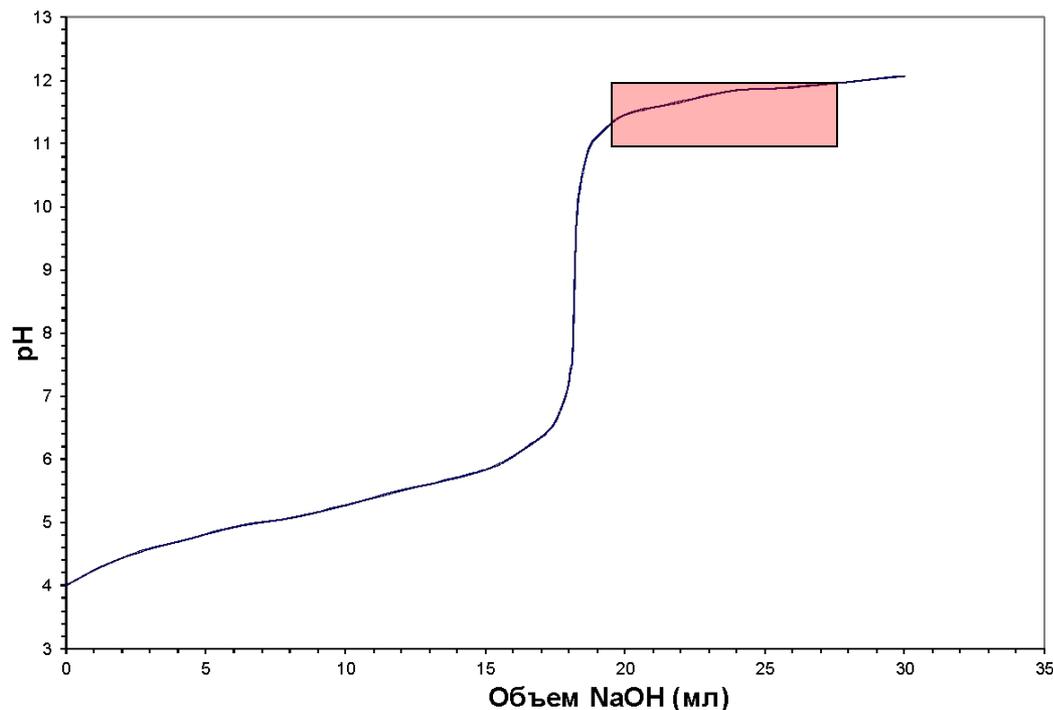


## Потенциометрическое титрование



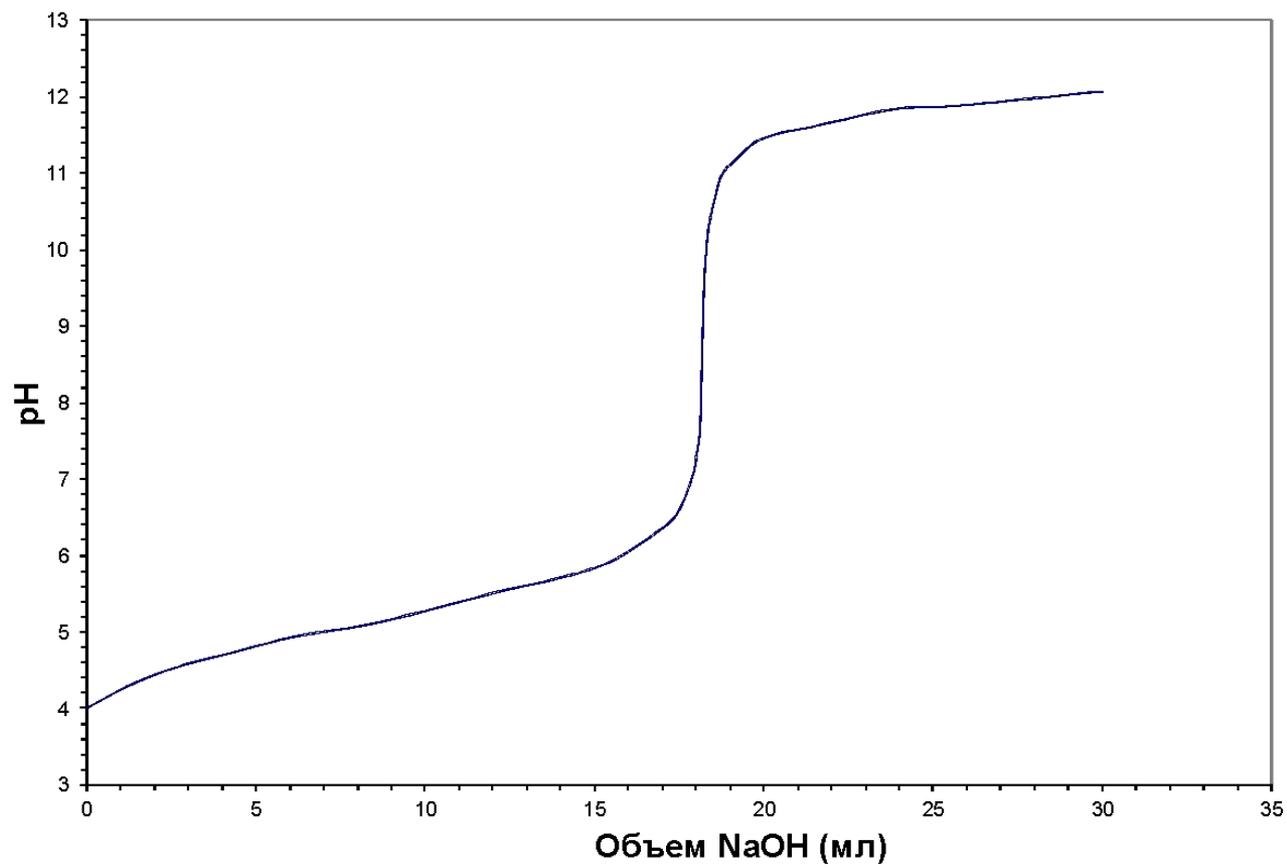
**В этом диапазоне pH изменяется незначительно из-за незначительного изменения  $H^+$  ионов.**

## Потенциометрическое титрование

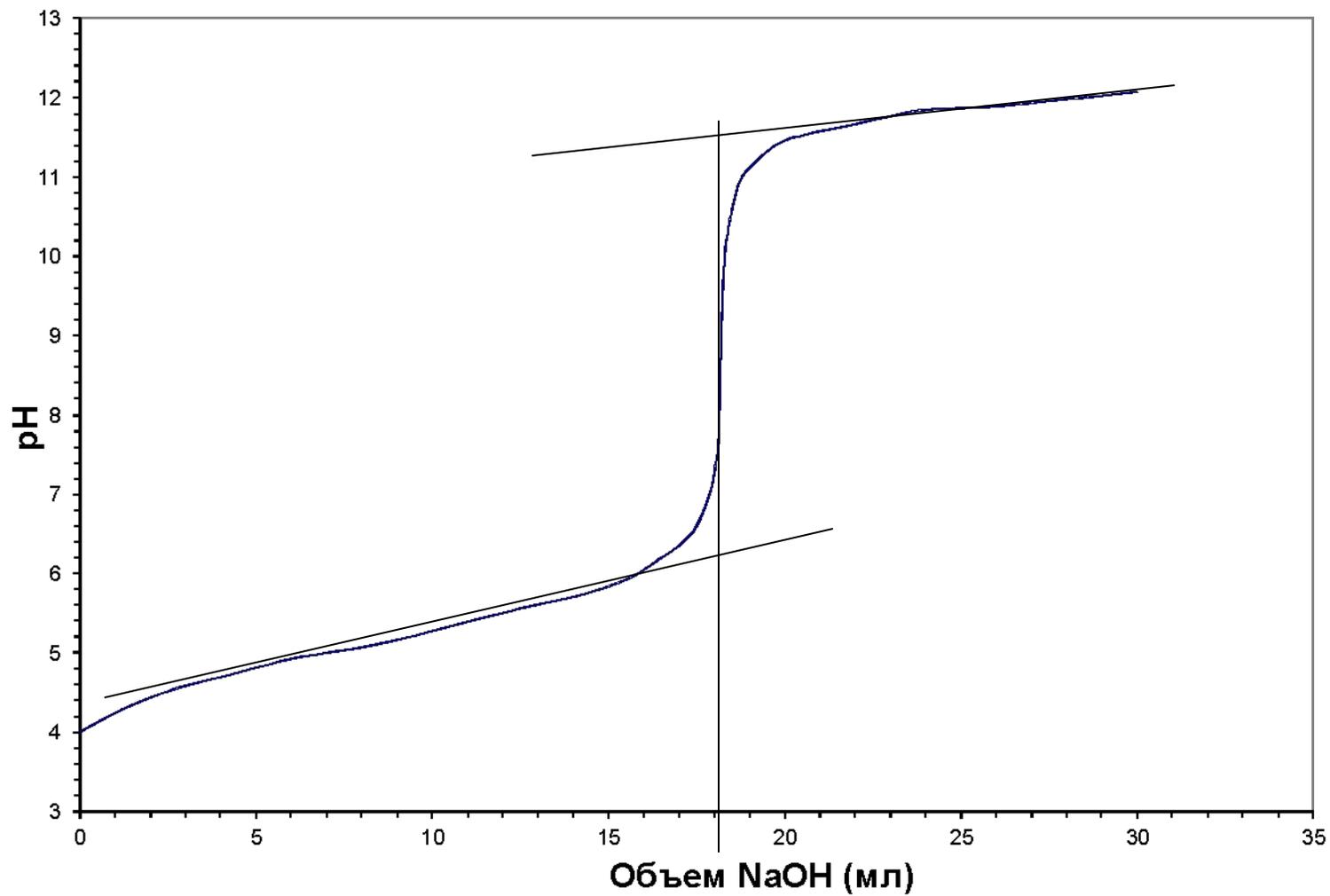


**В этом диапазоне pH изменяется незначительно из-за незначительного изменения концентрации  $\text{OH}^-$ -ионов.**

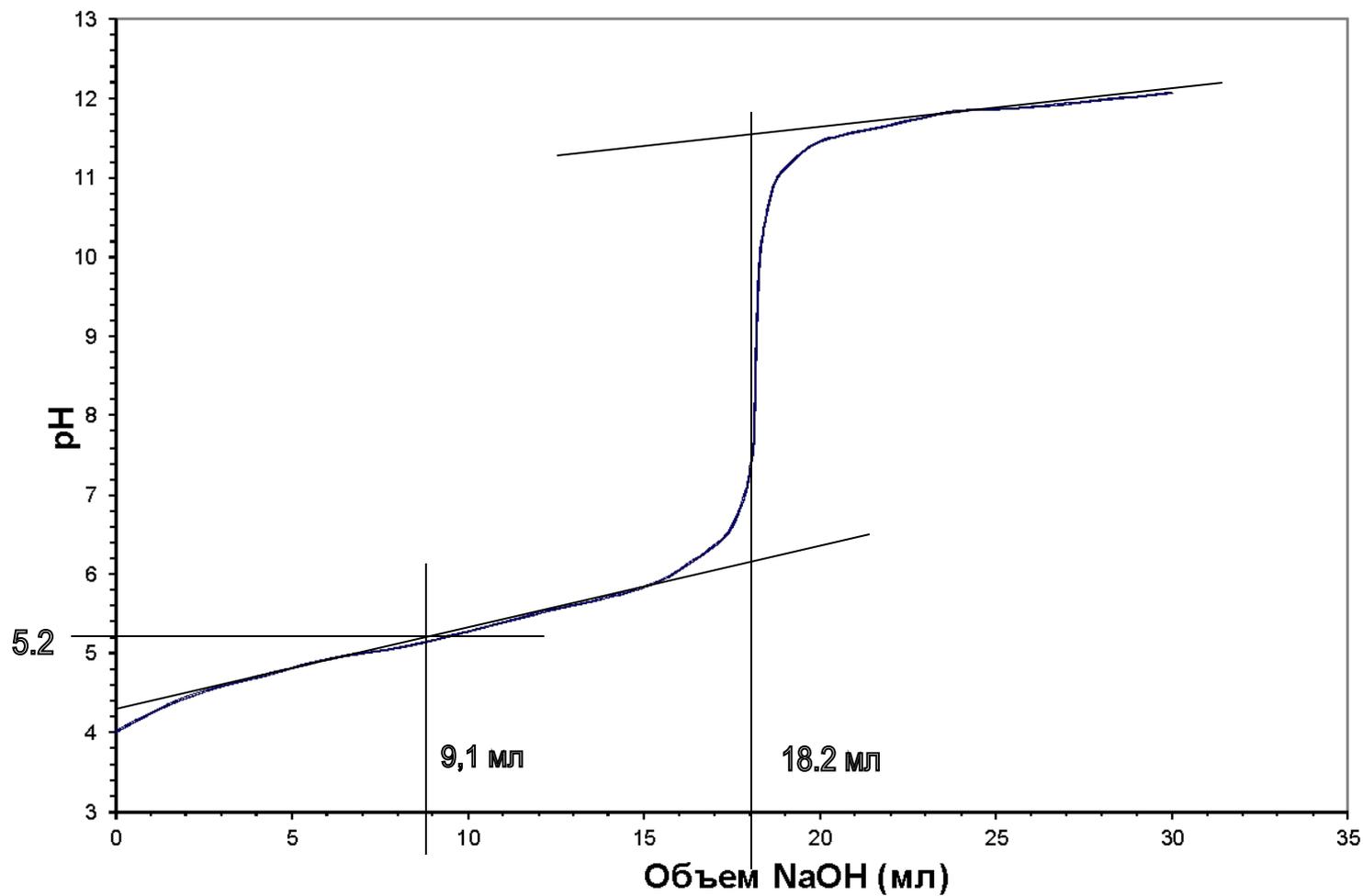
## Потенциометрическое титрование



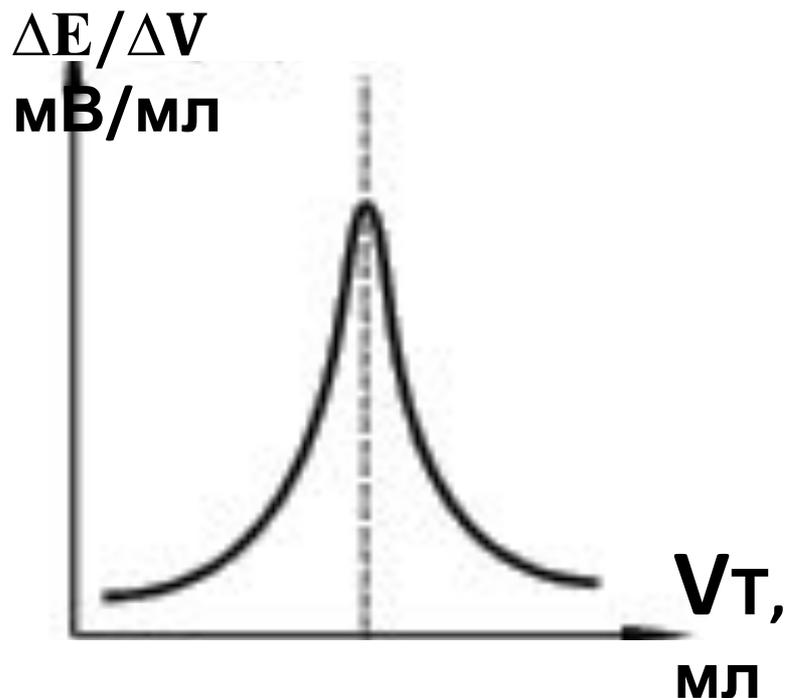
# Потенциометрическое титрование



## Потенциометрическое титрование



*Потенциометрический метод анализа*



Дифференциальная  
кривая  
титрования

**Дифференциальная  
кривая титрования**  
строится в координатах:  
 **$\Delta E / \Delta V - V_T$** . Точка  
эквивалентности  
находится в вершине  
кривой титрования. Эта  
кривая дает более точное  
определение т.э., чем  
интегральная.

**Количественные расчеты производят по закону эквивалентов:**

$$C\left(\frac{1}{z}X\right)V(X) = C\left(\frac{1}{z}T\right)V(T)$$

**Метод потенциометрического титрования применяют при анализе мутных, загрязненных и окрашенных растворов в смешанных и неводных растворителях.**

## Направление окислительно-восстановительных процессов

ОКИСЛИТЕЛЬНО-восстановительный процесс будет протекать в нужном направлении при условии, что разность электродных потенциалов будет положительной.

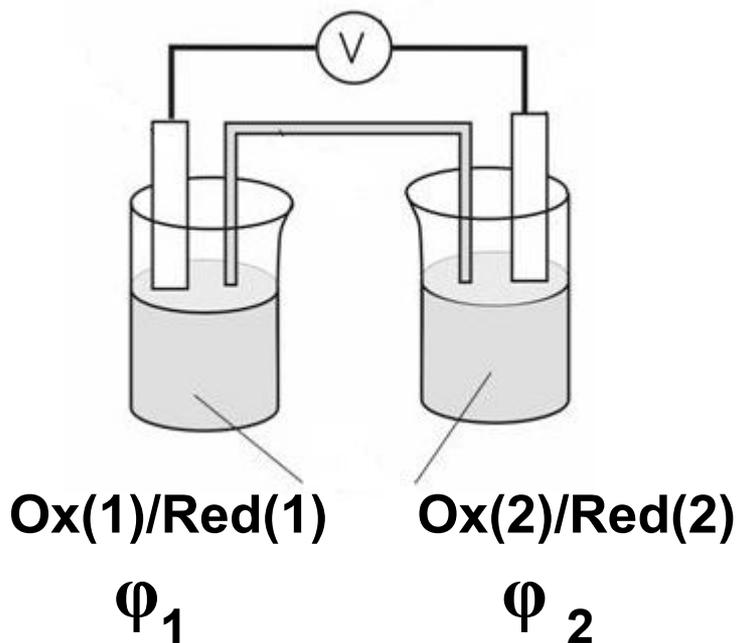
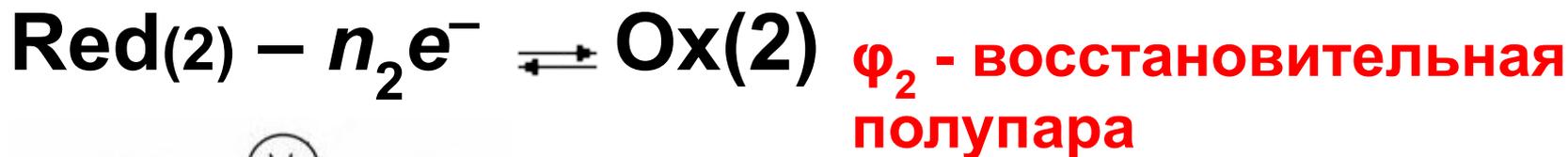
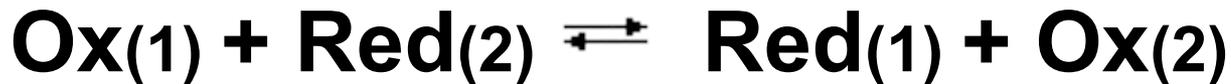
**Стеклянный электрод — индикаторный электрод**

Схема электрода:

Стекл. эл.  $a_{(H^+)} - ?$



Окислительно-восстановительную систему можно расчленить на две полупары:



$$E = \varphi_1 - \varphi_2$$

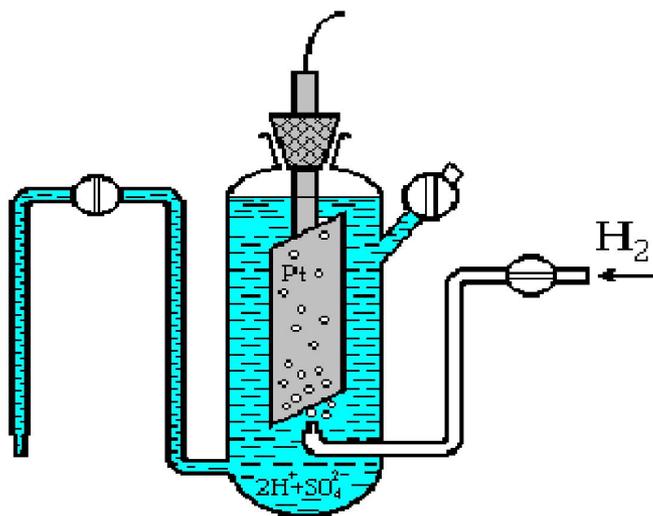
$$E > 0 \quad \rightarrow$$

$$E < 0 \quad \leftarrow$$

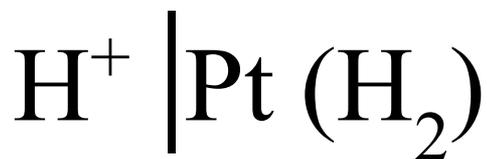
*Направление окислительно-восстановительных процессов*

**Часто вместо таких полупар рассматривают две полуреакции, в которые включают не только атомы, изменяющие свою степень окисления, но и взаимодействующие с ними ионы  $H^+$  и  $OH^-$ . Любая полупара, играющая в одной о/в реакции роль окислительной, может в другой реакции играть роль восстановительной.**

*Направление окислительно-восстановительных процессов*

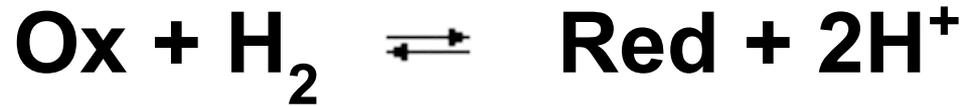


**Нормальный  
водородный электрод**



**Потенциал электрода, измеренный в стандартных условиях ( $T = 298\text{K}$ ,  $P = 1\text{ атм}$ ,  $\text{ап.о.и.} = 1\text{M}$ ) по отношению к стандартному водородному электроду, называется *стандартным* или *окислительно-восстановительным* ( $\varphi^\circ$ ).**

*Направление окислительно-восстановительных процессов*



$$E^\circ = \varphi^\circ(\text{Ox/Red}) - \varphi^\circ(\text{H}^+/\text{1/2H}_2) = \varphi^\circ(\text{Ox/Red})$$

**Данные стандартного потенциала полуреакции восстановления  $\varphi^\circ$  приведены в справочниках.**

**Окислительно-восстановительный процесс протекает в прямом направлении до конца при любых начальных условиях, если  $E > 0,4$  В.**

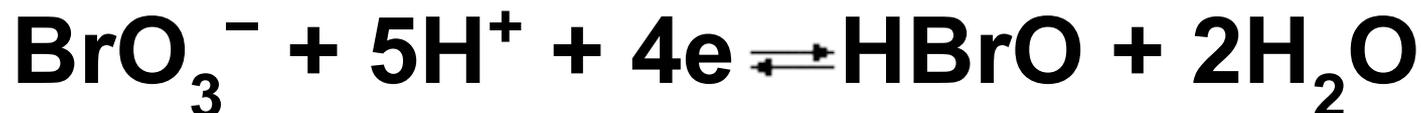
## *Направление окислительно-восстановительных процессов*

Чем выше значение стандартного электродного потенциала  $\varphi^0$ , тем выше у данной полупары окислительная способность, т.е. на этом электроде будет протекать процесс восстановления ( $+ e^-$ ). На электроде с более отрицательным значением  $\varphi^0$  протекает процесс окисления ( $- e^-$ ). У такой полупары выше восстановительная способность.

**Ряд ред-ок потенциалов:**  
**Полуреакция**

Повышение  
окисл.  
способности

Повышение  
восст.  
способности



$\varphi^\circ, \text{В}$

1,45

1,33

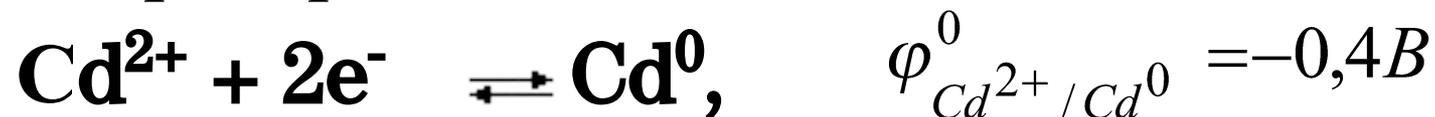
1,3

0,56



*Направление окислительно-восстановительных процессов*

*Например:*



$$\varphi_{\text{IO}_3^-/\text{I}^-}^0 = +1,085\text{В}$$

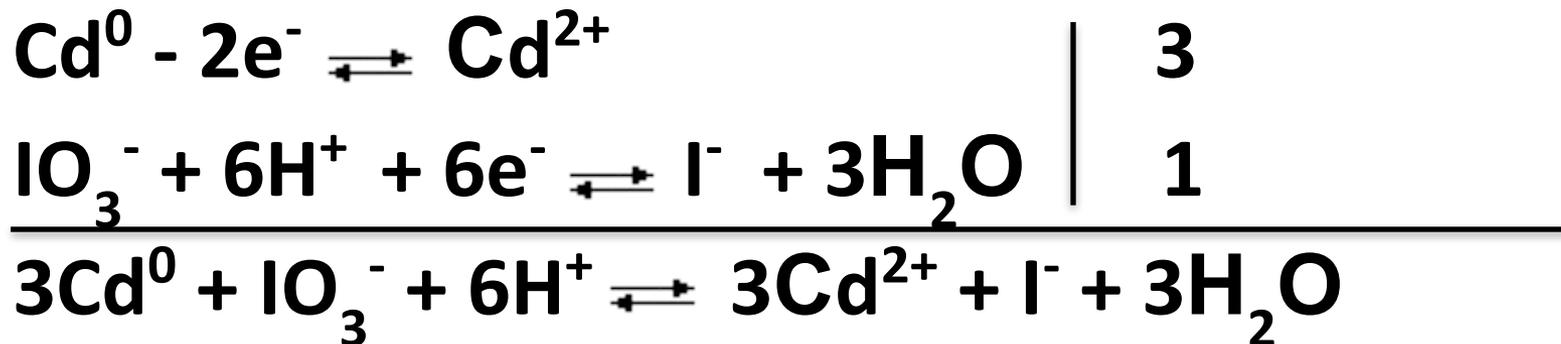
*Направление окислительно-восстановительных процессов*

Первая система является системой восстановителя. На этом электроде будет протекать процесс отдачи электронов (процесс окисления):  $\text{Cd}^0 - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}^{2+}$

Вторая система – система окислителя. На этом электроде будет протекать процесс присоединения электронов (процесс восстановления):  $\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$

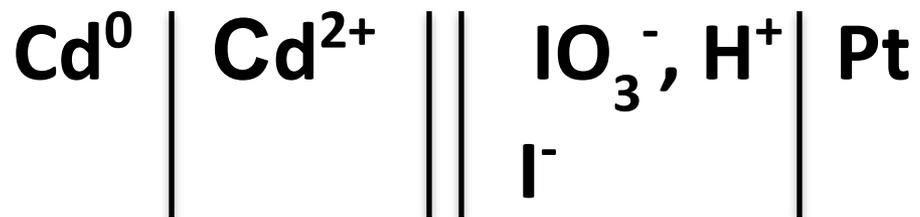
*Направление окислительно-восстановительных процессов*

**Суммарное уравнение реакции:**



*Направление окислительно-восстановительных процессов*

**Гальваническая цепь:**



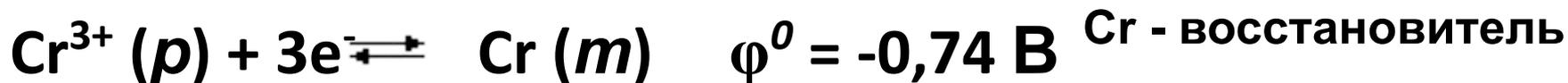
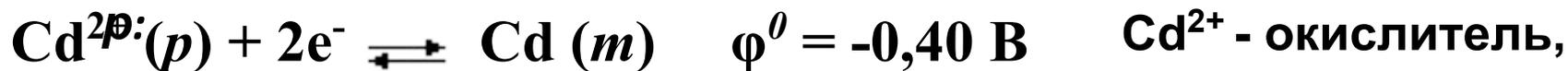
$$E = \varphi^\circ \text{IO}_3^-/\text{I}^- - \varphi^\circ \text{Cd}^{2+}/\text{Cd}^0 = 1,085 - (-0,4) = 1,485$$

**V**

**$E > 0$ , процесс возможен.**

Направление окислительно-восстановительных процессов

Например



**Анод**

**(окисление):**

**Катод**

**(восстановление):**



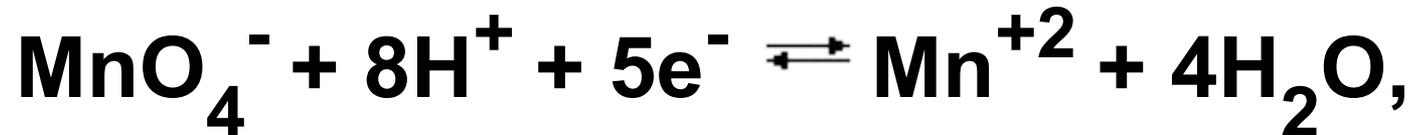
$E = \varphi_{\text{катода}}^0 - \varphi_{\text{анода}}^0$

$E = -0,40 - (-0,74)$

$E = 0,34 \text{ В}$

*Направление окислительно-восстановительных процессов*

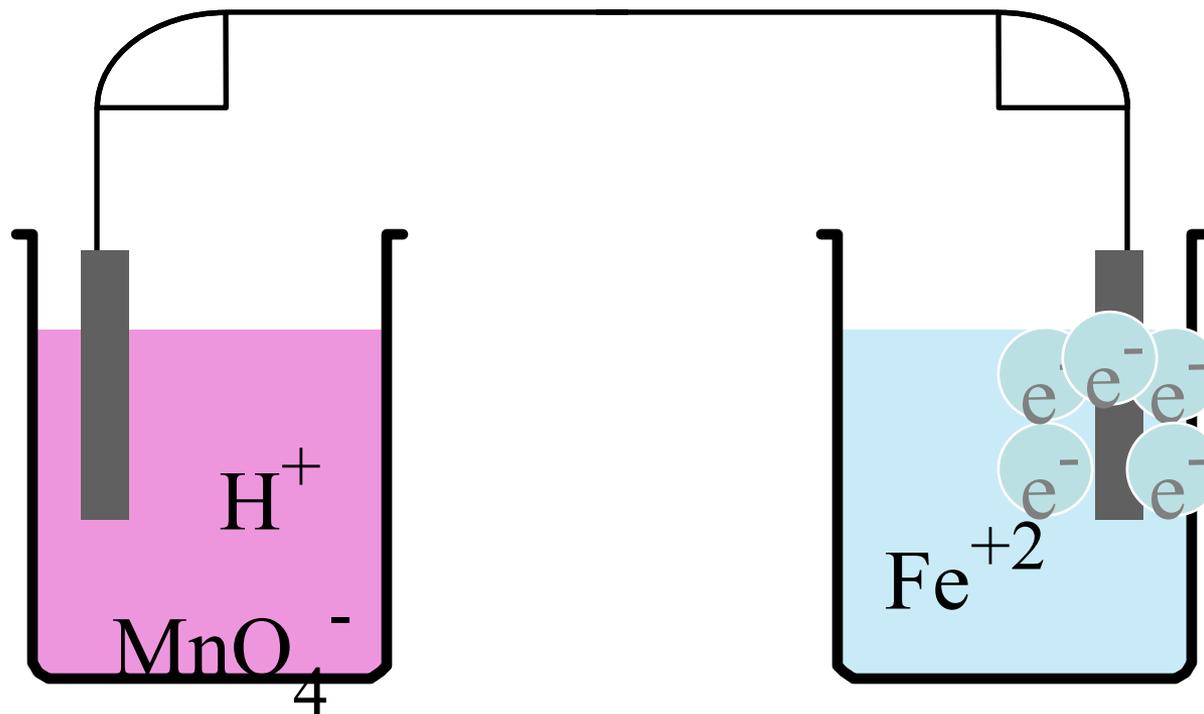
**Например:**



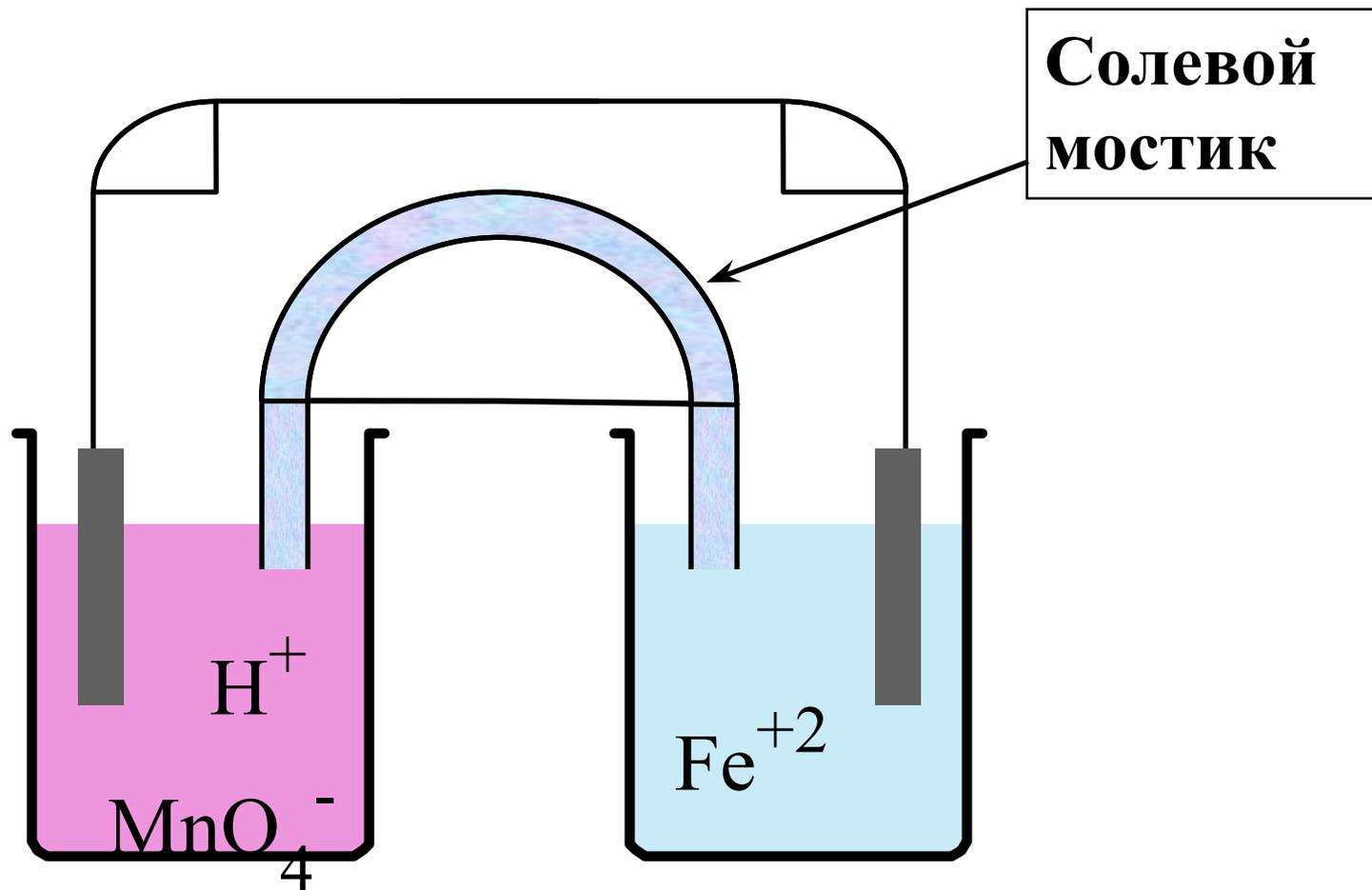
$$\varphi^0_{\text{MnO}_4^-, \text{H}^+/\text{Mn}^{+2}} = 1,51 \text{ B}$$



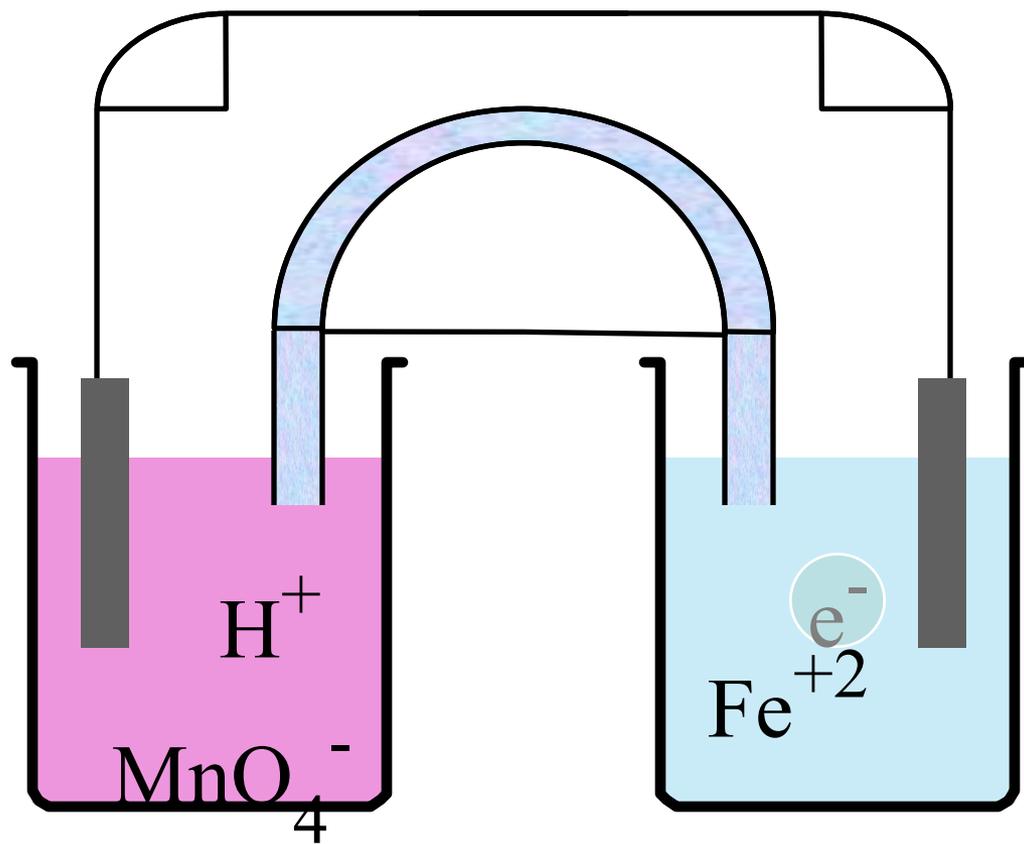
*Направление окислительно-восстановительных процессов*



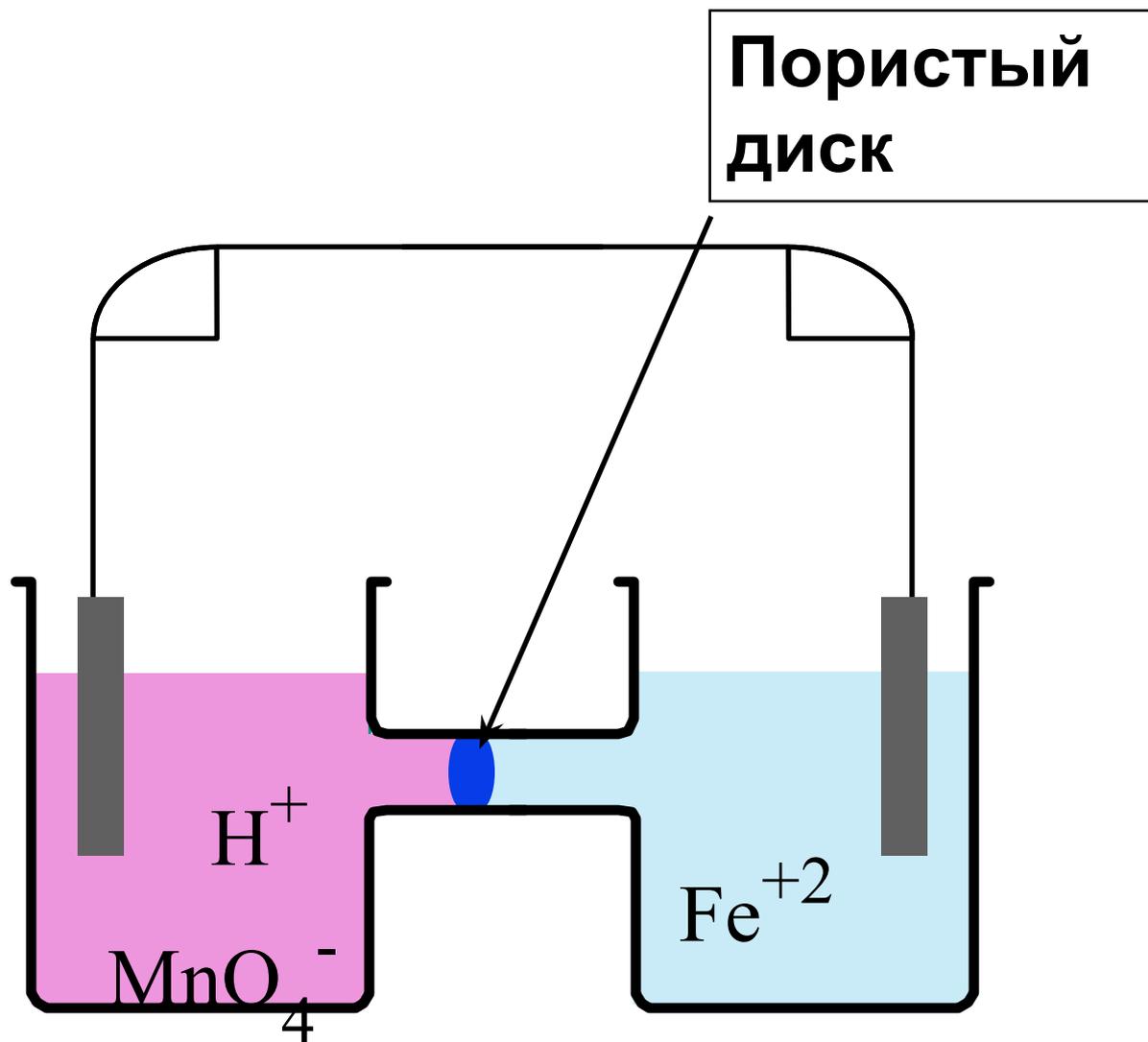
*Направление окислительно-восстановительных процессов*



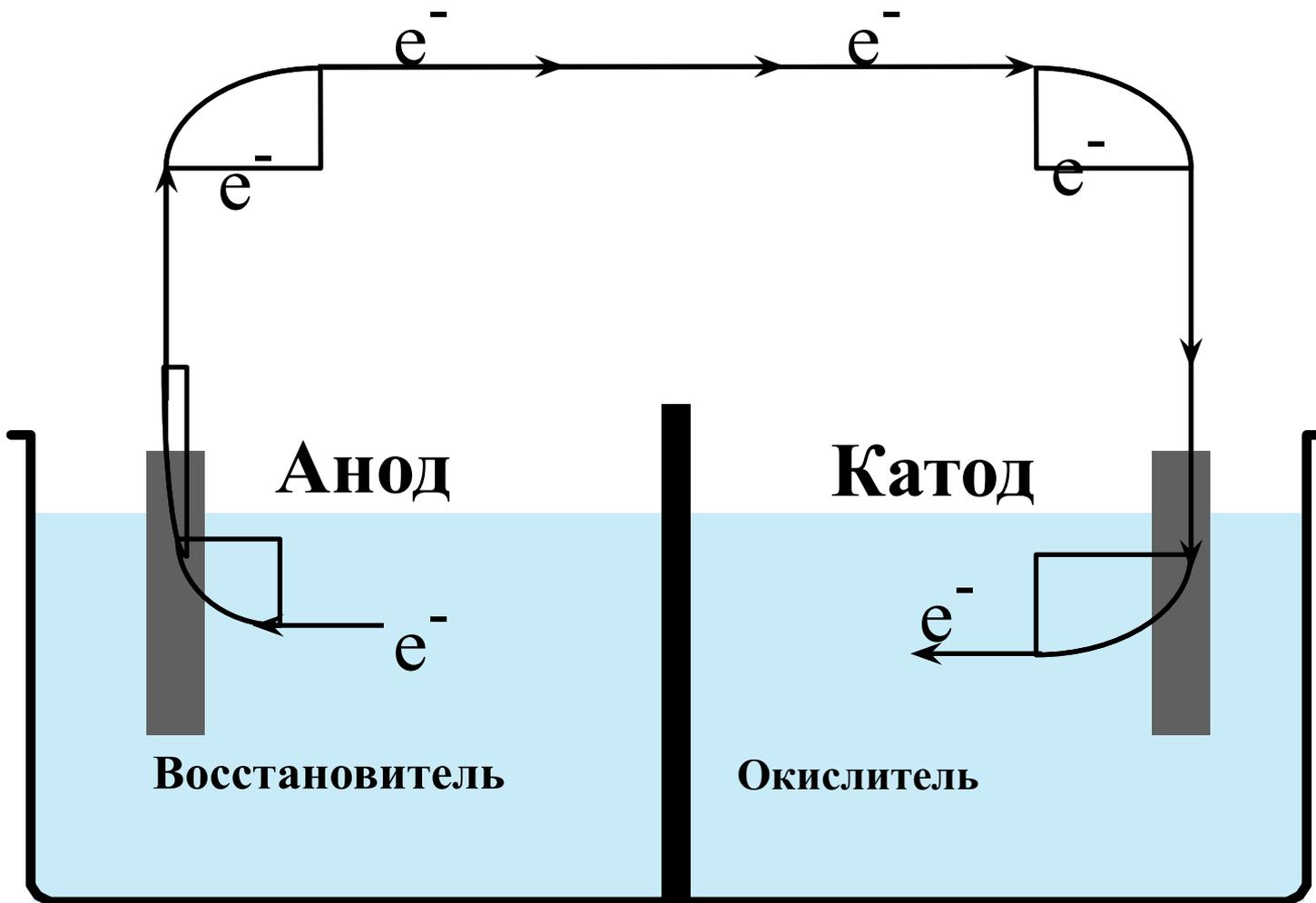
*Направление окислительно-восстановительных процессов*



*Направление окислительно-восстановительных процессов*



*Направление окислительно-восстановительных процессов*



*Направление окислительно-восстановительных процессов*

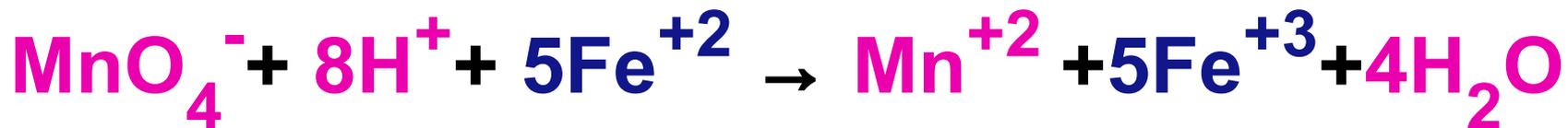
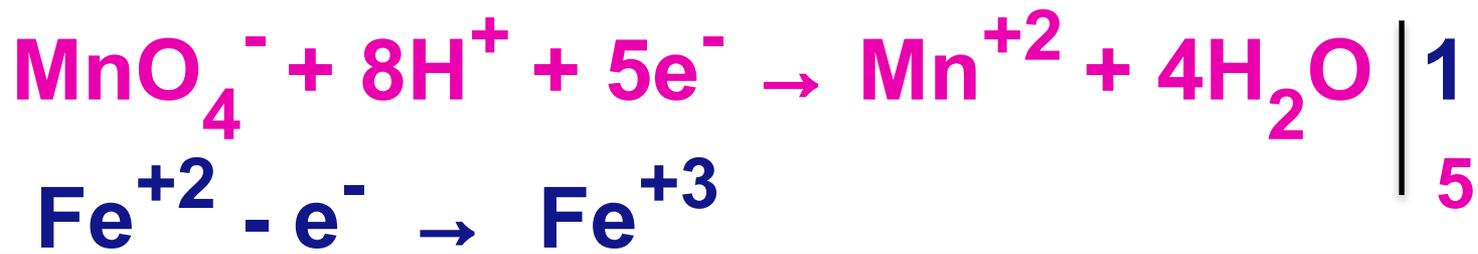
Первая система является системой окислителя. На этом электроде будет протекать процесс присоединения электронов (процесс восстановления):



Вторая система – система восстановителя. На этом электроде будет протекать процесс электронов (процесс окисления):



**Суммарное уравнение реакции:**



- **Стеклянный электрод – индикаторный электрод**

**Схема электрода:**

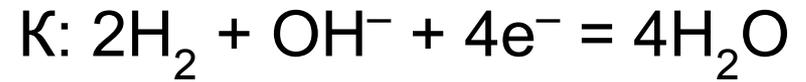
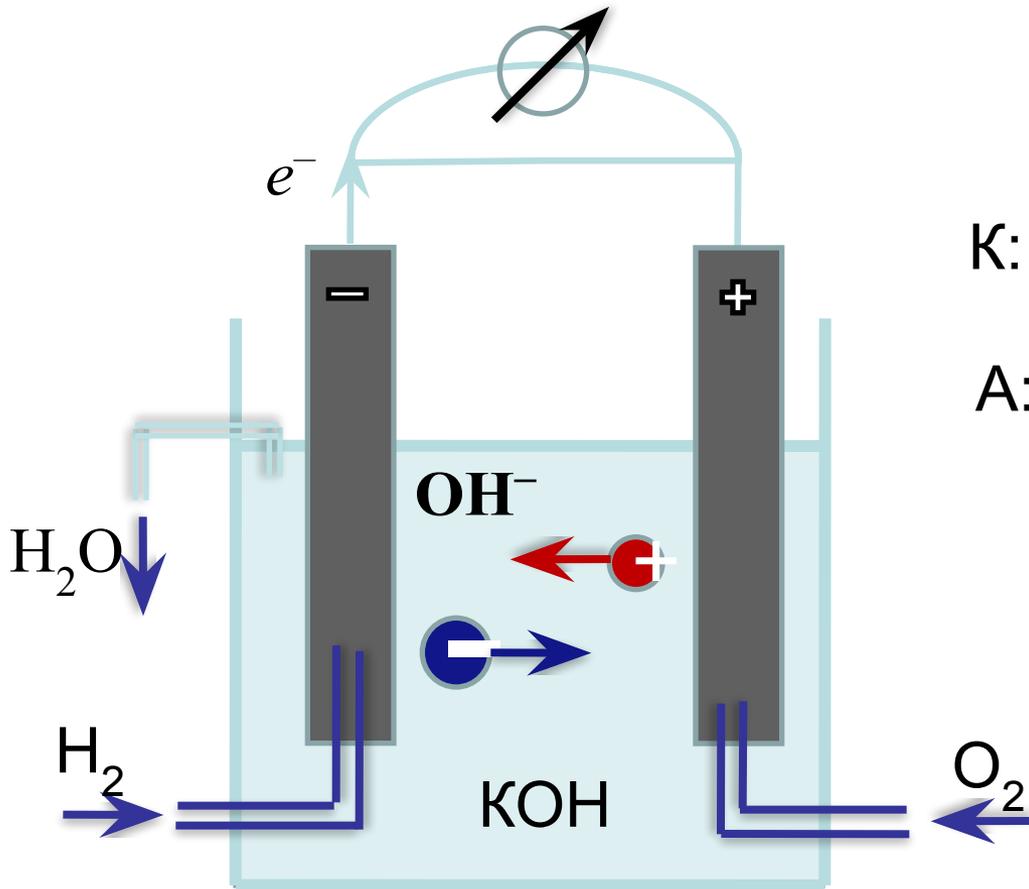
**Стекл. эл.  $a_{(\text{H}^+)}$  - ?**

# Практическое приложение ГЭ

*В гальванических элементах* протекают *необратимые* реакции: их нельзя перезарядить и можно использовать однократно.

*Химические источники тока*, в которых протекают *обратимые* реакции, называют *аккумуляторами*: их можно перезарядить и использовать многократно.

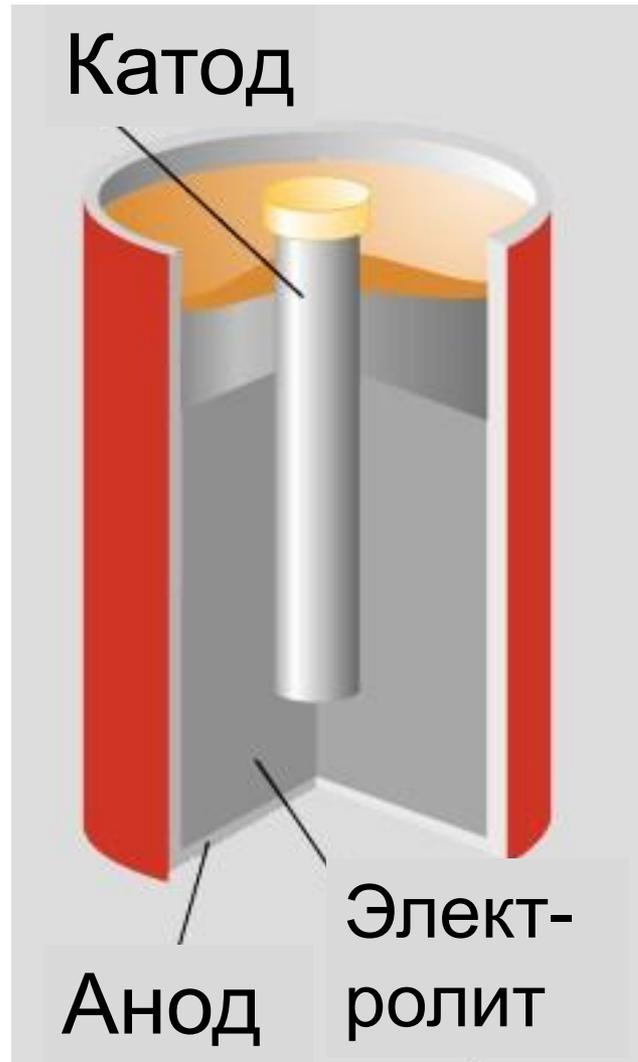
# Топливные элементы



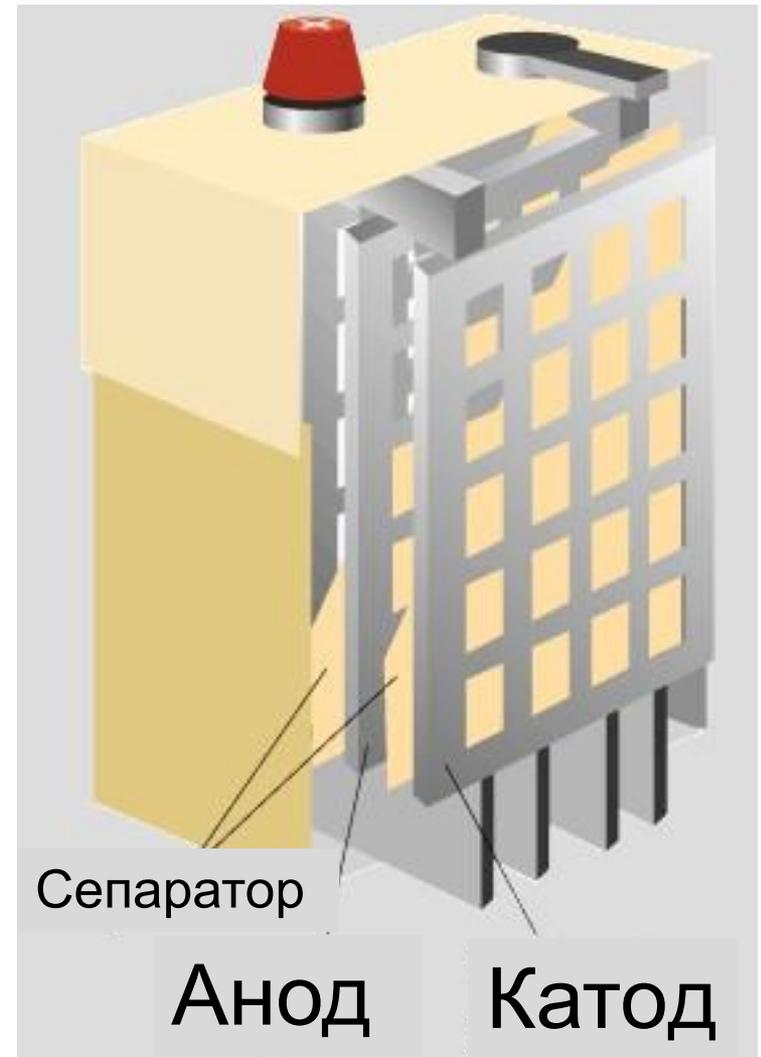
$$E_{\text{теор}} = 1,229 \text{ В}$$

$$E_{\text{практ}} = 0,7 - 0,9 \text{ В}$$

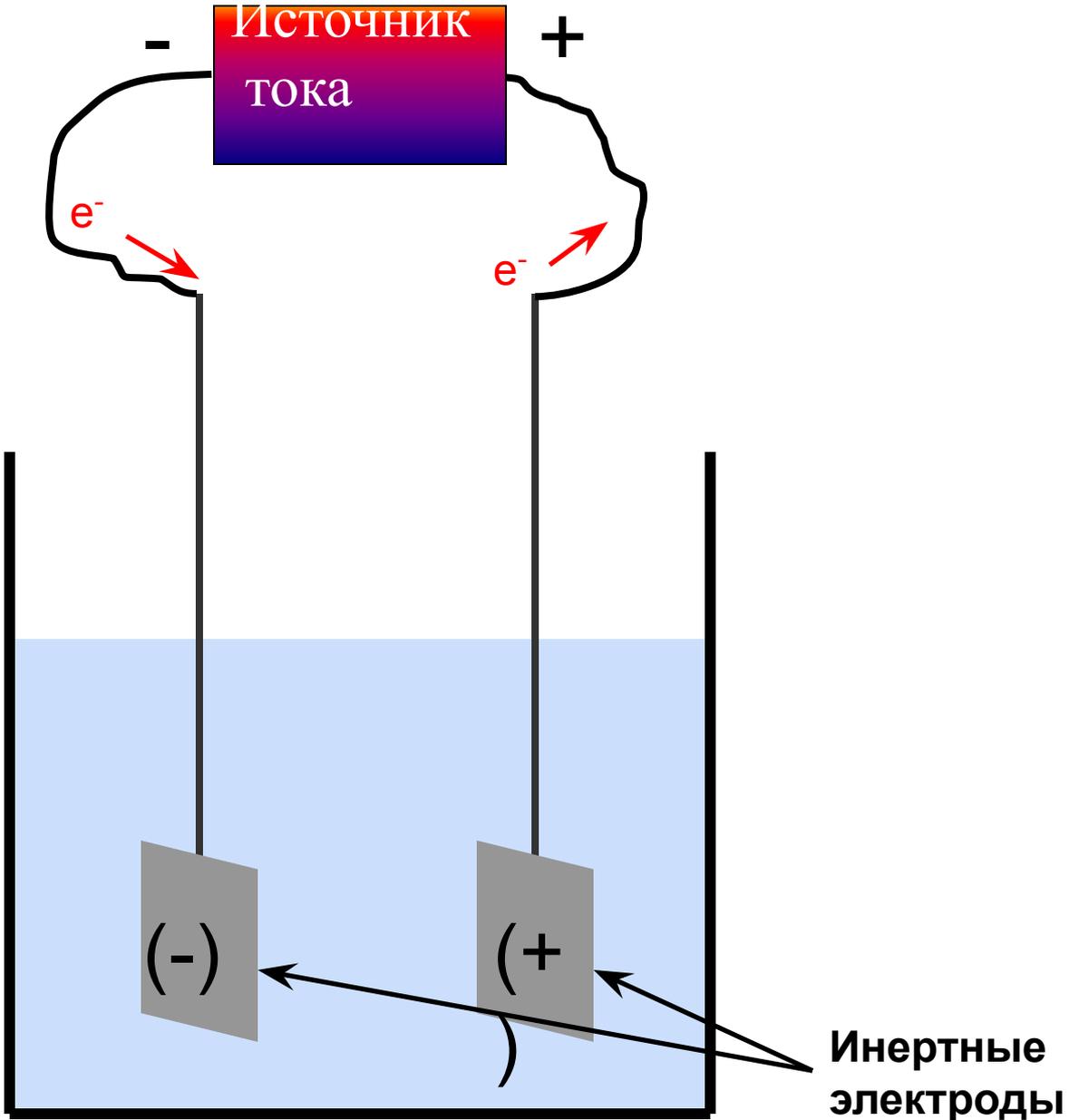
## батарея



## аккумулятор



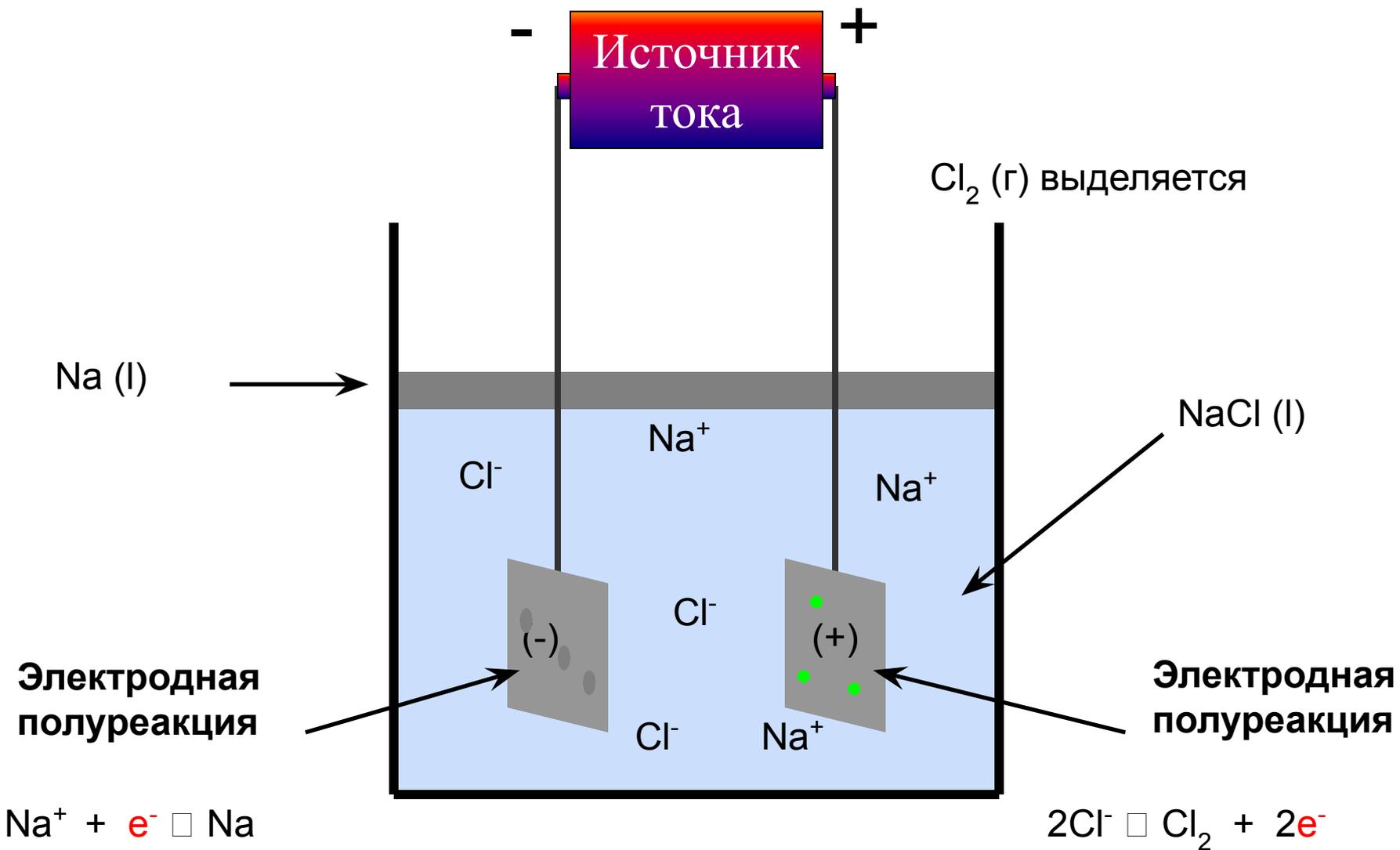
# Батарейка



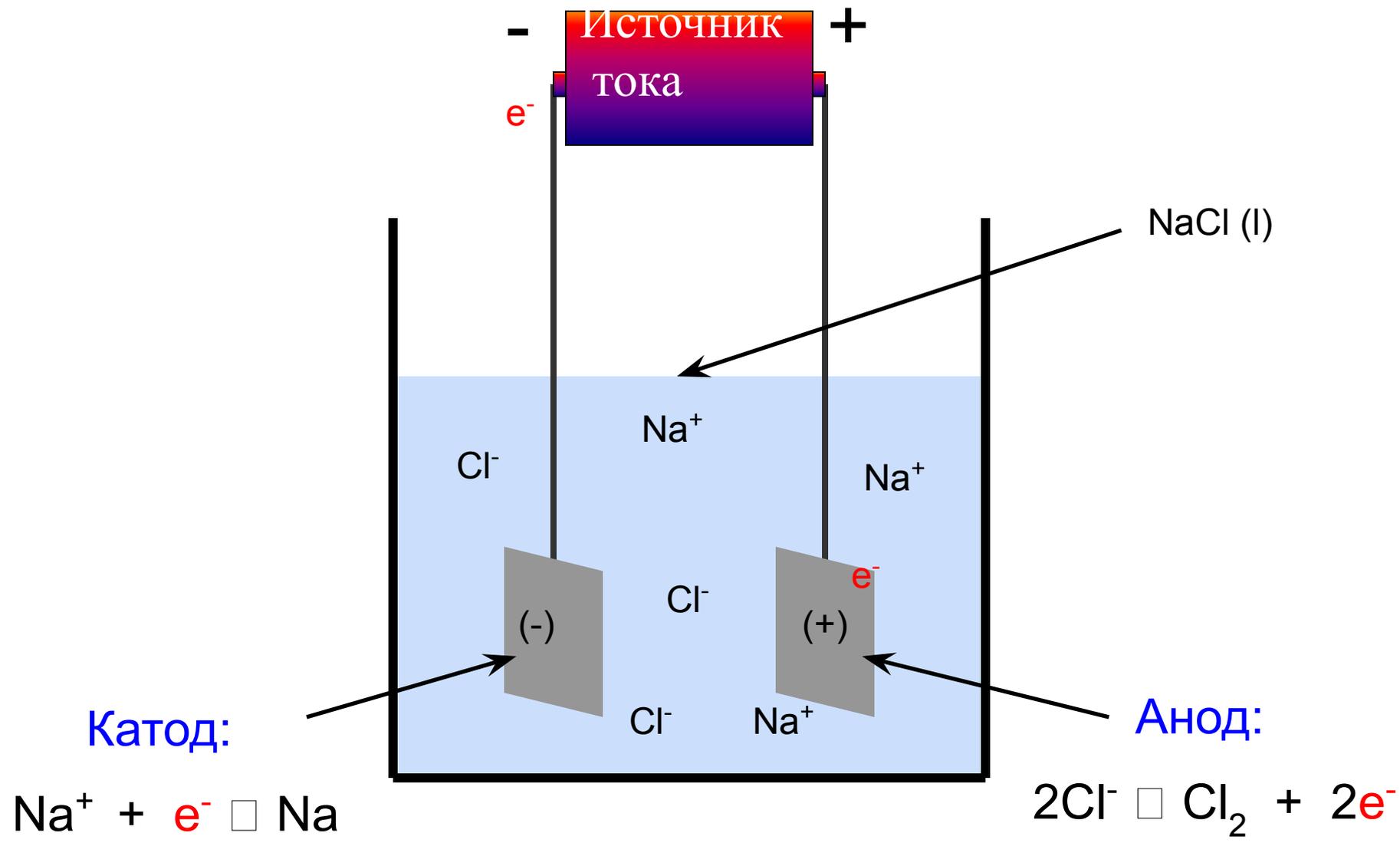
Химические процессы при электролизе расплава хлорида натрия, NaCl?



# Электролиз NaCl



# Электролиз NaCl



# Электродные процессы

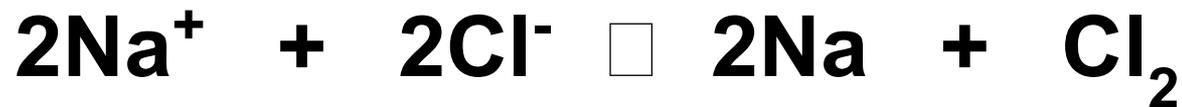
Катод (-)



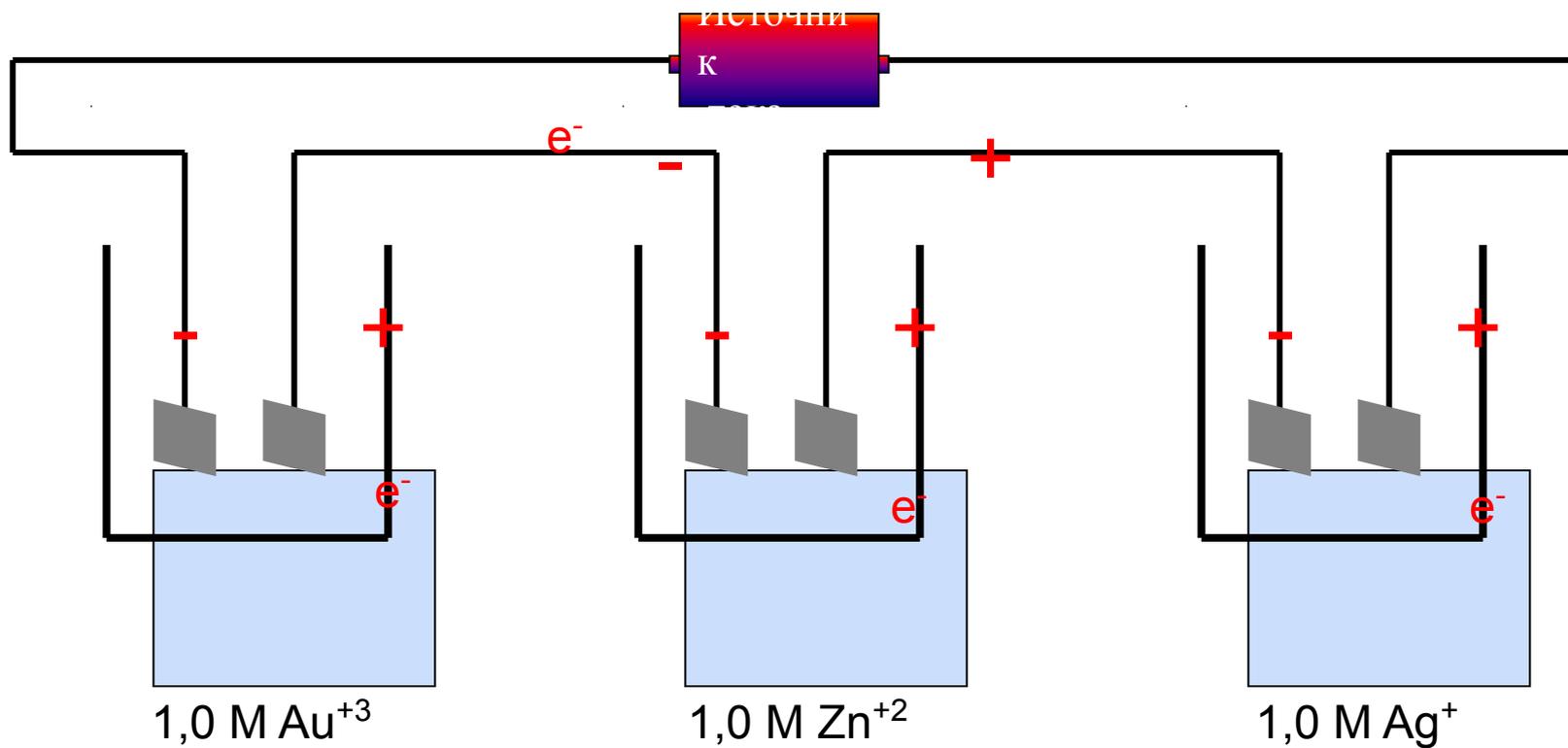
Анод (+)



Суммарная реакция:



# БАТАРЕЯ





## Вопросы для самоконтроля

- 1. Сформулируйте правило «правого плюса».*
- 2. Укажите области применения гальванических элементов.*
- 3. В чем сущность потенциометрического метода анализа?*
- 4. Как определяется направление окислительно-восстановительных процессов?*

**БЛАГОДАРЮ ЗА  
ВАШЕ ВНИМАНИЕ!**