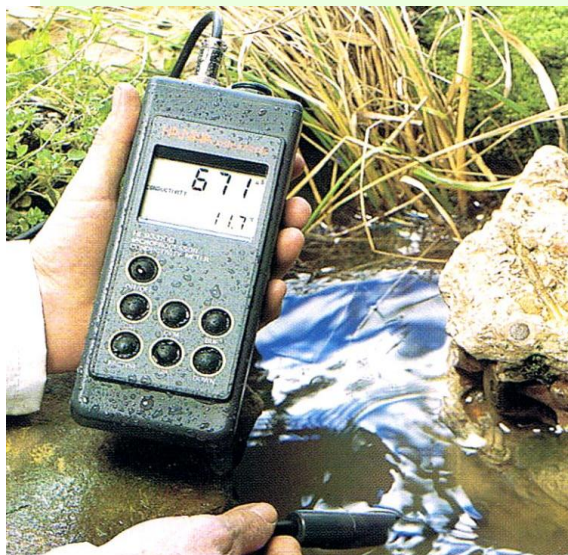
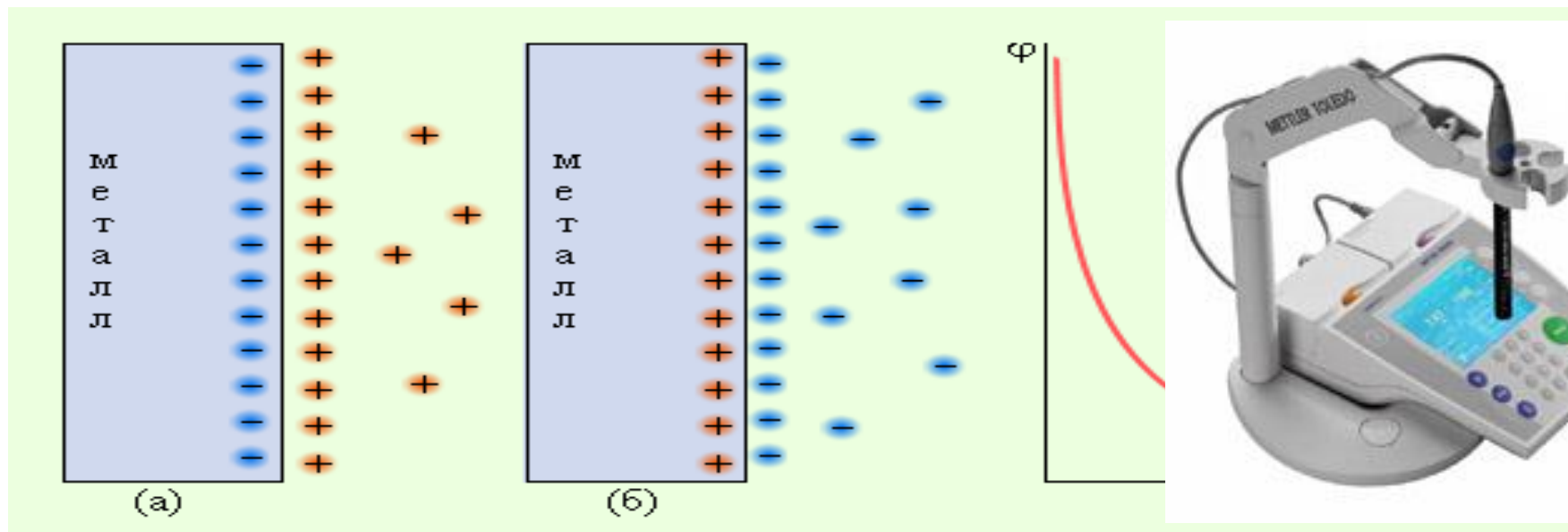


Электрохимические процессы



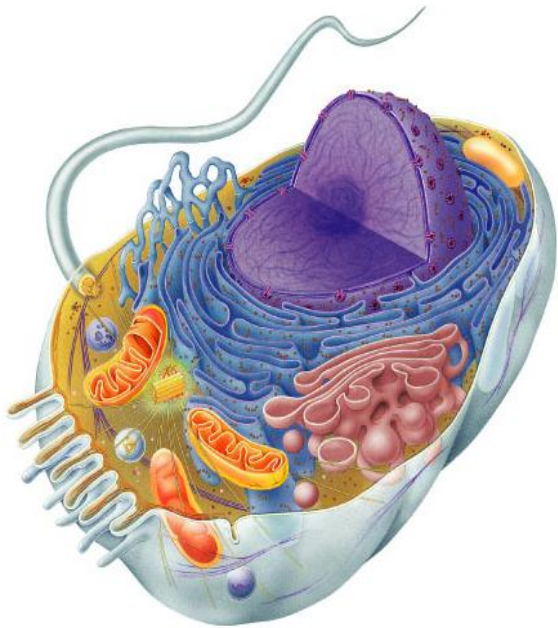
ЛЕКТОР доцент КУЛИЕВ С.И.

План лекции

1. **Электродные потенциалы и механизм их возникновения.**
2. ***Уравнение Нернста.***
3. **Потенциометрия. Электроды, применяемые для измерения потенциалов.**
4. **Потенциометрическое титрование**
5. **Диффузионный и мембранный потенциалы. Природа биопотенциалов.**
6. **Значение редокс и мембранного потенциала в биологии и медицине**

Медико-биологическое значение темы

Окислительно-восстановительные процессы являются необходимыми звеньями в сложной цепи как анаболических, так катаболических процессов.



Наибольшее значение имеют процессы **биологического окисления**.

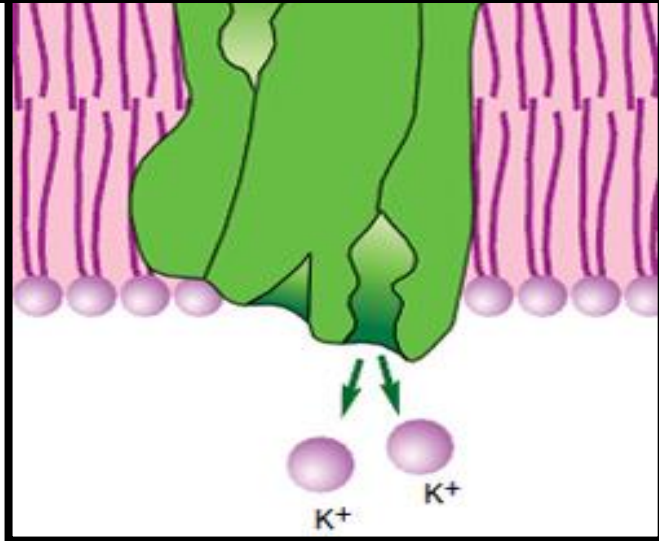
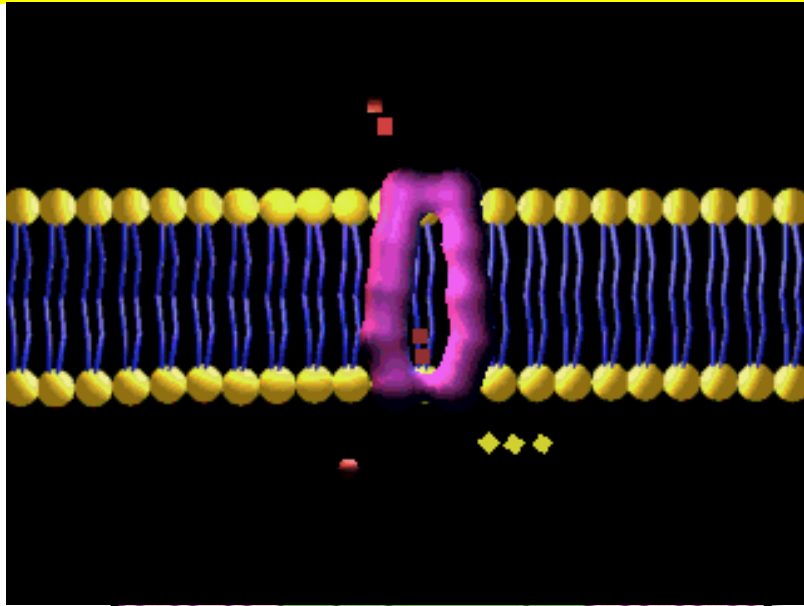
Медико-биологическое значение темы

В митохондриях окисление происходит в результате переноса электронов от органических субстратов на кислород, который при этом восстанавливается до воды:



Эта реакция реализуется через целый ряд промежуточных *окислительно-восстановительных* превращений, каждое из них требует участия определенного фермента.

Медико-биологическое значение темы



Мембранный потенциал клетки формируется за счет разности между концентрациями ионов Na^+/K^+ , определяемая перемещением этих ионов. Когда клетка работает, она теряет свой заряд.

Медико-биологическое значение темы

Электрохимия является фундаментом таких методов анализа, как **кондуктометрия**, **потенциометрия**, **полярография**, **вольт- и амперометрия**, широко применяемых в контроле производств **лекарственных веществ** и в анализе готовых **фармакопейных препаратов**.



Медико-биологическое значение темы

Свойства фармацевтических препаратов находятся в непосредственной **связи с их окислительно-восстановительными** свойствами. Так, многие антисептические и дезинфицирующие средства являются **сильными окислителями**.



Значение окислительно-восстановительных процессов в организме

1. Прогноз совместимости лекарственных препаратов (йодид калия и нитрит натрия, перманганат калия и тиосульфат натрия – несовместимые пары);

2. Нахождение компромиссного потенциала мышечных тканей при **диагностике ишемической болезни** (норма - 170-220 мВ, снижение до 160 мВ - при болезни);

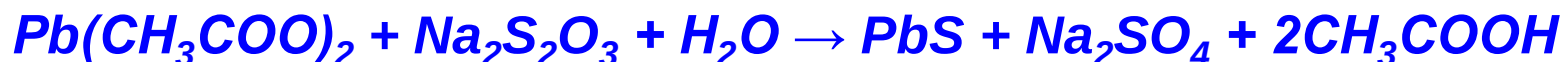
3. Использование сильных окислителей в качестве **антисептических, противомикробных и дезинфицирующих средств** (йод, перманганат калия, перекись водорода, соли меди, серебра).



4. Разрушение токсических веществ, образующихся в ходе метаболизма

Тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ – универсальный антидот!!!

а) При отравлении тяжелыми металлами образуются трудно растворимые и поэтому практически неядовитые сульфиты:



б) При отравлении синильной кислотой или цианидами тиосульфат превращает эти токсичные вещества в менее ядовитые роданистые соединения,:



в) При отравлении галогенами и другими сильными окислителями антитоксическое действие $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ обусловлено его умеренными восстановительными свойствами:



5. Расчет потенциалов в схеме дыхательной цепи

В основе процесса дыхания лежит **экзергоническая** окислительно-восстановительная реакция



При pH 7,0

$$\varphi^\circ = 0,815 \text{ В},$$

$$\Delta G_{298} = -457,52 \text{ кДж}$$

на 1 моль O_2 .

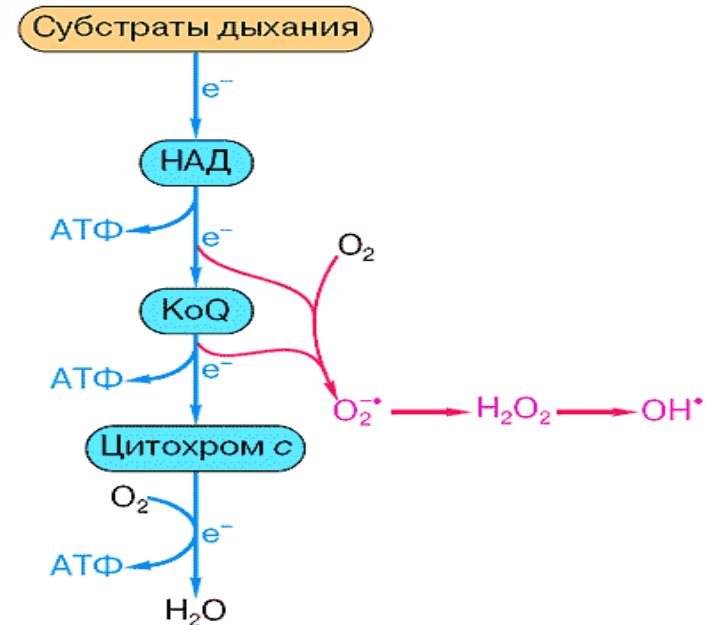
В биологических системах данная реакция никогда не осуществляется непосредственно, а реализуется через целый ряд промежуточных превращений, каждое из них требует участия определенного фермента.

Стандартные редокс-потенциалы биомолекул дыхательной цепи

Система	Полуреакция	$\phi', \text{В}^*$
НАД ⁺ /НАДН ₂	$\text{НАД}^+ + \text{Н}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{НАДН}_2$	-0.32
ФАД/ФАДН ₂	$\text{ФАД} + 2\text{Н}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{ФАДН}_2$	-0.30
КоQ/КоQH ₂	$\text{КоQ} + 2\text{Н}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{КоQH}_2$	-0.04
цитохром b		+0.07
цитохром с ₁	$\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0.23
цитохром с		+0.25
цитохромоксидаза	$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^{1+}$	+0.55
$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$	+0.82

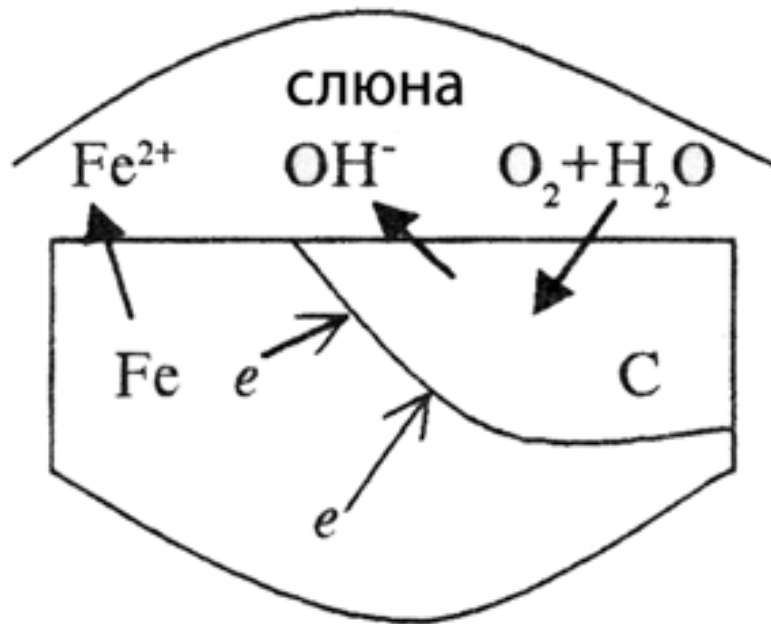
* ϕ' – величина потенциала в стандартных биологических условиях, то есть при 37 °С и в растворах с рН = 7.4.

ФАД – флавинадениндинуклеотид
 НАД – никотинамидадениннуклеотид
 КоQ – кофермент Q



Учет коррозионных свойств при создании стоматологических материалов

Коррозия протеза из нержавеющей стали



Параллельно протекает реакция
 $Fe + 2H_2O - 2e^- \rightarrow Fe(OH)_2 + 2H^+$
- у больных с протезами из
нержавеющей стали появляется
кислый привкус и чувство жжения
в полости рта



– образуются наросты бурого цвета

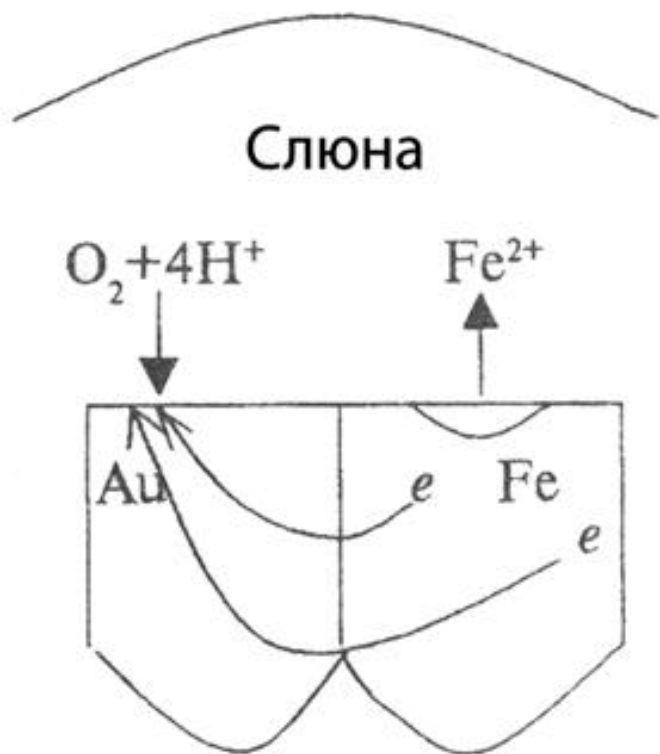
Коррозия при контакте золотого и железного протезов



$$\varphi^0(O_2, 4H^+ / 2H_2O) = + 0.875 \text{ В}$$

$$\varphi^0(Fe^{2+}/Fe) = - 0.44 \text{ В}$$

$$E = + 0.875 - (- 0.44) = + 1.315 \text{ В}$$



В отличие от обычного
гальванического элемента,
коррозионный элемент оказывается
короткозамкнутым
(электроны движутся внутри металла)

Предмет электрохимии. Электролиты

Электрохимия

- ▶ – **раздел физической химии**, который рассматривает законы взаимного превращения химической и электрической форм энергии и системы, в которых такие превращения возможны.
- ▶ – **раздел физической химии**, в котором изучают физико-химические свойства ионных систем, а также процессы и явления на границах раздела фаз с участием заряженных частиц – **электронов или ионов**.

Электрохимические реакции

- ▶ реакции, которые протекают за счет подведенной **извне электрической энергии**.
- ▶ самопроизвольные реакции, которые **сами являются источником электрической энергии**

Предмет электрохимии. Электролиты



гальванопластика – создание точных металлических копий предметов

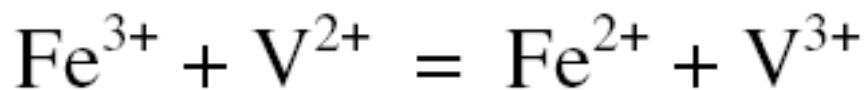
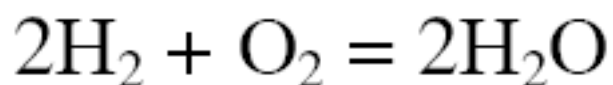
гальваностегия – создание электролитических покрытий

Особенности электрохимических систем

Электрохимические системы (электрохимические цепи) – системы, в которых протекают электрохимические реакции.

Электрический ток – упорядоченное, направленное движение заряженных частиц (электронов и ионов).

Протекание тока обеспечивается присутствием в электрохимических системах **проводников**, в которых содержатся частицы, имеющие заряд и возможность свободно перемещаться внутри проводника.



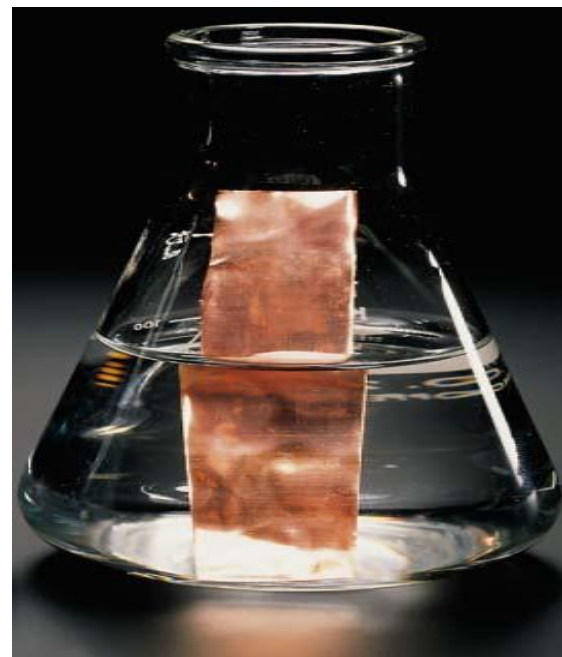
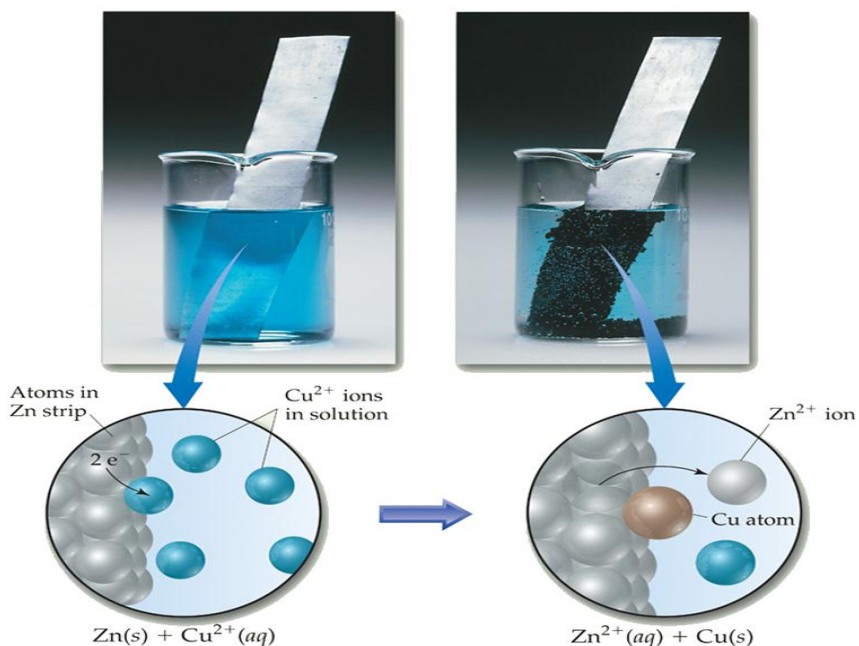
Особенности электрохимических систем

Характеристика реакции	Химическая	Электрохимическая
Энергетический эффект реакции	Сопровождается только тепловым эффектом – выделением или поглощением тепла	Сопровождается протеканием тока (поглощением или выделением электрической энергии)
Направление перехода электрона	Переход электронов ненаправленный (направление может быть любым)	Переход электронов происходит по одному и тому же пути
Путь электрона	Мал, сопоставим с размером атома	Велик, многократно превышает размеры отдельных атомов
Условия протекания	Непосредственный контакт реагирующих частиц (окислителя и восстановителя)	Полуреакции окисления и восстановления разделены в пространстве
Место протекания реакции	Может протекать в гомогенной системе	Протекает только в гетерогенных системах, на границе раздела фаз

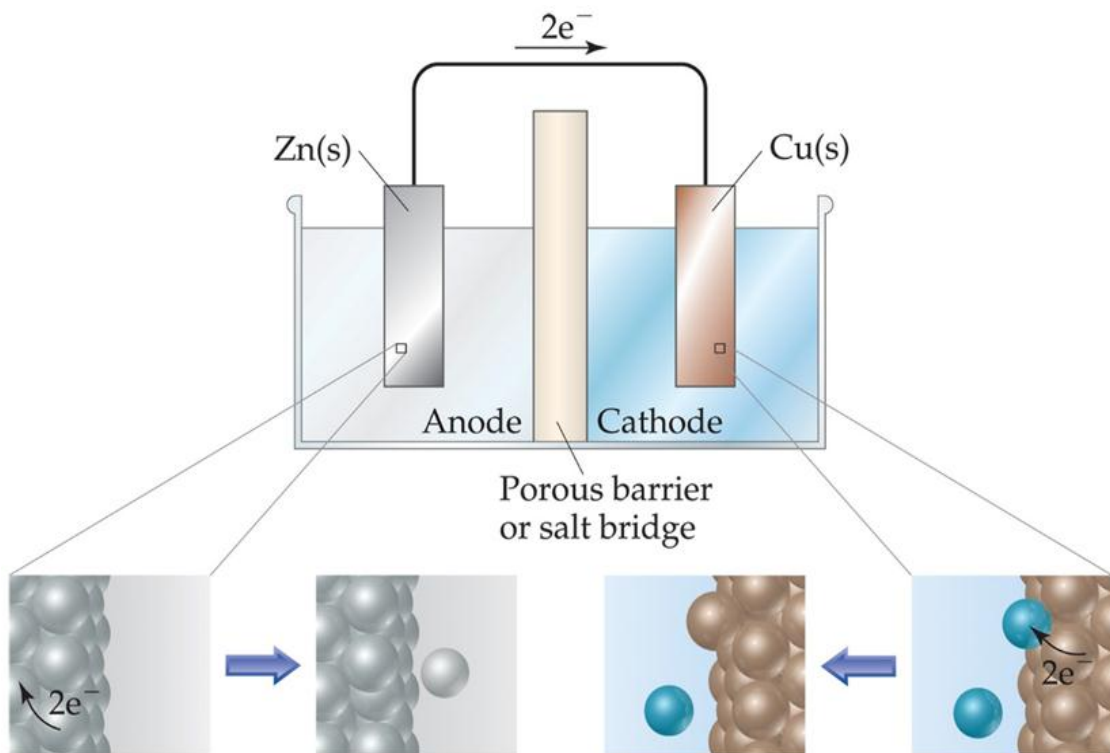
Электрохимические процессы – это частный случай окислительно-восстановительных реакций.

ОВР можно осуществлять двумя способами:

1. При **прямом** контакте окислителя и восстановителя, когда электроны переходят от восстановителя к окислителю **непосредственно**.



2. При пространственном разделении окислителя и восстановителя, когда электроны переходят по проводнику электрического тока - по внешней цепи.



Вещества (по отношению к электрическому току)

проводники

диэлектрики

проводники **первого** рода,
носители заряда -
электроны (**металлы**)

проводники **второго** рода,
носители заряда -ионы
(**электролиты**)

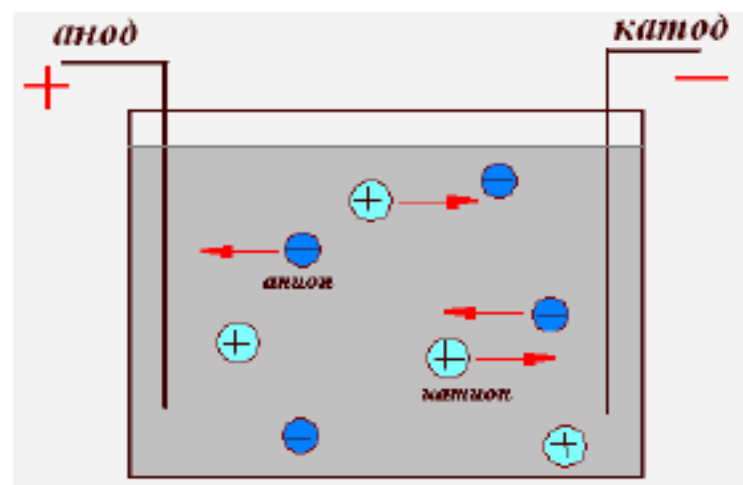
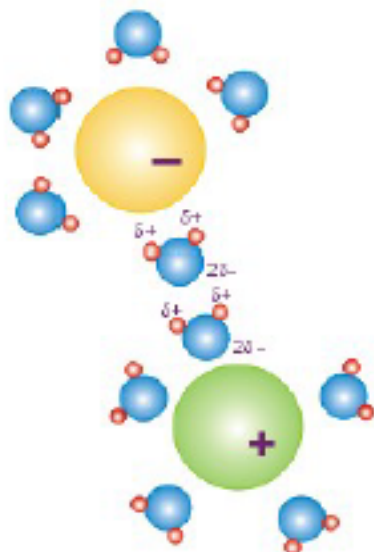
Растворы электролитов — проводники второго рода, носителями электричества в них служат **анионы и катионы.**

Общие особенности растворов электролитов

- ▶ **Электролиты** - вещества или системы, содержащие в заметных количествах ионы и обладающие ионной проводимостью
- ▶ **Различают**
 - ▶ *твёрдые электролиты*
 - ▶ *расплавы и растворы электролитов*
- ▶ **Электролиты** - вещества, молекулы которых способны в растворе или расплаве распадаться на ионы в результате процесса электролитической диссоциации и *проводить электрический ток*

1.4 Электропроводность растворов электролитов

Сольватированные ионы в растворе находятся в беспорядочном тепловом движении



Если в раствор электролита погрузить два твёрдых электрода, соединённых с источником постоянного тока, движение ионов становится направленным – каждый ион перемещается по направлению к электроду с противоположным знаком заряда

Движение ионов под действием электрического поля называют **миграцией**.

Электропроводность растворов электролитов

Факторы, влияющие на скорость движения иона в электрическом поле

- ▶ **Размер иона:** чем меньше ион, тем он более подвижен. Рассматривая этот фактор, необходимо помнить, что ионы в водном растворе гидратированы, а значит **речь идет о размерах гидратированного иона**. Например, свободный ион Li^+ меньше иона K^+ , однако первый ион обладает меньшей скоростью движения в растворе. Это связано с тем, что он в большей степени гидратирован
- ▶ **Заряд иона:** скорость движения иона тем больше, чем выше его заряд. Однако, следует иметь в виду, что с увеличением заряда увеличивается степень гидратации, значит, уменьшается подвижность
- ▶ **Природа растворителя:** чем больше вязкость растворителя, тем большее сопротивление испытывает ион, тем меньше его скорость
- ▶ Напряжённость электрического поля E (т.е. разность потенциалов между электродами U делённая на расстояние между ними l : **$E=U/l$**).

Электропроводность растворов электролитов

- ▶ Мерой способности раствора электролита проводить электрический ток является **электропроводность K (каппа)** - величина, обратная сопротивлению раствора **R**

- ▶ Электрическое сопротивление любого проводника **R** (Ом) может быть рассчитано по формуле:

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

ρ – **удельное сопротивление, Ом·м**

l – **расстояние между электродами (длина проводника), м**

S – **площадь электродов (поперечное сечение проводника), m^2**

- ▶ Тогда электропроводность равна

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

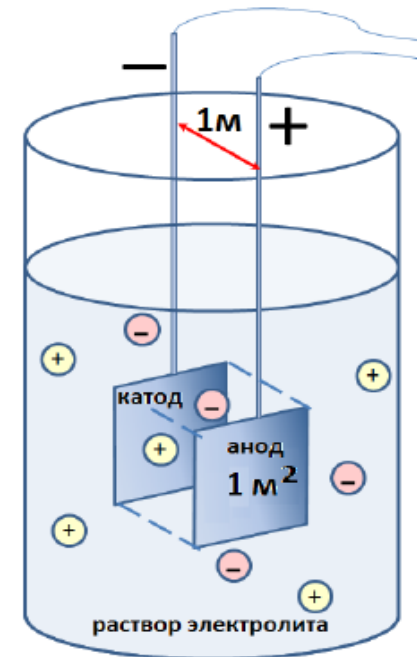
- ▶ Единицей измерения электропроводности является **Om^{-1}** или **Сименс (См)**

Электропроводность растворов электролитов

- **Удельная электропроводность (каппа)** раствора электролита - это электрическая проводимость объёма раствора, заключённого между двумя параллельными электродами площадью 1 м^2 каждый, расположенными на расстоянии 1 м друг от друга

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = K \frac{l}{S} = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S} = C \cdot F \cdot \alpha \cdot \nu \cdot z(u_+ + u_-).$$

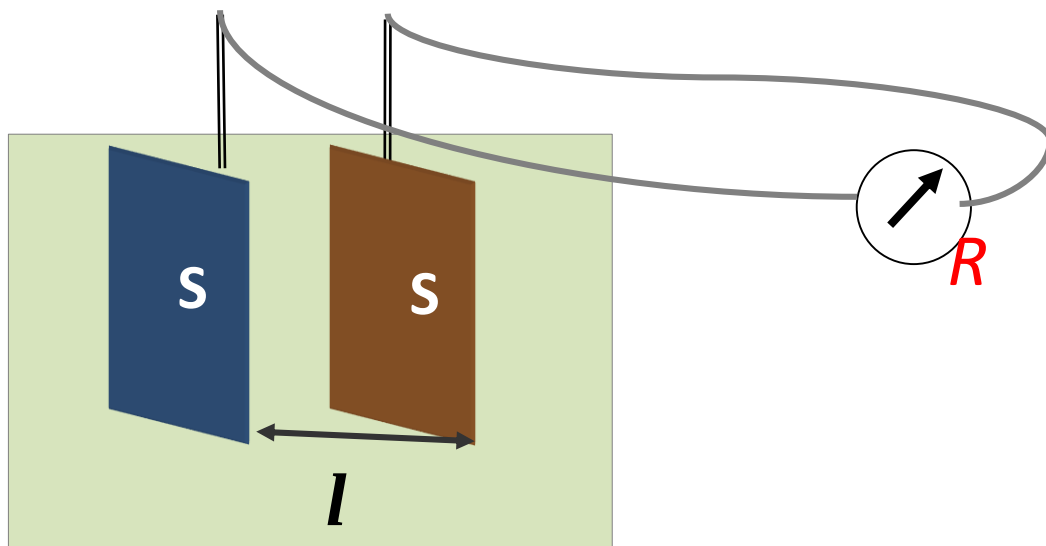
- Единицы измерения:
- $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$
- Удельная электропроводность воды при 298 К **$6,33 \cdot 10^{-6} \text{ См/м}$**



Удельная электропроводность раствора электролита — это электропроводность объема раствора, заключенного между двумя параллельными электродами, имеющими единичную площадь S (1 м² или 1 см²) и удаленными друг от друга на расстояние l , равное единице длины (1 м или 1 см).

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

«постоянная сосуда» k_c

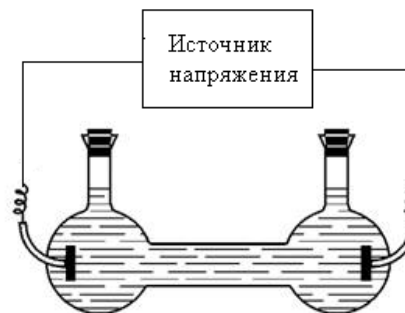


$$\chi (\text{KCl}, 0,1\text{M}, \text{H}_2\text{O}, 298 \text{ K}) = 11,93 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}.$$

1.4 Электропроводность растворов электролитов

Кондуктометрическая ячейка

- Для определения удельной электропроводности необходимо знать площадь электродов и расстояние между ними. На практике эти величины обычно не измеряют, а определяют т.н. константу ячейки k



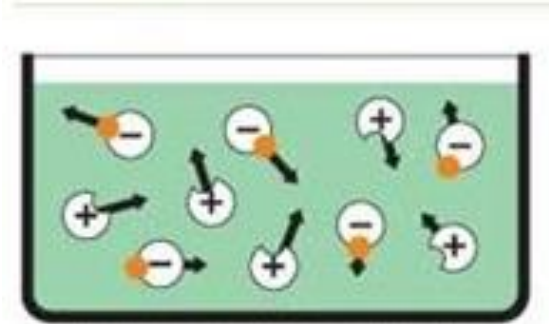
- Кондуктометрическая ячейка представляет собой сосуд, в который вставлены два платиновых электрода, помещаемые в исследуемый раствор
- Константа (постоянная) ячейки
$$k = \frac{l}{S}, [\text{см}^{-1}]$$
- Величину k определяют экспериментально. Для этого измеряют электропроводность растворов с точно известным значением, обычно растворов KCl определённой концентрации (0,1; 0,05; 0,01 моль/л), для которых величины имеются в таблицах. Зная константу ячейки, можно рассчитать удельную электропроводность по формуле:

$$\kappa = K \cdot k = \frac{k}{R}$$

Электропроводность растворов электролитов

Удельная электропроводность зависит от:

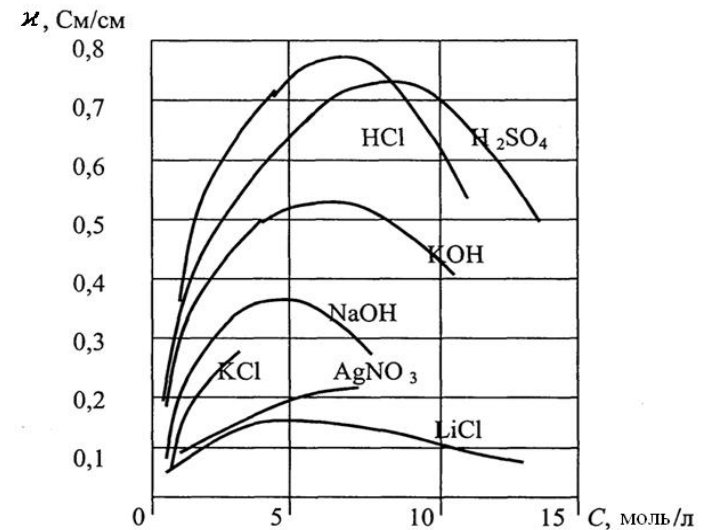
- ▶ природы электролита и растворителя
- ▶ концентрации раствора
- ▶ температуры



Электропроводность растворов электролитов

Зависимость удельной электропроводности от концентрации водных растворов при постоянной температуре

- ▶ При равных концентрациях растворов проводимость растворов сильных электролитов значительно выше, чем слабых, так как в них содержится больше ионов – носителей электричества
- ▶ С увеличением концентрации удельная электропроводность сначала растёт как в растворах сильных, так и слабых электролитов, так как увеличивается количество ионов в растворе
- ▶ Далее с ростом концентрации наблюдается максимум и в области высоких концентраций – уменьшение удельной электропроводности
- ▶ Для сильных электролитов это связано с увеличением вязкости растворов и усилением электростатического взаимодействия между ионами, что уменьшает скорость их движения и, соответственно, удельную электропроводность
- ▶ Для слабых электролитов понижение удельной электропроводности в области высоких концентраций связано с уменьшением степени диссоциации и, следовательно, уменьшением количества ионов



Электропроводность растворов электролитов

Зависимость удельной электропроводности от температуры

- ▶ При повышении температуры удельная электропроводность растворов электролитов возрастает, что вызвано **увеличением скорости** движения ионов за счёт понижения вязкости раствора и уменьшения сольватированности ионов

$$\kappa_{T_2} = \kappa_{T_1} [1 + \alpha(T_2 - T_1)]$$

α – температурный коэффициент проводимости

- ▶ Для солей $\alpha \approx 0,02$
- ▶ Это означает, что повышение температуры на один градус приводит к увеличению электропроводности примерно на 2%.
- ▶ Следует отметить, что электрическая проводимость металлов при повышении температуры уменьшается

Зависимость электрической проводимости разбавленных растворов от температуры

С повышением **T** :
разрушение сольватных оболочек
(**$\downarrow r$** гидратированных ионов, **$\downarrow \eta$**)

Скорость движения иона ($u_A = \frac{z_A e}{6\pi\eta r_A}$) **возрастает.**

Электропроводность возрастает.

$$\lambda_T = \lambda_{298}[T + \alpha(T - 298)] \quad \chi_T = \chi_{298}[T + \alpha(T - 298)]$$

где **α** – температурный коэффициент электропроводности.

для сильных кислот **$\alpha = 0,0164$** ;

для сильных оснований **$\alpha = 0,0190$** ;

для солей **$\alpha = 0,0220$** .

Электропроводность растворов электролитов

Молярная электропроводность

- ▶ **Молярная электропроводность λ (лямбда)** – это проводимость раствора, содержащего 1 моль вещества при расстоянии между электродами, равном 1 м
- ▶ Молярная электропроводность является величиной, обратной сопротивлению раствора, содержащего 1 моль вещества и помещённого между двумя параллельными электродами, расположенными на расстоянии 1 метр
- ▶ Молярная электропроводность связана с удельной электропроводностью формулой

$$\lambda = \frac{\kappa}{C} \quad [\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}; \text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}]$$

C – молярная концентрация, моль/м³

- ▶ Для практических расчётов используют уравнение

$$\lambda = \frac{1000 \cdot \kappa}{C} \quad [\text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}]$$

C – молярная концентрация, моль/дм³

κ – удельная электропроводность, См·см⁻¹

- ▶ Величина $\frac{1}{C} = V$ называется разведением (разбавлением) раствора

Электропроводность растворов электролитов

Молярная электропроводность

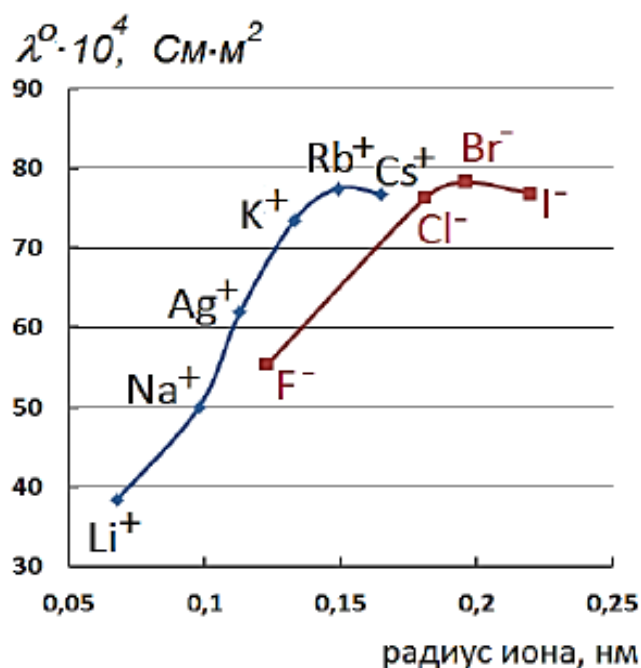


Рисунок 1.24 – Зависимость молярной электрической проводимости катионов и анионов при бесконечном разведении от радиуса иона (в водных растворах)

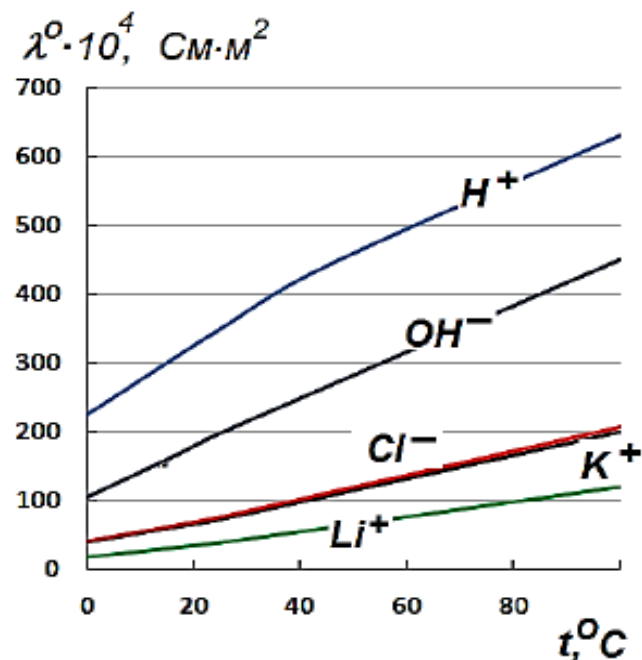
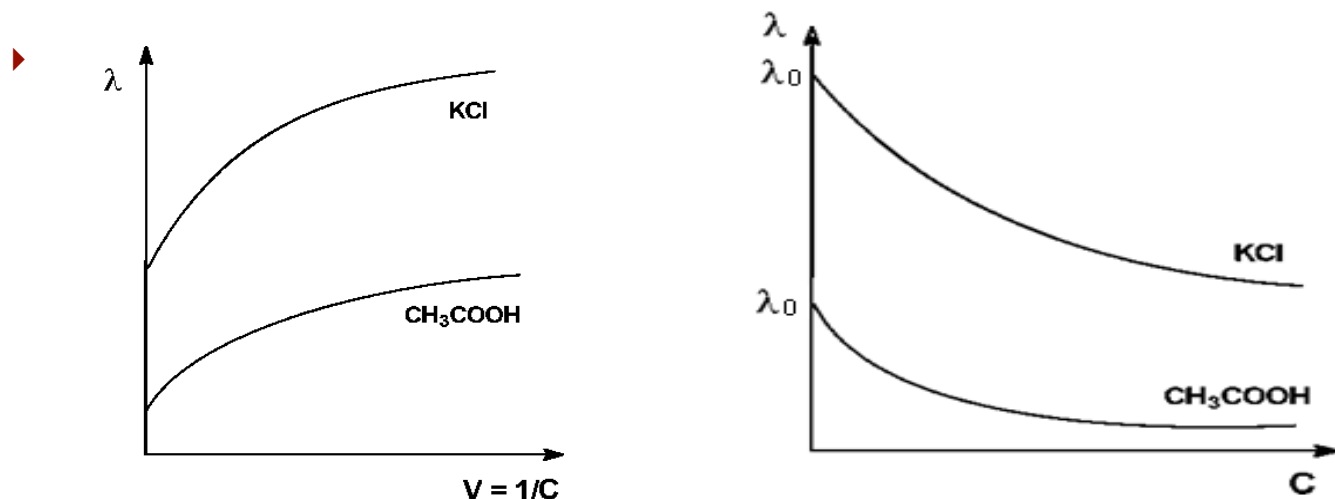


Рисунок 1.25 – Зависимость молярных электрических проводимостей катионов и анионов при бесконечном разведении от температуры

Электропроводность растворов электролитов

Зависимость молярной электропроводности от разбавления V и молярной концентрации C



- ▶ Молярная электропроводность как для сильных, так и для слабых электролитов увеличивается с уменьшением концентрации, т.е. с увеличением разбавления раствора, достигая некоторого предельного значения λ_0 , называемого **молярной электропроводностью при бесконечном разведении**
- ▶ В предельно разбавленных растворах λ_0 является постоянной характеристикой раствора, не зависящей от изменения концентрации электролита

Электропроводность растворов электролитов

Эквивалентная электропроводность

Эквивалентная электропроводность $\lambda_{\text{э}}$ определяется, если в формуле молярной электропроводности вместо молярности использовать эквивалентную молярную концентрацию (нормальность):

$$\lambda_{\text{э}} = \frac{\kappa}{C_N}$$

$$\lambda_{\text{ZnSO}_4} = 105,22 \cdot 10^{-4} \frac{\text{См} \cdot \text{м}^2}{\text{моль}};$$

$$\lambda_{\frac{1}{2}\text{ZnSO}_4} = 52,61 \cdot 10^{-4} \frac{\text{См} \cdot \text{м}^2}{\text{моль}}.$$

1.4 Электропроводность растворов электролитов

Закон Кольрауша

- ▶ Закон аддитивности электропроводности
- ▶ Молярная электрическая проводимость при бесконечном разведении равна сумме электролитических подвижностей катиона и аниона данного электролита:

$$\lambda_0 = \lambda_{0,+} + \lambda_{0,-}$$

- ▶ Тогда

$$\kappa = (\lambda_{0,+} + \lambda_{0,-})C$$

- ▶ Физический смысл закона Кольрауша заключается в том, что в растворе электролита ионы переносят электрический ток независимо друг от друга
- ▶ Подвижность иона связана со скоростью его движения
Подвижности катиона и аниона пропорциональны абсолютным скоростям движения ионов

$$\lambda_{0,+} = F \cdot u_+; \quad \lambda_{0,-} = F \cdot u_-$$

F - единица количества электричества, называемая постоянной Фарадея и равная 96494 Кулонов (Кл)

u_+ и u_- - абсолютные подвижности катиона и аниона



Фридрих Кольрауш
1840-1910

Электропроводность растворов электролитов

Молярная электропроводимость сильных электролитов

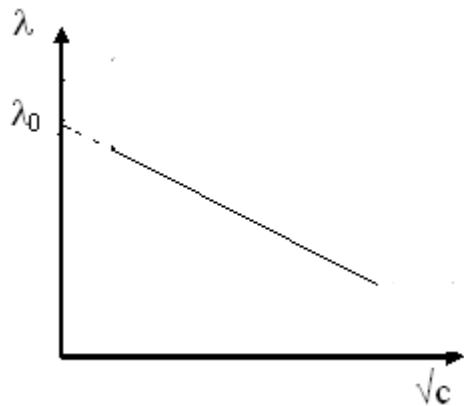
► Закон Кольрауша для сильных электролитов

$$\lambda = \lambda_0 - A\sqrt{C}$$

A – эмпирическая константа (при данной температуре) для данного электролита и растворителя

λ и λ_0 – молярная электропроводность раствора при концентрации C и при бесконечном разведении

- Приготовить раствор, концентрация которого равна нулю, невозможно, поэтому величину λ_0 определяют графически



Если приготовить ряд растворов различной концентрации, измерить их проводимость λ , рассчитать и построить график $\lambda = f(\sqrt{C})$, то экстраполируя полученную прямую на ось ординат ($C = 0$), можно определить λ_0

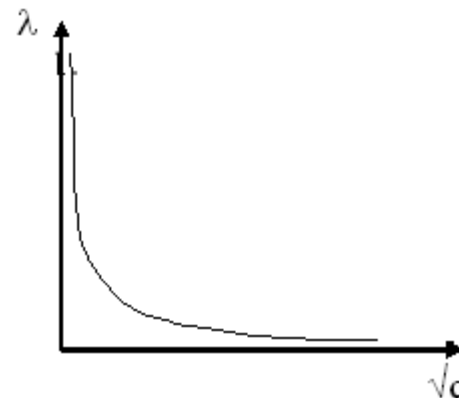
Электропроводность растворов электролитов

Молярная электропроводимость слабых электролитов

- ▶ Молярная проводимость слабых электролитов значительно меньше, чем для растворов сильных электролитов
- ▶ Это связано с тем, что даже при низких концентрациях степень диссоциации слабых электролитов мала
- ▶ Повышение молярной проводимости слабых электролитов при разбавлении растворов связано с увеличением степени диссоциации в соответствии с законом разбавления Оствальда
- ▶ С. Аррениус высказал предположение, что молярная проводимость слабого электролита связана с его степенью диссоциации выражением (уравнение Аррениуса):

$$\alpha = \lambda / \lambda_0$$

Степень диссоциации слабого электролита можно рассчитать, если известна его предельная молярная проводимость λ_0 .
Определить λ_0 графически путем экстраполяции графика $\lambda = f(\sqrt{c})$ нельзя, т.к. кривая при уменьшении концентрации асимптотически приближается к оси ординат



Электропроводность растворов электролитов

Связь между константой диссоциации и молярной электропроводностью

- ▶ Для бинарного электролита закон Оствальда можно записать следующим образом:

$$K_{\text{д}} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot \frac{1}{V}$$

- ▶ Подставляя уравнение Аррениуса в уравнение Оствальда, получим

$$K_{\text{д}} = \frac{\lambda^2 C}{\lambda_0(\lambda_0 - \lambda)}$$

Удельная электрическая проводимость биологических жидкостей и тканей

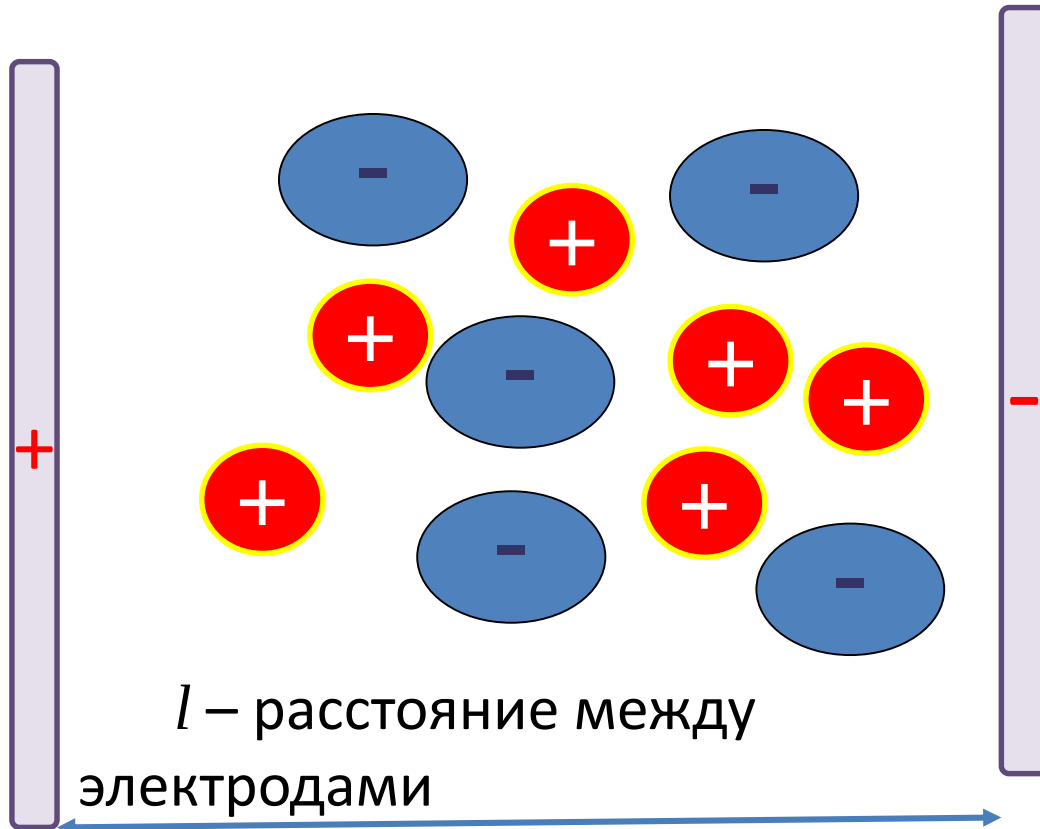
<i>Биосубстрат</i>	<i>κ, См · м⁻¹</i>
Моча	2,00
Спинно-мозговая жидкость	1,80
<i>Плазма крови</i>	1,55
Желудочный сок	1,15
Мышечная ткань	0,70
<i>Цельная кровь</i>	0,54
Нервная ткань	$4 \cdot 10^{-2}$
Жировая ткань	$2 \cdot 10^{-2}$
Кожа	$3 \cdot 10^{-4}$
Кость	$5 \cdot 10^{-7}$

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

- **е/** Электростимулирование применяется во время хирургических операций для предотвращения ателектаза [спадения лёгочных альвеол] и кишечной непроходимости.
 - **ж/** стимуляция мозга для лечения больных эпилепсией, не поддающейся излечению лекарствами.
 - **з/** Стимулирование таламуса в мозге способствует улучшению памяти.
 - **и/** Разработан прибор для стимулирования мышц у парализованных больных.
 - **к/** Лечение близорукости.
- Все эффекты **а)-к)** можно объяснить перераспределением ионов под влиянием электрического тока,
повышение обмена веществ,
что и способствует рассасыванию рубцов, ускоряет регенерацию, ликвидирует воспалительные процессы

Скорость движения ионов в растворе. Зависимость молярной электрической проводимости от скорости движения ионов

Электропроводность – направленное движение ионов.



l – расстояние между
электродами

U – разность потенциалов

U/l – напряженность

Вклад иона (катиона или аниона) в общую электропроводность раствора зависит **от скорости его движения**.

Скорость движения иона u м/с

Если $U/l = 1 \text{ В/м}$, то «абсолютная скорость» u $\text{м}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$

Абсолютные скорости движения катиона u_K и аниона u_A

$F = 96\,500 \text{ Кл/моль}$ (количество электричества, переносимое 1 моль частиц единичного заряда)

$$\lambda_{\infty K} = F \cdot u_K$$

$$\lambda_{\infty A} = F \cdot u_A$$

λ_{∞} – молярная электропроводность при бесконечном разбавлении (**постоянная величина для каждого иона**), «подвижность»

Числа переноса ионов

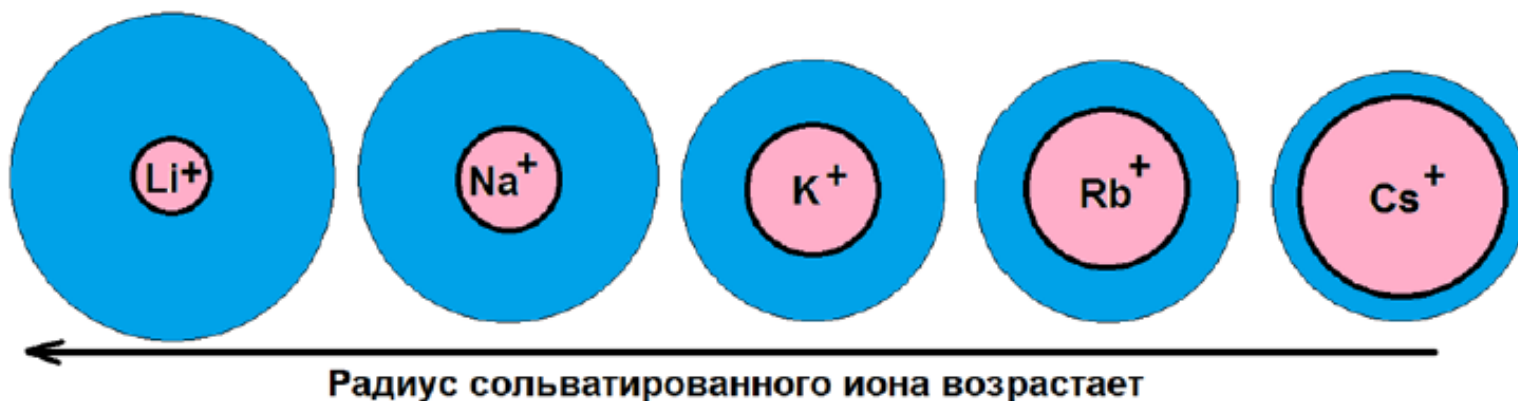
**Влияние природы
электролита
(иона и парного иона)**

$$\lambda_i = \frac{|z_i|eF}{6\pi\eta r}$$

- С увеличением радиуса сольватированного иона его число переноса уменьшается.
- С ростом заряда иона его число переноса возрастает незначительно, т.к. многозарядные ионы сильнее сольватированы.
- При одинаковом радиусе и заряде анионы более склонны к сольватации и имеют меньшие числа переноса в сравнении с катионами.

Числа переноса ионов

С увеличением радиуса сольватированного иона его число переноса уменьшается.



Числа переноса ионов

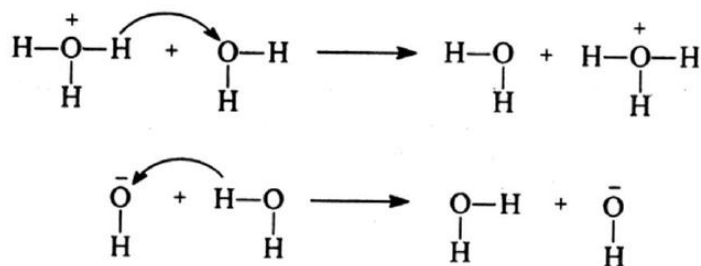
Электролит	LiCl	NaCl	KCl	HCl
t_{Cl^-}	0,670	0,604	0,506	0,170

Аномально высокие подвижности и числа переноса имеют H_3O^+ и OH^- вследствие **эстафетного механизма переноса** протонов H^+ .

Происходят перескоки H^+ от иона гидроксония к молекуле воды или от молекулы воды к иону гидроксила в направлении действия электрического поля.

Числа переноса ионов

Неортодоксальные ионы



проводимость иона OH^- примерно в 3, а иона H^+ – почти в 7 раз выше, чем у других ионов. При 25°C:

$$\lambda_{\text{H}^+}^0 = 349,8 \cdot 10^{-4} \text{ СМ} \cdot \text{М}^2;$$

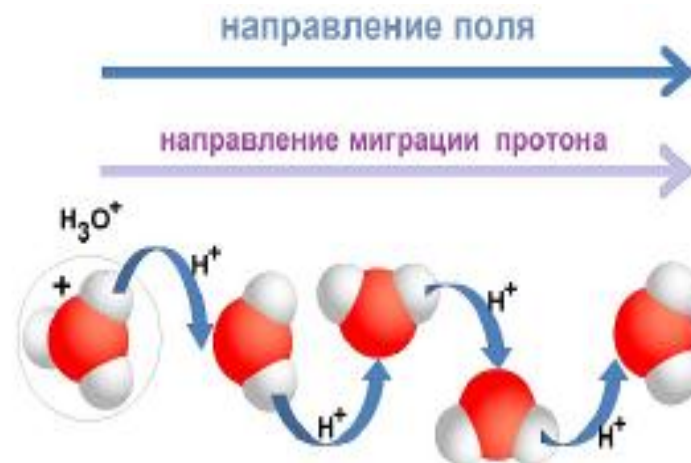
$$\lambda_{\text{OH}^-}^0 = 198,3 \cdot 10^{-4} \text{ СМ} \cdot \text{М}^2;$$

$$\lambda_{\text{Na}^+}^0 = 50,1 \cdot 10^{-4} \text{ СМ} \cdot \text{М}^2;$$

$$\lambda_{\text{Li}^+}^0 = 38,6 \cdot 10^{-4} \text{ СМ} \cdot \text{М}^2;$$

$$\lambda_{\text{Cl}^-}^0 = 76,4 \cdot 10^{-4} \text{ СМ} \cdot \text{М}^2;$$

$$\lambda_{\text{NO}_3^-}^0 = 71,46 \cdot 10^{-4} \text{ СМ} \cdot \text{М}^2.$$



Числа переноса ионов

Влияние температуры.

С ростом температуры

- снижается вязкость раствора;
- происходит десольватация ионов;
- числа переноса катиона и аниона сближаются

$$\Rightarrow t_i = 0,5 \Leftarrow$$

Влияние концентрации электролита

Рост концентрации приводит

- к усилению межионных взаимодействий;
- уменьшению подвижностей и чисел переноса ионов.

$$\Leftarrow t_i = 0,5 \Rightarrow$$

Электропроводность растворов электролитов

Кондуктометрическая ячейка

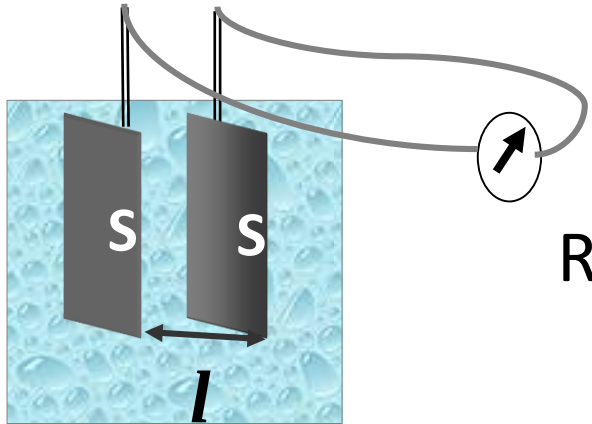
- Для определения удельной электропроводности необходимо знать площадь электродов и расстояние между ними. На практике эти величины обычно не измеряют, а определяют т.н. константу ячейки k



- Кондуктометрическая ячейка представляет собой сосуд, в который вставлены два платиновых электрода, помещаемые в исследуемый раствор
- Константа (постоянная) ячейки
$$k = \frac{l}{S}, [\text{см}^{-1}]$$
- Величину k определяют экспериментально. Для этого измеряют электропроводность растворов с точно известным значением, обычно растворов KCl определённой концентрации (0,1; 0,05; 0,01 моль/л), для которых величины имеются в таблицах. Зная константу ячейки, можно рассчитать удельную электропроводность по формуле:

$$\kappa = K \cdot k = \frac{k}{R}$$

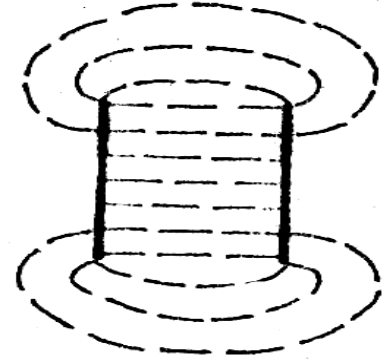
Способ измерения электропроводности растворов. Кондуктометрия



**кондуктометрическая
ячейка («сосуд»)**

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

«постоянная сосуда» k_c
для данной измерительной ячейки



В электропереносе принимают участие не только ионы, находящиеся в межэлектродном пространстве, но и часть окружающего раствора, поэтому

$$\frac{l}{S}$$

стандартному раствору (не линейкой)

Определение k_c и настройка кондуктометра по стандартному раствору KCl



Стандартный раствор KCl

$$\chi_{KCl} = \frac{1}{R_{KCl}} \cdot \frac{l}{S} = \frac{1}{R_{KCl}} \cdot k_c$$

χ_{KCl} - справочная величина

R_{KCl} - измеряют

«постоянная сосуда»

$$k_c = \chi_{KCl} \cdot R_{KCl}$$

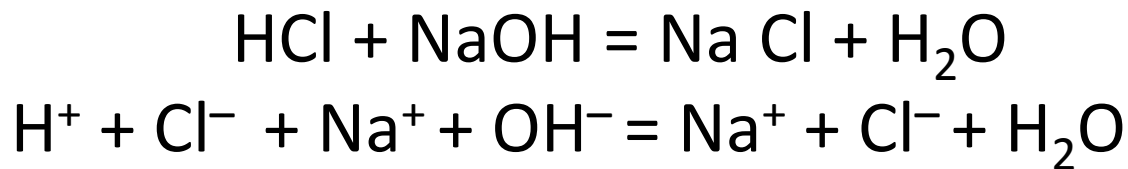
Затем измеряют R изучаемого раствора (**старые приборы**)

и вычисляют

$$\chi_{p-pa} = \frac{1}{R_{p-pa}} \cdot k_c$$

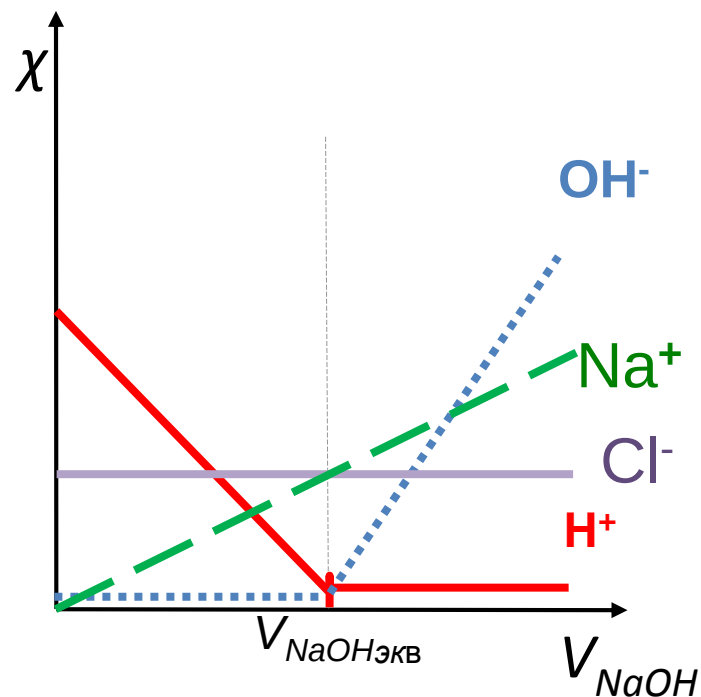
В современных кондуктометрах на дисплее прибора высвечивается значение χ уже с учетом k_c (настраивают заранее)



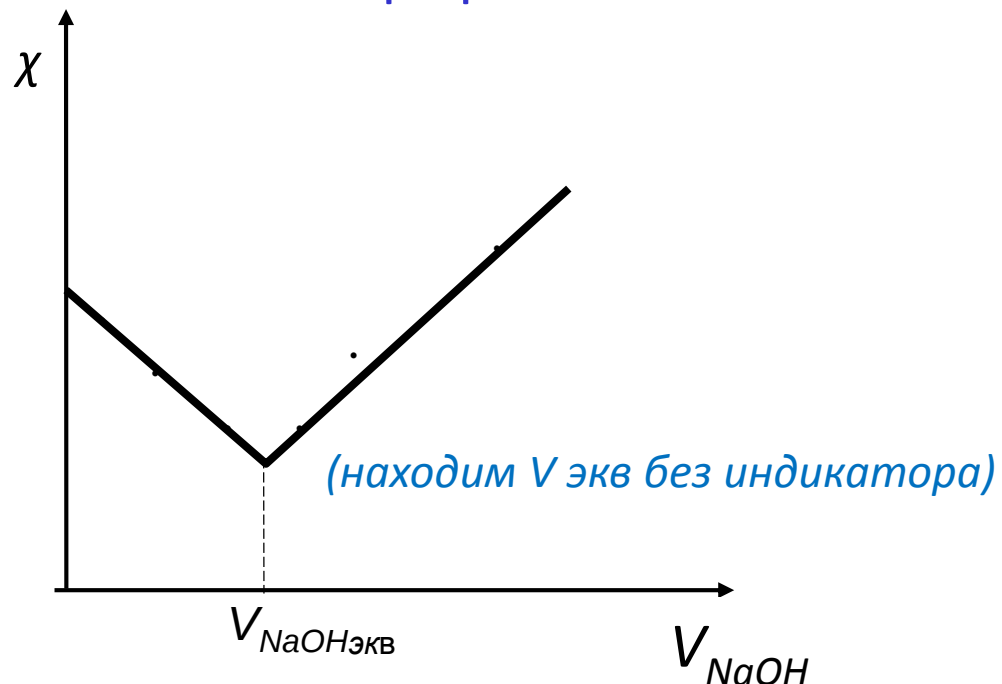


**Кондуктометрическое
титрование**
**Сильная кислота –
сильное основание**

Вклад отдельных ионов



Итоговый график



$$C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} = C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}_{\text{экв}}}$$

$$C_{\text{HCl}} = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}_{\text{экв}}}}{V_{\text{HCl}}}$$

Основной процесс
во всех электрохимических системах



**перенос электронов
через границу раздела фаз
(электрод-электролит),**



ОВР

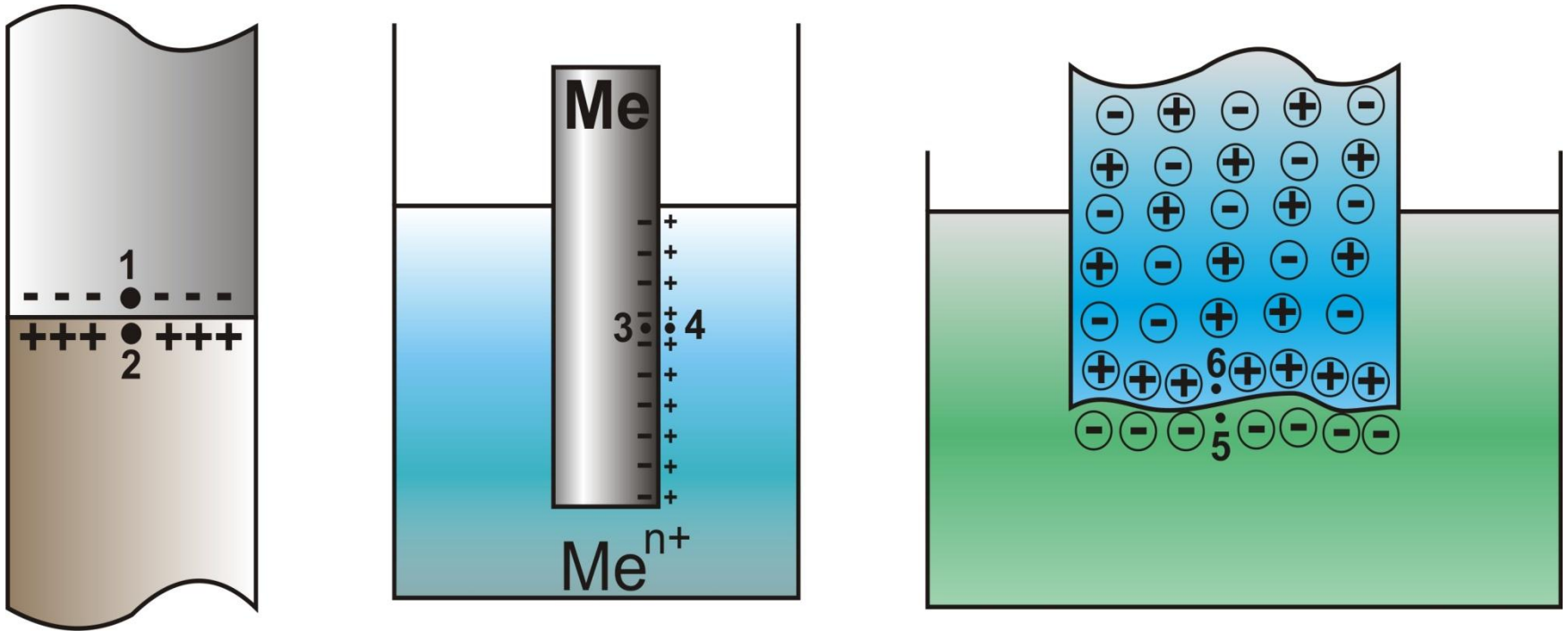
(Окислительно-Восстановительные Реакции)

Электрохимические системы. ХИТ

Основные способы осуществления ОВР



Возникновение скачка потенциала на границе фаз

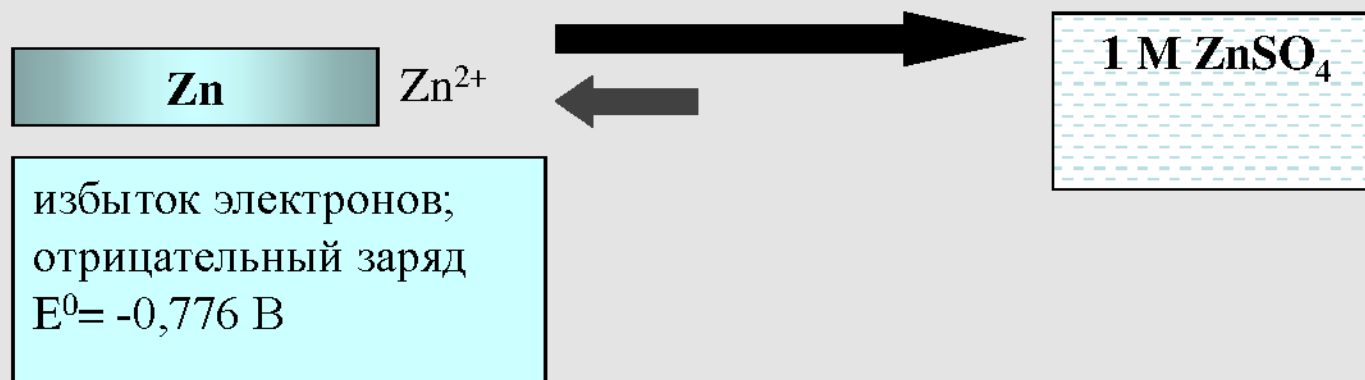


Двойной электрический слой ДЭС на границах:

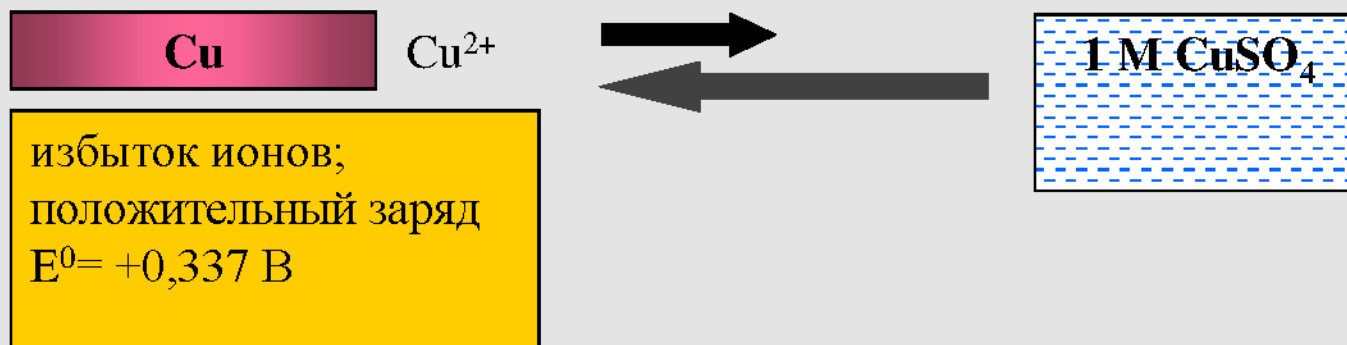
а) металл / металл; б) металл / раствор; в) раствор / раствор.

Ионное равновесие

Для цинка



Для меди



При изучении потенциалов различных электродных процессов установлено, что их величины зависят от **трех** факторов:

- 1) **от природы веществ** - участников электродного процесса,
- 2) от соотношения между концентрациями этих веществ и
- 3) от температуры системы.

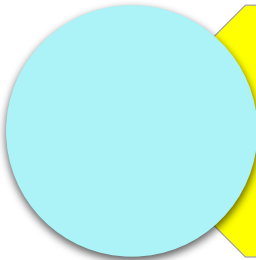
Эту зависимость выражает **уравнение Нернста** (**В. Нернст, 1889 г.**):

$$\varphi = \varphi^0 + 2,3 \frac{RT}{nF} \lg \frac{[Ox]}{[Red]} \quad \varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ox]}{[Red]}$$

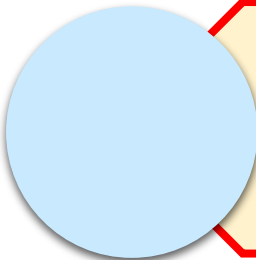
Стандартный электродный потенциал - это потенциал данного электродного процесса при концентрациях (активностях) всех участвующих в нем веществ, **равных единице**.

$$\varphi_{Me^{n+}/Me^0} = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg [Me^{n+}]$$

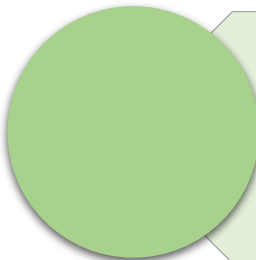
Факторы, влияющие на величину электродного потенциала



Природа металла: чем большей химической активностью обладает металл, тем легче он растворяется, тем *отрицательнее потенциал*



Концентрация ионов металла в растворе: чем больше концентрация катионов в растворе, тем *положительнее потенциал*



Температура: с повышением температуры потенциал становится более *положительным*



Уравнение НЕРНСТА

$$\varphi_{Me^{n+}|Me} = \varphi^o_{Me^{n+}|Me} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln a_{Me^{n+}}$$

Вальтер Нернст
(25.06.1864 – 18.11.1941)

$\varphi (Me^{n+}, Me)$ – электродный потенциал металла Me в растворе, содержащем катионы Me^{n+} , **Вольт**

$\varphi^o (Me^{n+}, Me)$ – стандартный электродный потенциал, **Вольт**

R – универсальная газовая постоянная, **Дж\моль·К**

T – абсолютная температура, **К**

n – число электронов, участвующих в электродном процессе,

F – постоянная Фарадея,

a – активность ионов металла в растворе (для разбавленных растворов ее заменяют на концентрацию c), **моль/дм³**

Уравнение НЕРНСТА

$$\varphi_{Me | Me^{n+}} = \varphi^o_{Me | Me^{n+}} + \frac{0,059}{n} \cdot \lg a_{Me^{n+}}$$

Стандартный электродный потенциал φ^o - это потенциал электрода при стандартных условиях:

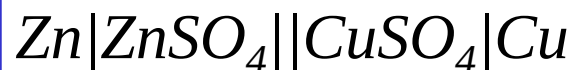
- $T = 298 \text{ K}$;
- активности всех потенциалопределяющих ионов равны 1 моль/дм^3 .

Электрохимические процессы (взаимные превращения электрич. и хим. форм энергии). Основные понятия

Окислительно-восстановительная реакция – переход электронов от восстановителя к окислителю

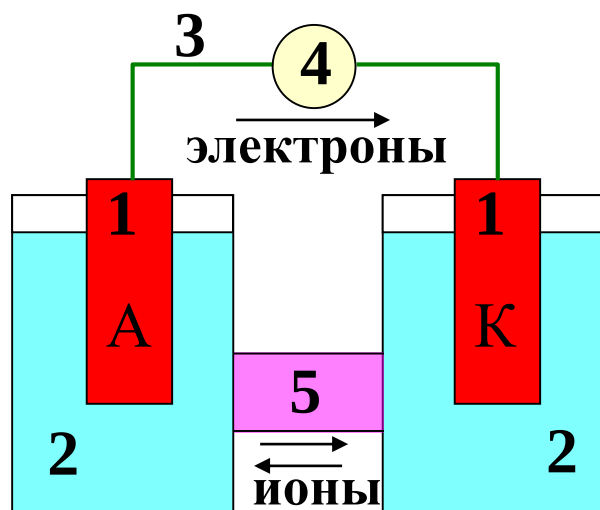


Схема эл.хим.системы



Если полуреакции разделены в пространстве → протекает электрический ток

Электрохимическая система



- 1- электроды (электронная проводимость)
окисление – анод А, восстановление – катод К
(электрод - контакт 2-х фаз 1(ТВ.) и 2(жидк.)
- 2- электролиты (проводники с ионной проводимостью)
- 3 - внешняя цепь для перехода электронов, проводник электрического тока
- 4 –внешний источник тока
- 5 - внутренняя цепь(ионная проводимость)

Электрохимическая система

При равновесии $\Delta G = 0$, то ток в цепи: $I = 0$

$\Delta G = \Delta_r G + W_z$; $\Delta_r G$ - протекание хим. реакции; W_z - работа переноса электрических зарядов

$$W_z = n \cdot F \cdot E$$

$$E = -\frac{\Delta_r G}{n \cdot F}$$

$E = \Delta\phi = \phi_K - \phi_A$ разность потенциалов

$F = N_A \cdot \bar{e} \approx 96500$ Кл/моль - число Фарадея

n - число молей электронов

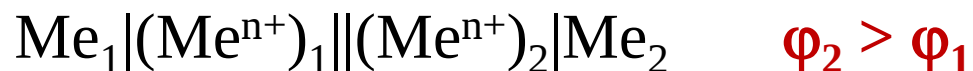
$$I \neq 0$$
$$\Delta_r G \neq 0$$

Самопроизвольн. процесс - $\Delta_r G < 0, \rightarrow E > 0 \rightarrow \phi_K > \phi_A$
гальванический элемент (химический источник тока - ХИТ) получение электрической энергии в результате протекания О-ВР. Потенциалы: **Катод «+»**, **Анод «-»**

Вынужденный процесс - $\Delta_r G > 0, \rightarrow E < 0 \rightarrow \phi_K < \phi_A$
электролизер (электролиз) за счет электрической энергии внешнего источника тока протекают вынужденные окислит.-восст. реакции. Потенциалы: **Катод «-»**, **Анод «+»**

Состояние электрохимической системы

электроды первого рода

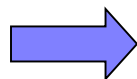


1. Равновесие $\Delta G=0; I=0$
 $\varphi_1; \varphi_2$



1 электрод $\text{Me}_1 \rightleftharpoons (\text{Me}^{n+})_1 + n\bar{e}$
2 электрод $\text{Me}_2 \rightleftharpoons (\text{Me}^{n+})_2 + n\bar{e}$

2. Гальванический элемент
 $\Delta G < 0; I \neq 0; \quad \varphi_{\text{к}} > \varphi_{\text{а}}$
 $E = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}} > 0$ - ЭДС



Анод (-): $\text{Me}_1 \rightarrow (\text{Me}^{n+})_1 + n\bar{e}$
Катод (+): $(\text{Me}^{n+})_2 + n\bar{e} \rightarrow \text{Me}_2$

3. Электролиз
 $\Delta G > 0; I \neq 0; \quad U > E$
U-напряжение разложения



Катод (-): $(\text{Me}^{n+})_1 + n\bar{e} \rightarrow \text{Me}_1$
Анод (+): $\text{Me}_2 \rightarrow (\text{Me}^{n+})_2 + n\bar{e}$

Устройства, в которых энергия химической реакции непосредственного преобразуется в электрическую энергию, называются *химическими источниками электрической энергии* или *химическими источниками тока (ХИТ)*.

В технике ХИТы, в которых протекают *необратимые* реакции принято называть *гальваническими элементами*: их нельзя перезаряжать и можно использовать однократно.

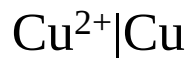
ХИТы, в которых протекают *обратимые* реакции, называют *аккумуляторами*: их можно перезаряжать и использовать многократно.

Химический гальванический элемент(гальванопара)



$$C_{\text{Zn}^{2+}} = 0.01 \text{ моль/л}$$

$$C_{\text{Cu}^{2+}} = 0.1 \text{ моль/л}$$



$$\varphi = -0.76 + \frac{0.059}{2} \lg 0.01 = -0.82 \text{ В}$$

$$\varphi = +0.34 + \frac{0.059}{2} \lg 0.1 = +0.31 \text{ В}$$

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0.059}{2} \lg C_{\text{Me}^{n+}}$$

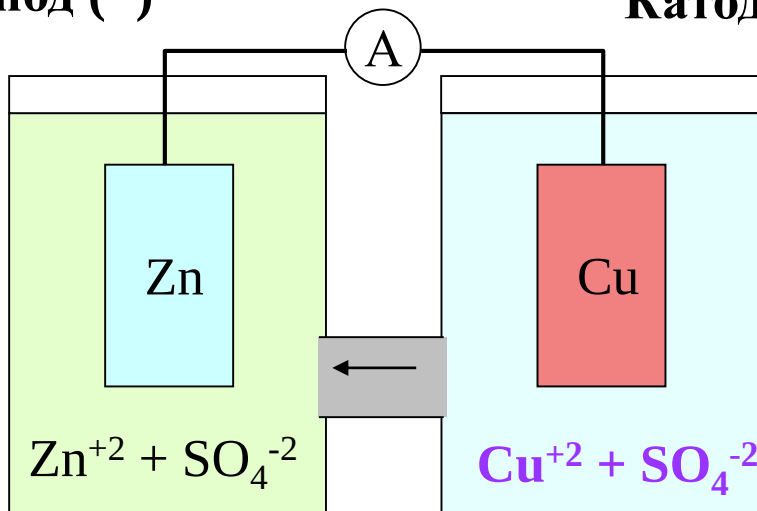
$$\varphi_{\text{K}} > \varphi_{\text{A}} \quad +0.31 \text{ В} > -0.82 \text{ В}$$

Анод - Zn - *окисление*

Катод - Cu - *восстановление*

Анод (-)

Катод (+)

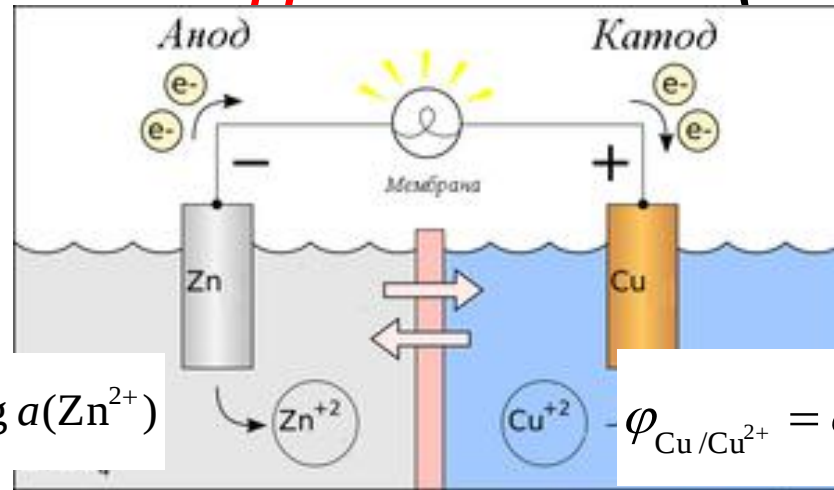


ЭДС:

$$E = \varphi_{\text{K}} - \varphi_{\text{A}} = (+0.31) - (-0.82) = 1.13 \text{ В}$$

Гальванический элемент

На примере элемента **Даниэля – Якоби** (медно-цинковый)



$$\varphi_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}} = \varphi_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg a(\text{Zn}^{2+})$$

при $C = 1$ моль/л $\varphi_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}} = -0,74\text{В}$

более отрицательный

анод –



окисление

$$\varphi_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} = \varphi_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg a(\text{Cu}^{2+})$$

при $C = 1$ моль/л $\varphi_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} = 0,34\text{В}$

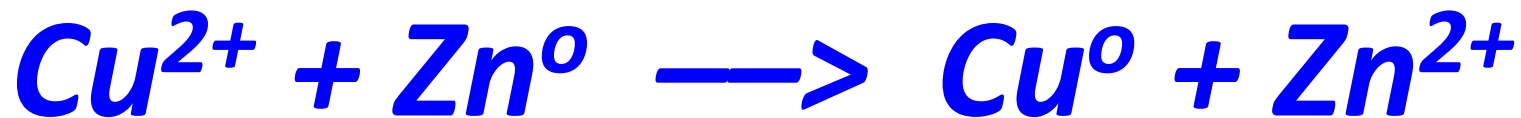
более положительный

катод +



восстановление

Суммарный процесс (токообразующая реакция) :



Электродвижущая сила (ЭДС)

$$\Delta G < 0$$

при $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$ $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$,
где $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$, а $\Delta U = Q_p - A$ ($A = p\Delta V + A_{\text{эл}} + \dots$)

подставим $\Delta G = \cancel{Q_p} + \cancel{p\Delta V} - \cancel{p\Delta V} - A_{\text{эл}} - \cancel{T\Delta S}$

для обратимых процессов $Q_p = T \cdot \Delta S$, следовательно

$$\Delta G = -A_{\text{эл}} = -q \Delta E < 0$$

$q = n F$, где $F = e^- N_A = 96500 \text{ Кл (А} \cdot \text{сек)} = 26,8 \text{ А} \cdot \text{час}$

$$\Delta G = -A_{\text{эл}} = -n F \Delta E < 0 \quad \text{значит} \quad \Delta E > 0$$

поскольку ΔE – разность потенциалов м. в-лем и ок-лем, то

$$\Delta E = \varphi_{\text{ок-ль}}^+ - \varphi_{\text{в-ль}}^-$$

Напряжение (ЭДС) гальванического элемента вычисляется двумя способами:

1) $\varepsilon = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}}$, где $\varphi_{\text{к}}, \varphi_{\text{а}}$ – электродные потенциалы (В) катода и анода, соответственно.

2) $\Delta G = -n \cdot F \cdot \varepsilon$; $\varepsilon = - \frac{\Delta G}{n \cdot F}$

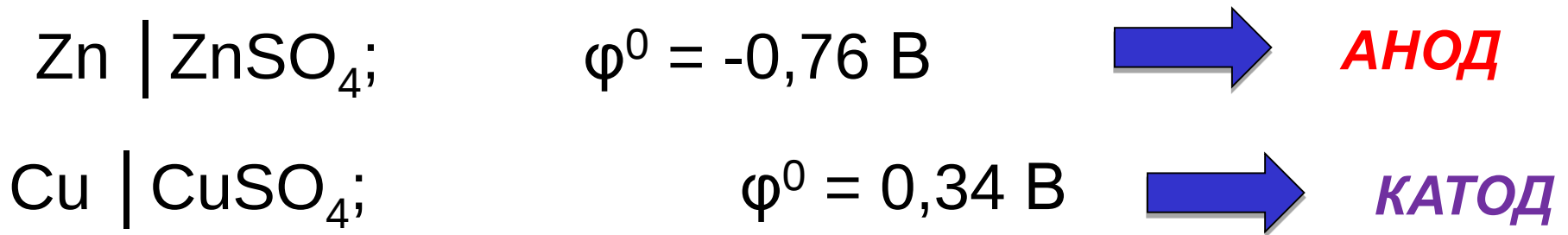
где ΔG - энергия Гиббса, n – число электронов, участвующих в реакции;
 F - число Фарадея (96500 Кл/моль).

ПРАВИЛО ЗАПИСИ ГЭ:

Слева всегда пишется электрод с *меньшим* стандартным потенциалом, этот электрод называется **АНОДОМ** (А) и на нем происходит процесс *окисления* (-e).

Справа пишется электрод с *большим* стандартным потенциалом, этот электрод называется **КАТОДОМ** (К) и на нем происходит процесс *восстановления* (+e).

Например: Привести схему ГЭ, составленного из двух электродов I рода: цинкового и медного.

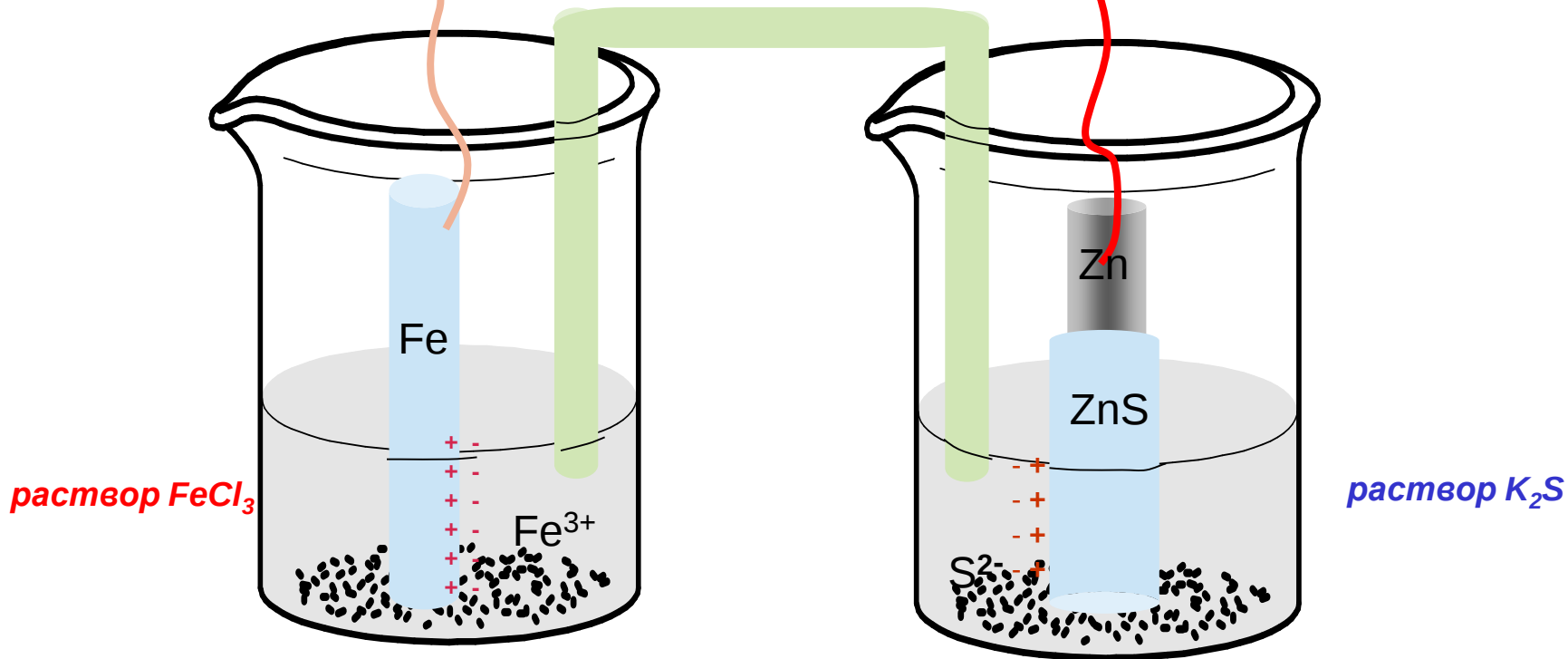
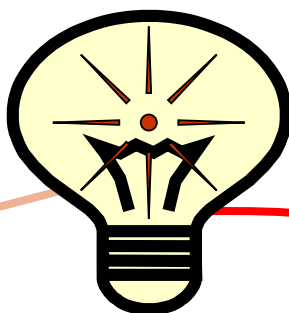


Fe | Fe³⁺ || S²⁻ | ZnS, Zn | Fe

(+)на правом: $\text{ZnS} + 2\text{e} \rightarrow \text{S}^{2-} + \text{Zn}$ | 3

(-)на левом: $\text{Fe} - 3\text{e} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ | 2

$3\text{ZnS} + 2\text{Fe} \rightarrow 3\text{S}^{2-} + 3\text{Zn} + 2\text{Fe}^{3+}$



$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ок}}}{a_{\text{ред}}}$$

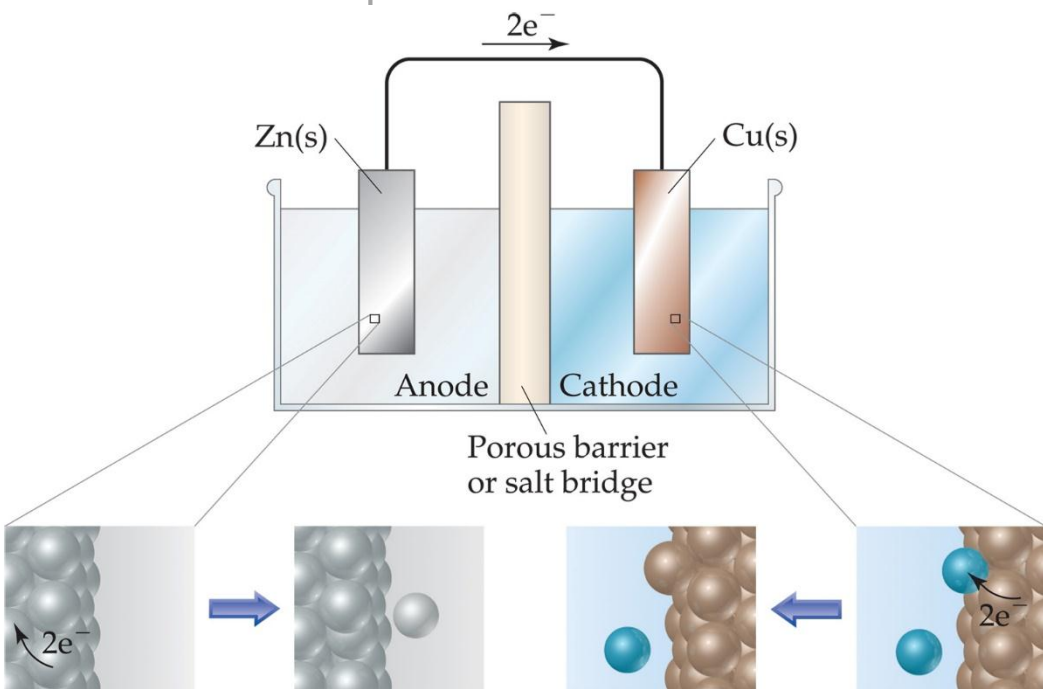
$$E^{\ominus} = \phi_{\text{np}} - \phi_{\text{re.}}$$

Типы электродов

Электроды I рода

Электроды II рода

*Окислительно-
восстановительные
электроды*

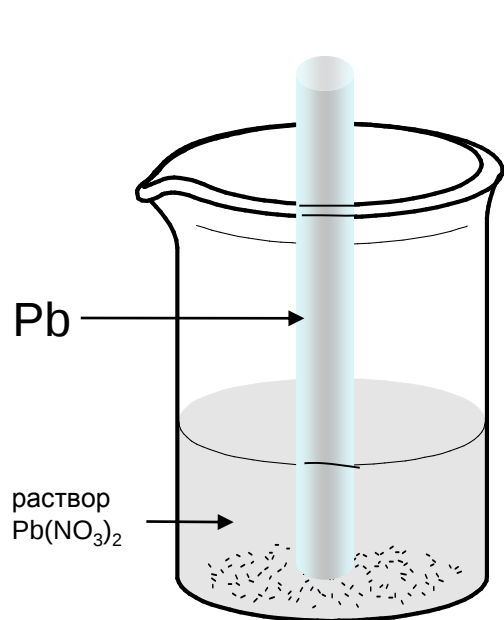


электроды

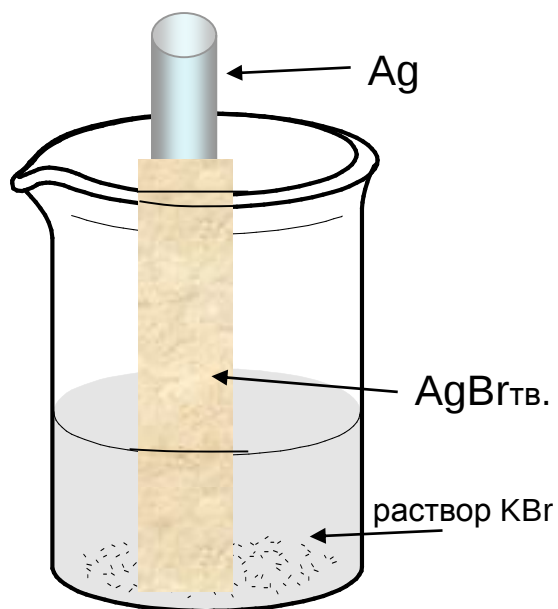
1-ого рода

2-ого рода

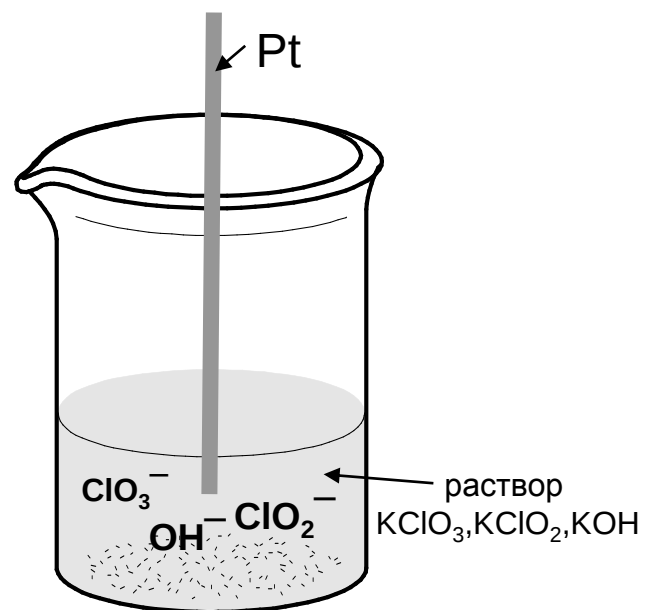
ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ



$Pb | Pb^{2+}$



$Ag, AgBr | Br^-$

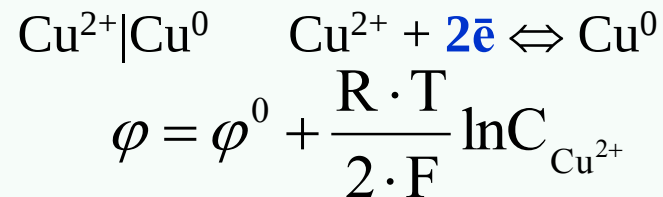
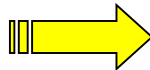


$Pt | ClO_3^-, ClO_2^-, OH^-$

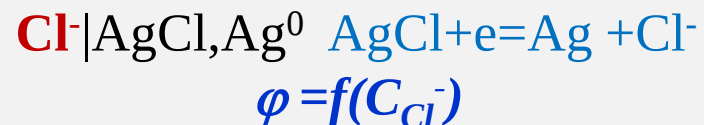
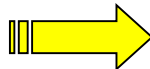
Типы электродов

(для различных видов электродных реакций)

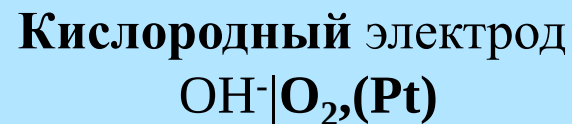
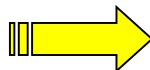
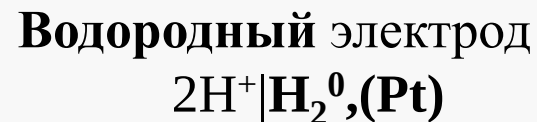
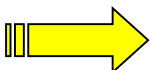
1. Электроды первого рода



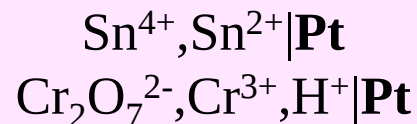
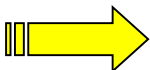
2. Электроды второго рода



3. Газовые электроды



4. Редокс-электроды



5. Ионселективные электроды (ионообменные, мембранные)- стеклянный электрод

Электрод I рода

$$\varphi_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^0 = \varphi_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg a(\text{Zn}^{2+})$$

Электрод II рода

$$\varphi_{\text{Ag},\text{AgCl}/\text{KCl}} = \varphi_{\text{Ag},\text{AgCl}/\text{KCl}}^0 - 0,059 \cdot \lg c(\text{Cl}^-)$$

Окислительно-восстановительный электрод

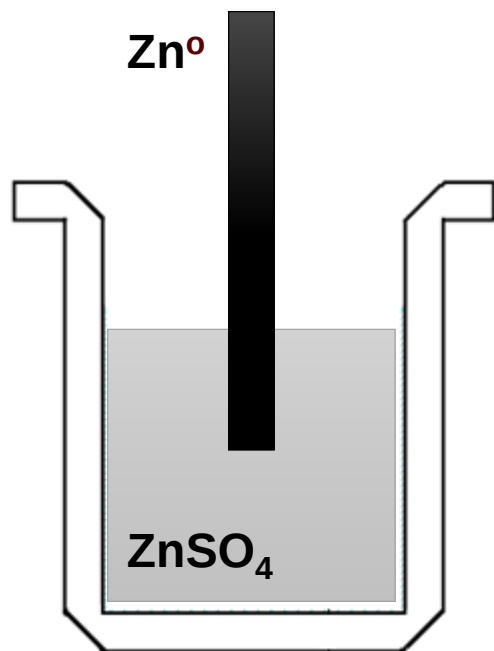
$$\varphi_{\text{Fe}^{3+},\text{Fe}^{2+}} = \varphi_{\text{Fe}^{3+},\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{c(\text{окисл.})}{c(\text{восст.})}$$

$$E = \varphi_{(+)} - \varphi_{(-)}$$



Электрод I рода

представляет собой металл, погруженный в раствор соли, содержащей ионы этого же металла:



- Условная запись:



- Электродная реакция:

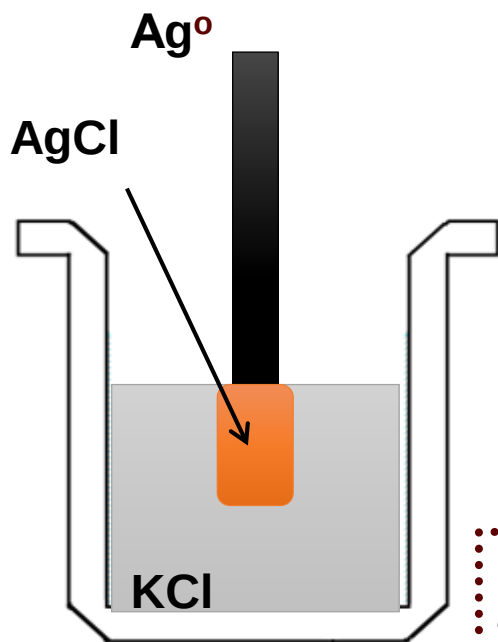


- Уравнение Нернста:

$$\varphi_{\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}} = \varphi_{\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg a(\text{Zn}^{2+})$$

Электрод II рода

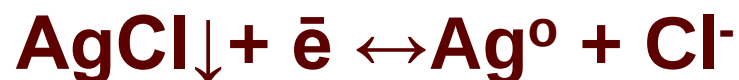
система, в которой металл покрыт слоем труднорастворимой соли и погружен в раствор, содержащий анионы этой соли:



- Условная запись:



- Электродная реакция:

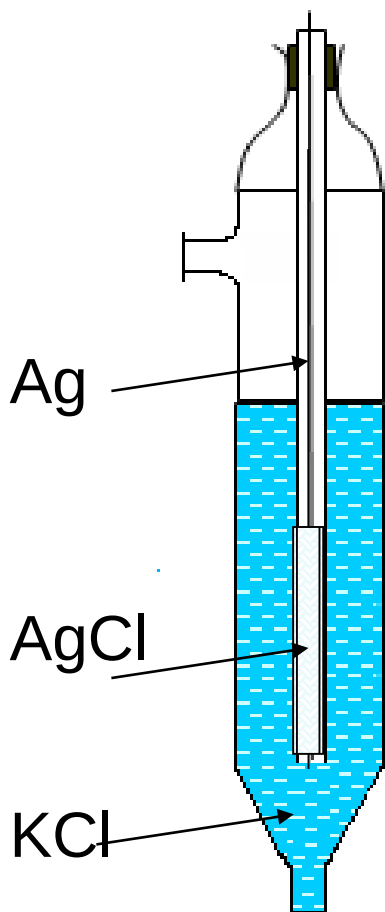


- Уравнение Нернста:

$$\varphi_{\text{Ag}, \text{AgCl} / \text{KCl}} = \varphi_{\text{Ag}, \text{AgCl} / \text{KCl}}^0 - 0,059 \cdot \lg c(\text{Cl}^-)$$

Электроды 2 рода

Хлорсеребряный электрод



- Условная запись:



- Электродная реакция:



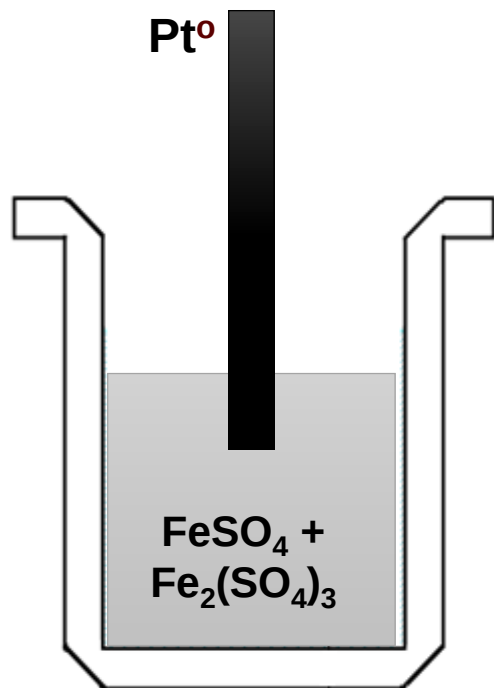
- Электродный потенциал рассчитывают по уравнению Нернста:

$$\varphi_{\text{AgCl/Ag}} = \varphi^\circ_{\text{AgCl/Ag}} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

Потенциал зависит от концентрации аниона !

Окислительно-восстановительный электрод

система, в которой инертный металл (Pt^0 , Au^0) погружен в раствор, содержащий ионы в разных степенях окисления:



- Условная запись:
 $\text{Pt}^0 \mid \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$
- Электродная реакция:
 $\text{Fe}^{3+} + \bar{e} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$
- Уравнение Нернста:

$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}} = \varphi_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{C_{\text{M}}(\text{Fe}^{3+})}{C_{\text{M}}(\text{Fe}^{2+})}$$

Водородный электрод



Рис. Водородный электрод.

Для построения численной шкалы электродных потенциалов нужно потенциал какого-либо электродного процесса принять равным нулю. В качестве эталона для создания такой шкалы принят электродный процесс



Изменение энергии Гиббса в этой полуреакции при стандартных условиях, принимается равным нулю. Стандартный потенциал данного электродного процесса принят также равным нулю.

$$\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0$$

$$\varphi = \varphi^0 + 0,059 \lg[\text{H}^+] - 0,030 \lg p_{\text{H}_2}$$

$$\varphi = \varphi^0 + 0,059 \lg[\text{H}^+] = 0,059 \lg[\text{H}^+].$$

учитывая, что $\lg[\text{H}^+] = -\text{pH}$, получаем: $\varphi = -0,059 \text{ pH}$.

Уравнение Нернста для водородного электрода:

$$\varphi_{(Pt)H_2/H^+} = \varphi_{(Pt)H_2/H^+}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{H^+}}{P_{H_2}}$$



$$\varphi_{(Pt)H_2/H^+} = 0,059 \lg C_{H^+}$$

$$\varphi_{(Pt)H_2/H^+} = -0,059 \text{ pH}$$

Ионоселективные электроды.

Стеклянный электрод

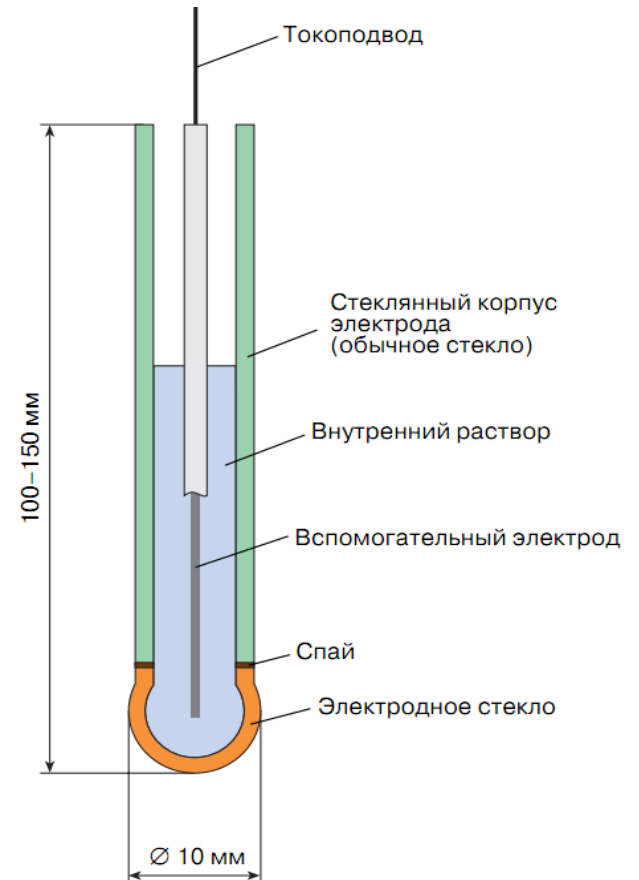
Электроды, состоящие из двух фаз: ионита и раствора, а потенциал на границе раздела фаз возникает за счет ионообменного процесса, в результате которого поверхности ионита и раствора приобретают

электрические заряды

противоположного знака.

Наиболее распространённым является **стеклянный электрод** с водородной функцией.

Схема:



Применение стеклянного электрода основано на том, что стекло содержит катионы, которые могут обмениваться с катионами, находящимися в растворе:



По обе стороны стеклянной мембраны возникают потенциалы E_1 и E_2 , зависящие от активности *обоих* растворов *HCl*.

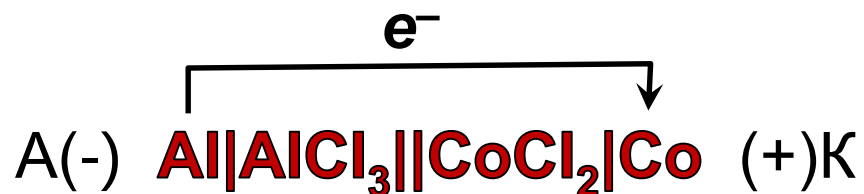
$$E = E_1[\text{внутри}] - E_2[\text{снаружи}] = \frac{RT}{F} \ln \frac{a'_{\text{H}^+}[\text{снаружи}]}{a'_{\text{H}^+}[\text{внутри}]}$$

$$E = \text{const} + 0,059 \lg a_{\text{H}^+} = \text{const} - 0,059 \text{ pH}$$

Задача 1. Определить знаки электродов в гальван. эл-те $\text{Co}|\text{CoCl}_2||\text{AlCl}_3|\text{Al}$, указать анод и катод, объяснить механизм возникновения тока в данном элементе.

Решение:

$$\varphi_{\text{Co}^{2+} / \text{Co}^0}^0 = -0,27 \text{ В} \qquad \varphi_{\text{Al}^{3+} / \text{Al}^0}^0 = -1,66 \text{ В}$$



Возникновение электрического тока в данном ГЭ связано с разной поляризацией электродов и протеканием ОВР.

Задача 2. Составьте схему гальванического элемента, в основе которого лежит реакция: $Mg + SnCl_2 \rightarrow MgCl_2 + Sn$. Напишите электронные уравнения анодного и катодного процессов. Вычислите ЭДС этого элемента, если $[Mg^{2+}] = 0,01$ моль/л, $[Sn^{2+}] = 0,0001$ моль/л.

Решение:



$$\varphi_{Mg^{2+}/Mg^0}^0 = -2,38B$$

$$\varphi_{Sn^{2+}/Sn^0}^0 = -0,136B$$



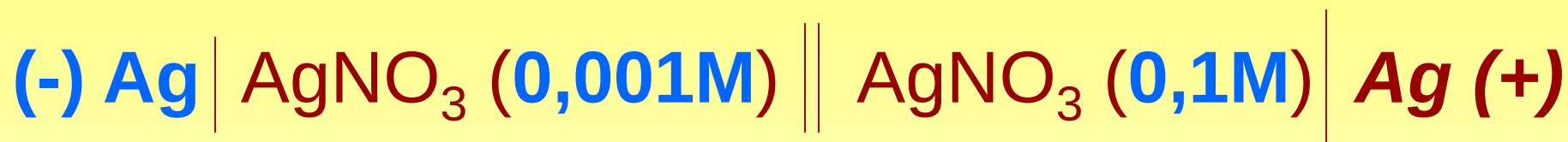
$$\Delta E = \varphi^+ - \varphi^- =$$

$$= \left\{ \varphi_{Sn^{2+}/Sn^0}^0 + \frac{0,059}{2} \lg [Sn^{2+}] \right\} - \left\{ \varphi_{Mg^{2+}/Mg^0}^0 + \frac{0,059}{2} \lg [Mg^{2+}] \right\} =$$

$$= (-0,136) + 0,059/2 (\lg 0,0001) - (-2,38) - 0,059/2 (\lg 0,01) =$$

$$2,244 - 0,059 = +2,185 B$$

Определите ЭДС гальванического элемента, составленного из серебряных электродов, погруженных в 0,001М и 0,1М AgNO_3 .



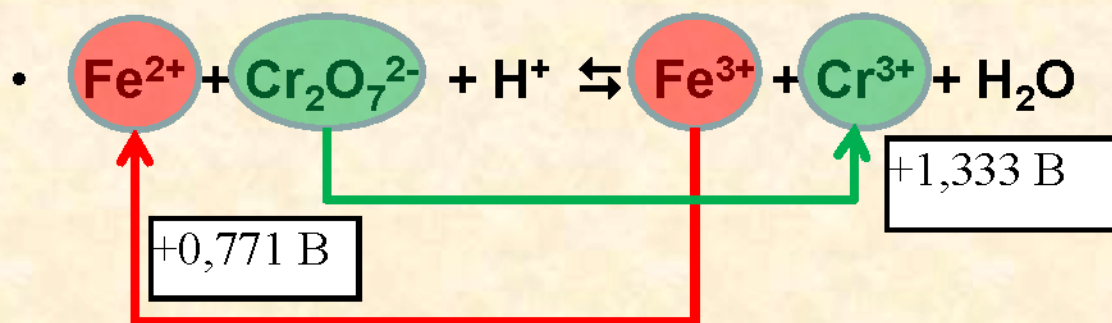
$$\varphi_a = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0}^0 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{C_{\text{ок}}}{C_{\text{вос}}} = 0,8 + 0,059 \lg 10^{-3} = 0,62 \text{ В}$$

$$\varphi_k = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0}^0 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{C_{\text{ок}}}{C_{\text{вос}}} = 0,8 + 0,059 \lg 0,1 = 0,74 \text{ В}$$

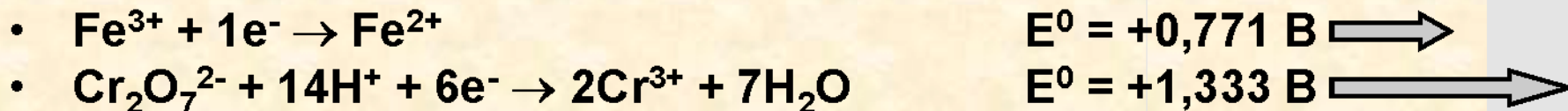
$$\mathcal{E} = \varphi_k - \varphi_a = 0,74 - 0,62 = 0,12 \text{ (В)}$$

Направление протекания окислительно-восстановительной реакции

- Для определения направления протекания окислительно-восстановительной реакции:



- выпишем полуреакции восстановления сопряженных окислителей, присутствующих в системе (среди исходных веществ и продуктов реакции)



В *прямом* направлении протекает та из полуреакций, для которой *больше* стандартный потенциал

Электролиз

– окислительно-восстановительный процесс, происходящий на электродах при прохождении постоянного электрического тока через раствор или расплав электролита

Анод(+) – положительно заряженный электрод, на аноде окисляются (теряют электроны) анионы

(АА)!!!!!!! – к **Аноду** идут **Анионы**

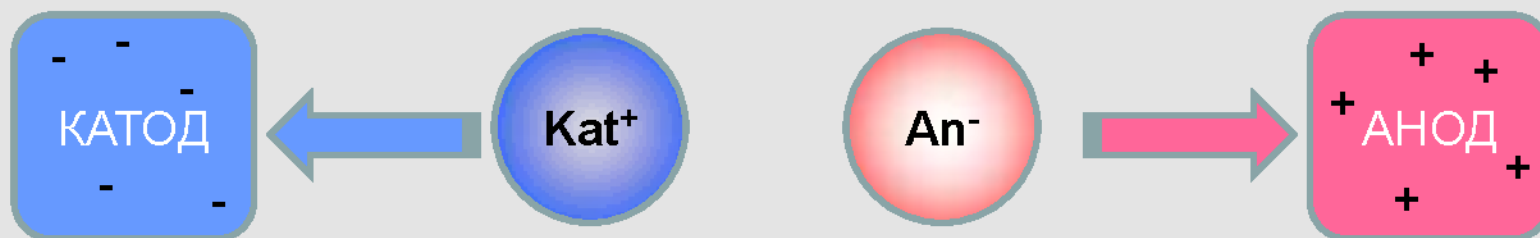
Катод(-) – отрицательно заряженный электрод, на катоде восстанавливаются (присоединяют электроны) катионы металлов и ионы H^+

(ККК) !!!!!!! – **К Катоду** идут **Катионы**

Электролиз

- **Электролизом** называется процесс разложения вещества электрическим током.
- Сущность электролиза заключается в том, что при пропускании тока через раствор электролита (или расплавленный электролит) положительно заряженные ионы перемещаются к **катоду**, а отрицательно заряженные – к **аноду**

Достигнув электродов, ионы разряжаются, в результате чего у электродов выделяются составные части растворенного электролита или водород и кислород из воды



Электролиз



Английский физик и химик,
член Лондонского королевского общества

Директор лаборатории (1825 г.) и профессор
Королевского института (1827 г.).

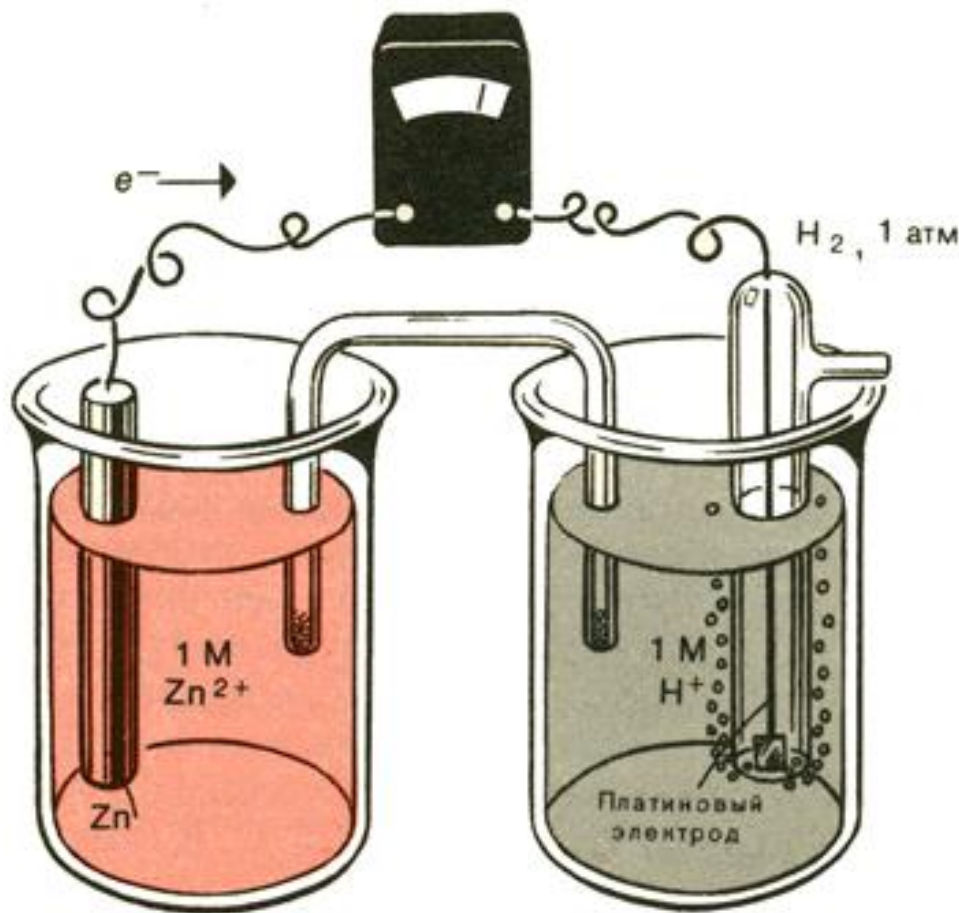
Майкл Фарадей

(22.09.1791 - 25.08.1867)

Самостоятельно проводил
исследования по химии к важнейшим
из которых относятся получение
бензола и сжижение хлора.

**Установил (1833 г.) количественные
законы электролиза.**

Именно по отношению к стандартному водородному электроду с помощью гальванического элемента измеряются потенциалы остальных электродов (окислительно-восстановительных систем)



**Электрохимический элемент
с цинковым и водородным электродами.**

**Стандартные электродные потенциалы
в водной среде при 198 К.**

Электрод	Электродный процесс	φ°, В
Li^+, Li^0	$\text{Li}^0 - \bar{e} \leftrightarrow \text{Li}^+$	- 3,24
$\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}^0$	$\text{Zn}^0 - 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+}$	- 0.762
$\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^0$	$\text{Fe}^0 - 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$	- 0.441
$\text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^0$	$\text{Sn}^0 - 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Sn}^{2+}$	- 0.14
$2\text{H}^+, \text{H}_2$	$2\text{H}^+ + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{H}_2$	0.000
$\text{AgCl}, \text{Ag}, \text{Cl}^-$	$\text{AgCl} + \bar{e} \leftrightarrow \text{Ag}^0 + \text{Cl}^-$	+ 0.222
$\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^0$	$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Cu}^0$	+ 0.345
I_2, I^-	$\text{I}_2 + 2\bar{e} \leftrightarrow 2\text{I}^-$	+0.54
Hg^+, Hg^0	$\text{Hg}_2^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow 2\text{Hg}$	+ 0.789
$\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} (\text{Pt})$	$\text{Fe}^{3+} + \bar{e} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$	+ 0.771
Ag^+, Ag^0	$\text{Ag}^+ + \bar{e} \leftrightarrow \text{Ag}^0$	+ 0.799
$\text{Cl}_2, \text{Cl}^- (\text{Pt})$	$\text{Cl}_2 + 2\bar{e} \leftrightarrow 2\text{Cl}^-$	+ 1.36
$\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}$	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{e} \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+ 1.51
$\text{F}, \text{F}_2 (\text{Pt})$	$\text{F}_2 + 2\bar{e} \leftrightarrow 2\text{F}^-$	+ 2.87

Электрохимический ряд напряжений металлов

$-\bar{e}$	Li	K	Ba	Sr	Ca	Na	Mg	Al	Mn	Zn	Cr	Fe	Cd	Co	Ni	Sn	Pb	(H ₂)	Cu	Ag	Hg	Pt	Au
	-3,02	-2,91	-2,84	-2,84	-2,84	-2,38	-1,66	-1,05	-0,74	-0,40	-0,23	-0,13	-0,13	-0,13	-0,13	-0,13	-0,13	0,00	+0,34	+0,85	+0,85	+1,20	+1,50
	-2,93	-2,89	-2,89	-2,89	-2,89	-2,71	-1,66	-1,66	-0,76	-0,76	-0,44	-0,44	-0,28	-0,28	-0,14	-0,14	-0,14	0,00	+0,80	+0,80	+0,80	+1,20	+1,20
	Активные							Средней активности											Мало-активные				

Уменьшение химической активности
металла

Увеличение электродного потенциала

Усиление окислительных свойств

Направление окислительно – восстановительных реакций

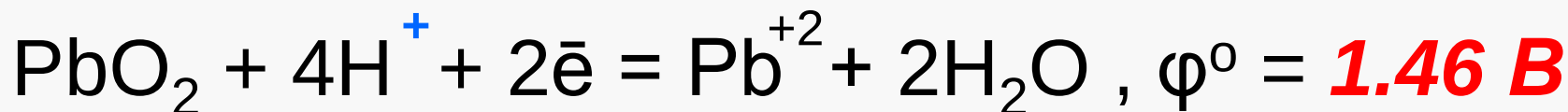
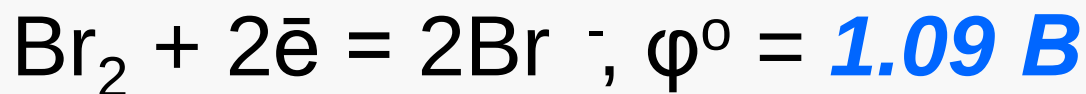
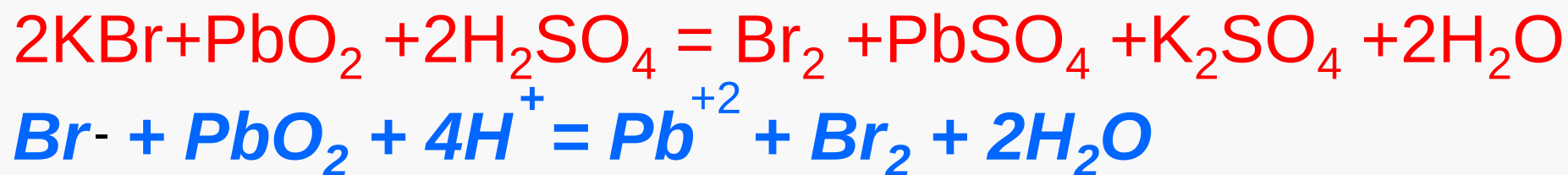
Пользуясь значениями e^0 , можно прогнозировать возможность протекания и направление окислительно-восстановительной реакции.

Из пары с большим e^0 берем окислитель.
Из пары с меньшим e^0 берем восстановитель.

Оставшиеся вещества есть продукты реакции.



Установите возможность и направление протекания реакции



если $\varphi_{\text{ок}}^0 > \varphi_{\text{вос.}}^0$, реакция протекает в прямом направлении.

если $\varphi_{\text{ок}}^0 < \varphi_{\text{вос.}}^0$, реакция протекает в обратном направлении.

Ионселективные (мембранные) электроды.

1. Стекланный электрод



Мембрана, изготовлена из натриевого ($\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO}$) или литиевого ($\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-CaO}$) стекла, обладает катионообменными свойствами и является проницаемой только для ионов водорода (pH-селективная мембрана).



$$e_{\text{ст.}} = e_{\text{ст.}}^0 + 0,059 \lg a_{\text{H}^+}$$

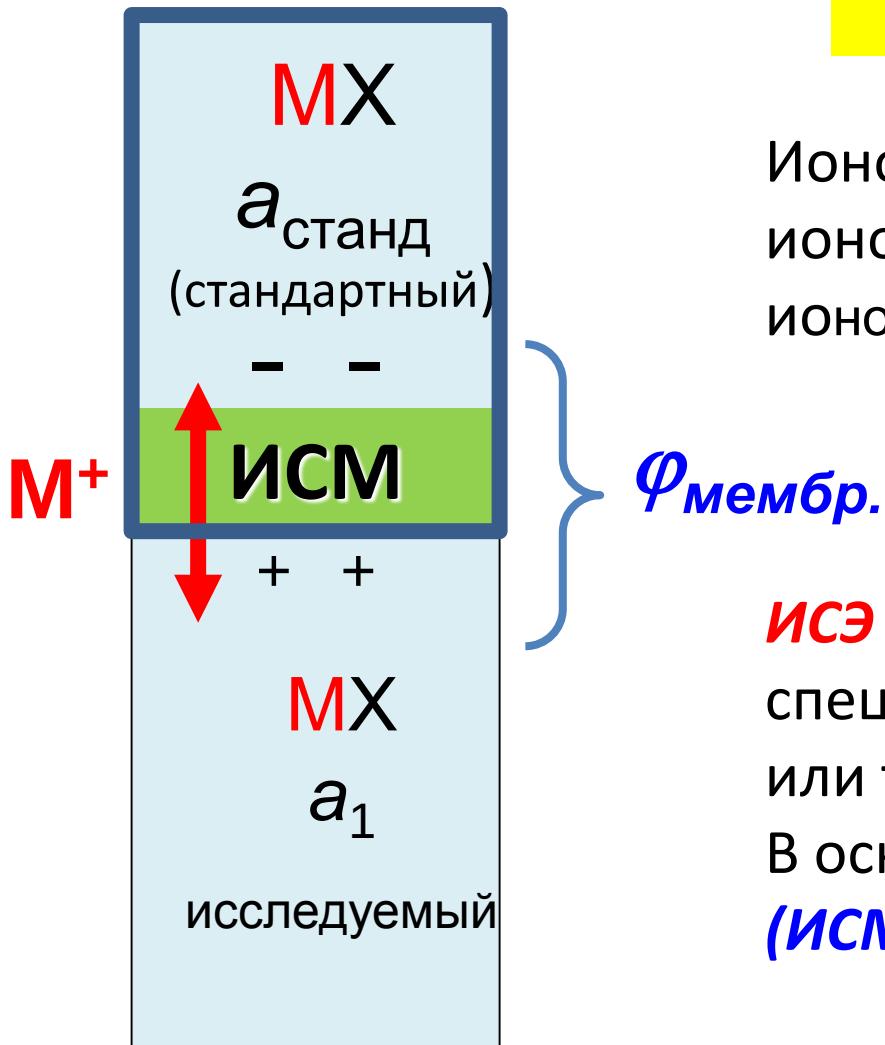
$$e_{\text{ст.}} = e_{\text{ст.}}^0 - 0,059 \text{pH}$$

$$e_{\text{ст.}}^0 \approx 0,4 \text{ В}$$

1 - хлорсеребряный
электрод;
2 - раствор HCl

Ионометрия

Ионометрия – измерение активности ионов с использованием ионоселективных электродов (ИСЭ).



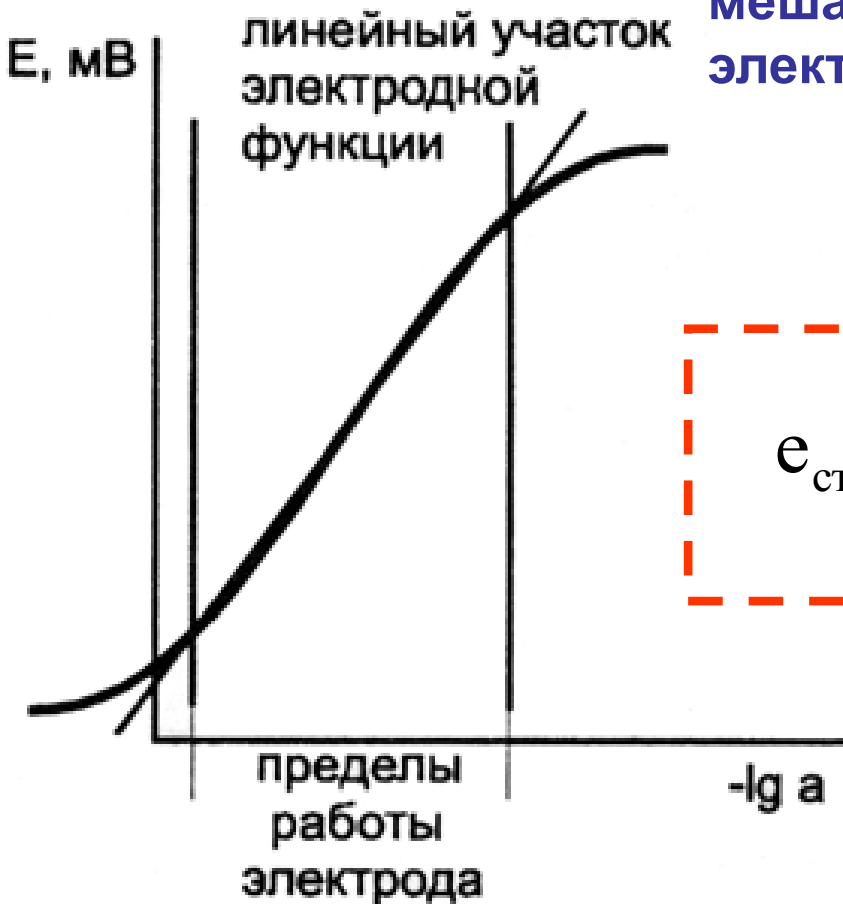
ИСЭ – электрод с относительно высокой специфичностью к отдельному иону или типу ионов.

В основе – ионоселективная мембрана (**ИСМ**).

ИСМ проницаема для ионов M^+

Переход ионов → разность потенциалов по обе стороны $\varphi_{\text{мембр}}$

Если мембрана не является идеально селективной и пропускает также мешающие ионы X, то потенциал электрода подчиняется



Калибровочная кривая ионоселективного электрода.

Уравнению Никольского:

$$e_{\text{ст.}} = e_{\text{ст.}}^0 + 0,059 \lg \left(a_{\text{H}^+} + k \cdot a_{\text{X}}^{\frac{1}{z_{\text{X}}}} \right)$$

k — коэффициент селективности.

a_{X} — активность мешающих ионов

z_{X} — заряд мешающих ионов



НИКОЛЬСКИЙ
Борис Петрович
(14.10.1900 – 4.01.1990)

**Советский физико-химик и радиохимик,
академик.**

**Окончил Ленинградский университет в
1925 году.**

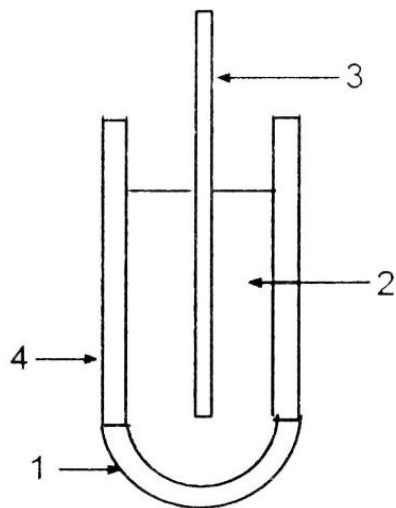
**С 1925 года работал в ЛГУ, одновременно с
1946 – в Радиевом институте.**

**Предложил (1932–1937) ионообменную теорию
стеклянного электрода.**

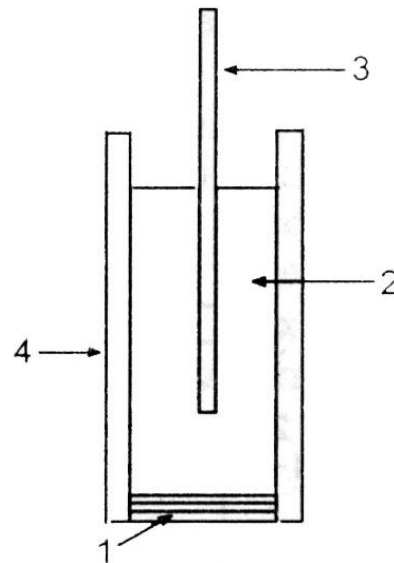
**Разработал (1932) потенциометрический метод
титрования.**

**Провел (1965–1967) физико-химические
исследования окислительно-
восстановительной системы ферроцен –
катион феррициния (компонент твердого
ракетного топлива)**

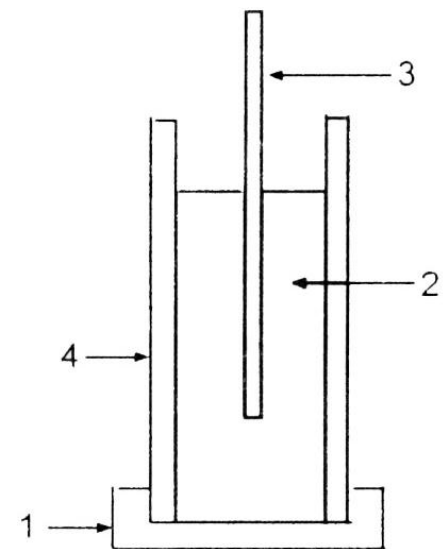
Схемы устройства ионселективных (ИСЭ) электродов:



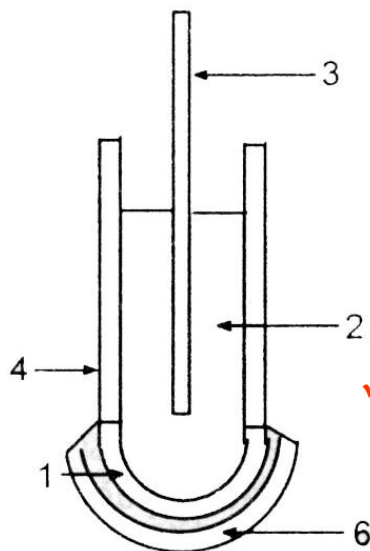
✓ **стеклянный электрод**



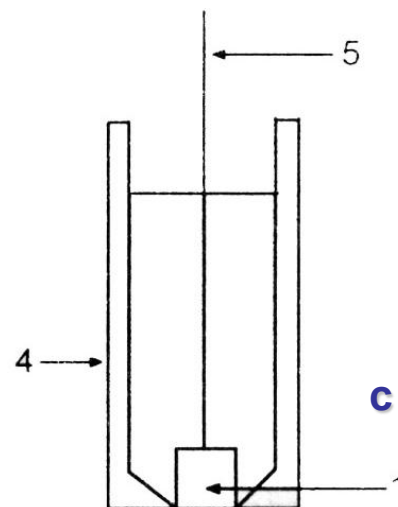
✓ **электрод с твердой мембраной**



✓ **электрод с жидкостной пластифицированной мембраной**



✓ **ферментный электрод**



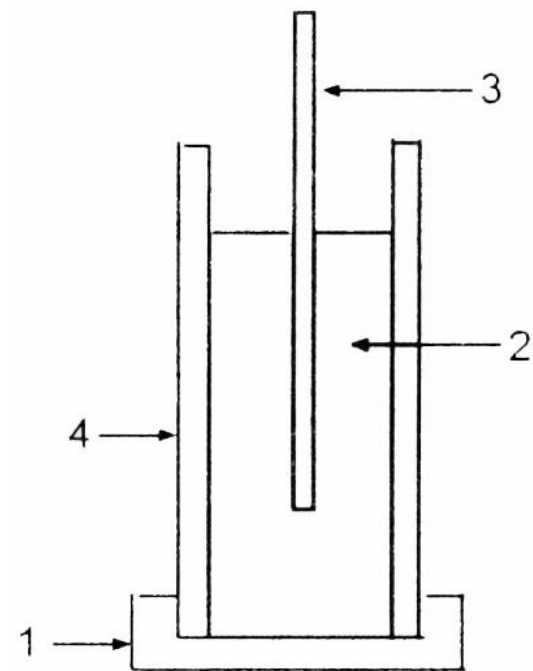
✓ **электрод с твердой мембраной с металлическим контактом.**

2. Жидкостные ионселективные (ИСЭ) электроды

Обладают селективностью к катионам Cu^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , NH_4^+ , анионам NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} .

Наиболее важными для решения экологических проблем являются электроды, селективные к поверхностно-активным веществам (определение загрязнений моющими средствами) и к ацетилхолину (определение загрязнений фосфорорганическими ядохимикатами).

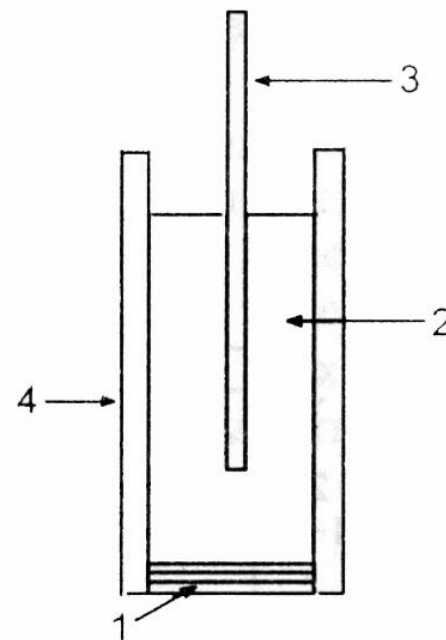
Механическая непрочность пористых мембран, неизбежное попадание органической фазы в анализируемый раствор затрудняют применение ИСЭ с жидкими мембранами в биомедицинских исследованиях.



электрод с жидкостной
пластифицированной
мембраной

3. Пленочные ионселективные (ИСЭ) электроды

Активное вещество и растворитель-пластификатор внедрены в полимерную матрицу. Срок службы таких ИСЭ увеличивается до года.

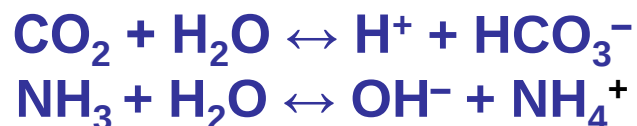


электрод с
твердой мембраной

4. Газовые электроды

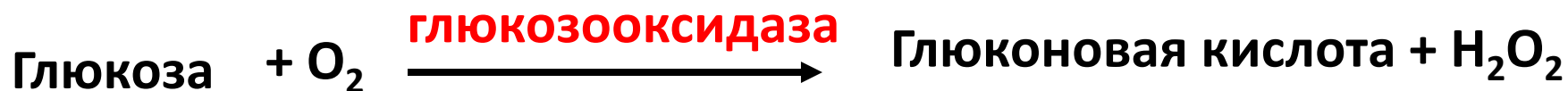
Позволяют определять активную концентрацию следующих газов: CO_2 , NH_3 , NO_2 , H_2S , HX ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).

В основе действия газовых электродов лежит реакция с участием воды, в результате которой изменяется характер среды:



Ферментные электроды

Для определения концентрации участников ферментативной реакции.



Для определения содержания глюкозы используют ферментный электрод с глюкозооксидазой (биоселектор).

Контроль – по изменению концентрации глюконовой кислоты (с помощью стеклянного электрода pH)



используют ферментный электрод с уразой. Контроль – по изменению NH_3 (с помощью стеклянного электрода pNH_4 или газового аммиачного pNH_3)

У ферментных электродов короткий срок жизни

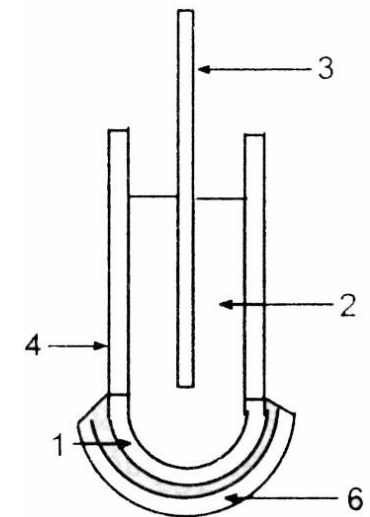
5. Ферментные электроды

Созданы на основе иммобилизованных ферментов включенных в мембрану. Потенциал их зависит от концентрации продуктов распада.

Используются для определения концентрации не только продуктов ферментативной реакции, но и любого участвующего в этой реакции вещества.

Помимо высокой чувствительности позволяют определять вещества не по функциональным группам а по их биологическому действию.

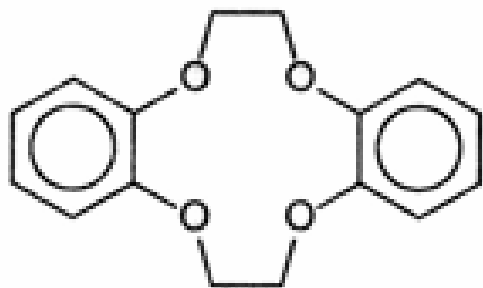
<i>Определяемое вещество</i>	<i>Фермент, включенный в мембрану</i>	<i>Вещество, определяемое датчиком</i>
Глюкоза	Глюкозооксидаза	H_2O_2
Мочевина	Уреаза	NH_4^+
Глутамин	Глутаминаза	NH_4^+
Аспарагин	Аспарагиназа	NH_4^+
L-аминокислоты	L-аминооксидаза	NH_4^+
D-аминокислоты	D-аминооксидаза	NH_4^+
Амигдалин	β -глюкозидаза	CN^-



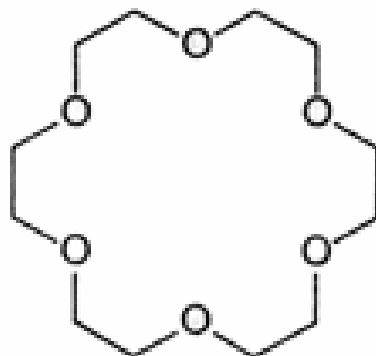
ферментный
электрод

Ионофоры (краун - эфиры)

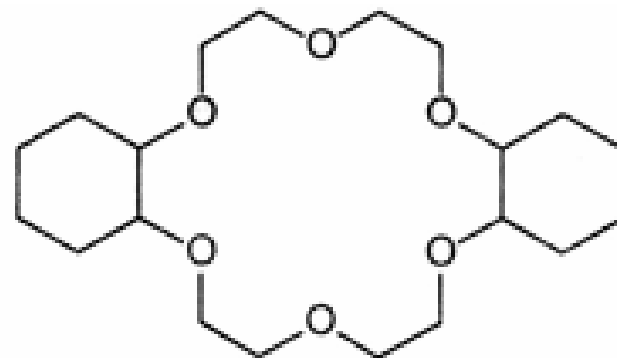
– комплексоны с S-элементами содержат от 3 до 12 атомов кислорода и образуют стабильные комплексы с рядом катионов, обычно в соотношении 1:1.



дибензо-12-краун-4

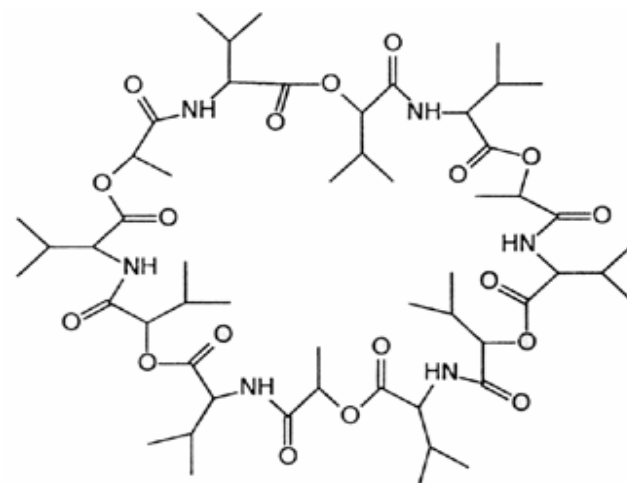


18-краун-6



Дициклогексил-18-краун-6

**Электрод на основе
валиномицина** (краун-эфир) стал
одним из наиболее важных
ионоселективных электродов
благодаря его уникальной
избирательности к ионам калия.



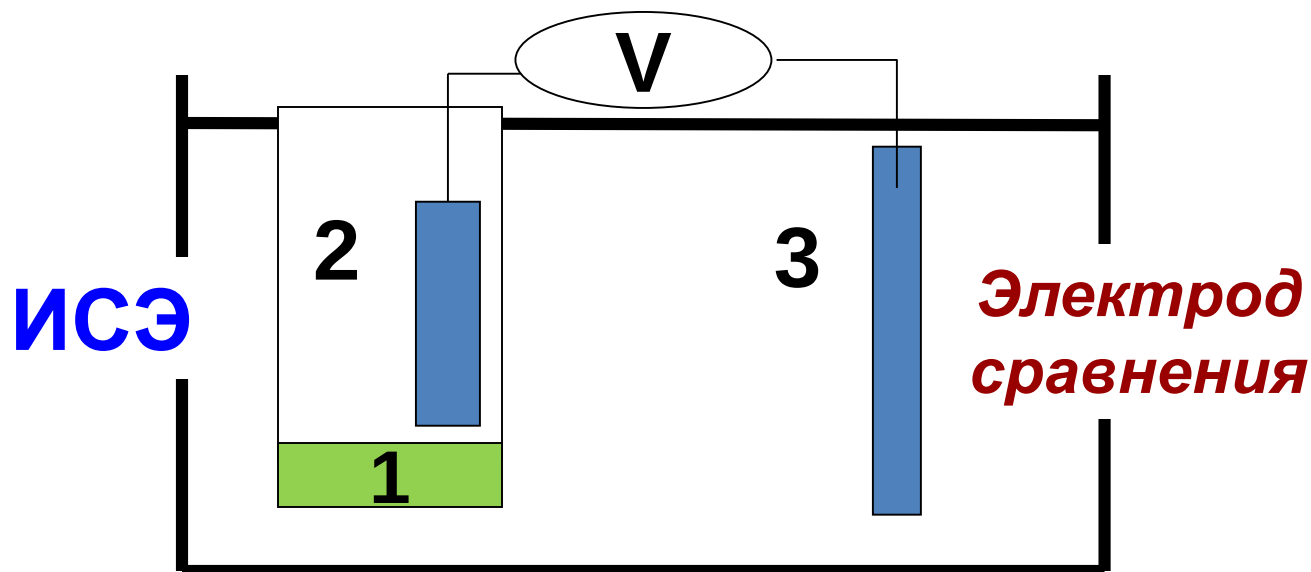
Валиномицин.

Применение ионометрии в медицине

Контроль (в том числе автоматический)

- **биологически активной концентрации ионов и молекул биосред** (H^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , HPO_4^{2-} , глюкоза, мочевины и др.);
- **состояния воздуха** (CO , CO_2 , NO , NO_2 , SO_2 , H_2S и др.);
- **состояния природных вод** (H^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , NH_4^+ , S^{2-} , HPO_4^{2-} , NO_3^- , остатки пестицидов, гербицидов и др.)

Устройство иономера



1 – ионоселективная мембрана

2 – стандартный раствор в ИСЭ

3 – исследуемый раствор

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi^0_{const} \pm \frac{2,3RT}{nF} \lg a_{M^{n+}}$$

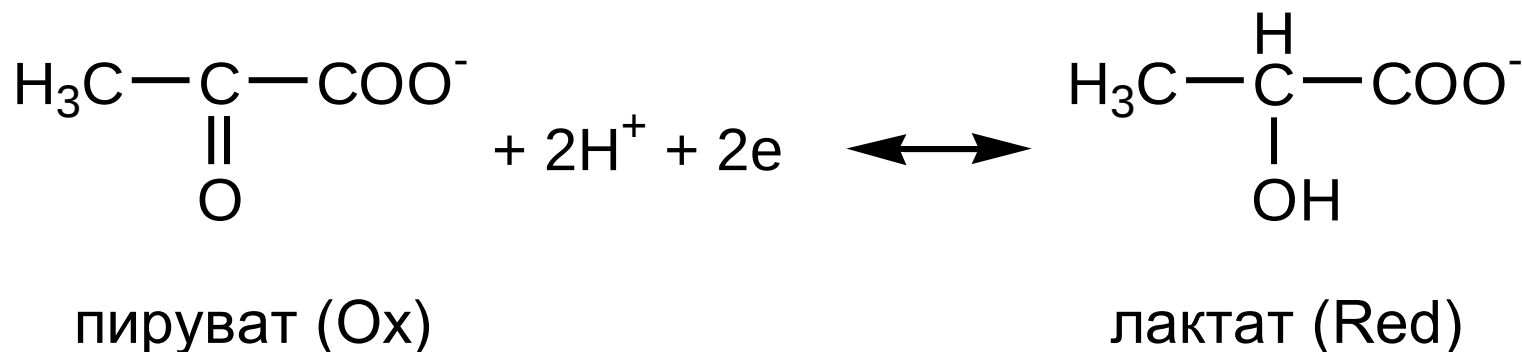
$$\Delta\varphi = \Delta\varphi^0_{const} \pm S \lg a_{M^{n+}},$$

ЭДС связана с активностью определяемого иона M^{n+}



Окислительно-восстановительные потенциалы биологических систем

Особенностью окислительно-восстановительных биологических реакций является участие не только электронов (чаще всего - двух), но и протонов.



Так как большинство физиологических жидкостей имеют значение рН, близкое к 7, для биологических систем вводится нормальный восстановительный потенциал **при рН=7**

Уравнение Нернста (Петерса) принимает вид:

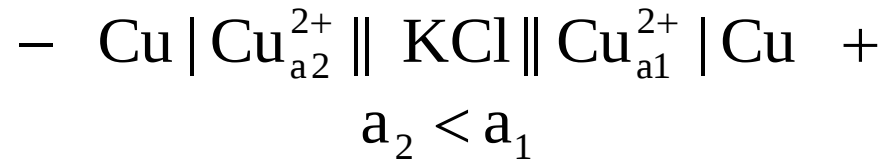
$$e_{\text{норм}} = e_{\text{O/V}}^0 - 0.059 \text{pH} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{O}}}{a_{\text{V}}}$$

$$e_{\text{норм}} = e_{\text{станд.}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{O}}}{a_{\text{V}}}$$

где

$$e_{\text{станд.}}^0 = e_{\text{O/V}}^0 - 0.059 \cdot 7 = e_{\text{O/V}}^0 - 0.413 \text{ (В)}$$

Расчет ЭДС для концентрационных гальванических элементов



$$e_{1\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0.345 + \frac{0,059}{2} \lg a_{1\text{Cu}^{2+}} \quad e_{2\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0.345 + \frac{0,059}{2} \lg a_{2\text{Cu}^{2+}}$$

$$E = e_1 - e_2$$

$$E = 0.345 + \frac{0,059}{2} \lg a_{1\text{Cu}^{2+}} - 0.345 - \frac{0,059}{2} \lg a_{2\text{Cu}^{2+}} = \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{1\text{Cu}^{2+}}}{a_{2\text{Cu}^{2+}}}$$

$$E = \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_1}{a_2}$$

$$E = \frac{0,059}{2} \lg \frac{0.1}{0.01}$$

**Ток в цепи прекращается,
когда концентрации (активности)
становятся одинаковыми**

Расчет ЭДС в биметаллических гальванических элементах

$$E = e_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - e_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$$

$$E = e^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Cu}^{2+}} - \left(e^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Zn}^{2+}} \right)$$

$$E = e^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - e^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} + \left(\frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Cu}^{2+}} - \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Zn}^{2+}} \right)$$

$$\text{При } a_{\text{Cu}^{2+}} = a_{\text{Zn}^{2+}} = 1$$

$$E = 0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ В}$$

При разных активностях:

$$E = 1,1 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}}$$

Потенциометрическое титрование

Сущность метода – измерение потенциала индикаторного электрода (ЭДС) в ходе титрования для последующего определения конечной точки титрования (КТТ).

Для этого необходимо:

- Построить кривую титрования.
- Определить на кривой скачок потенциала.
- По скачку определить объем титранта в точке эквивалентности.
- Рассчитать концентрацию определяемого иона по закону эквивалентов.

Использование ЭДС в потенциометрическом титровании

***Потенциометрическое титрование имеет
ряд преимуществ перед титрованием с
индикатором:***

- ✓ возможность титрования мутных и окрашенных биологических жидкостей,**
- ✓ легкость автоматизации анализа,**
- ✓ высокая точность определения**

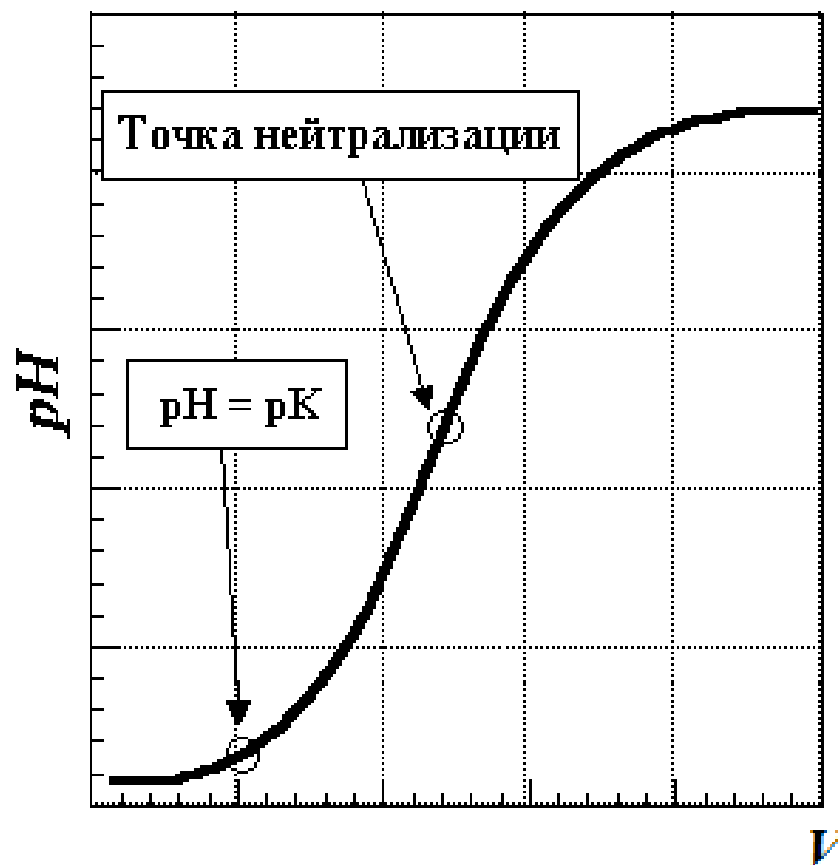
Виды потенциометрического титрования

- **Кисотно-основное**
(рН-селективный электрод).
- **Комплексонометрическое**
(Ме-селективные электроды).
- **Окислительно-восстановительное**
(Pt-электрод).
- **Осадительное** (Ag-электрод; другие ионоселективные электроды).

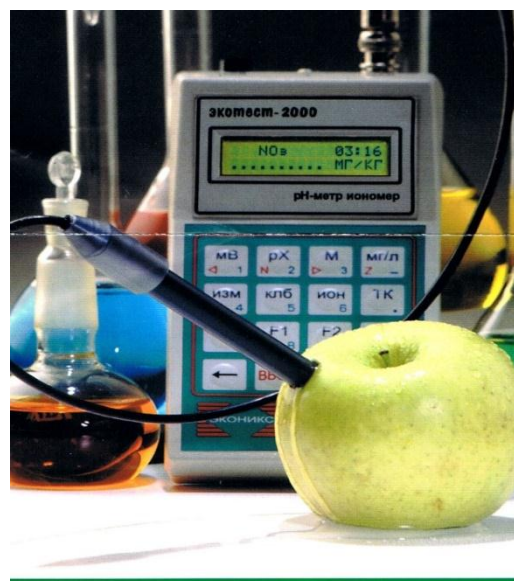
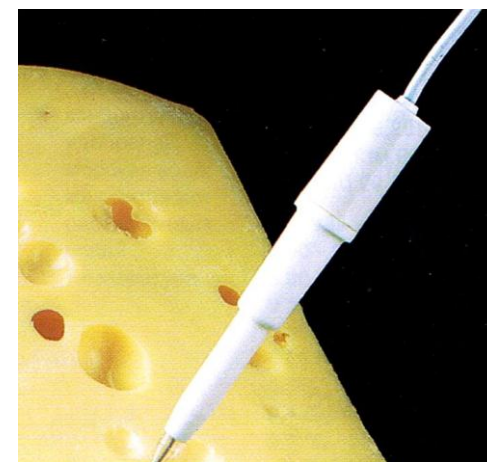
Потенциометрическое титрование.



Потенциометр



Оборудование для потенциометрии

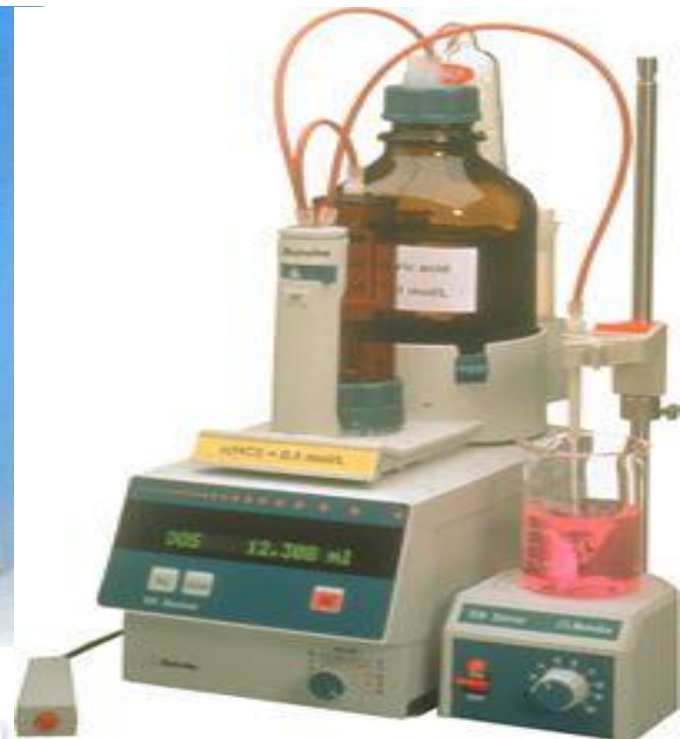
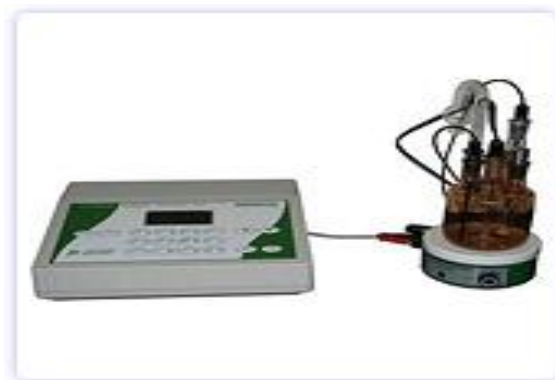
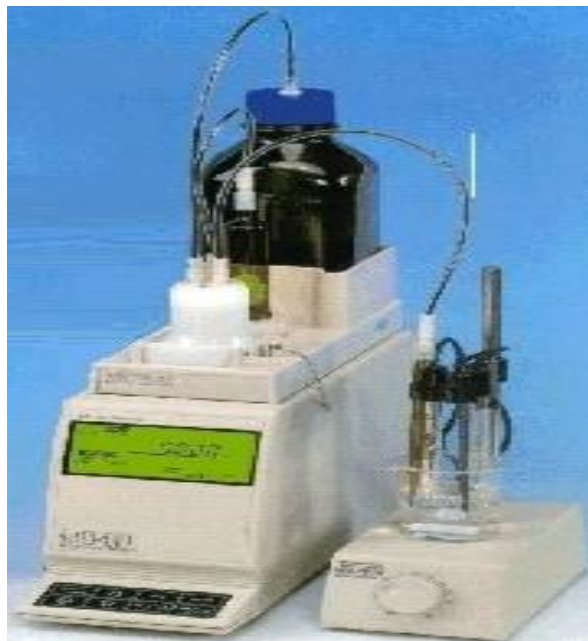


Пара электродов для измерения pH

- Хлорсеребряный
- Стекланный



Автотитраторы (современные установки)



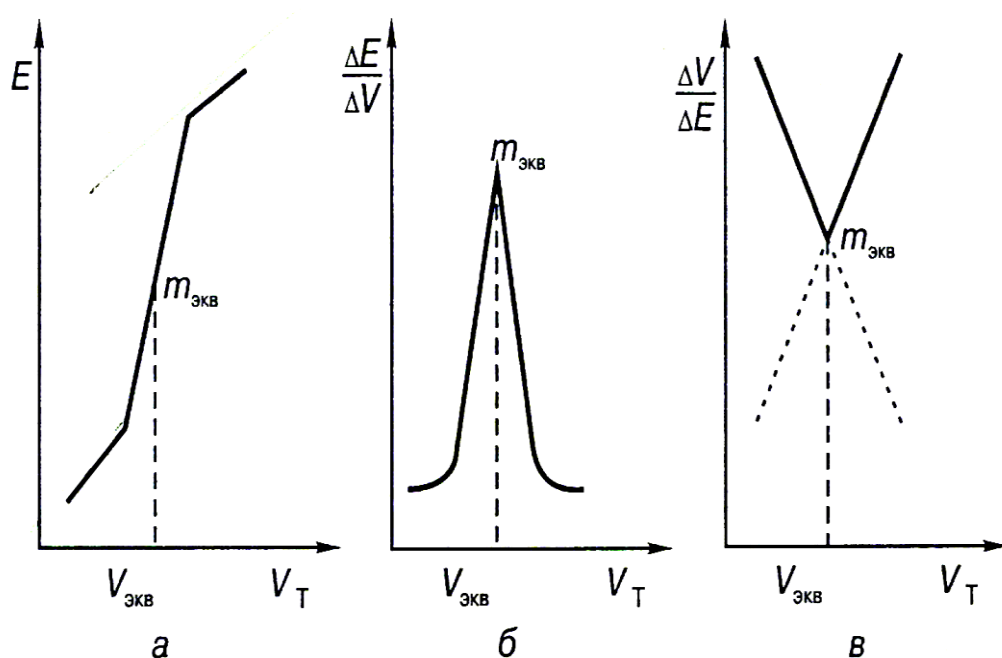


Электрохимические методы анализа

Классификация потенциометрических методов анализа

Потенциометрическое титрование

Потенциометрическое титрование основано на индикации точки эквивалентности по изменению ЭДС потенциометрической ячейки в ходе титрования. Чаще всего используют следующие виды кривых титрования:



Кривые потенциометрического титрования:

а — интегральная кривая титрования;

б — дифференциальная кривая титрования;

в — **кривая Грана**

Алгоритм определение pH раствора (на примере ХС и водородного электродов)

1. Определить какой электрод – **катод** (более положительный)

$$\varphi_{\text{хс нас}} = 0,202 \text{ В}$$

катод

>

$$\varphi_{\text{вод}}^0 = 0$$

анод

$$\varphi_{\text{катода}} > \varphi_{\text{анода}}$$

2. Записать схему цепи (от **анода** к **катоде**)



3. Записать уравнение для **ЭДС**, раскрыть $\varphi_{\text{катода}}$ и $\varphi_{\text{анода}}$

$$\Delta\varphi = \varphi_{\text{хс нас}} - \varphi_{\text{вод}} = 0,202 - (-0,059 \text{ pH})$$

$\Delta\varphi$ (ЭДС) – измеряемая опытная величина !

4. Выразить искомую величину – **С** или **pH**

$$\text{pH} = \frac{\Delta\varphi - 0,202}{0,059}$$

Определение pH раствора с помощью концентрационного ГЭ из двух хингидронных электродов

(пример: **исследуемый р-р – моча pH > 2**,
электрод сравнения ХГ с pH = 2 стандарт)

1. Определение катода: $\varphi_{\text{хг}} = 0,699 - 0,059 \text{ pH}$

Если **pH больше** - $\varphi_{\text{хг}}$ **меньше**

раствор в электроде сравнения

pH_{станд} (**pH = 2**) катод

исследуемый раствор

pH_х (**pH > 2**) **анод**

2. Схема - **Pt** | X, ГХ, **H⁺** || **H⁺**, X, ГХ | **Pt**

3. **Уравнение Нёрнста** иссл станд

$$\begin{aligned} \Delta \varphi &= (0,699 - 0,059 \text{pH}_{\text{станд.}}) - (0,699 - 0,059 \text{pH}_{\text{х}}) = \\ &= -0,059 \text{pH}_{\text{станд.}} + 0,059 \text{pH}_{\text{х}} = 0,059 (-\text{pH}_{\text{станд.}} + \text{pH}_{\text{х}}) \end{aligned}$$

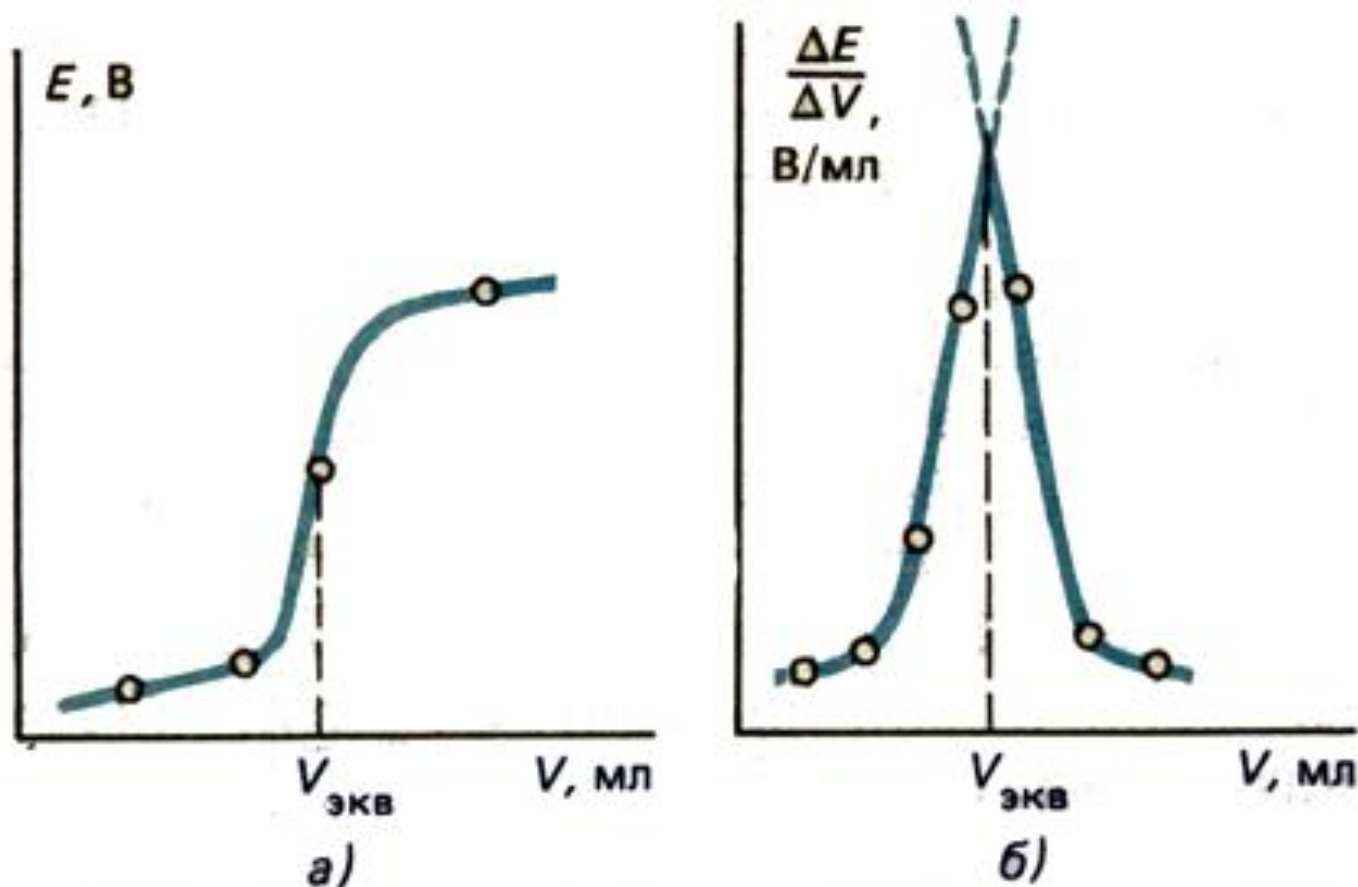
4. Выразить pH

$$\text{pH}_{\text{х}} = \frac{\Delta \varphi}{0,059} + \text{pH}_{\text{станд}}$$

$$\text{pH}_{\text{х}} = \frac{\Delta \varphi}{0,059} + 2$$

наш пример

Точка эквивалентности находится графически.
Дифференциальная кривая дает более точный результат.



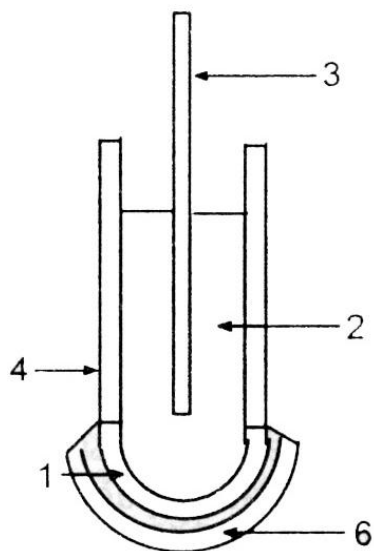
Определение точки эквивалентности в потенциометрическом титровании:

а — по графику $E = f(V)$; б — по графику $\frac{\Delta E}{\Delta V} = f_1(V)$

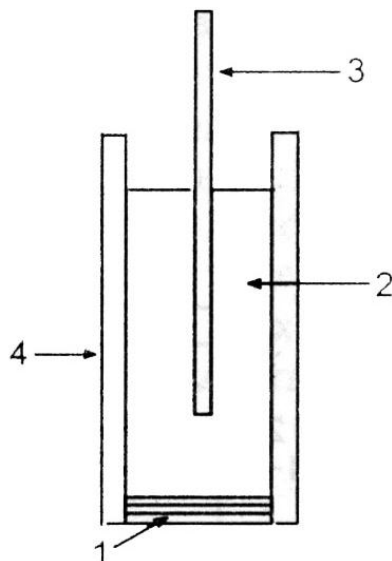
Значение ионометрии

1. Контроль водно-электролитного баланса и кислотно-щелочного состояния организма и его отдельных органов
2. Определение состава лекарственных препаратов, ферментов, физиологических растворов, продуктов питания, почв, природных вод, атмосферы.
3. Определение кислотности желудочного сока путем введения в желудок больного капсулы с двумя миниатюрными электродами-стеклянного и хлорсеребряного
4. Непрерывный контроль кислотности во время хирургических операций.
5. Диагностика ряда кожных заболеваний

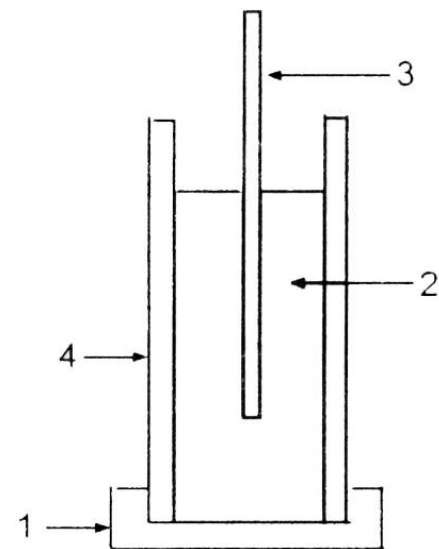
6. Измерение ионоселективными электродами активных концентраций Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , NH_4^+ , Pb^{2+} , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- ...



✓ ферментный электрод



✓ электрод
✓ с твердой мембраной



✓ электрод
✓ с жидкостной
пластифицированной
мембраной

Диффузионный и мембранный потенциалы. Природа биопотенциалов.

- Разность потенциалов на границе между растворами с различным составом или концентрацией называют *диффузионным потенциалом*.
- Если растворы с различной концентрацией разделены специальной мембраной, проницаемой только для ионов одного заряда образуется *мембранный потенциал*.

При соприкосновении растворов разных концентраций растворённое вещество диффундирует в раствор с меньшей концентрацией.

Если диффундирующие ионы имеют разную скорость, то более подвижные ионы оказываются впереди.

- На границе раздела растворов возникает так называемый **диффузионный потенциал**, который **усредняет** скорости движения ионов.

- Диффузионные потенциалы могут возникать при повреждении поверхностного слоя клеток. При этом нарушается избирательность их проницаемости. Возникает **потенциал повреждения** = **30-40 мВ**.

Мембранный потенциал

Диффузионный потенциал может сильно возрасти, если растворы электролитов **разных концентраций** разделить мембраной, проницаемой только **для ионов с каким-либо одним зарядом**

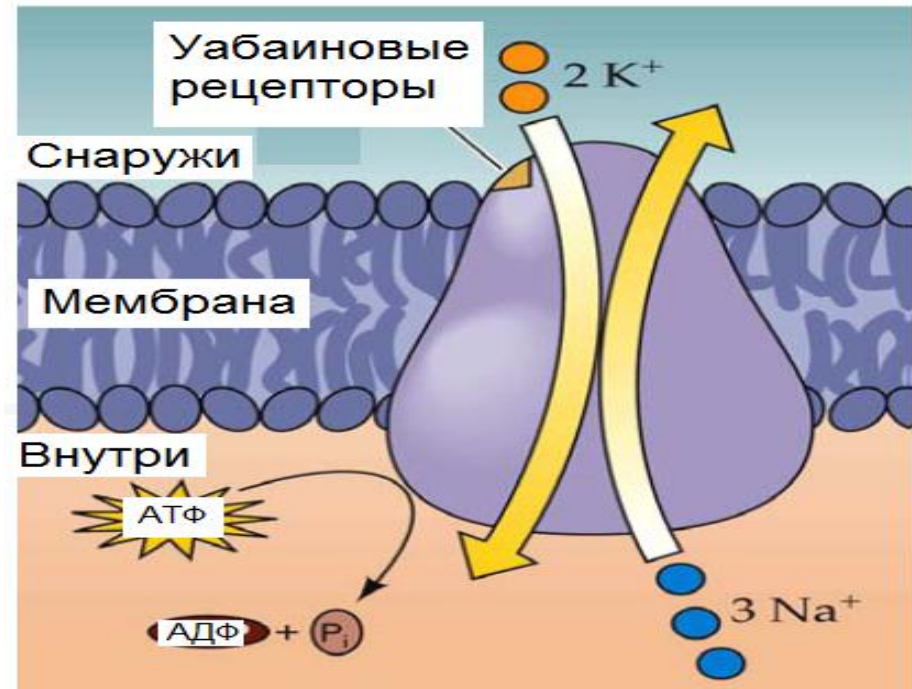
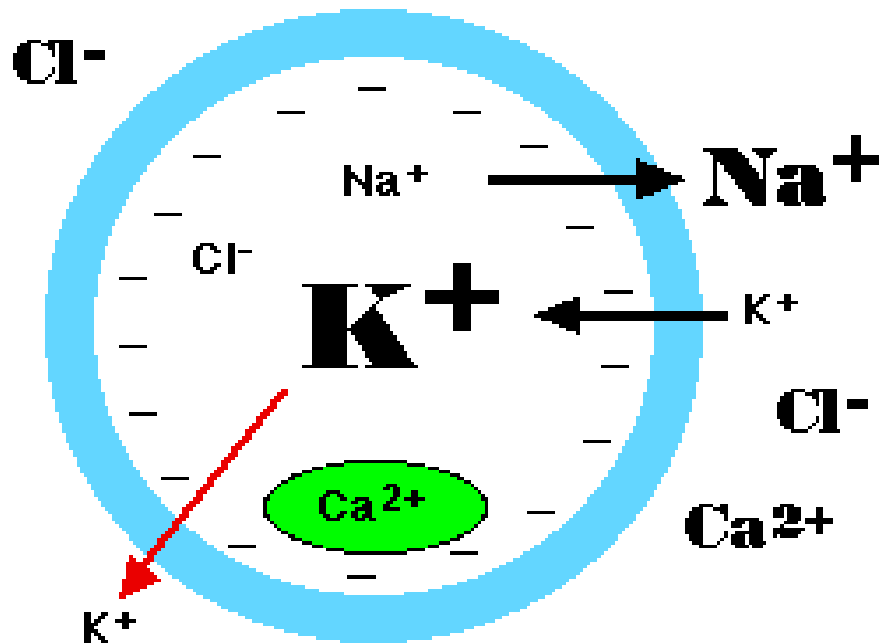
1. концентрация ионов K^+ внутри эритроцитов приблизительно в 35 раз выше, чем в плазме крови.
2. Концентрация ионов Na^+ снаружи в 15 раз выше, чем внутри клетки. В состоянии покоя **поверхность** клетки **заряжена положительно** по отношению к её внутреннему содержимому.

Разность концентраций ионов

Внеклеточная и Внутриклеточная концентрация ионов

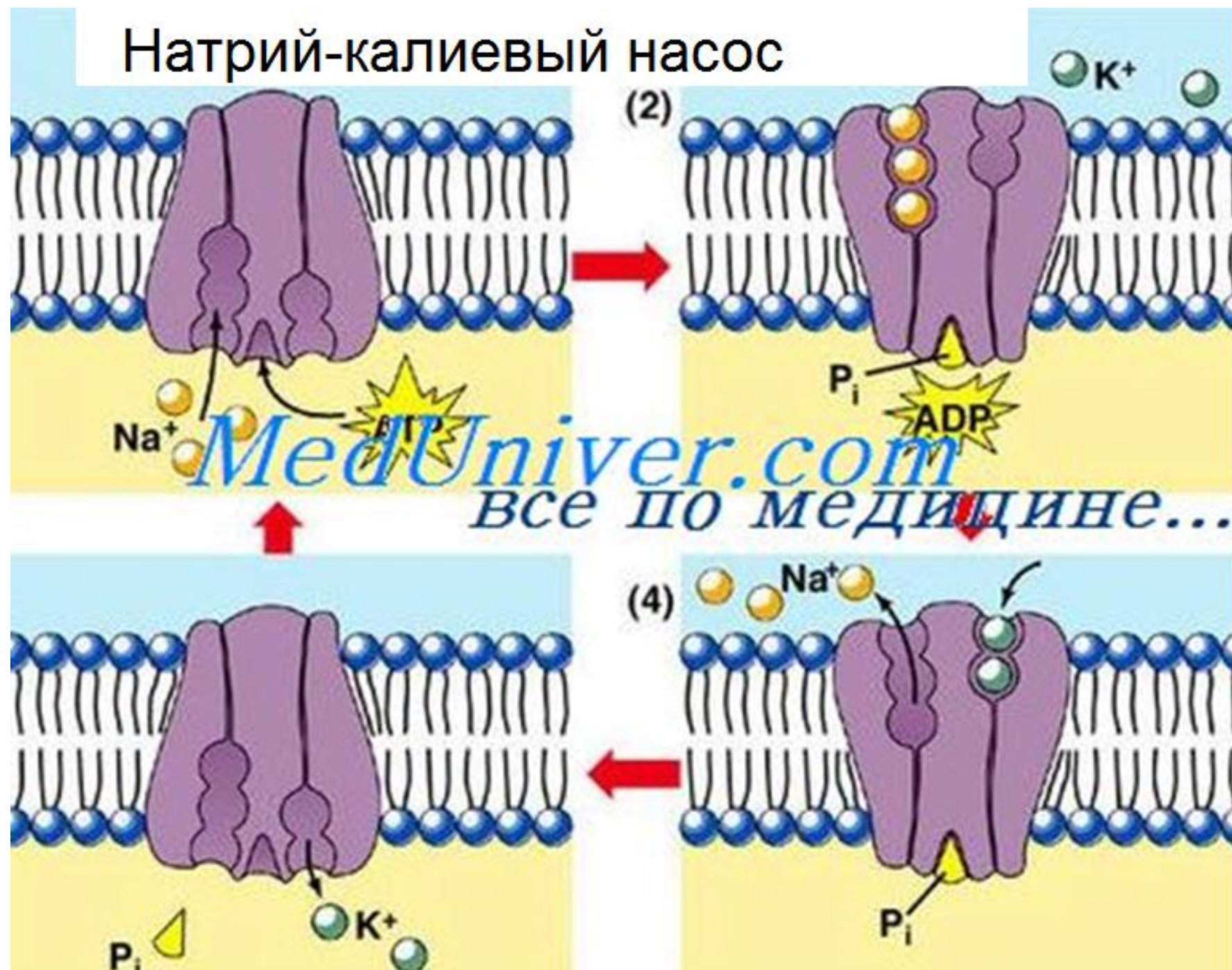
		Концентрация (mM)	
Ион		Внутриклеточная	Внеклеточная
Нейрон млекопитающих			
Калий	(K ⁺)	140	5
Натрий	(Na ⁺)	5–15	145
Хлорид	(Cl ⁻)	4–30	110
Кальций	(Ca ²⁺)	0.0001	1–2

Возникновение потенциала покоя

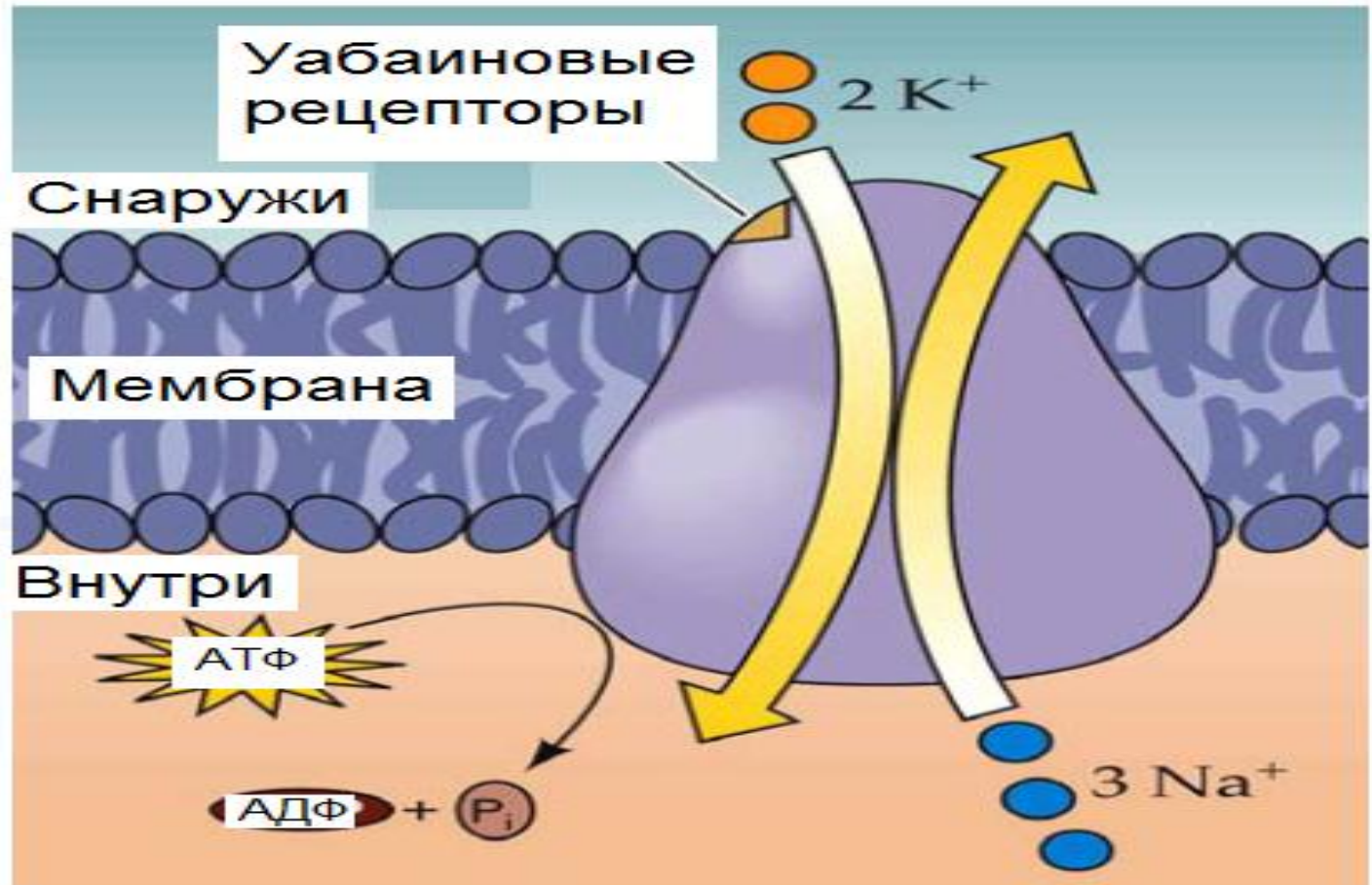


- 1. Na^+/K^+ транспортер (АТФ зависимый насос) – активный транспорт(против градиента).
- Два иона K^+ поступают в клетку
- Три иона Na^+ выходят из клетки
- Результат: **потеря положительного заряда в клетке**
- 2. Некоторые калиевые каналы (не закрывающиеся) в плазматической мембране пропускают, позволяя медленную **облегченную диффузию** K^+ из клетки (красные стрелки).
- 3. **Ca^{2+}** выводится через Ca^{2+} насос

Натрий-калиевый насос



Na^+/K^+ насос



Потенциал действия

- *Na⁺ каналы имеют ворота*
- реагируют на небольшую раздражение, тем что открываются
- это увеличивает P_{Na} .
- Na⁺ поступают в клетку **понижая** электрохимический градиент.
- E_M потенциал мембраны приближается к потенциалу натрия E_{Na}

Мембранный потенциал нервной клетки равен **–75 мВ** и почти целиком определяется ионами калия.

В момент возбуждения избирательная проницаемость мембран утрачивается и сквозь них устремляется поток ионов — **возникает электрический ток.**

При возбуждении **участок поверхности** приобретает **отрицательный заряд.**

При возбуждения ионы натрия движутся внутрь клетки и мембранный потенциал становится **+50 мВ**. **Обращение знака** заряда при движении ионов Na^+ **деполяризует мембрану.**

Внезапное повышение и падение мембранного потенциала называется **потенциалом действия.**

Формирование потенциала действия обусловлено двумя ионными потоками через мембрану:

поток ионов Na^+ внутрь клетки приводит к **перезарядке мембраны**,

а противоположно направленный поток ионов K^+ **обуславливает восстановление** исходного потенциала покоя.

В периоды покоя концентрационные градиенты ионов калия и натрия восстанавливаются в результате работы **натрий-калиевого насоса**, обеспечивающего перенос этих ионов против градиента концентрации.

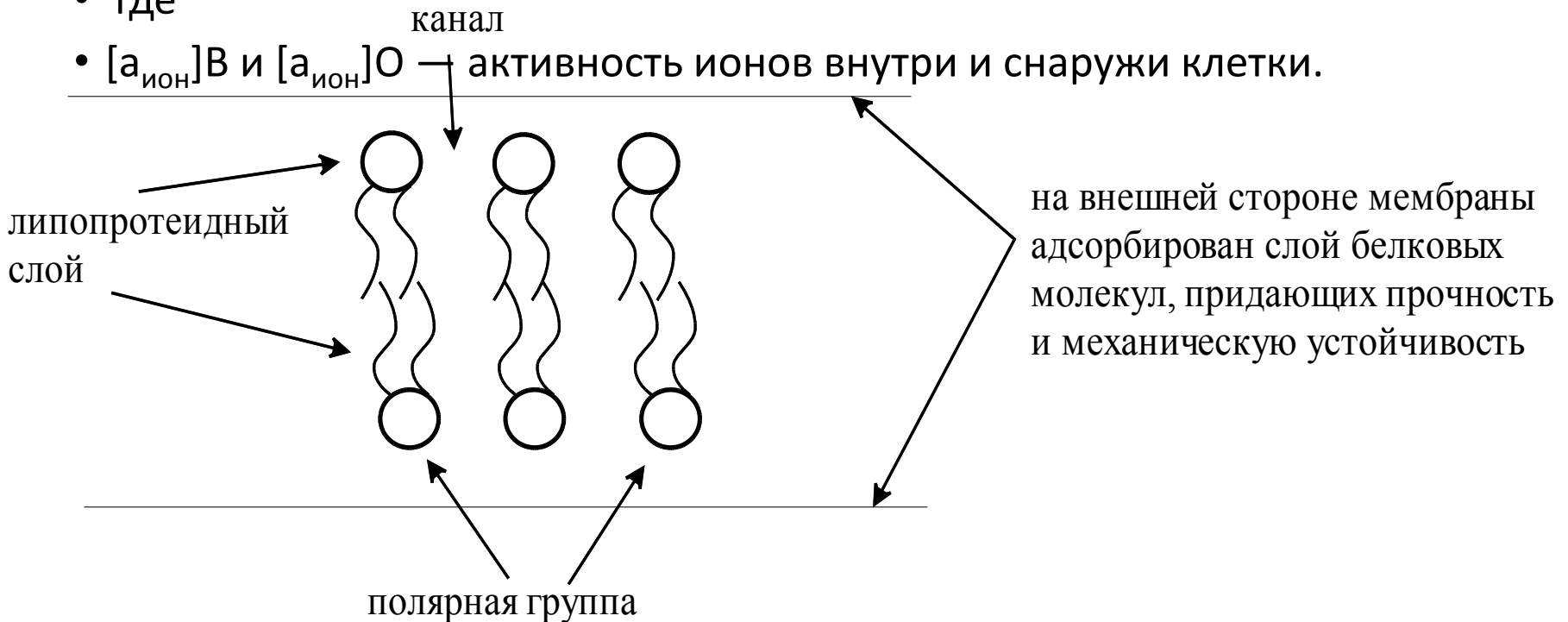
Перенос веществ против градиента концентрации — **за счет энергии гидролиза АТФ**.

При гидролизе 1 молекулы АТФ 3 иона Na^+ выводятся из клетки, а 2 иона K^+ поступают внутрь клетки.

- В основе переноса веществ через биологические мембраны лежат **электрохимические закономерности**.
- Величина потенциала составляет для **нервных и мышечных волокон** в состоянии покоя **60-80 мВ** и может быть определена по уравнению:

$$\varepsilon = \frac{RT}{F} \ln \frac{[a_{\text{ион}}]_B}{[a_{\text{ион}}]_O}$$

- где
- $[a_{\text{ион}}]_B$ и $[a_{\text{ион}}]_O$ — активность ионов внутри и снаружи клетки.



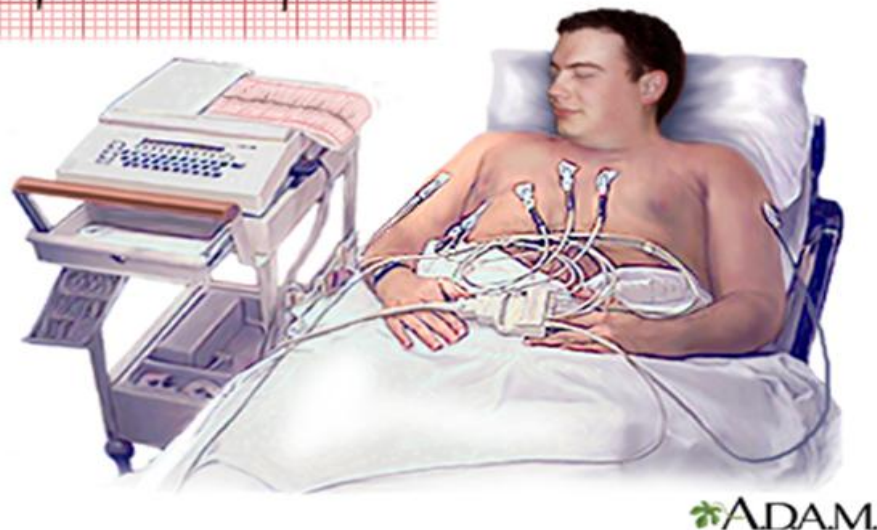
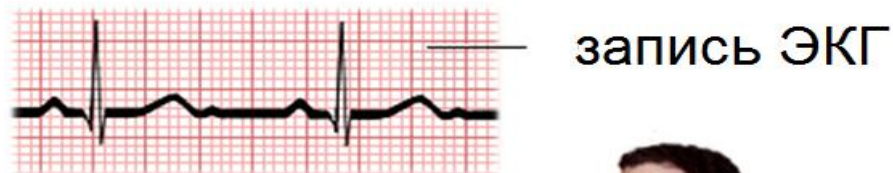
- В узкие каналцы липопротеидного слоя [в состоянии покоя] могут проходить ионы K^+ и не проходят ионы Na^+ .
- При действии раздражителя на нервное или мышечное волокно мембранный потенциал E в месте раздражения нарушается
- поляризация мембраны меняется на обратную, поток ионов Na^+ засасывается внутрь,
- Нервный импульс, потенциал действия передаётся дальше по нервному волокну.

Биопотенциалы различных органов

- **ЭКГ** – электрокардиография
- **ЭЭГ** – электроэнцефалография
- **ЭМГ** – электромиография
- **ЭОГ** – электроокулография

● ЭКГ -электрокардиография

Электрокардиография — методика регистрации и исследования электрических полей, образующихся при работе сердца. Электрокардиография представляет собой относительно недорогой, но ценный метод электрофизиологической инструментальной диагностики в кардиологии.



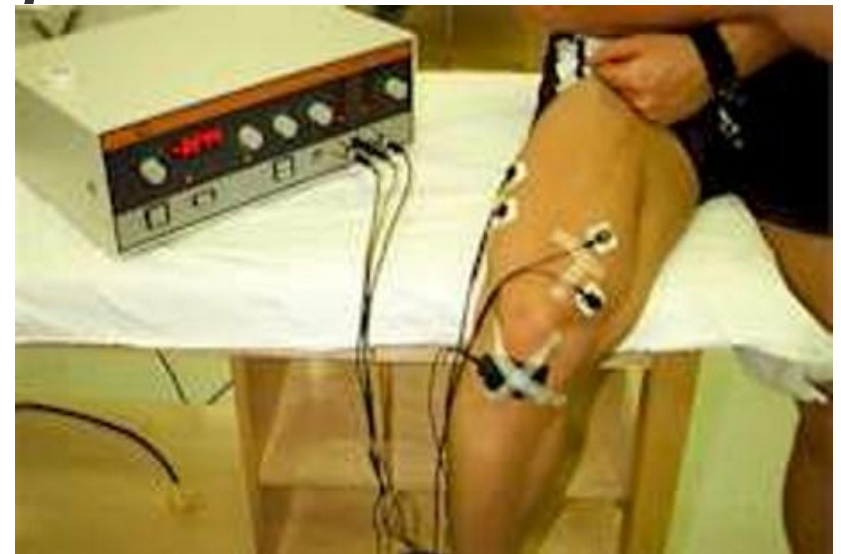
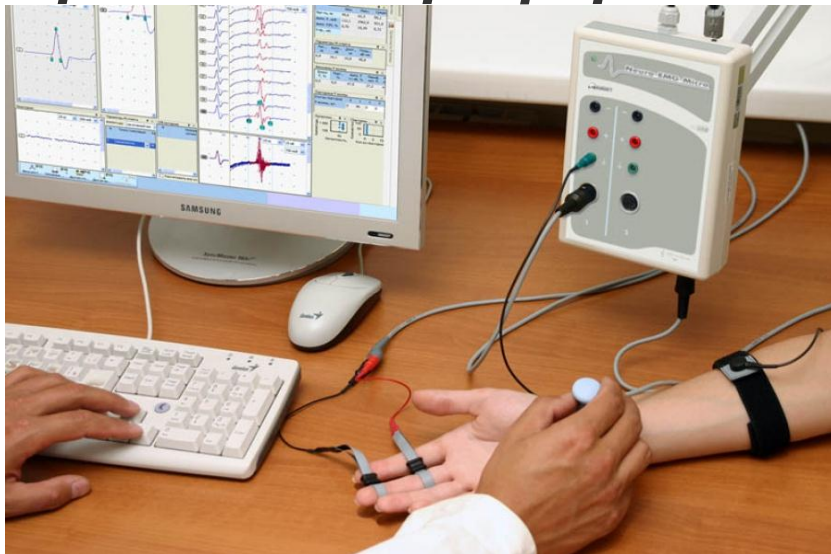
• ЭЭГ-электроэнцефалография

Электроэнцефалография - метод исследования деятельности головного мозга при помощи регистрации электрической активности клеток мозга, фиксируемой на поверхности головы. Метод исследования основан на графической регистрации получаемых электросигналов и их интерпретации. Обследуемый во время исследования, находится полулежа в специальном кресле. **Процедура записи безвредна, безболезненна.**



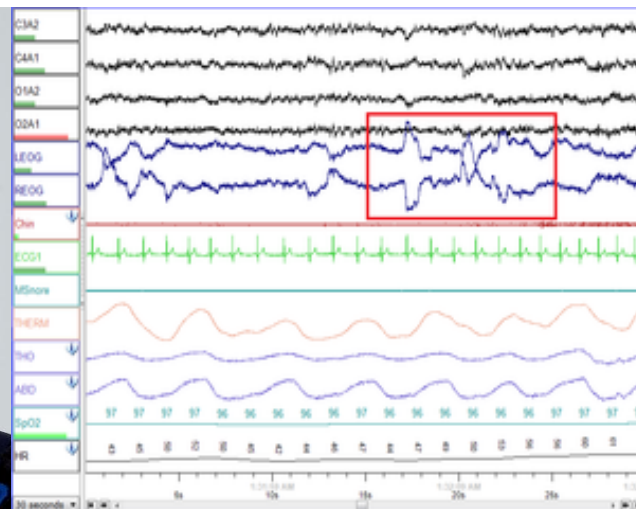
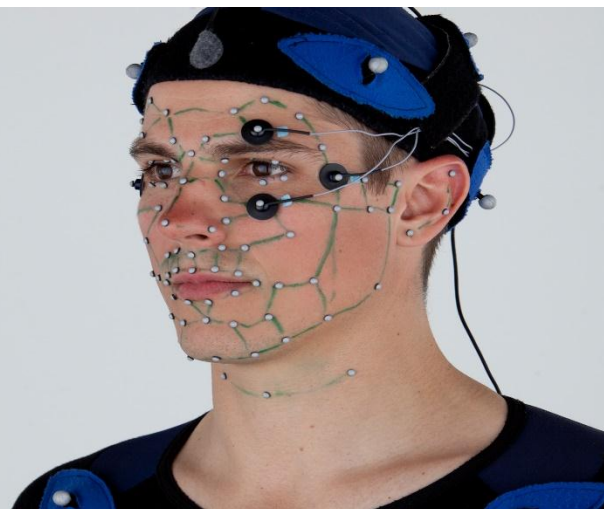
• ЭМГ - электромиография

Электромиография (ЭМГ) – это метод исследования биоэлектрической активности мышц и нервно-мышечной передачи. Информация об активности отдельных мышечных волокон и их групп, полученная при проведении ЭМГ, позволяет судить о функциональном состоянии нерва, иннервирующего данные мышечные волокна, и выявить уровень поражения периферической нервной системы.



• ЭОГ- электроокулография

Электроокулография (ЭОГ) (электрический + лат. **oculus** — «глаз» + др. -греч. **γράφω** — «пишу, рисую, черчу») — исследование глазных мышц и наружного слоя сетчатки благодаря изменениям биопотенциалов во время движения глаза и стимуляции сетчатки, и переводу зарегистрированных изменений в графическое представление.



8. Контроль за pH почв

Оптимальные диапазоны pH
для выращивания :

Картофель	- 4.8–5.7
Рожь	- 5.0-6.0
Репка	- 5.8-6.8
Ячмень	- 7.0-7.5
Сахарная свекла	- 7.0-7.5
Пшеница	- 6.5-7.5