



ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ. РЕДОКС-ПРОЦЕССЫ И РАВНОВЕСИЯ



**ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ**

**«КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ФЕДЕРАЛЬНОГО АГЕНСТВА
ПО ЗДРАВООХРАНЕНИЮ И СОЦИАЛЬНОМУ РАЗВИТИЮ»**

Кафедра общей химии

ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ. РЕДОКС-ПРОЦЕССЫ И РАВНОВЕСИЯ

**Учебно-методическое пособие для студентов I курса
лечебного, педиатрического, стоматологического,
медико-профилактического факультетов**

**Рекомендовано Учебно-методическим объединением по медицинско-
му и фармацевтическому образованию вузов России в качестве учебно-
го пособия для студентов медицинских вузов.**

**Краснодар
2008**

УДК 541.138 (075)

ББК 24.57

О - 75

Составители:

зав. кафедрой общей химии Кубанского государственного медицинского университета, **профессор Т.Н. Литвинова;**

доценты кафедры общей химии КГМА, к.х.н.:

С.А. Овчинникова, Н.К. Выскубова.

Под редакцией профессора Т.Н. Литвиновой

Рецензенты:

— зав. кафедрой общей химии Санкт-Петербургской государственной медицинской академии им. И.И. Мечникова, д.х.н., профессор,
Слесарев В. И.

– профессор кафедры неорганической химии Санкт-Петербургской химико-фармацевтической академии, профессор, д.х.н. Беляев Н. Н.

Учебно-методическое пособие «Основы электрохимии. Редокс-процессы и равновесия» составлено на основе примерной программы по общей химии для студентов медицинских вузов (2002 г) и в соответствии с интегративно-модульной системой обучения, разработанной на кафедре общей химии КГМУ.

Рекомендовано к изданию ЦМС КГМУ
протокол № 5 от 17.04. 2008 года.

Предисловие

Модуль курса общей химии «Основы электрохимии. Редокс-процессы и равновесия» для студентов медицинского вуза включает следующие подразделы (модульные единицы):

1. Редокс-процессы (ОВР) и равновесия; редокс-потенциал, его биологическая роль.
2. Электрическая проводимость растворов электролитов. Кондуктометрия, её применение в медико-биологических исследованиях.
3. Межфазные электрические потенциалы. Двойной электрической слой (ДЭС). Электродные процессы, электродные потенциалы. Гальванические элементы.
4. Биопотенциалы (диффузионный, мембранный).
5. Потенциометрия, её применение в медико-биологических исследованиях.
6. Электрохимическая коррозия, гальванопары при металлопротезировании (для студентов стоматологического факультета).

Цели изучения модуля:

- 1) Приобрести системные знания:
 - о редокс-процессах и равновесиях, их роли в живых организмах;
 - об электрической проводимости растворов, жидкостей и тканей организма как проводников второго рода;
 - о механизмах возникновения потенциалов разного типа;
 - о применении кондуктометрии и потенциометрии в медико-биологических исследованиях.
- 2) Научиться рассчитывать величину потенциалов, электродвижущую силу (ЭДС), определять направление протекания ОВР, пользоваться кондуктометром, рН-метром, производить расчеты по результатам эксперимента и по заданным параметрам.
- 3) Сформировать ценностное отношение к приобретенным знаниям и умениям как профессионально ориентированным.

Электрохимия изучает взаимосвязь между электрическими и химическими явлениями. Понимание и знание закономерностей электрической проводимости клеток и тканей необходимы для дальнейшего усвоения нормальной и патологической физиологии, физиотерапии и других медицинских дисциплин. Организм человека – это своеобразный топливный элемент, превращающий химическую энергию продуктов питания в электрическую и механическую энергии.

Окислительно-восстановительные (редокс) процессы играют ведущую роль в жизнедеятельности организма. Знание сущности окислитель-

но-восстановительных процессов, закономерности их протекания *in vitro* и *in vivo*, прогнозирование направления самопроизвольного протекания ОВР по величинам редокс-потенциалов способствует пониманию функционирования окислительно-восстановительных систем и формированию интеллектуальных умений.

Будущему врачу необходимо разобраться в вопросах возникновения биопотенциалов, редокс-потенциалов, принципе потенциометрического определения концентрации различных ионов как *in vivo*, так и *in vitro*.

Студентам-стоматологам важно понять причину распространенного осложнения – образования гальванопар в ротовой полости при использовании различных металлических сплавов для протезирования.

В пособие включен теоретический материал, обучающие задачи, задачи для самостоятельного решения, контрольные вопросы, а также учебно-исследовательские лабораторные работы, список литературы, основной и дополнительной, необходимый справочный материал.

В настоящем пособии сложные понятия электрохимии, редокс-процессов адаптированы для восприятия студентами I-го курса медицинского вуза.

**Тема: Редокс-процессы (ОВР) и равновесия.
Редокс-потенциалы, биологическая роль**

Цели изучения: получить представление о редокс-процессах (ОВР) в живых организмах, усвоить условия их самопроизвольного протекания, механизм возникновения редокс-потенциалов, осознать их биологическое значение.

 **Повторить:** окислительно-восстановительные реакции, метод электронного баланса расстановки коэффициентов в уравнениях ОВР, факторы, влияющие на протекание ОВР, энергия Гиббса.

Учебно-целевые вопросы

1. Основные понятие темы: ОВР, окисление, восстановление, окислитель, восстановитель, степень окисления.
2. Составление уравнений ОВР.
3. Факторы, влияющие на протекание ОВР.
4. Редокс-потенциал как количественная характеристика окислительной способности вещества.
7. Биологическая роль редокс-процессов.

Краткая теоретическая часть

В неорганической химии ОВР формально могут рассматриваться как перемещение электронов от атома одного реагента (восстановителя) к атому другого (окислителя), например:



При этом окислитель восстанавливается, а восстановитель окисляется. При протекании реакций в гальваническом элементе переход электронов осуществляется по проводнику, соединяющему электроды элемента, и изменение энергии Гиббса в данной реакции может быть превращено в полезную работу. В отличие от реакций ионного обмена ОВР в водных растворах протекают, как правило, не мгновенно.



Окислительно-восстановительные реакции (ОВР) – это химические реакции, протекающие с изменением степеней окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ и реализующихся путём перераспределения электронов между атомом-окислителем и атомом-восстановителем.

Степень окисления (с.о.) – это условный заряд атома в соединении, вычисленный, исходя из предположения, что все связи в молекуле имеют ионный характер.

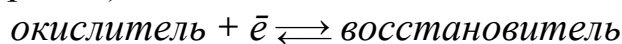
Наиболее электроотрицательные элементы в соединении имеют отрицательные степени окисления, а атомы элементов с меньшей электроотрицательностью – положительные.

Степень окисления – формальное понятие; в ряде случаев степень окисления не совпадает с валентностью.

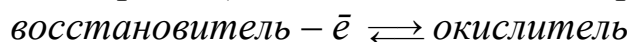
Окисление – процесс отдачи электронов, сопровождающийся повышением степени окисления атома элемента.

Восстановление – процесс присоединения электронов, сопровождающийся понижением степени окисления атома элемента.

Окислитель – вещество, в состав которого входят атомы, присоединяющие во время химической реакции электроны (окислитель – акцептор электронов).



Восстановитель – вещество, в состав которого входят атомы, отдающие электроны (восстановитель – донор электронов).



Типичные окислители:

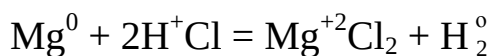
- 1) Свободные галогены, кислород, озон (F_2 , O_2 , O_3).
- 2) Некоторые соединения, содержащие атомы элементов с максимальной степенью окисления: $H_2S^{+6}O_4$, $KMn^{+7}O_4$, $NN^{+5}O_3$ и др.
- 3) Катион водорода H^+ в растворах большинства кислот.

Типичные восстановители:

- 1) Металлы в свободном состоянии.
- 2) Свободный водород (H_2), углерод (C), оксид углерода(II) (CO).
- 3) Некоторые соединения, содержащие атомы элементов с минимальной степенью окисления: H_2S^{-2} , KI , HBr , $N^{-3}H_3$.

Классификация ОВР

- 1) **Межмолекулярные** окислительно-восстановительные реакции – это реакции, в которых окислитель и восстановитель находятся в различных веществах.

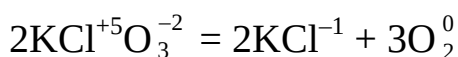


Mg – восстановитель; H^+ – окислитель.

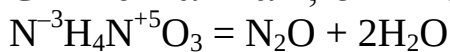
- 2) **Внутримолекулярные** окислительно-восстановительные реакции.

Во внутримолекулярных реакциях окислитель и восстановитель находятся в одной и той же молекуле. Внутримолекулярные реакции проте-

кают, как правило, при термическом разложении веществ, содержащих окислитель и восстановитель.

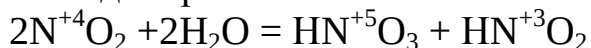


Cl^{+5} – окислитель; O^{-2} – восстановитель;



N^{-3} – восстановитель; N^{+5} – окислитель.

- 3) **Реакции диспропорционирования** – окислительно-восстановительная реакция, в которой один элемент в одной и той же степени окисления одновременно повышает и понижает степень окисления.

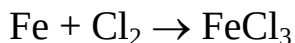


N^{+4} – окислитель и восстановитель.

Составление уравнений ОВР

Электронный баланс – метод нахождения коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций, в котором рассматривается обмен электронами между атомами элементов, изменяющих свою степень окисления. Число электронов, отданное восстановителем равно числу электронов, принятых окислителем.

Пример 1

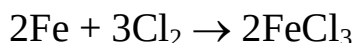


1. Определяем степени окисления атомов железа и хлора в исходных веществах и в продуктах реакции: $\text{Fe}^0 + \text{Cl}_2^0 \rightarrow \text{Fe}^{+3}\text{Cl}_3^{-1}$
2. Изменение степеней окисления выражаем схемами:

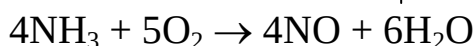
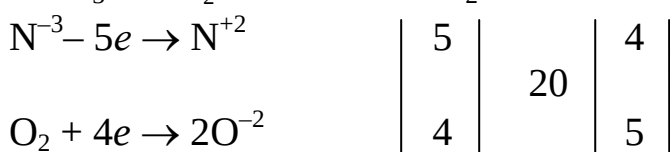
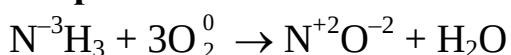


Атом железа отдает 3 электрона (восстановитель), молекула хлора присоединяет 2 электрона (окислитель). Всего участвует 6 электронов, поэтому для железа необходим коэффициент 2, а для хлора 3.

3. Подобранные коэффициенты выставляем в уравнение:



Пример 2



Аммиак – восстановитель (отдает электроны), в процессе реакции окисляется; кислород – окислитель (принимает электроны), в процессе реакции восстанавливается.

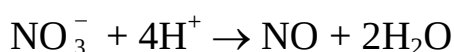
Электронно-ионный баланс (метод полуреакций) метод нахождения коэффициентов, в котором рассматривается обмен электронами между ионами в растворе с учетом характера среды.

В основе метода лежат следующие правила:

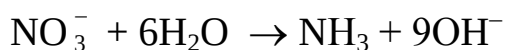
1. ОВР – совокупность двух полуреакций – окисления и восстановления.
2. Окислитель, восстановитель и продукты их превращения записываются в виде частиц (ионов или молекул), реально существующих в водном растворе с учетом характера среды.
3. В процессах окисления и восстановления могут принимать участие молекулы H_2O , ионы H^+ или OH^- , в зависимости от характера среды. При этом надо учитывать:

а) если исходная молекула или ион содержит больше атомов кислорода, чем продукт его превращения, то каждый атом кислорода связывается:

в кислой среде с 2H^+ , образуя молекулу H_2O , например:

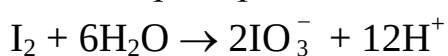


в нейтральной и щелочной средах с молекулой H_2O , образуя 2OH^- , например:

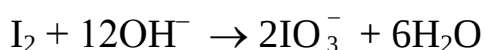


б) если исходная молекула или ион содержат меньше атомов кислорода, чем продукт их превращения, то недостаток каждого атома кислорода восполняется:

в кислой и нейтральной средах за счет молекулы H_2O с выделением 2H^+ , например:



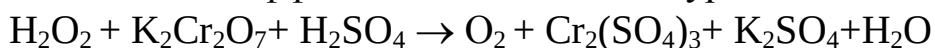
в щелочной среде за счет 2OH^- с образованием молекулы H_2O , например:



4. Суммарный заряд левой и правой части уравнения полуреакции должен быть одинаков, что достигается путем прибавления или отнятия электронов (e^-):
5. Составляется общее ионно-молекулярное уравнение ОВР путем суммирования полученных уравнений полуреакций с учетом найденных для них коэффициентов.
6. Коэффициенты из ионно-молекулярного уравнения переносятся в полное уравнение реакции. Необходимо убедиться, что число атомов каждого элемента одинаково в левой и правой части уравнения реакции.

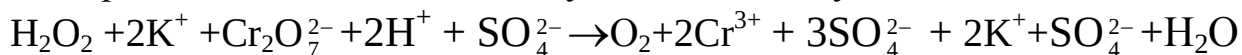
Обучающее задание

Расставьте коэффициенты методом полуреакций в схеме реакции:

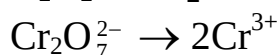
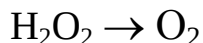


Решение:

1. Составляем схему реакции в ионном виде с учетом того, что слабые электролиты, осадки и газы пишут в виде молекул:

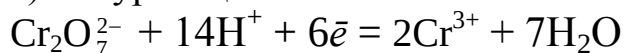


2. Определяем какие ионы или молекулы участвуют в процессах окисления и восстановления:

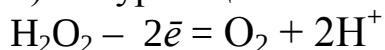


3. Составляем ионные уравнения для полуреакций окисления и восстановления с учетом характера среды, при этом суммарный заряд в левой части уравнения должен быть равен суммарному заряду в правой части уравнения:

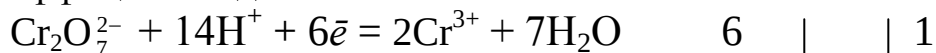
а) полуреакция восстановления:



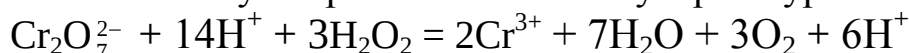
б) полуреакция окисления:



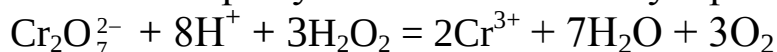
4. Так как число электронов, отдаваемых восстановителем, должно быть равно числу электронов, присоединяемых окислителем, находим коэффициенты для окислителя и восстановителя:



5. Составляем суммарное ионно-молекулярное уравнение:



Сокращаем подобные члены и получаем ионно-молекулярное уравнение по которому составляем молекулярное уравнение реакции:



Эквивалент окислителя – реальная или условная частица его, которая в процессе восстановления принимает $1\bar{e}$.

Эквивалент восстановителя – реальная или условная частица его, которая в процессе восстановления отдает $1\bar{e}$.

Фактор эквивалентности ($f(X)$) – число, показывающее, какую долю реальной частицы (молекулы, атома, иона) окислителя или восстановителя составляет эквивалент.

$$f_{\text{экв}}(X) = \frac{1}{z},$$

где z — число электронов, присоединяемых окислителем или отдаваемых восстановителем в данной окислительно-восстановительной реакции.

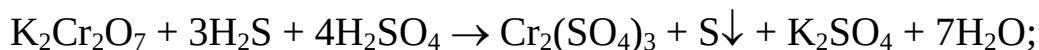
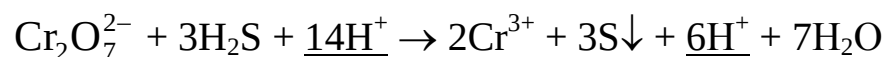
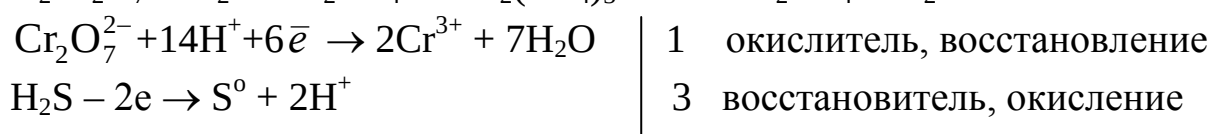
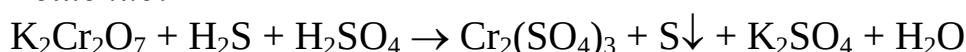
Молярная масса эквивалентов окислителя и восстановителя численно равна произведению молярной массы окислителя или восстановителя на фактор эквивалентности этого окислителя или восстановителя в данной реакции.

$$M_{\text{экв}}(X) \equiv M\left(\frac{1}{z} X\right) = M(X) \cdot \frac{1}{z}$$

Обучающее задание

Рассчитайте молярные массы эквивалентов окислителя и восстановителя в реакции: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{S} \downarrow + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

Решение:



$$f_{\text{экв}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{1}{6}; \quad M\left(\frac{1}{6} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right) = 292 \cdot \frac{1}{6} = 49 \text{ г/моль};$$

$$f_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{S}) = \frac{1}{2}; \quad M\left(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{S}\right) = 34 \cdot \frac{1}{2} = 17 \text{ г/моль}.$$

Ответ: $M_{\text{экв}}(\text{ок-ля}) = 49 \text{ г/моль}$; $M_{\text{экв}}(\text{в-ля}) = 17 \text{ г/моль}$.

Направление ОВР

В основе определения направления самопроизвольного протекания ОВР лежит правило:



Самопроизвольно ОВР протекают всегда в сторону превращения сильного окислителя в слабый сопряженный восстановитель; сильного восстановителя в слабый сопряженный окислитель.

Восстановительный (редокс) потенциал (ОВП, φ_r) – количественная мера окислительно-восстановительной способности вещества.

Величина редокс-потенциала зависит от:

- природы окисленной и восстановленной формы сопряженной окислительно-восстановительной пары (ОВ пары);
- соотношения концентраций окисленной и восстановленной форм данной сопряженной ОВ пары;
- температуры;
- рН (в случаях, когда в ОВР участвуют ионы H^+ или OH^-).

Значения, которое принимает φ_r при концентрациях равных 1 моль/л всех участников процесса и температуре 298 К называется **стандартным восстановительным потенциалом** и обозначается φ_r° .

Способа определения абсолютного значения φ_r° не существует, поэтому пользуются относительными величинами, характеризующими потенциалы сопряженных ОВ пар относительно эталонной пары: $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$, потенциал которой при стандартных условиях условно принят равным 0.

Положительное значение φ_r° имеют окислительно-восстановительные пары, в которых окисленная форма присоединяет электроны легче, чем катион водорода в эталонной паре. Отрицательное значение φ_r° имеют окислительно-восстановительные пары, в которых окисленная форма присоединяет электроны труднее, чем катионы H^+ в эталонной паре. Следовательно, чем больше значение φ_r° сопряженной окислительно-восстановительной пары, тем сильнее выражены ее окислительные свойства и наоборот. В таблице 5 приложения представлены значения стандартных восстановительных потенциалов.

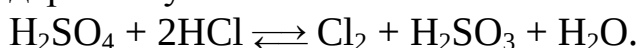
Сопоставляя потенциалы двух сопряженных окислительно-восстановительных пар можно определить направление самопроизвольно протекающей реакции. При взаимодействии двух сопряженных окислительно-восстановительных пар окислителем всегда будет окисленная форма той пары, потенциал которой имеет более положительное значение, а восстановителем будет восстановленная форма той пары, потенциал которой имеет меньшее значение.

Условием самопроизвольного протекания ОВР является положительное значение ее ЭДС.

$$E^\circ = \varphi_r^\circ(\text{окислителя}) - \varphi_r^\circ(\text{восстановителя})$$

Обучающая задача

Определите, в каком направлении протекает самопроизвольно при стандартных условиях окислительно-восстановительная реакция:



Решение:

Определяем окислитель и восстановитель, используя значения стандартных восстановительных потенциалов (справочные данные):

$$\varphi_r^\circ(\text{Cl}_2, 2\text{Cl}^-) = +1,36 \text{ В}; \varphi_r^\circ(\text{SO}_4^{2-}, \text{SO}_3^{2-}) = +0,22 \text{ В}.$$

Так как $\varphi_r^\circ(\text{Cl}_2, 2\text{Cl}^-) > \varphi_r^\circ(\text{SO}_4^{2-}, \text{SO}_3^{2-})$, то Cl_2 – окислитель, а SO_3^{2-} – восстановитель. При стандартных условиях самопроизвольно протекает реакция: $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$.

$$\text{ЭДС реакции: } E^\circ = \varphi_r^\circ(\text{ок.}) - \varphi_r^\circ(\text{восст.}) = +1,36 - 0,22 = +1,14 \text{ В}.$$

$E^\circ > 0$, следовательно, заданная ОВР самопроизвольно протекает справа налево.

Для измерения редокс-потенциалов используют **окислительно-восстановительные электроды** (см. стр. 46 данного пособия).

Редокс-процессы (ОВР) в живых организмах

В органической химии использование обобщенной концепции окисления-восстановления и понятия о степени окисления часто малопродуктивно, особенно при незначительной полярности связей между атомами, участвующими в реакции. В органической химии окисление рассматривают обычно как процесс, при котором в результате перехода электронов от органического соединения к окислителю возрастает число (или кратность) кислородсодержащих связей ($\text{C} - \text{O}$, $\text{N} - \text{O}$, $\text{S} - \text{O}$ и т.п.) либо уменьшается число водородсодержащих связей ($\text{C} - \text{H}$, $\text{N} - \text{H}$, $\text{S} - \text{H}$ и т.п.), например: $\text{RCHO} \rightarrow \text{RCOOH}$; $\text{R}_2\text{CHCHR}_2 \rightarrow \text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2$. При восстановлении органических соединений в результате приобретения электронов происходят обратные процессы, например: $\text{R}_2\text{CO} \rightarrow \text{R}_2\text{CH}_2$; $\text{RSO}_2\text{Cl} \rightarrow \text{RSO}_2\text{H}$.

Механизмы ОВР весьма разнообразны. ОВР могут протекать как по гетеролитическому, так и по гомолитическому механизму. Во многих случаях начальная стадия реакции – процесс одноэлектронного переноса. Окисление обычно протекает по положениям с наибольшей электронной плотностью, восстановление – по положениям, где электронная плотность минимальна.

Термин *окисление* можно определить как:

- потеря электронов веществом;
- удаление водорода из какого-либо вещества;
- присоединение кислорода к какому-либо веществу.

Термин *восстановление* можно определить как:

- приобретение электронов веществом;
- присоединение водорода к какому-либо веществу;
- удаление кислорода из какого-либо вещества.

Окислительно-восстановительные реакции в организме – биохимические процессы, при которых, главным образом, происходит перенос электрона или атома водорода (иногда с сопровождающими его атомами или группами) от одной молекулы (окисляемой) к другой (восстанавливаемой). У **аэробов** – большинства животных, растений и многих микроорганизмов – конечным акцептором водорода и электронов служит **кислород**. Поставщиками водорода и электронов могут быть как органические, так и неорганические вещества. Завершающий этап биологического окисления – поглощение кислорода в качестве акцептора электронов называется **тканевым дыханием**. Более 90% поглощаемого кислорода восстанавливается до воды: $O_2 + 4e^- + 4H^+ \rightarrow 2H_2O$.

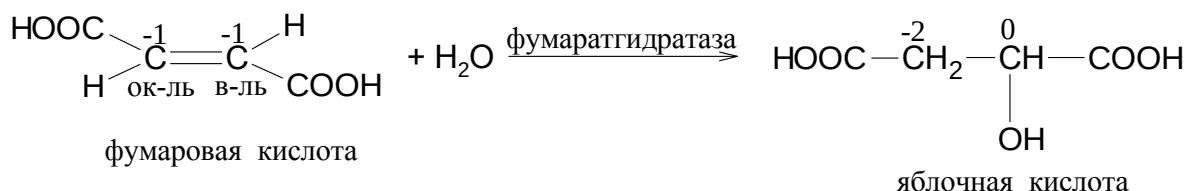
Биологическое окисление – совокупность последовательно связанных окислительно-восстановительных превращений различных веществ, протекающих в живых организмах под действием ферментов и обеспечивающих возможность продукции и аккумуляции энергии.

В живом организме все ОВ-процессы совершаются при участии ферментов оксидоредуктаз. Кофакторами этих ферментов являются катионы *d*-элементов (железо, медь, молибден, марганец и др.).

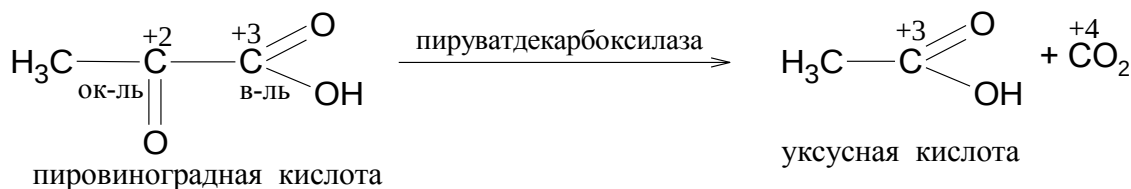
По классификации В.И. Слесарева ОВ-процессы в организме следует разделить на следующие типы:

1. Реакции внутри и межмолекулярной окислительно-восстановительной дисмутации за счет атомов углерода, например:

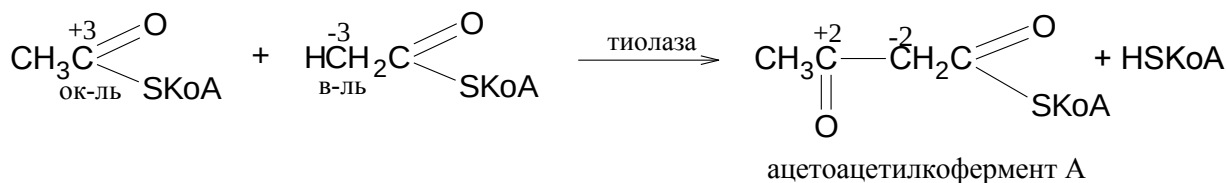
– гидратация фумаровой кислоты:



– декарбоксилирование пировиноградной кислоты:

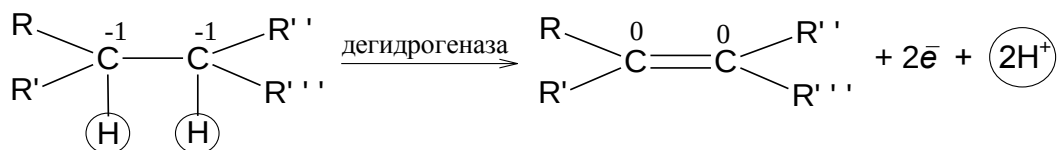


– конденсация двух молекул ацетилкофермента А:

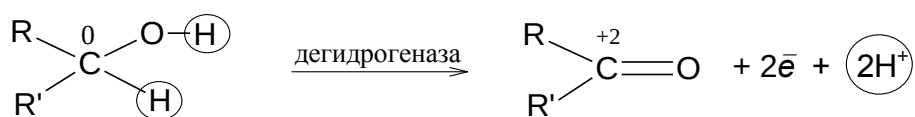
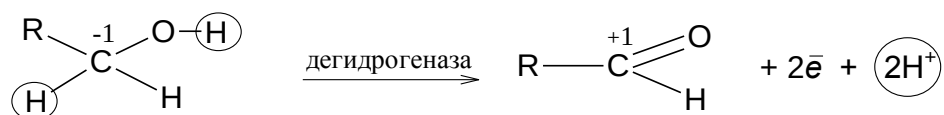


2. Реакции дегидрогеназного и оксигеназного окисления-восстановления, например:

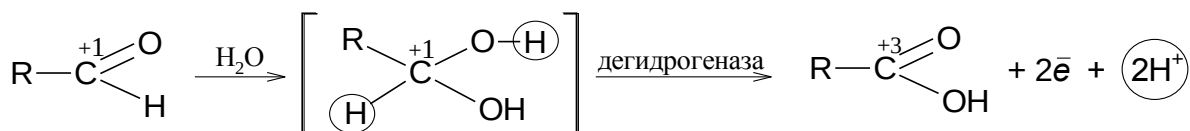
– *насыщенных углеводов*:



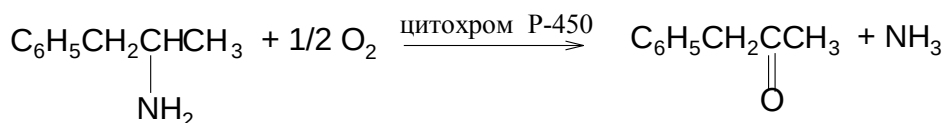
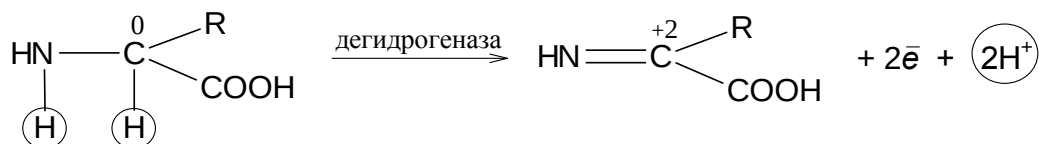
– *различных спиртов*:



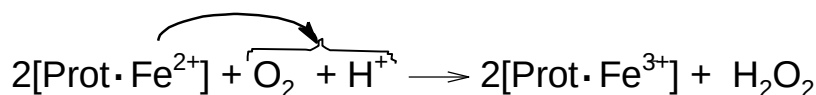
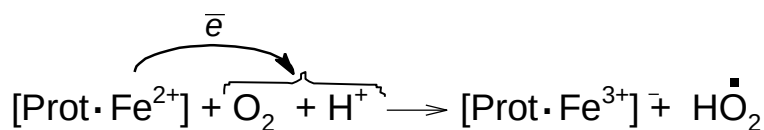
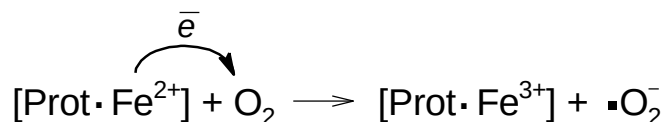
– *альдегидов*:



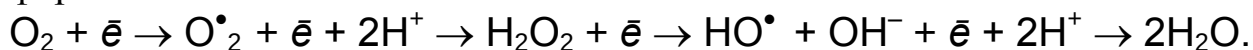
– *аминов*:



3. Свободнорадикальное окисление-восстановление, например:



В микросомах в аэробных условиях происходит более редкое неполное восстановление кислорода с образованием его различных активных форм:



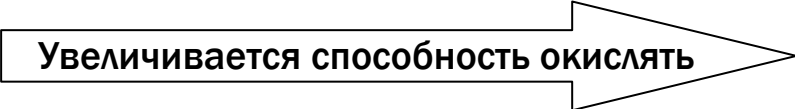
Главным источником радикалов в организме является молекулярный кислород, а в случае радиационного воздействия – вода. Молекула кислорода парамагнитна, так как она содержит два неспаренных электрона и представляет собой бирадикал $\bullet\text{O}_2$. При полном восстановлении молекула кислорода, принимая четыре электрона и четыре протона, превращается в две молекулы воды. При неполном восстановлении кислорода образуются различные его активные (токсичные) формы.

К активным формам кислорода относятся:

- | | |
|---|--|
| – супероксидный анион-радикал $\bullet\text{O}_2^-$ | $\text{O}_2 + \bar{e} \rightarrow \bullet\text{O}_2^-$ |
| – гидропероксидный радикал $\text{HO}_2^{\bullet}$ | $\text{O}_2 + \bar{e} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HO}_2^{\bullet}$ |
| – пероксид водорода H_2O_2 | $\text{O}_2 + 2\bar{e} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ |
| – гидроксидный радикал $\text{HO}^{\bullet}$ | $\text{O}_2 + 3\bar{e} + 3\text{H}^+ \rightarrow \text{HO}^{\bullet} + \text{H}_2\text{O}$ |

Под действием света молекулярный кислород переходит в синглетное состояние, т.е. в синглетный кислород O'_2 , в котором все электроны спарены. Синглетный кислород неустойчив, период полураспада – 45 мин. Он более активен в реакциях окисления, чем молекулярный кислород. Окислительная способность различных активных форм кислорода возрастает в следующей последовательности:





Энергия, выделяющаяся при некоторых редокс-процессах, запасается в химических связях молекул аденозинтрифосфорной кислоты (АТФ) и других **макроэргических соединений**.

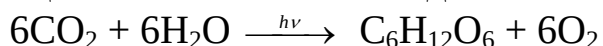
В основе жизни лежат редокс-процессы, происходящие при **фотосинтезе, дыхании, транспорте электронов**; они же обеспечивают основную часть энергопотребления человечества за счет сжигания органического топлива.

Фотосинтез – образование зелеными растениями и некоторыми бактериями органических веществ с использованием энергии солнечного света. Происходит фотосинтез при участии пигментов (у растений хлорофиллов). В основе фотосинтеза лежат окислительно-восстановительные реакции, в которых электроны переносятся от донора (например, H_2O , H_2S) к акцептору (CO_2) с образованием восстановленных соединений (углеводов) и выделением O_2 (если донор электронов H_2O), S (если донор электронов, например, H_2S) и др.

Фотосинтез – один из самых распространенных процессов на Земле, обуславливает круговорот в природе углерода, кислорода и др. элементов. Он составляет материальную и энергетическую основу всего живого на планете. Ежегодно в результате фотосинтеза в виде органических веществ связывается около $8 \cdot 10^{10}$ тонн углерода, образуется до 10^{11} тонн целлюлозы.

Около 7% органических продуктов фотосинтеза человек использует в пищу, в качестве корма для животных, а также в виде топлива и строительного материала.

В связи с тем, что углеводы составляют основную массу продуктов биосинтетической деятельности растений, химическое уравнение фотосинтеза обычно упрощенно записывают в виде:



Водород, необходимый для восстановления диоксида углерода до глюкозы, берется из воды, а выделяющийся в ходе фотосинтеза кислород является побочным продуктом. Процесс нуждается в энергии света, так как вода сама по себе не способна восстанавливать диоксид углерода.

Дыхание – это совокупность процессов, обеспечивающих поступление в организм атмосферного или растворенного в воде O_2 , использование его в ОВР, а также удаление из организма CO_2 и некоторых других соединений – конечных продуктов обмена веществ. При дыхании кислород участвует главным образом в окислении органических соединений с образованием H_2O или H_2O_2 (в некоторых случаях O_2^-) или включается в молекулу окисляемого вещества.

Дыхание – сложный комплекс физиологических и биохимических процессов, в котором можно выделить ряд основных стадий:

1) внешнее дыхание – поступление O_2 из среды в организм, осуществляемое с помощью легких;

2) транспорт O_2 от легких ко всем другим органам, тканям и клеткам с помощью кровеносной системы при участии специальных белков – переносчиков кислорода (гемоглобин, миоглобин, гемоцианин и др.);

3) тканевое, или клеточное, дыхание – собственно биохимический процесс восстановления O_2 в клетках при участии большого числа разных ферментов.

В клеточном дыхании основная часть потребления O_2 аэробными организмами (их на Земле абсолютное большинство) связана с обеспечением клетки энергией в процессе окислительного фосфорилирования, которое осуществляется в митохондриях. В окружающей митохондрию бислойной фосфолипидной мембране находится система окислительно-восстановительных ферментов, называемых дыхательной или электроно-транспортной цепью (рис.1). Эта цепь катализирует перенос электронов (протонов) от ряда продуктов обмена веществ (субстратов окисления)

к O_2 . Редокс-потенциал субстратов окисления колеблется, как правило, от $-0,4$ до 0 В. Наиболее важные субстраты окисления – это вещества, образующиеся при функционировании цикла трикарбоновых кислот (например, янтарная кислота, восстановленные коферменты НАД, НАДФ, жирные кислоты, некоторые аминокислоты и продукты метаболизма углеводов). Большая часть свободной энергии переноса электронов в дыхательной цепи трансформируется первоначально в энергию разности электрохимических потенциалов ионов H^+ на мембране митохондрий, которая далее используется для термодинамически невыгодного синтеза АТФ из АДФ и неорганического фосфата при окислительном фосфорилировании.

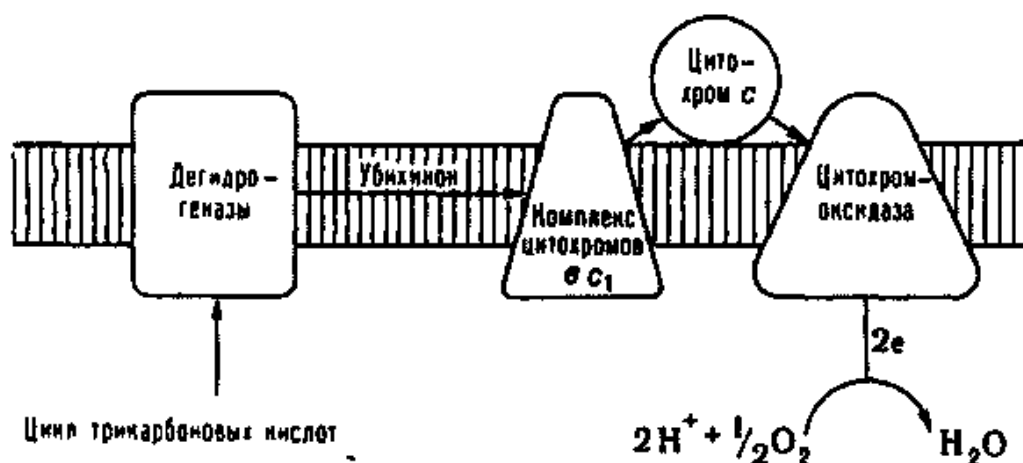


Рис.1. Фрагмент митохондриальной мембраны в разрезе (заштрихован фосфолипидный бислой, стрелками обозначен путь электронов от субстратов окисления к O_2).

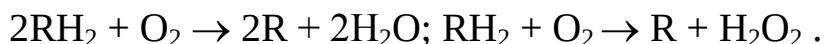
Цитохромы b , c и c_1 – белки-переносчики электронов, в качестве простетической группы содержат гем.

Окислительные реакции не всегда сопровождаются накоплением энергии; в ряде случаев они несут функции превращения веществ. Так, функцией клеточного дыхания является также окислительный биосинтез большого числа нужных организму веществ. Например, образование ненасыщенных жирных кислот из насыщенных, ключевые этапы синтеза стероидных и некоторых пептидных гормонов идут в организме с потреблением O_2 . Высокая окислительная способность O_2 используется в клеточном дыхании также для разрушения и детоксикации чужеродных вредных веществ и для деградации многих подлежащих удалению продуктов собственного метаболизма (например, окислительный распад аминокислот, пуриновых оснований). Особую роль в детоксикации гидрофобных органических соединений играет электронотранспортная цепь микросом. Ключевой компонент микросомальной системы детоксикации цитохром Р-450 (подобно монооксигеназам он катализирует реакцию $RH \xrightarrow{[O]} ROH$, например, гидрокселирование стероидов). Редокс-процессы,

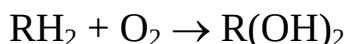
не сопряженные с накоплением энергии, называются **свободным окислением**. В этом случае энергетический эффект – образование тепла.

В биохимии клеточного дыхания различают несколько основных реакций с участием O_2 :

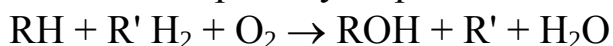
1) катализируемое оксидазами ("аэробными гидрогеназами") четырехэлектронное восстановление O_2 до H_2O или двухэлектронное до H_2O_2 :



2) Включение обоих атомов O_2 в молекулу окисляемого вещества, катализируемое диоксигеназами (оксигеназами):



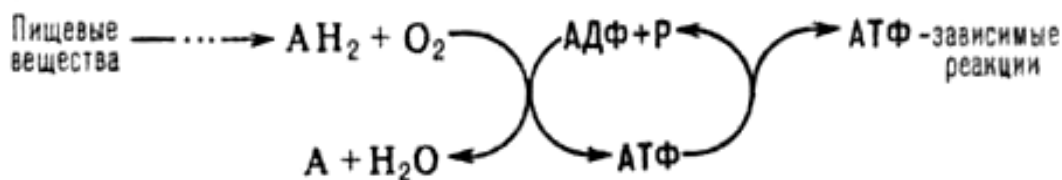
3) Включение одного из атомов O_2 в молекулу окисляемого вещества, при этом другой атом O восстанавливается с образованием H_2O в результате окисления второго субстрата:



Важный показатель интенсивности дыхания высших позвоночных - кол-во воздуха, вентилируемого легкими в 1 мин (минутный объем дыхания, или МОД). У человека МОД в состоянии покоя составляет 5-8 л/мин, во время физической работы - до 100 и более л/мин.

Вещества, подавляющие дыхание (дыхательные яды), выключают энергообеспечение организма и потому являются быстродействующими ядами. Классические дыхательные яды (цианиды, изоцианиды, сульфиды, азиды, CO и NO) угнетают концевой фермент дыхательной цепи митохондрий (цитохром-с-оксидазу). Эти же соединения угнетают транспорт O_2 по организму, связываясь с гемоглобином. Другой важный класс дыхательных ядов - гидрофобные органические вещества, часто хиноидной природы, выступающие как антагонисты убихинона, играющего ключевую роль в процессе переноса электронов по дыхательной цепи. Сильнейшие яды этого класса – токсичные антибиотики (ротенон, пирицидин, антимицин, миксотиазол), 2-гептил-4-гидроксихинолин-N-оксид; их используют в исследованиях тканевого дыхания. Способность к умеренному подавлению убихинон-зависимых реакций в дыхательной цепи свойственна многим лекарственным средствам (например, барбитуратам), фунгицидам и пестицидам.

Окислительное фосфорилирование – синтез АТФ из АДФ и неорганического фосфата, осуществляющийся в живых клетках, благодаря энергии, выделяющейся при окислении органических веществ в процессе клеточного дыхания. В общем виде окислительное фосфорилирование и его место в обмене веществ можно представить схемой:



АН_2 – это органические вещества, окисляемые в дыхательной цепи (субстраты окисления). Они образуются в матриксе митохондрий в цикле трикарбоновых кислот, в результате β -окисления жирных кислот.

Дыхательная цепь осуществляет многоступенчатый экзэргонический перенос электронов (сопровождается уменьшением свободной энергии) от субстратов к кислороду, а высвобождающаяся энергия используется расположенным в той же мембране ферментом АТФ-синтетазой, для фосфорилирования АДФ до АТФ. В интактной (неповрежденной) митохондриальной мембране перенос электронов в дыхательной цепи и фосфорилирование тесно сопряжены между собой. Так, например, выключение фосфорилирования при отсутствии АДФ или неорганического фосфата сопровождается торможением дыхания (эффект дыхательного контроля). Большое число повреждающих митохондриальную мембрану воздействий нарушает сопряжение между окислением и фосфорилированием, разрешая идти переносу электронов и в отсутствие синтеза АТФ (эффект разобщения).

Согласно хемиосмотической теории П. Митчелла (Нобелевская премия, 1979 г.) свободная энергия транспорта электронов в дыхательной цепи затрачивается на перенос из митохондрий через митохондриальную мембрану на ее наружную сторону ионов H^+ (рис. 2, процесс 1). В результате на мембране возникает разность электрических потенциалов E и разность химических активностей ионов H^+ $\Delta p\text{H}$ (внутри митохондрий $p\text{H}$ выше, чем снаружи). В сумме эти компоненты дают трансмембранную разность электрохимических потенциалов ионов водорода между матриксом митохондрий и внешней водной фазой, разделенными мембраной.

Энергия, выделяющаяся при движении протонов внутрь митохондрий по электрическому полю в сторону меньшей их концентрации (рис. 2, процесс 2), используется АТФ-синтетазой для синтеза АТФ, а также может непосредственно использоваться клеткой для других целей. Схему окислительного фосфорилирования согласно концепции Митчелла, можно представить в следующем виде:



Рис. 2. Схема хемиосмотического механизма окислительного фосфорилирования: ДЦ – дыхательная цепь, АН_2 – субстраты дыхания. Заштрихован фрагмент внутренней митохондриальной мембраны в разрезе.

В организме окислительное фосфорилирование подавляется многими токсичными веществами, которые по месту их действия можно разделить на три группы: 1) ингибиторы дыхательной цепи; 2) ингибиторы АТФ-синтетазы; 3) разобщители окислительного фосфорилирования, которые не подавляют ни перенос электронов, ни собственно фосфорилирование АДФ, но обладают способностью уменьшать величину протонного мембранного потенциала, благодаря чему нарушается энергетическое сопряжение между дыханием и синтезом АТФ. Разобщающим действием обладают, например, ионофоры (грамицидин), повышающие электропроводность мембраны в результате образования ионных каналов или вещества, разрушающие мембрану (детергенты).

В целом упрощенная схема метаболизма в живом организме может быть представлена следующим образом (рис. 3).

Схема наглядно показывает, что биохимические реакции, в том числе, окисления-восстановления являются **многоступенчатыми**. Ступенчатый механизм создает возможность функционального контроля осуществления каждой стадии, делает вероятной обратимость отдельных стадий.

Перенос электронов по дыхательной цепи происходит по градиенту окислительно-восстановительного (редокс) потенциала. При $\text{pH} = 7$ у окислительно-восстановительных пар НАД/НАДН $\varphi^{\text{о'}}$ = $-0,32$ В, а у цитохрома c ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) $\varphi^{\text{о'}}$ уже приобретает положительное значение $+0,12$ В, далее положительно значение потенциала возрастает: $\varphi^{\text{о'}}(\text{O}_2/2\text{H}_2\text{O}) = +0,82$ В.

Общая разность редокс-потенциалов между НАДН+Н⁺ и O₂ составляет 1,14 В. Положительное значение ЭДС процесса свидетельствует о том, что перенос электронов по дыхательной цепи сопровождается уменьшением энергии Гиббса:

$\Delta G = -nFE = -2 \cdot 96500 \cdot 1,14 = -220$ кДж/моль, где n – число электронов, F – число Фарадея, E – разность потенциалов. Расчет показывает, что при переносе двух электронов по дыхательной цепи выделяется 220 кДж энергии.

Так как $\Delta G < 0$, то это процесс экзэргонический. Эта энергия расходуется на синтез АТФ.

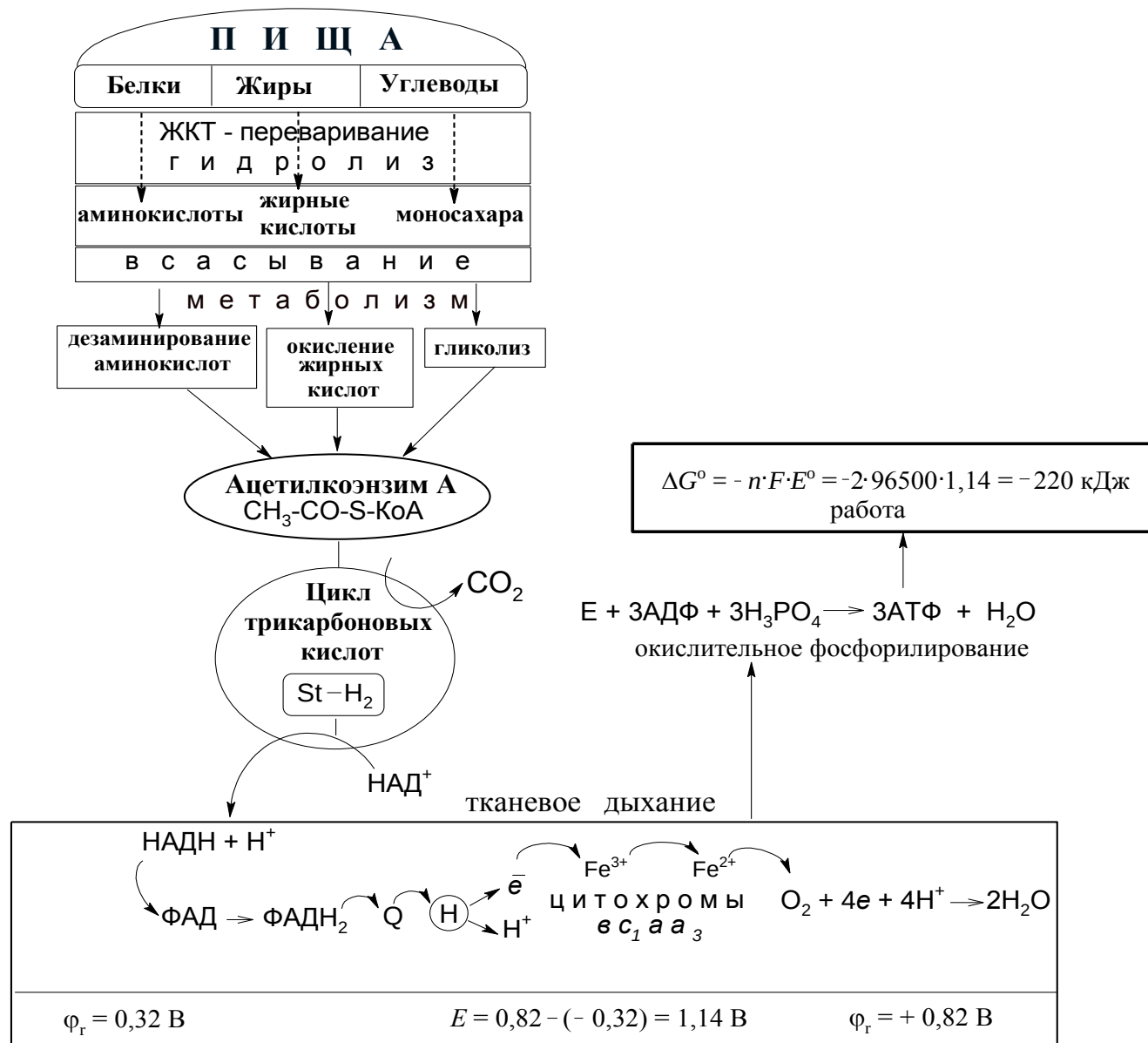


Рис. 3. Схема метаболизма в живом организме

Тема: Электрическая проводимость растворов электролитов. Кондуктометрия, ее применение в медико-биологических исследованиях

Цели изучения: усвоить основные понятия и положения теории электрической проводимости растворов электролитов, научиться применять полученные знания для характеристики жидкостей и тканей организма как проводников 2-го рода; научиться рассчитывать $K_{\text{дис}}$ и степень диссоциации слабого электролита по экспериментальным данным кондуктометрии, приобрести необходимые расчетные умения.

 **Повторить:** электролиты слабые и сильные, особенности их поведения в водных растворах.

Учебно-целевые вопросы.

1. Электролитическая подвижность ионов, факторы, влияющие на ее величину.
2. Удельная электрическая проводимость, факторы, влияющие на ее величину.
3. Молярная электрическая проводимость, влияние разбавления на ее величину.
4. Предельная молярная электрическая проводимость. Закон Кольрауша.
5. Кондуктометрические методы анализа, их применение в медико-биологических исследованиях.
6. Электрическая проводимость биологических объектов и ее использование в медицинской практике.
7. Электролиты в организме. Слюна как электролит.

Краткая теоретическая часть. Основные понятия, определения, формулы

Проводники I и II рода

В зависимости от типа носителей электричества различают проводники 1-го и 2-го рода. В проводниках 1-го рода, к которым относятся металлы и сплавы, перенос электричества осуществляется электронами (электронная проводимость). При увеличении температуры электронная проводимость ухудшается.

В проводниках 2-го рода, к которым относятся растворы кислот, солей, оснований и расплавы электролитов, перенос электричества осу-

ществляется ионами (ионная проводимость). При увеличении температуры электролитическая проводимость улучшается.

Скорость движения ионов в растворе значительно меньше скорости движения электронов в металле, поэтому электрическая проводимость металлов больше, чем электрическая проводимость растворов электролитов.



Электролитическая подвижность ионов (u) – это средняя скорость направленного движения ионов в растворе при напряженности электрического поля 1 В/м

$$u = \frac{v}{E} \left[\frac{\text{м}^2}{\text{с} \cdot \text{В}} \right]$$

Величина электролитической подвижности ионов в растворах зависит от:

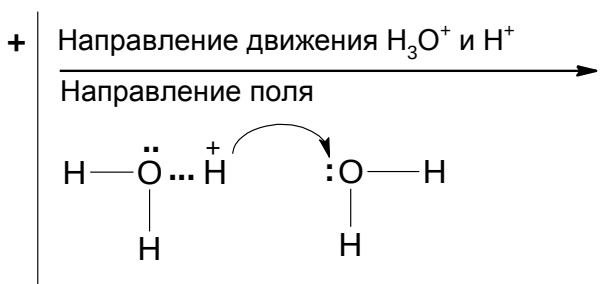
- Природы иона: чем меньше истинный радиус иона, тем больше его эффективный радиус в растворе электролита, который определяется степенью его гидратации (сольватации), тем ниже подвижность. Степень гидратации будет тем больше, чем больше плотность заряда на поверхности иона электролита. Скорость движения многозарядных ионов мало отличается от скорости движения однозарядных, что обусловлено большей степенью гидратации многозарядных вследствие большей плотности заряда на их поверхности (таблица 2, приложение).
- Природы растворителя:
 - а) чем больше его полярность (выше диэлектрическая постоянная), тем больше степень гидратации, тем меньше электролитическая подвижность;
 - б) чем больше вязкость среды, тем больше сопротивление движению иона, тем меньше подвижность.
- Ионной силы раствора: чем больше ионная сила раствора, тем сильнее межионное взаимодействие, тем меньше подвижность.
- Температуры раствора: с увеличением температуры уменьшается вязкость среды и степень сольватации (гидратации) в связи с чем увеличивается электролитическая подвижность.
- Концентрации ионов. При повышении концентрации электролита увеличивается ионная сила раствора, и скорость движения ионов уменьшается за счет возрастающих межионных взаимодействий. Концентрация ионов зависит от силы электролита. В растворах сильных электролитов при разбавлении (концентрация ионов в единице объема раствора уменьшается) снижается межионное взаимодействие и подвижность ионов увеличивается. В растворах слабых электролитов подвижность их ионов мало зависит от разбавления, так как концентрация ионов в этих растворах невелика.



Предельная подвижность иона u^0 , $[m^2/(V \cdot s)]$ – это средняя скорость направленного движения ионов в бесконечно разбавленном растворе при напряженности электрического поля 1 В/м.

Предельная подвижность ионов зависит только от их природы (приложение, табл. 2) и температуры. Ионы H^+ и OH^- обладают аномально высокой предельной подвижностью, что связано с особым механизмом (эстафетным) их движения.

а) перенос иона H^+



б) перенос иона OH^-



Под действием внешнего электрического поля в ассоциированных водородными связями молекулах воды происходит перераспределение связей, в результате чего обеспечивается перенос ионов H^+ и OH^- . При движении иона H^+ он как бы передается от одной молекулы воды к другой, а при движении иона OH^- протон передается от молекулы воды к иону OH^- .

Подвижность иона OH^- меньше, чем иона H_3O^+ , так как протон в ионе H_3O^+ связан менее прочно, чем в молекуле воды. В неводных растворителях ионы H^+ и OH^- не обладают аномально высокой предельной подвижностью, так как в них невозможен эстафетный механизм

Экспериментально определенные значения подвижности меньше расчетных. Это объясняется двумя причинами: при движении иона в электрическом поле возникают два тормозящих эффекта: *электрофоретический и релаксационный*.

Электрофоретический эффект обусловлен тем, что в электрическом поле ион движется в одну сторону, а его ионная атмосфера в другую, что и создает дополнительное торможение. С увеличением концентрации плотность ионной атмосферы увеличивается и, как следствие, увеличивается тормозящий эффект.

Релаксационный эффект – это эффект асимметрии ионной атмосферы. Движение иона и его ионной атмосферы в разные стороны приводит к тому, что концентрация ионов в ионной атмосфере позади движущегося

иона всегда выше, чем впереди, т.е. наблюдается несимметричность ионной атмосферы, что также создает дополнительное тормозящее действие.

Электрическая проводимость.

Удельная электрическая проводимость раствора.

Сопротивление любого проводника определяется по закону Ома:

$$R = \rho \frac{l}{S}, \text{ где}$$

l – длина проводника, м;

S – сечение проводника, м^2 ;

ρ – удельное сопротивление, $\text{Ом} \cdot \text{м}$;

Если $l = 1 \text{ м}$, $S = 1 \text{ м}^2$, то $R = \rho$, таким образом ρ – это сопротивление 1 м^3 раствора электролита.

Электрическая проводимость (L) – это величина, обратная сопротивлению раствора.

$$L = \frac{1}{R} \left[\frac{1}{\text{Ом}} = \text{Ом}^{-1} = \text{См} (\text{Сименс}) \right].$$



Удельная электрическая проводимость (κ , каппа) – количество электричества, переносимое ионами, содержащимися в растворе, через поперечное сечение раствора площадью 1 м^2 , при напряженности однородного электрического поля 1 В/м за 1 с .

$$\kappa = \frac{1}{\rho} \left[\frac{1}{\text{Ом} \cdot \text{м}} = \text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1} = \frac{\text{См}}{\text{м}} \right].$$

Если ρ – это сопротивление 1 м^3 раствора электролита, то κ – это электрическая проводимость 1 м^3 раствора. В аналитической практике удельная электрическая проводимость выражается в См/см .

Физический смысл – это количество электричества, перенесенное всеми ионами через поперечное сечение раствора площадью 1 м^2 на расстояние 1 м за секунду при $E = 1 \text{ В/м}$.

Удельная электрическая проводимость зависит от природы электролита, его концентрации (разведения), скорости движения ионов и температуры.

Чем выше заряд иона, тем большее количество электричества переносит данный ион соответствующему электроду. Например, двухзарядный ион перенесет в два раза большее количество электричества, чем одноза-

рядный при всех прочих равных условиях (температура, вязкость среды и т.д.).

Зависимость удельной электрической проводимости от концентрации электролита представлена на рис. 4.

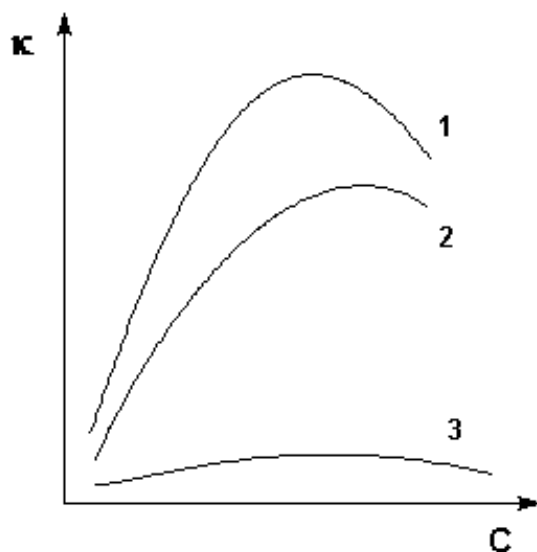


Рис. 4. Зависимость удельной электропроводности электролитов от концентрации (1 – H₂SO₄, 2 – KOH, 3 – CH₃COOH)

Анализ данных изотерм позволяет сделать выводы:

а) Удельная электрическая проводимость имеет наибольшее значение в растворах сильных электролитов, особенно в растворах сильных кислот и оснований, что обусловлено полной диссоциацией этих электролитов и высокой подвижностью ионов H⁺ и OH⁻. В растворах слабых электролитов удельная электрическая проводимость имеет меньшее значение, что обусловлено низкой концентрацией ионов в растворе ($\alpha \ll 1$).

б) В разбавленных растворах сильных электролитов скорость движения ионов почти не зависит от их концентрации и удельная электрическая проводимость растет почти прямо пропорционально числу ионов, которое увеличивается с концентрацией. При достижении определенной концентрации в растворах сильных электролитов удельная электрическая проводимость начинает уменьшаться, так как уменьшается скорость движения за счет усиления межйонного взаимодействия.

в) В растворах слабых электролитов с увеличением концентрации удельная электрическая проводимость сначала увеличивается за счет увеличения числа ионов, а при достижении определенной концентрации степень диссоциации начинает уменьшаться, в результате чего число ионов в растворе возрастает в меньшей степени, чем аналитическая концентрация и удельная электрическая проводимость уменьшается.

Зависимость удельной электрической проводимости от температуры довольно сложная, так как температура влияет на несколько характери-

стик раствора. Однако, в общем случае удельная электрическая проводимость всегда увеличивается с повышением температуры, что объясняется уменьшением вязкости среды.

Влияние разведения на величину удельной электрической проводимости представлено на рис. 5.

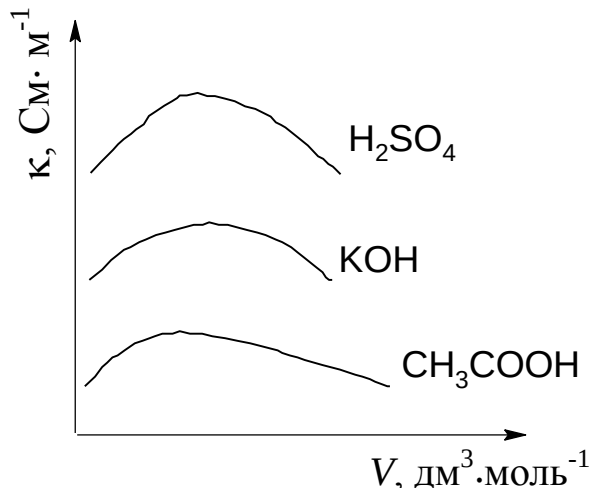


Рис. 5. Зависимость удельной электрической проводимости от разведения ($V = 1/c$), при $t = \text{const.}$

Анализ представленных изотерм позволяет сделать выводы:

а) удельная электрическая проводимость максимальна для растворов сильных кислот и несколько меньше — сильных оснований, что объясняется полной диссоциацией этих электролитов и высокой подвижностью ионов H^+ и OH^- ;

б) наименьшие значения имеет удельная электрическая проводимость растворов слабых электролитов ($\alpha \ll 1$);

в) с увеличением разведения удельная электрическая проводимость сначала возрастает: у слабых электролитов — за счет увеличения степени диссоциации (закон Оствальда), у сильных — за счет уменьшения межионного взаимодействия, а затем уменьшается и у сильных, и у слабых электролитов из-за уменьшения количества ионов в единице объема раствора.

При уменьшении концентрации электролита до очень малых значений ($c \rightarrow 0$; $V \rightarrow \infty$) удельная электрическая проводимость растворов электролитов приближается к удельной электрической проводимости чистой воды (10^{-5} – 10^{-6} См/м).



Молярная электрическая проводимость (Λ_c) — это электрическая проводимость 1 моль электролита, находящегося в растворе между параллельными электродами с расстоянием между ними 1 м при напряженности электрического поля 1 В/м.

$$\Lambda_c = \frac{\kappa}{c} \left[\frac{\text{См} \cdot \text{м}^2}{\text{моль}} \right],$$

где c – молярная концентрация электролита, моль/м³.

Так как в химических расчетах молярную концентрацию обычно выражают в моль/л, то:

$$\Lambda_c = \frac{\kappa}{c \cdot 1000} \left[\frac{\text{См} \cdot \text{м}^2}{\text{моль}} \right]$$

Зависимость молярной электрической проводимости от разведения ($V = 1/c$) представлена на рис. 6.

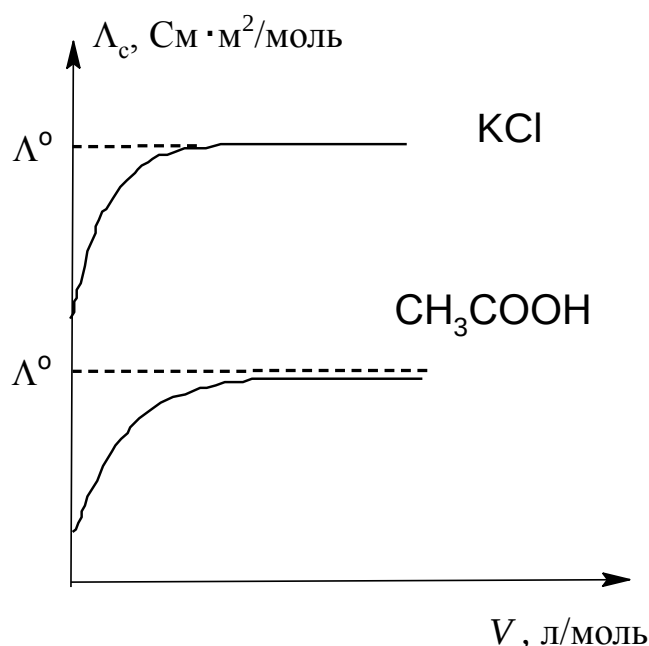


Рис. 6. Зависимость молярной электрической проводимости от разведения, $T = \text{const.}$

Молярная электрическая проводимость при разбавлении может только возрастать, так как при постоянном количестве растворенного вещества у слабых электролитов увеличивается общее число ионов за счет возрастания степени диссоциации (закон Оствальда), а у сильных электролитов за счет уменьшения межионного взаимодействия. При бесконечном разведении молярная электрическая проводимость перестает зависеть от концентрации и достигает максимального значения, называемого предельной молярной электрической проводимостью (Λ^0).

Предельная молярная электрическая проводимость ионов (Λ^0) – молярная электрическая проводимость электролита в бесконечном разбавленном растворе

Бесконечное разведение – это такое разведение, при котором у сильных электролитов межионное взаимодействие практически отсутствует, а у слабых – степень диссоциации достигает своего максимального значения для данного электролита, однако, у слабых электролитов степень диссоциации не достигает единицы.

Молярная электрическая проводимость при данном разведении (Λ_c) всегда меньше Λ^0 . Отношение этих величин характеризует:

а) для сильных электролитов - коэффициент электрической проводимости:

$$f_{эл.} = \frac{\Lambda}{\Lambda^0}$$

б) для слабых электролитов – степень диссоциации: $\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda^0}$

Закон независимого движения ионов Кольрауша

При бесконечном разведении межионные взаимодействия в растворе практически отсутствуют, поэтому ионы переносят электричество независимо друг от друга пропорционально заряду, подвижности и концентрации ионов.



Предельная молярная электрическая проводимость ионов λ^0 – количество электричества, переносимое 1 моль ионов данного вида в бесконечно разбавленном растворе за 1 секунду через поперечное сечение раствора площадью 1 м² при напряженности однородного электрического поля 1 В/м.



Предельная молярная электрическая проводимость данного электролита равна сумме предельных молярных проводимостей ионов, входящих в его состав.

Применительно к электролиту типа K_tAn_m , диссоциирующему по уравнению:



где n и m – формульные индексы,

закон Кольрауша записывается: $\Lambda^0(K_tAn_m) = n\lambda^0(Kt^{m+}) + m\lambda^0(An^{n-})$.

где $\lambda^0(Kt^{m+})$ – предельная молярная проводимость катиона;

$\lambda^0(An^{n-})$ – предельная молярная проводимость аниона.

Закон Кольрауша можно выразить через предельные подвижности ионов:

$$\Lambda^0 = F(u_{an}^0 + u_{kt}^0),$$

где u_{an}^0, u_{kt}^0 – предельные электрические подвижности ионов, F – число Фарадея.

Закон Кольрауша позволяет рассчитать:

а) степень диссоциации слабого электролита $\alpha = \frac{\Lambda_c}{\Lambda^0};$

б) константу диссоциации слабого электролита: $K_d = \frac{\Lambda_c^2 \cdot c}{\Lambda^0 \cdot (\Lambda^0 - \Lambda_c)};$

в) молярную концентрацию малорастворимого электролита в насыщенном растворе: $S = c = \frac{\chi}{\Lambda^0 \cdot 1000},$ где c – молярная концентрация малорастворимого электролита в насыщенном растворе.

Кондуктометрические методы анализа

Кондуктометрия – это физико-химический метод анализа, основанный на измерении электрической проводимости жидких сред.

Различают *прямую кондуктометрию* и *кондуктометрическое титрование* (косвенная кондуктометрия).

Прямая кондуктометрия основана на том, что в области разбавленных и умеренно концентрированных растворов электрическая проводимость растет с увеличением концентрации электролита.

Кондуктометрическое измерение содержания электролитов проводится с помощью калибровочного графика зависимости электрической проводимости раствора от концентрации тех или иных электролитов. В связи с относительно близкими значениями подвижностей ионов кондуктометрические измерения позволяют получить информацию, главным образом, только об общей концентрации ионов в растворе.

Преимущества – быстрота проведения анализа и возможность автоматизации.

Прямая кондуктометрия применяется для определения:

- суммарного содержания электролитов в различных биологических средах;
- основности органических кислот;
- растворимости и константы растворимости малорастворимых соединений;
- кислотности различных растворов, в том числе биологических жидкостей;
- минерализации почв и грунта.

Прямая кондуктометрия применяется также для контроля качества воды, поэтому современные установки для перегонки или деминерализации воды снабжаются кондуктометрическими датчиками (кондуктометрами).



Кондуктометрическое титрование – титриметрический метод анализа, в котором точка эквивалентности определяется по изменению электрической проводимости раствора электролита в процессе титрования.

Преимуществом кондуктометрического титрования является:

- возможность использовать реакции, при которых вещества реагируют не в стехиометрических отношениях. Однако обязательным условием при этом является постоянство состава образующихся продуктов реакции;
- использование окрашенных и мутных растворов.

В кондуктометрическом титровании используются химические реакции, в ходе которых достаточно заметно изменяется электрическая проводимость раствора или резкое изменение электрической проводимости после точки эквивалентности.

К таковым относятся реакции: кислотно-основного взаимодействия (нейтрализации); комплексообразования, осаждения, окислительно-восстановительные.

Наибольшее распространение получили методы кондуктометрического титрования, основанные на использовании кислотно-основных реакций.

Зависимость между электрической проводимостью титруемого раствора и добавленным объемом титранта отражается в виде кондуктометрической кривой.

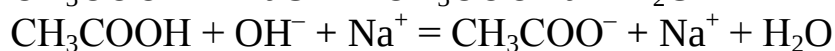
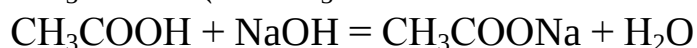
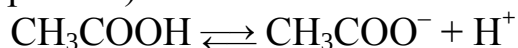
Характер кривых кондуктометрического титрования зависит от силы электролитов, присутствующих в системе, и подвижности их ионов. На рис. 7 представлены кривые титрования:

1 – сильной кислоты сильным основанием; 2 – слабой кислоты сильным основанием; 3 – смеси сильной и слабой кислот сильным основанием.

В процессе титрования сильной кислоты сильным основанием в результате кислотно-основного взаимодействия высокоподвижные ионы H^+ и OH^- образуют слабодиссоциирующее соединение H_2O ($H^+ + OH^- = H_2O$), а в растворе накапливаются менее подвижные ионы Na^+ и Cl^- , в результате чего электрическая подвижность уменьшается и достигает минимума в точке эквивалентности, когда в растворе будут находиться только ионы Na^+ и Cl^- . При дальнейшем добавлении $NaOH$ электрическая проводи-

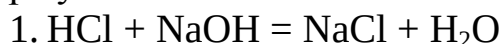
мость снова возрастает, поскольку в растворе находятся в избытке высокоподвижные ионы OH^- .

При титровании слабой кислоты (например: CH_3COOH) сильным основанием (NaOH) изменение электрической проводимости происходит несколько иначе. В начальный момент (до прибавления щелочи) в растворе находятся кислота в молекулярной форме и незначительное количество ионов H^+ и анионов кислоты. При добавлении щелочи также образуется малодиссоциирующее вещество H_2O , но электрическая проводимость медленно увеличивается до точки эквивалентности, так как молекулы слабой кислоты замещаются эквивалентным количеством соли (сильного электролита)

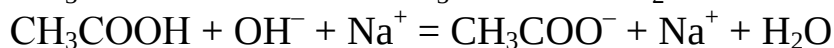
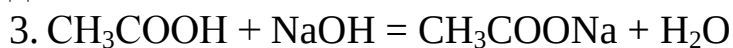


После достижения точки эквивалентности электрическая проводимость раствора увеличивается более резко за счет избытка высокоподвижных ионов OH^- .

При титровании смеси сильной (HCl) и слабой (CH_3COOH) кислот сильным основанием (NaOH) на кривой титрования будет две точки эквивалентности. Поскольку сильная кислота подавляет диссоциацию слабой кислоты, то ее присутствие практически не влияет на электрическую проводимость титруемого раствора и до первой точки эквивалентности титруется сильная кислота и электрическая проводимость титруемого раствора уменьшается:



После первой точки эквивалентности начинает титроваться слабая кислота, при этом электрическая проводимость медленно увеличивается до второй точки эквивалентности, после которой электрическая проводимость титруемого раствора увеличивается, за счет избытка высокоподвижных ионов OH^- .



Таким образом, кривая кондуктометрического титрования смеси сильной и слабой одноосновной кислот содержит три ветви и имеет две точки эквивалентности.

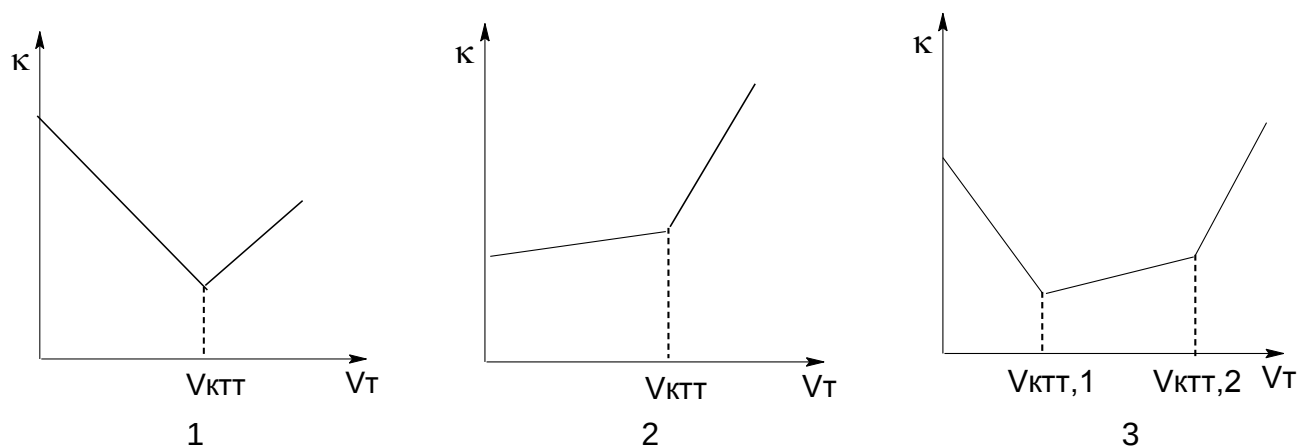


Рис. 7. Кривые кондуктометрического титрования. 1 – сильной кислоты сильным основанием; 2 – слабой кислоты сильным основанием; 3 – смеси сильной и слабой кислот сильным основанием

Использование кондуктометрии в медицине

К биологическим средам могут быть отнесены сыворотка и плазма крови, моча, желудочный сок, спинномозговая жидкость, пот, слюна, цитоплазма клеток и т.п. Эти жидкости являются проводниками II рода, так как обладают ионной проводимостью.

Методы кондуктометрии эффективны при экспрессной оценке клинического состояния организма. Например, в норме удельная электрическая проводимость мочи равна $1,65\text{--}2,29 \text{ См}\cdot\text{м}^{-1}$. При заболеваниях почек (нефрит, нефросклероз, гломерулонефрит) величина удельной электрической проводимости уменьшается до $0,85\text{--}1,38 \text{ См}\cdot\text{м}^{-1}$, что объясняется уменьшением концентрации хлорида натрия и увеличением концентрации белка в моче.

При сахарном диабете электрическая проводимость мочи понижается ($0,9\text{--}1,44 \text{ См}\cdot\text{м}^{-1}$) вследствие повышения содержания неэлектролита сахара и уменьшения концентрации электролитов.

Электрическая проводимость желудочного сока зависит от концентрации свободной HCl. При 18°C удельная электрическая проводимость менее $0,8 \text{ См}\cdot\text{м}^{-1}$ указывает на бескислотность, значения в пределах ($0,8\text{--}1 \text{ См}\cdot\text{м}^{-1}$) – на гипокислотность, ($1\text{--}1,25 \text{ См}\cdot\text{м}^{-1}$) – на нормальную кислотность, выше $1,25 \text{ См}\cdot\text{м}^{-1}$ – на гиперкислотность.

Для нормальной плазмы крови человека $\kappa \cong 1,40 \text{ См}\cdot\text{м}^{-1}$.

Уменьшение электрической проводимости крови наблюдается при пневмонии, диабете, кетонурии, уремии, гепатите.

При воспалительных процессах на первой стадии происходит увеличение сопротивления тканей за счет набухания клеток и уменьшения объема межклеточных пространств вследствие осмоса.

Электрическая проводимость крови изменяется в процессе свертывания, то есть при изменении ее агрегатного состояния. При появлении в крови фибрина и затем кровяного сгустка электрическая проводимость падает до тех пор, пока не начинается ретракция и фибринолиз, сопровождающиеся выделением сыворотки из сгустка. При этом происходит некоторое увеличение электрической проводимости.

Кондуктометрия используется для оценки кровенаполнения органов: во время систолы сердца при увеличении наполнения органа кровью его сопротивление уменьшается, при диастоле сердца сопротивление органа увеличивается. Метод регистрации изменения сопротивления органов в связи с изменением их кровенаполнения называют **реографией**. Таким образом, исследуется кровообращение в печени, почках, сердце, кровоток в магистральных и мелких сосудах.

Реоэнцефалография позволяет исследовать мозговое кровообращение.

Измерение электрического сопротивления кожи имеет большое практическое значение для клинической рефлексологии. В области акупунктуры (диаметр 2–3 мм) кожа имеет низкое электрическое сопротивление 20–300 кОм, а остальные участки кожи имеют электрическое сопротивление от 450 до 5000 кОм.

Электролиты в организме. Слюна как раствор электролитов

Электролиты входят в состав всех клеток и тканей организма, составляя более 4% их массы. Они играют очень важную роль в поддержании осмотического давления, которое влияет на распределение в клетках воды и растворенных веществ, обеспечивая, таким образом, целый ряд жизненных функций, например, форму и тургор клеток, эластичность тканей, транспорт веществ и др.. Кроме пассивного транспорта, каким является осмос, в организме имеет место активный транспорт, то есть перемещение ионов против градиента концентраций.

Катионы натрия, калия, кальция, анионы хлора участвуют в возникновении мембранных потенциалов клеток, проводимости нервных волокон.

Электролитный обмен тесно связан с обменом органических веществ. В значительной степени это обусловлено влиянием электролитов на степень диссоциации, гидратацию, растворимость, устойчивость многих внутриклеточных и внеклеточных белков. Большое значение при этом имеет валентность и химическая природа ионов. Этими факторами определяется также способность ионов взаимодействовать с ВМС-белками и нуклеиновыми кислотами, то есть их участие в формировании определенных конформаций полимеров.

Минеральные ионы поступают в организм с пищей и питьем, а гидрокарбонат-анион HCO_3^- , органические ионы являются, главным образом, продуктами метаболизма.

Основные минеральные и органические ионы организма и их содержание в водных системах приведены в таблице 1.

Слюна и ротовая жидкость.

Слюна (*saliva*) – секрет слюнных желез, выделяющийся в полость рта. В полости рта находится биологическая жидкость, называемая ротовой жидкостью, которая, кроме секрета слюнных желез, включает микрофлору и продукты их жизнедеятельности, содержимое пародонтальных карманов, отслоившийся эпителий, распад мигрирующих в полость рта лейкоцитов, остатки пищевых продуктов и др. В сутки у взрослого человека выделяется 1500 – 2000 мл слюны. Однако скорость секреции неравномерная и зависит от ряда факторов:

- возраста (после 55–60 лет слюноотделение замедляется);
- нервного возбуждения;
- пищевого раздражения;
- сна/бодрствования (во время сна слюны выделяется в 8–10 раз меньше, чем в период бодрствования).

Таблица 1

Ионы	Общее содержание в организме, ммоль	Суточное поступление в организм, ммоль	Выделение в течение суток, ммоль		
			моча	пот	кал
Na^+	2900–3600	350–500	70–100	40–50	5–10
K^+	2800–3600	50–150	70–90	5–10	7–10
Ca^{2+}	14000–1900	25–35	3–7	0,7–1,0	18–21
Mg^{2+}	700–900	7–12	2,5–6,0	–	5–8
Cl^-	2500–3000	150–250	100–150	20–50	50–100
HCO_3^-	750–850	непостоянно			
$\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^-$	16000–25000	10–40	25–50	–	10–20
Органические анионы	1900–2300	200–250	10–20	110–250	–

Скорость слюноотделения влияет на поражение зубов кариесом. Для стоматологов наибольший интерес представляет ротовая жидкость, так как она является средой, в которой постоянно находятся органы и ткани полости рта. Ротовая жидкость представляет собой вязкую жидкость с относительной плотностью 1,001–1,017 г/см³.

Слюна также является раствором электролитов.

Буферная емкость слюны – это способность слюны нейтрализовать кислоты и щелочи. Установлено, что прием в течение длительного времени углеводистой пищи снижает, а прием высокобелковой – повышает буферную емкость слюны. Высокая буферная емкость слюны – фактор, повышающий устойчивость зубов к кариесу.

Концентрация водородных ионов (рН). В среднем рН слюны в полости рта в нормальных условиях находится в пределах 6,5–7,5, т.е. является нейтральной. Установлены незначительные колебания рН в течение дня и ночи (снижение в ночное время). Наиболее сильным дестабилизирующим рН фактором слюны является кислотообразующая активность микрофлоры полости рта, которая особенно усиливается после приема углеводистой пищи. "Кислая" реакция ротовой жидкости наблюдается очень редко, хотя локальное снижение рН – явление закономерное и обусловлено жизнедеятельностью микрофлоры зубного налета, кариозных полостей, осадке слюны.

Состав слюны и ротовой жидкости. Слюна состоит из 99,0–99,4% воды и 1,0–0,6% растворенных в ней органических и минеральных веществ. Из *неорганических* компонентов в слюне содержатся соли кальция, калия, натрия, фосфаты, хлориды, гидрокарбонаты, фториды, роданиды и др. Концентрация кальция и фосфора в слюне имеет значительные индивидуальные колебания (1–2 и 4–6 ммоль/л, соответственно) и, в основном, находятся в связанном состоянии с белками слюны. Установлено, что слюна в физиологических условиях пересыщена по гидроксиапатиту и фторапатиту, что позволяет говорить о ней как о минерализующем растворе. Перенасыщенное состояние слюны в нормальных условиях не приводит к отложению минеральных компонентов на поверхностях зуба и др. поверхностях, так как присутствующие в ротовой жидкости пролин- и тирозин-обогащенные белки ингибируют спонтанную преципитацию из растворов, перенасыщенных кальцием и фосфором.

Органические компоненты ротовой жидкости многочисленны. В ней содержатся белки, ферменты (гликопротеиды, муцин, иммуноглобулин А, фосфатазы, лизоцим, гиалуронидаза, РНКазы, ДНКазы и др.).

Ротовая жидкость является основным источником поступления в эмаль зуба кальция, фосфора и др. минеральных элементов. Изменения количества и качества ротовой жидкости имеет важное значение для возникновения и течения кариеса зубов.

Регуляция электролитного состава слюны зависит от концентрации ионов в крови, например, концентрация ионов K^+ в 1,5–4 раза больше в слюне, чем в плазме, а концентрация ионов Na^+ зависит от скорости слюноотделения и колеблется в пределах от 1 ммоль/дм³ до 100 ммоль/дм³. С возрастом концентрация ионов Na^+ уменьшается. Концентрация ионов

Ca^{2+} составляет 5–14,4 ммоль/дм³, причем примерно 35% Ca^{2+} находится в связанном виде, а 65% - в виде ионов. Концентрация ионов Li^+ в 2–3 раза превышает концентрацию Li^+ в плазме крови. Напротив содержание ионов Cl^- в слюне меньше, чем в плазме крови, и колеблется в широком диапазоне 5–70 ммоль/дм³.

Регуляция электролитного состава слюны определяется действием осморецепторов мозга и минералокортикоидов.

Учебно-исследовательская лабораторная работа № 1 **«Определение степени и константы диссоциации уксусной** **кислоты кондуктометрическим методом»**

Цель работы: Научиться экспериментально определять степень и константу диссоциации слабого электролита по результатам измерения электрической проводимости растворов разной концентрации и установить зависимость степени диссоциации и константы ионизации от концентрации кислоты.

Оборудование: Кондуктометр.

Реактивы: Растворы с концентрациями уксусной кислоты 0,02; 0,05; 0,1 и 0,2 моль/л.

Порядок выполнения работы.

1. Измерьте кондуктометром удельную электрическую проводимость растворов CH_3COOH при возрастающей концентрации. Результаты измерения занести в таблицу:

$c(\text{CH}_3\text{COOH})$, моль/л	0,02	0,05	0,1	0,2
κ , $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$				
Λ_c , $\text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$				
α				
K_a				

2. Вычислите молярную электрическую проводимость растворов по уравнению: $\Lambda_c = \frac{\kappa}{1000 \cdot c}$,

где c – молярная концентрация уксусной кислоты, моль/л.

3. Определите степень диссоциации уксусной кислоты для различных концентраций по уравнению: $\alpha = \frac{\Lambda_c}{\Lambda^0}$,

где Λ° – предельная молярная электрическая проводимость, которая согласно закону Кольрауша равна сумме предельных молярных проводимостей ионов: $\Lambda^{\circ} = \lambda_{+}^{\circ} + \lambda_{-}^{\circ}$

Предельные молярные электрические проводимости ионов приведены в приложении (таблица 3).

4. Рассчитайте константу диссоциации уксусной кислоты на основе зако-

на разведения Оствальда:
$$K_a = \frac{\alpha^2 \cdot c}{1 - \alpha}.$$

План оформления отчета:

1. Дата и название работы.
2. Цель работы
3. Краткое описание проведения опыта.
4. Результаты полученных опытных данных.
5. Расчеты по полученным данным.
6. Выводы по работе.

Контрольные вопросы для защиты работы

1. В чем сущность кондуктометрических методов анализа?
2. В чем заключаются преимущества кондуктометрического титрования в сравнении с прямой кондуктометрией?
3. Почему абсолютные скорости движения ионов гидроксония (водорода) и гидроксид-ионов значительно больше скоростей других ионов?
4. Почему молярная электрическая проводимость растворов сильных электролитов больше слабых?
5. Как изменяется удельная электрическая проводимость растворов слабых электролитов с увеличением концентрации слабых электролитов?
6. Объясните изменение молярной электрической проводимости с уменьшением концентрации для сильных и слабых электролитов.
7. В чем заключается сущность закона Кольрауша и каково его практическое значение?

**Тема: Межфазные электрические потенциалы.
Двойной электрической слой (ДЭС).
Электродные процессы, электродные потенциалы.
Гальванические элементы**

Цели изучения: сформировать представление о возникновении двойного электрического слоя на межфазной границе, видах потенциалов, возможности их определения.

 **Повторить:** строение металлов, проводники I, II рода, активная концентрация ионов.

Учебно-целевые вопросы

1. Межфазные электрические потенциалы. Возникновение ДЭС.
2. Электродные потенциалы. Стандартные электродные потенциалы.
3. Классификация электродов:
 - 3.1. электроды первого рода;
 - 3.2. второго рода;
 - 3.3. газовые электроды;
 - 3.4. окислительно-восстановительные электроды
4. Гальванические элементы.

**Краткая теоретическая часть
Основные понятия, формулы, определения**

**Межфазные электрические потенциалы.
Возникновение двойного электрического слоя**

Если две фазы содержат заряженные частицы (ионы и электроны), то при их контакте возможен переход частиц в неэквивалентном количестве из одной фазы в другую фазу. При этом в поверхностных слоях каждой из фаз возникают электрические заряды, равные по величине, но противоположные по знаку. Образуется двойной электрический слой (ДЭС) (рис. 8).



ДЭС – это упорядоченное распределение противоположно заряженных частиц на границе двух фаз.

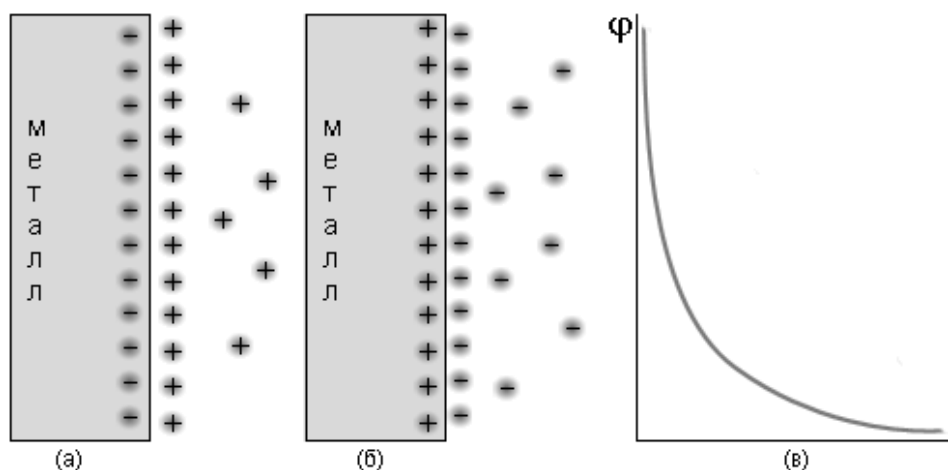


Рис. 8. Схема двойного электрического слоя (а) и (б); распределение заряда в объеме электролита (в).

ДЭС характеризуется возникновением скачка потенциала – φ .

В зависимости от природы соприкасающихся фаз различают четыре вида электрических потенциалов:

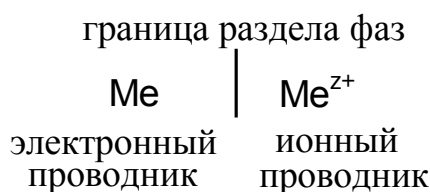
1. **Электродный** потенциал, возникающий на границе металл-раствор, содержащий катионы этого металла.
2. **Окислительно-восстановительный (редокс)** потенциал, возникающий на границе инертный металл-раствор, содержащий сопряженную окислительно-восстановительную пару.
3. **Диффузионный** потенциал, возникающий на границе двух растворов, содержащих разные ионы или разные концентрации одних и тех же ионов.
4. **Мембранный** потенциал, возникающий по обе стороны мембраны, обладающей избирательной проницаемостью, разделяющей растворы различной концентрации.

В живом организме содержится множество различных соприкасающихся фаз, содержащих ионы, поэтому возникновение межфазных потенциалов имеет важное значение для жизнедеятельности организма.

Электродные потенциалы

Электрод состоит из металла (электронного проводника) и раствора соли этого металла (ионного проводника).

Схема электрода:



При контакте некоторых металлов с водой происходит гидратация расположенных на поверхности катионов металла полярными молекулами воды. Выделяющаяся при этом энергия гидратации ($E_{\text{г}}$) расходуется на разрыв связи ионов с кристаллической решеткой металла ($E_{\text{м}}$). Если $E_{\text{г}} > E_{\text{м}}$, то расположенные на поверхности катионы переходят в водную фазу. Металлическая пластинка при этом приобретает отрицательный заряд, а прилегающий слой воды – положительный. На границе раздела металл-вода возникает ДЭС (рис. 9).

Если $E_{\text{г}} < E_{\text{м}}$, то катионы металла (Pt, Pd и т.д.) не перейдут в водную фазу, ДЭС не возникнет.

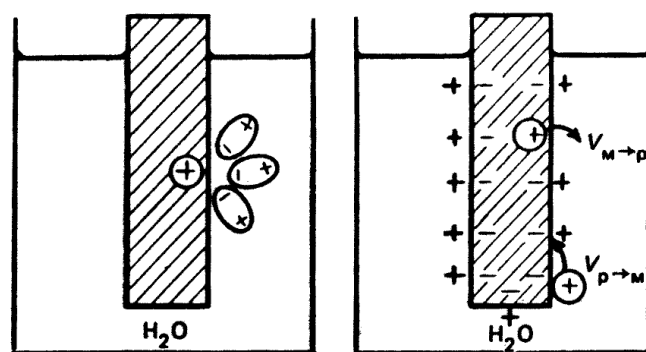


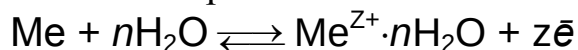
Рис. 9. Возникновение скачка потенциала на границе металл-вода.

Если металл опустить в раствор соли этого металла, то ионы металла будут переходить из водной фазы в металлическую, теряя при этом гидратную оболочку, и входить в состав кристаллической решетки. В то же время молекулы воды, адсорбируясь и ориентируясь определенным образом на границе раздела фаз, будут взаимодействовать с ионами, находящимися в металле, и вырывать их из металлической решетки.

Энергетическое состояние ионов в растворе и металле неодинаково, поэтому в первый момент после установления контакта ионы металла переходят из металла в раствор и в обратном направлении с разной скоростью. Основную роль при этом играет соотношение энергии связи иона в кристаллической решетке металла и энергии гидратации иона молекулами воды.

Если $E_{\text{г}} > E_{\text{м}}$, то в начальный момент скорость перехода ионов металла из металлической фазы в раствор ($v_{\text{м} \rightarrow \text{р}}$) окажется больше скорости перехода тех же ионов на поверхность металла ($v_{\text{р} \rightarrow \text{м}}$), поэтому раствор приобретает положительный заряд, а металлический электрод заряжается отрицательно. По мере увеличения возникшей разности потенциалов переход катионов в одноименно заряженный раствор затрудняется, поэтому скорость этого процесса уменьшается, а скорость перехода катионов из раствора на отрицательно заряженный электрод возрастает. В результате

скорости обоих процессов выравниваются и между металлом и раствором устанавливается равновесие:



При этом металлический электрод оказывается заряженным отрицательно, а раствор – положительно. На границе металл-раствор формируется ДЭС (рис. 10 а).

Если при установлении контакта металла с раствором $E_r < E_m$, то скорость перехода катионов из металла в раствор будет меньше, чем скорость их перехода в обратном направлении. В этом случае также устанавливается равновесие, но электрод заряжается положительно, а раствор – отрицательно (рис. 10 б).



Потенциалопределяющие ионы – ионы, переход которых через межфазную границу приводит к возникновению на ней двойного электрического слоя.

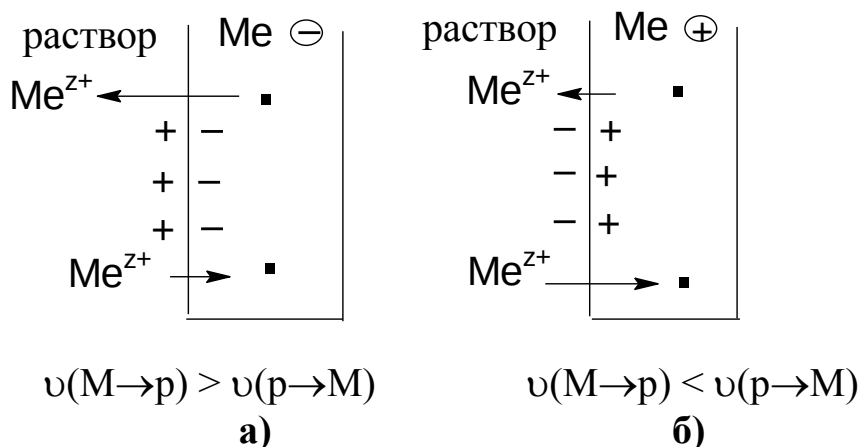


Рис. 10. Возникновение скачка потенциала на границе металл-раствор его соли.

Величина потенциала на границе металл-раствор зависит от:

- а) природы металла;
- б) активности ионов металла в растворе;
- в) температуры.

Влияние этих факторов на величину потенциала выражается **уравнением В.Нернста**:

$$\varphi(\text{Me}^{z+}/\text{Me}) = \varphi^0(\text{Me}^{z+}/\text{Me}) + \frac{RT}{zF} \ln a(\text{Me}^{z+}) = \varphi^0(\text{Me}^{z+}/\text{Me}) + \frac{2,3RT}{zF} \lg a(\text{Me}^{z+}),$$

где $\varphi^0(\text{Me}^{z+}/\text{Me})$ – стандартный электродный потенциал;

T – температура, К;

z – заряд иона;

a – активность иона;

$F = 96500$ Кл/моль – число Фарадея;

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

$$\text{При } t = 25^{\circ}\text{C: } \varphi(\text{Me}^{z+}/\text{Me}) = \varphi^{\circ}(\text{Me}^{z+}/\text{Me}) + \frac{0,0592}{z} \lg a(\text{Me}^{z+}).$$

$$\text{При } t = 37^{\circ}\text{C: } \varphi(\text{Me}^{z+}/\text{Me}) = \varphi^{\circ}(\text{Me}^{z+}/\text{Me}) + \frac{0,0615}{z} \lg a(\text{Me}^{z+}).$$

Стандартный электродный потенциал

Стандартный электродный потенциал (φ°) возникает на границе металл–раствор при активности потенциалопределяющих ионов в растворе 1 моль/л и $T = 298 \text{ K}$.

Абсолютное значение φ° измерить или рассчитать невозможно.

Определяют φ° относительно стандартного электрода. По Международному соглашению в качестве стандартного электрода используют стандартный водородный электрод.

Классификация электродов

В зависимости от природы электродной реакции различают несколько типов электродов.

Электроды первого рода. Электродом первого рода называют металл, погруженный в раствор, содержащий его ионы.

Электрод первого рода можно представить в виде схемы: $\text{Me}^{z+}|\text{Me}$

Ему отвечает электродная реакция: $\text{Me}^{z+} + z\bar{e} = \text{Me}$

Потенциал электрода первого рода можно записать следующим образом:

$$\varphi(\text{Me}^{z+}/\text{Me}) = \varphi^{\circ}(\text{Me}^{z+}/\text{Me}) + \frac{RT}{zF} \ln a(\text{Me}^{z+}) = \varphi^{\circ}(\text{Me}^{z+}/\text{Me}) + \frac{2,3RT}{zF} \lg a(\text{Me}^{z+}),$$

где $a(\text{Me}^{z+})$ – активность ионов металла в растворе. Активность атомов в электроде из чистого металла принимается равной единице.

Потенциалы электродов первого рода обратимо зависят от активности собственных ионов в растворе

Примером электрода первого рода может служить медный электрод в растворе соли меди: $\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$

Реакция на этом электроде: $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cu}$

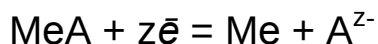
Электродный потенциал:

$$\varphi(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = \varphi^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + \frac{0,0592}{2} \lg a(\text{Cu}^{2+}), \text{ при } 298 \text{ K}.$$

Электроды второго рода. Электрод второго рода состоит из металла, покрытого слоем малорастворимого соединения и погруженного в рас-

твор растворимой соли, содержащей тот же анион, что и малорастворимое соединение.

Электрод второго рода и протекающая на нем реакция записываются в виде схемы: $A^{z-} | MeA, Me$



Потенциал электрода второго рода можно представить следующим выражением:

$$\varphi(A^{z-} / MeA, Me) = \varphi^{\circ}(A^{z-} / MeA, Me) + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a(MeA)}{a(Me) \cdot a(A^{z-})}$$

где $a(MeA)$ – активность малорастворимого соединения MeA на поверхности электрода;

$a(Me)$ – активность атомов в металле;

$a(A^{z-})$ – активность аниона A^{z-} в растворе.

В чистых твердых фазах активность веществ MeA и Me принимается равной единице:

$a(Me) = a(MeA) = 1$. При этом условии получаем уравнение:

$$\varphi(A^{z-} / MeA, Me) = \varphi^{\circ}(A^{z-} / MeA, Me) - \frac{RT}{zF} \ln a(A^{z-})$$

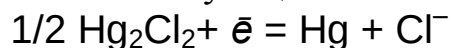
Потенциалы электродов второго рода обратимо зависят от активности ионов, образующих малорастворимое соединение

Электроды второго рода широко применяются в электрохимических измерениях в качестве электродов сравнения, так как их потенциал устойчив во времени и хорошо воспроизводится.

Примерами электродов второго рода могут служить каломельный и хлорсеребряный электроды.

Схематически каломельный электрод можно представить как систему: $Cl^{-} | Hg_2Cl_2, Hg$

Соответствующая ей электродная реакция имеет вид:



Электродный потенциал можно представить уравнением:

$$\varphi(Cl^{-} / Hg_2Cl_2, Hg) = 0,2678 - 0,0592 \lg a(Cl^{-}) \text{ при } 298 \text{ К.}$$

Обычно используют каломельные электроды с содержанием KCl 0,1 М, 1,0 М и насыщенный раствор. Их потенциалы при 298 К даны в таблице 7 (приложение).

Хлорсеребряный электрод можно представить схемой:



Ему отвечает реакция: $AgCl + \bar{e} = Ag + Cl^{-}$

Его потенциал определяется по уравнению:

$$\varphi(Cl^{-} / AgCl, Ag) = 0,2224 - 0,0592 \lg a(Cl^{-}) \text{ при } 298 \text{ К.}$$

Потенциалы хлорсеребряных электродов приведены в таблице 7 (приложение).

Газовые электроды. Газовый электрод состоит из инертного металла (обычно платины), контактирующего одновременно с газом и раствором, содержащим ионы этого газообразного вещества.

Примером газового электрода может служить водородный электрод.

Водородный электрод представляет собой опущенную в раствор кислоты платиновую пластинку, покрытую платиновой чернью и насыщенную поступающим под давлением газообразным водородом (рис. 11).

Схема водородного электрода: $\text{Pt}, \text{H}_2 | \text{H}^+$

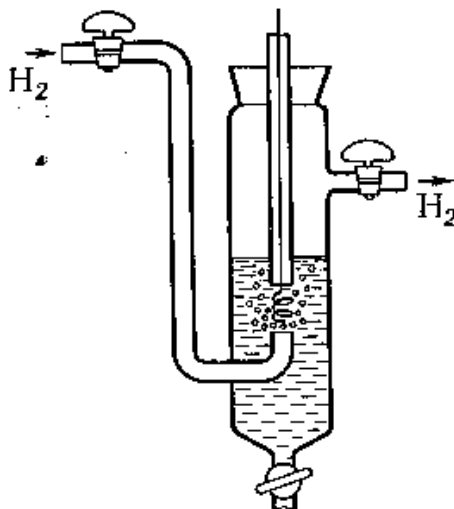


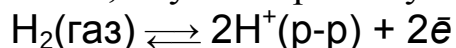
Рис. 11. Схема водородного электрода

Водород хорошо растворяется в платине, при этом молекулы водорода частично распадаются на атомы (платина катализирует этот распад). На поверхности соприкосновения платины с раствором кислоты может протекать окисление атомов или восстановление ионов водорода, в результате чего образуется ДЭС с соответствующим скачком потенциала.

В водородном электроде возникают следующие равновесия:



Так как адсорбированный платиной водород находится в равновесии с газообразным водородом, то можно рассматривать электрохимическое равновесие, опуская промежуточную стадию:



Содержание газообразного вещества, участвующего в электродной реакции, принято выражать в единицах давления чистого газа или его парциального давления в газовой смеси. Потенциал водородного электрода описывается уравнением

$$\varphi(2\text{H}^+/\text{H}_2) = \varphi^\circ(2\text{H}^+/\text{H}_2) + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a^2(\text{H}^+)}{p(\text{H}_2)},$$

где $\varphi^\circ(2H^+/H_2)$ – стандартный потенциал водородного электрода;
 $a(H^+)$ – активность ионов водорода, моль/л;
 $p(H_2)$ – давление газообразного водорода, атм.

Если давление задается в кПа, то уравнение принимает вид:

$$\varphi(2H^+/H_2) = \varphi^\circ(2H^+/H_2) + \frac{RT}{zF} \ln \frac{101,3 \cdot a^2(H^+)}{p(H_2)},$$



Стандартным водородным электродом называют электрод, в котором давление газообразного водорода поддерживается 101 кПа (1 атм), а активность ионов водорода в растворе равна 1 моль/л.

Потенциал стандартного водородного электрода условно принят за нуль: $\varphi^\circ(2H^+/H_2) = 0$

При других активностях ионов водорода при условии, что $p(H_2) = 1$ атм уравнение Нернста для водородного электрода принимает следующий вид:

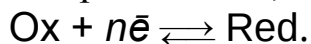
$$\varphi(2H^+/H_2) = \frac{RT}{F} \ln a(H^+), \text{ так как } -\lg a(H^+) = \text{pH},$$

$$\text{то } \varphi(2H^+/H_2) = -\frac{2,303RT}{F} \text{pH},$$

поэтому водородный электрод можно использовать в качестве индикаторного для определения pH среды.

Окислительно-восстановительные электроды. Окислительно-восстановительные (ОВ) или редокс- (redox) электроды (от латинских слов *reductio* – восстановление и *oxidatio* – окисление) состоят из инертного металла, например, платины, погруженного в раствор, содержащий окисленную и восстановленную форму вещества: $\text{Pt} \mid \text{Ox}, \text{Red}$.

Инертный металл в окислительно-восстановительных электродах не участвует непосредственно в электродной реакции, он является посредником в передаче электронов от восстановленной формы вещества (Red) к окисленной (Ox), а также ускоряет медленно устанавливающееся электродное равновесие, то есть служит катализатором электродной реакции:



Рассмотрим механизм возникновения окислительно-восстановительного потенциала. Если в водный раствор, содержащий частицы окисленной и восстановленной форм одного вещества, опустить платиновую пластинку, то в системе будет происходить обмен электронами. Частицы окисленной формы вещества могут присоединять электроны платины, превращаясь в восстановленную форму. Возможен и обратный процесс. Частицы восстановленной формы вещества, отдавая электроны пла-

тине, будут превращаться в окисленную форму. В зависимости от природы окислительно-восстановительной системы и состава раствора возможны следующие случаи.

1. Активная концентрация восстановленной формы больше активной концентрации окисленной формы (рис. 12 а).

В этом случае скорость процесса окисления в начальный момент будет больше скорости процесса восстановления, поэтому часть электронов останется на платине и она приобретет относительно раствора отрицательный заряд.

2. Активная концентрация восстановленной формы меньше активной концентрации окисленной формы (рис. 12 б).

При избытке в растворе окисленной формы вещества в начальный момент скорость окисления будет меньше скорости восстановления, поэтому часть электронов платины перейдет на частицы окисленной формы вещества и платина приобретет относительно раствора положительный заряд.

3. Активные концентрации окисленной и восстановленной форм равны, но электронодонорная способность восстановленной формы не совпадает с электроноакцепторной способностью окисленной формы.

В этом случае платиновая пластинка заряжается положительно, если преобладает электроноакцепторная способность системы, или отрицательно, если выше электронодонорные свойства.

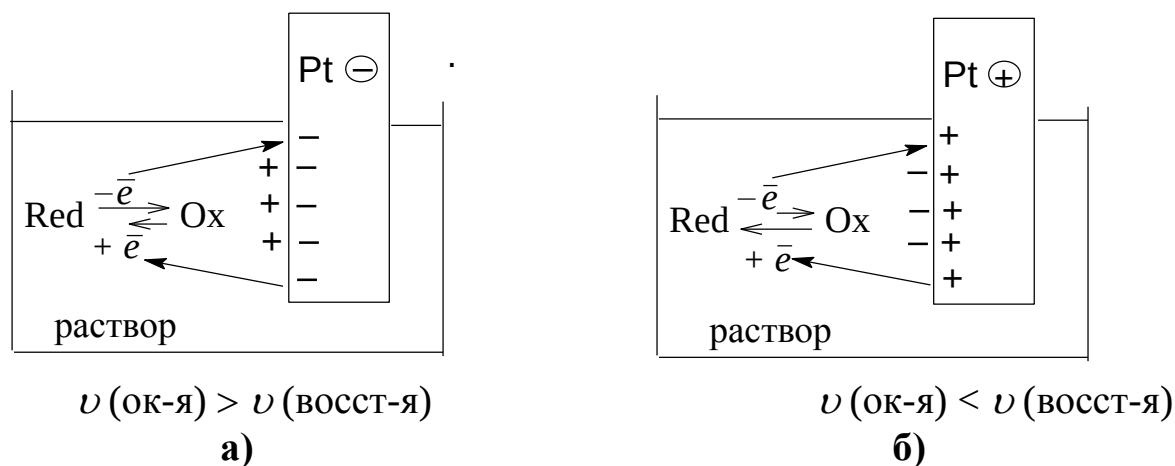


Рис. 12. Возникновение разности потенциалов между платиновой пластинкой и водным раствором, содержащим окислительно-восстановительную систему

Разность потенциалов, возникающая в результате неравномерного распределения зарядов, будет ускорять медленный процесс и тормозить быстрый. Через некоторый промежуток времени скачок потенциала уравняет скорости окисления и восстановления. Потенциал далее не будет из-

меняться, сохраняя постоянное значение, отвечающее равновесию на границе раздела платина-раствор.

Величина потенциала окислительно-восстановительных электродов зависит от:

- 1) природы окислительно-восстановительной пары;
- 2) соотношения активностей окисленной и восстановленной форм;
- 3) температуры.

Количественно зависимость окислительно-восстановительного потенциала от указанных выше факторов устанавливает уравнение Нернста - Петерса:

$$\varphi(\text{Ox/Red}) = \varphi^{\circ}(\text{Ox/Red}) + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a(\text{Ox})}{a(\text{Red})},$$

где $\varphi^{\circ}(\text{Ox/Red})$ – стандартный окислительно-восстановительный потенциал, В;

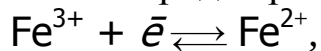
n – число электронов, которое присоединяет частица окисленной формы, переходя в восстановленную форму;

$a(\text{Ox})$, $a(\text{Red})$ – активности окисленной и восстановленной форм, моль/л.

Различают простые и сложные окислительно-восстановительные электроды. В простых окислительно-восстановительных электродах электродная реакция состоит в изменении заряда ионов.

Пример: $\text{Pt} \mid \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$.

На электроде протекает реакция:



которой соответствует потенциал

$$\varphi(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = \varphi^{\circ}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + \frac{RT}{F} \ln \frac{a(\text{Fe}^{3+})}{a(\text{Fe}^{2+})}.$$

В сложных окислительно-восстановительных электродах электродная реакция протекает с изменением степени окисления реагирующих частиц и их состава.

В реакциях такого рода участвуют ионы водорода и молекулы воды. Однако участие воды не сказывается на характере уравнений для электродных потенциалов, так как активность воды в ходе реакции остается постоянной.

В общем виде схему сложного окислительно-восстановительного электрода можно записать следующим образом:



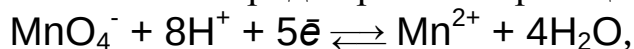
Потенциал такого электрода зависит не только от активности окисленных и восстановленных частиц, но и активности ионов водорода.

$$\varphi(\text{Ox/Red}) = \varphi^\circ(\text{Ox/Red}) + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a(\text{Ox}) \cdot a^m(\text{H}^+)}{a(\text{Red})},$$

где m – число ионов водорода, принимающих участие в полуреакции.

Пример: $\text{Pt} \mid \text{MnO}_4^-, \text{H}^+, \text{Mn}^{2+}$

На этом электроде протекает реакция:



которой соответствует следующий потенциал:

$$\varphi(\text{MnO}_4^-, \text{H}^+/\text{Mn}^{2+}) = \varphi^\circ(\text{MnO}_4^-, \text{H}^+/\text{Mn}^{2+}) + \frac{RT}{5F} \ln \frac{a(\text{MnO}_4^-) \cdot a^8(\text{H}^+)}{a(\text{Mn}^{2+})}.$$

Стандартный редокс - потенциал. Стандартным редокс- или окислительно-восстановительным потенциалом называют потенциал, возникающий на границе раздела инертный металл - раствор с активностями окисленной и восстановленной форм, равными единице (простые окислительно-восстановительные системы), а для сложных окислительно-восстановительных систем с активностью ионов водорода также равной единице.

Для характеристики процессов, протекающих в живых системах, используют формальный потенциал $\varphi^{\circ/}$, то есть потенциал, определяемый при условии $a(\text{Ox}) = a(\text{Red})$, pH 7,0 и температуре 310 К (физиологическая норма). Такой потенциал часто называют *мидпойнт* потенциалом (от англ. *middle* – средний, *point* – точка). Значения этих потенциалов приведены в таблице 6 (приложение).

Гальванические элементы

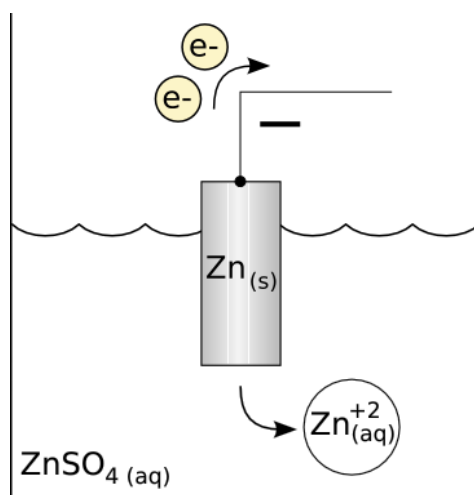


Гальванический элемент – это устройство, в котором химическая энергия окислительно-восстановительной реакции превращается в электрическую энергию за счет пространственного разделения процессов окисления и восстановления.

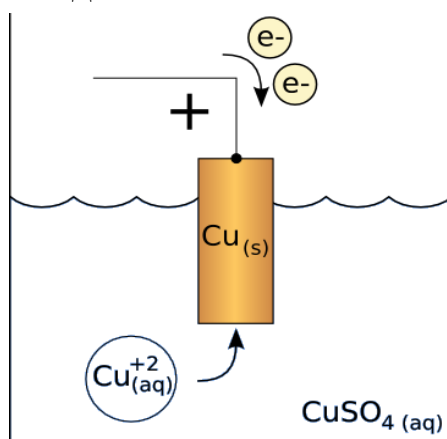
Гальванический элемент состоит из двух электродов, соединенных во внешней цепи металлическим проводником, а во внутренней цепи – электролитическим мостиком – стеклянной трубкой, заполненной насыщенным раствором KCl, или пористой перегородкой.

В гальваническом элементе различают *анод* и *катод*.

Анод – электрод, на котором протекает процесс окисления. Катионы металла переходят в раствор, масса анода уменьшается. Анод заряжается отрицательно. Пример анода:



Катод – электрод, на котором протекает процесс восстановления катионов металла из раствора, масса катода увеличивается. Катод заряжается положительно. Пример катода:



Условная запись гальванического элемента:

(–) Анод | Анодный раствор || Катодный раствор | Катод (+)

В схеме гальванического элемента согласно правилам ИЮПАК (Международный союз теоретической и прикладной химии) слева записывают анод, справа – катод.

Границу раздела между металлом и раствором обозначают одной вертикальной чертой. Границу раздела двух растворов – двумя сплошными вертикальными чертами, если диффузионный потенциал между ними полностью устранен, и пунктирной вертикальной чертой – если он остается. Компоненты одной фазы записывают через запятую.

Способность гальванического элемента к переносу электронов во внешней цепи характеризуется электродвижущей силой (ЭДС).

В обратимых условиях ЭДС гальванического элемента равна разности потенциалов катода и анода:

$$E = \varphi(\text{катода}) - \varphi(\text{анода}).$$

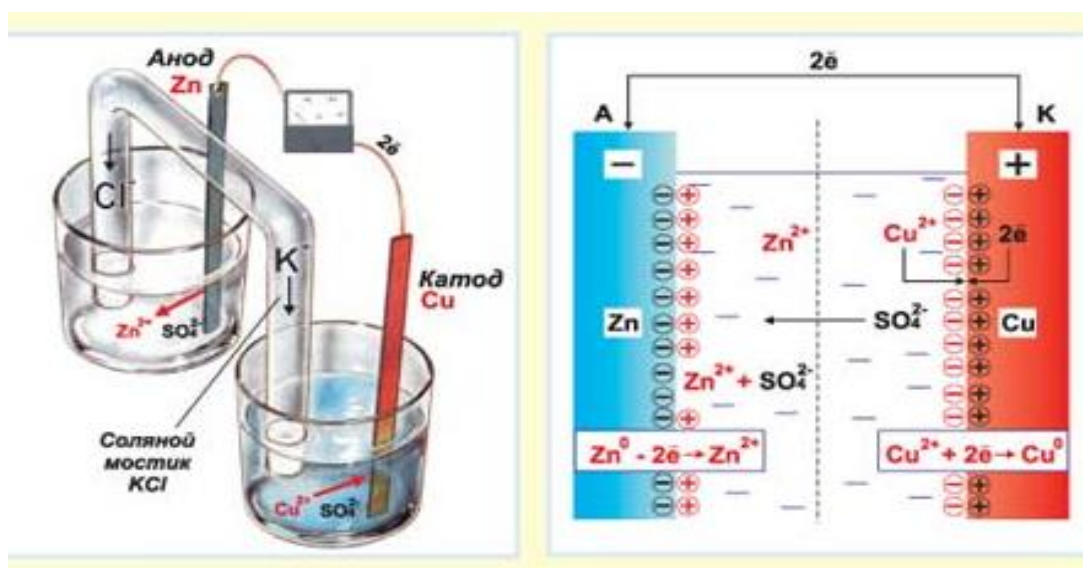
Диффузионный потенциал должен быть при этом устранен.

ЭДС гальванического элемента зависит от:

- 1) природы электродов;
- 2) активности потенциалопределяющих ионов в анодном и катодном растворах;
- 3) температуры.

Наибольшее влияние на величину ЭДС оказывает природа электродов. Чем дальше друг от друга располагаются металлы в ряду напряжения, тем больше величина ЭДС.

Пример: Гальванический элемент Даниэля-Якоби.



Этот элемент состоит из медной пластинки, погруженной в раствор сульфата меди и цинковой пластинки, погруженной в раствор сульфата цинка. Растворы соединены между собой солевым мостиком, заполненным хлоридом калия.

Схема элемента Даниэля-Якоби:

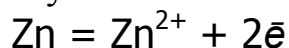


Вместо соединений находящихся в растворах, можно указывать только потенциалопределяющие ионы. В этом случае схема гальванического элемента будет иметь вид:



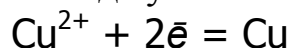
При замыкании внешней и внутренней цепи в гальваническом элементе возникает электрический ток за счет протекания следующих процессов.

На аноде ионы цинка переходят в раствор, и масса цинковой пластинки уменьшается:



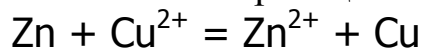
При замыкании полюсов элемента металлическим проводником электроны во внешней цепи будут переходить с цинковой пластинки на медную.

На катоде ионы меди осаждаются из раствора на медной пластинке, масса катода увеличивается:



Во внутренней цепи электрический ток переносится в основном ионами калия и хлора солевого мостика. Анионы хлора перемещаются в анодное пространство, катионы калия – в катодное пространство. В результате возникает замкнутая электрическая цепь.

Электрический ток обусловлен суммарной окислительно-восстановительной реакцией:



При обратимой работе гальванического элемента свободная энергия Гиббса ОВР, протекающей в гальваническом элементе, переходит в электрическую работу, которая определяется разностью потенциалов катода и анода:

$$\Delta G = -A = -nFE = -nF[\varphi(\text{катода}) - \varphi(\text{анода})],$$

где: n – число электронов, принимающих участие в ОВР.

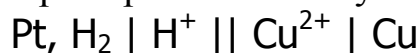
Для данного гальванического элемента:

$$\Delta G = -2F[\varphi(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - \varphi(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})]$$

Определение электродных потенциалов

Для измерения электродных потенциалов составляют гальванический элемент из исследуемого электрода и стандартного водородного электрода.

Примером может служить гальваническая цепь с медным электродом:

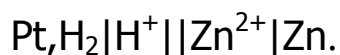


ЭДС этой цепи будет равна:

$$E = \varphi(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - \varphi(2\text{H}^+/\text{H}_2).$$

Если условия стандартные: $a(\text{H}^+) = 1$ моль/л, $p(\text{H}_2) = 1$ атм, $a(\text{Cu}^{2+}) = 1$ моль/л, то $\varphi^\circ(2\text{H}^+/\text{H}_2) = 0$ и $\varphi^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = E$.

Если будет электрод цинковый, то $\varphi(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = E < 0$, так как согласно правилам ИЮПАК, чтобы определить знак потенциала цинкового электрода по водородной шкале, необходимо составить цепь со стандартным водородным электродом, расположенным слева:



В этой цепи электричество течет справа налево, поэтому ЭДС < 0 и $\varphi^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) < 0$, но стандартный потенциал (φ°) и для цинкового и медного электродов равен ЭДС.



Стандартный электродный потенциал численно равен ЭДС гальванического элемента составленного из определяемого и стандартного водородного электрода.

Значения стандартных электродных потенциалов представлены в таблице 5 (приложение).

Тема: Биопотенциалы (диффузионные, мембранные)

Цели изучения: получить представление о механизме возникновения диффузионных и мембранных потенциалов и их роли в возникновении биопотенциалов.

 **Повторить:** виды электрических потенциалов, механизмы возникновения электродных потенциалов, зависимость потенциалов от активности ионов в растворе.

Учебно-целевые вопросы

1. Диффузионный потенциал. Механизм возникновения. Роль в возникновении биопотенциалов.
2. Мембранный потенциал. Механизм возникновения.
3. Биоэлектрические потенциалы. Потенциал покоя и потенциал действия.

Краткая теоретическая часть **Основные понятия, определения, формулы**

Диффузионный потенциал



Диффузионный потенциал возникает на границе раздела двух растворов, содержащих один электролит различной концентрации, или двух растворов различных электролитов вследствие различия в подвижности их катионов и анионов.

Например, если два раствора хлороводородной кислоты разной концентрации разделить пористой перегородкой и привести в контакт между

собой, то на границе раздела возникает процесс взаимной диффузии (рис. 13).

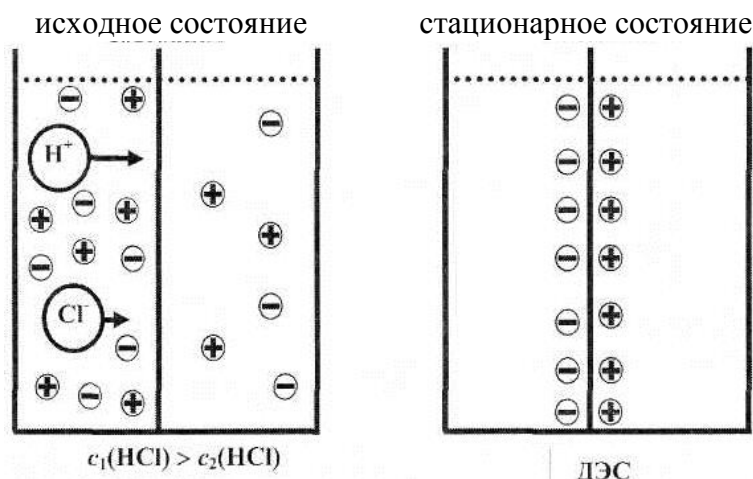


Рис. 13. Схема возникновения диффузионного потенциала на границе раздела растворов HCl разной концентрации

Так как подвижность ионов H^+ больше подвижности ионов Cl^- (табл. 2 приложения), то они распределяются неравномерно по отношению к границе раздела. Раствор 2 с меньшей концентрацией HCl приобретает заряд более подвижных ионов H^+ . Возникающая разность потенциалов называется диффузионным потенциалом ($\varphi_{\text{диф.}}$). Диффузионный потенциал тормозит более «быстрые» ионы и ускоряет более «медленные», так как силы электрического поля направлены против сил диффузии. Диффузионный потенциал не является равновесным, но в обычных условиях остается – постоянным в течение долгого времени.

Диффузионный потенциал рассчитывают по уравнению Гендерсона:

$$\varphi_{\text{диф}} = \frac{u_+^0 - u_-^0}{u_+^0 + u_-^0} \cdot \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1(X)}{a_2(X)},$$

где u_+^0 , u_-^0 – подвижности катионов и анионов;

$a_1(X)$ – активность ионов в растворе, из которого идет диффузия;

$a_2(X)$ – активность ионов в растворе, куда идет диффузия.

z – заряд ионов.

Величина диффузионного потенциала обычно не превышает нескольких сотых вольт, а если подвижности ионов близки, то $\varphi_{\text{диф.}} \approx 0$. Для устранения диффузионного потенциала в гальванических элементах применяют так называемые солевые мостики–трубки, заполненные концентрированными растворами KCl или NH_4NO_3 . Резкое уменьшение диффузионного потенциала в этом случае связано с тем, что ионы концентрированного раствора проводят практически весь ток в зонах соприкосновения, а подвижности катионов и анионов этих солей близки. Кроме того, один диффузионный потенциал на первоначальной границе заменяется при введении солевого мостика двумя потенциалами меньшей величины.

К тому же эти два потенциала часто оказываются противоположными по знаку.

В биологических системах диффузионный потенциал возникает при механическом повреждении клеток, поэтому его называют *потенциалом повреждения*.

Мембранный потенциал



Мембранный потенциал возникает между сторонами избирательно проницаемой мембраны, разделяющей два раствора различного состава, в результате направленного перехода ионов через эту мембрану.

Мембранный потенциал является частным случаем диффузионного потенциала. Если два раствора HCl разной концентрации разделить мембраной, избирательно проницаемой только для катионов, то через мембрану могут диффундировать в разбавленный раствор катионы водорода, а анионы хлора – не могут, и поэтому на мембране возникает разность потенциалов. Диффузия ионов водорода не будет происходить бесконечно, так как разделение зарядов тормозит дальнейшую диффузию катионов. При установлении равновесия между силами диффузии и силами электрического поля на мембране возникает равновесный двойной электрический слой, и диффузия прекращается (рис. 14).

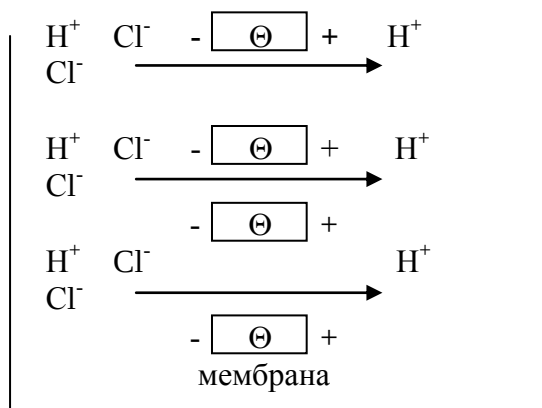


Рис. 14. Схема возникновения мембранного потенциала.

Если подвижность анионов в мембране равна нулю ($u_-^0 = 0$), то уравнение Гендерсона превращается в уравнение, с помощью которого можно вычислить мембранный потенциал:

$$\varphi = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{внеш}}(X)}{a_{\text{внутр}}(X)}$$

Из уравнения следует, что мембранный потенциал зависит от температуры и градиента активности ионов, диффундирующих через избирательно проницаемую мембрану.

Величину мембранного потенциала можно измерить, составив гальваническую цепь, в которой в растворы, разделенные избирательно проницаемой мембраной, опущены два электрода сравнения (рис. 15). ЭДС такой гальванической цепи характеризует величину мембранного потенциала.

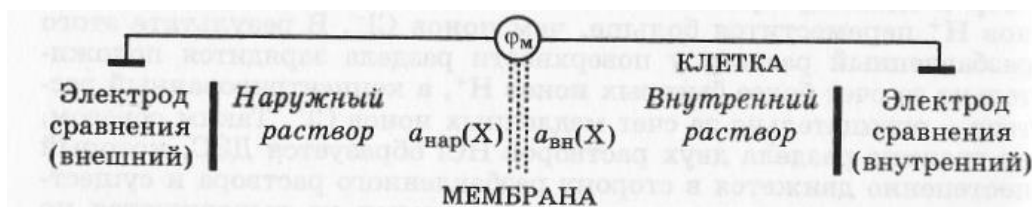


Рис. 15. Схема определения мембранного потенциала

Биоэлектрические потенциалы. Потенциалы покоя и действия

Электрические потенциалы устанавливаются на клеточных мембранах возбудимых клеток. К возбудимым клеткам относятся нервные, мышечные и железистые клетки. Электрический импульс может передаваться вдоль мембраны.

Возникновение биоэлектрических потенциалов определяется, главным образом, калий – натриевой избирательностью мембран и неравномерным распределением ионов между клеткой и внеклеточной средой, которое поддерживается механизмами активного переноса ионов, локализованными в мембране.

Таблица 2

Ионный состав нервной клетки (ммоль/л)

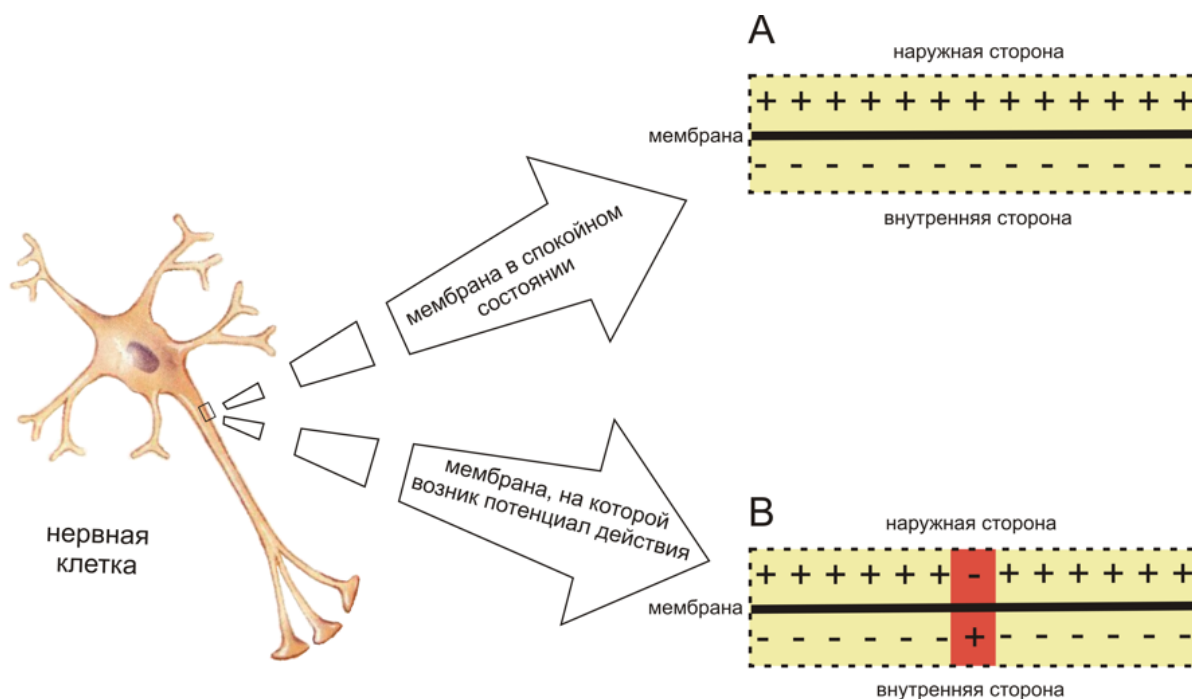
Ионы	Внутренняя область	Внешняя среда
K^+	400	20
Na^+	50	440
Cl^-	120	550
Непроникающие органические ионы	350	—

Концентрация ионов калия внутри клетки в 20 раз превышает их содержание в окружающей клеточной жидкости (табл. 2). Концентрация ионов натрия в межклеточной жидкости в 9 раз выше, чем внутри клетки. Наличие разности концентраций ионов по обе стороны мембраны клетки приводит к установлению мембранного потенциала.

Мембранные потенциалы клеток подразделяются на потенциалы покоя и потенциалы действия.



Потенциал покоя – мембранный потенциал, возникающий между внутренней и наружной сторонами клеточной мембраны, находящейся в невозбужденном состоянии.



Согласно теории Ходжкина-Хаксли-Катца клеточная мембрана в состоянии покоя проницаема в основном для ионов калия. Ионы калия диффундируют по градиенту концентраций через клеточную мембрану в окружающую жидкость, анионы не могут проникать через мембрану и остаются на ее внутренней стороне, поэтому внутренняя поверхность мембраны имеет отрицательный заряд, а внешняя – положительный. Если принять, что потенциал покоя определяется диффузией только ионов калия из цитоплазмы наружу, то его величина может быть найдена из уравнения:

$$\varphi = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{внеш}}(\text{K}^+)}{a_{\text{внутр}}(\text{K}^+)},$$

Измеренное значение потенциала покоя во многих случаях соответствует вычисленному по уравнению Нернста. В некоторых случаях между измеренной и вычисленной величинами имеются значительные отличия. Это объясняется тем, что на величину потенциала покоя оказывает влияние диффузия ионов натрия.

Если имеются два проникающих через мембрану иона, K^+ и Na^+ , то мембранный потенциал рассчитывается по уравнению Гольдмана:

$$\begin{aligned}\varphi_{\text{покоя}} &= \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{внеш}}(K^+)P(K^+) + a_{\text{внеш}}(Na^+)P(Na^+)}{a_{\text{внутр}}(K^+)P(K^+) + a_{\text{внутр}}(Na^+)P(Na^+)} = \\ &= \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{внеш}}(K^+)P(K^+)/P(Na^+) + a_{\text{внеш}}(Na^+)}{a_{\text{внутр}}(K^+)P(K^+)/P(Na^+) + a_{\text{внутр}}(Na^+)},\end{aligned}$$

где P –проницаемость мембраны для иона.

Мембраны нервных клеток в состоянии покоя примерно в 100 раз более проницаемы для ионов K^+ , чем для ионов Na^+ ; $P(K^+)/P(Na^+) = 100$.

Исходя из данных, приведенных в таблице 2, при 310 К получим:

$$\varphi_{\text{покоя}} = 0,0615 \lg \frac{20 \cdot 100 + 440}{400 \cdot 100 + 50} = -0,075 \text{ В} = -75 \text{ мВ}.$$

Это значит, что между внутренней и внешней сторонами клеточной мембраны имеется разность потенциалов -75 мВ .

Потенциал покоя у разных клеток имеет величину от -70 до -90 мВ .

Если нервную клетку возбуждать электрически, химически или механически, то клеточная мембрана становится более проницаемой для ионов Na^+ , чем для K^+ ($P(K^+)/P(Na^+) = 1/12$).

Ионы Na^+ движутся внутрь клетки, что приводит к изменению величины мембранного потенциала. Уравнение Гольдмана в этом случае имеет вид:

$$\varphi_{\text{покоя}} = 0,0615 \lg \frac{20 \cdot 1/12 + 440}{400 \cdot 1/12 + 50} = 0,05 \text{ В} = 50 \text{ мВ}.$$

В течение короткого интервала времени (около 10^{-4} с) мембранный потенциал меняется от -75 до $+50 \text{ мВ}$. Обращение знака заряда мембранного потенциала при движении ионов Na^+ внутрь клетки деполяризует мембрану. После этого изменения мембрана вновь становится проницаемой для K^+ и непроницаемой для Na^+ . После того, как избыток ионов Na^+ будет откачан из клетки наружу в результате активного транспорта, мембранный потенциал возвращается к своему исходному значению.



Потенциал действия – амплитуда колебания (деполяризация и реполяризация) мембранного потенциала, возникающая при возбуждении клетки (рис. 16).

Потенциал действия, генерируемый нервной клеткой, может быть передан в мышечную клетку. Например, каждому биению сердца предшествует генерация большого по величине потенциала действия. Этот потенциал действия создает ток, который удастся зарегистрировать с

помощью электродов, размещенных на грудной клетке (электрокардиография).

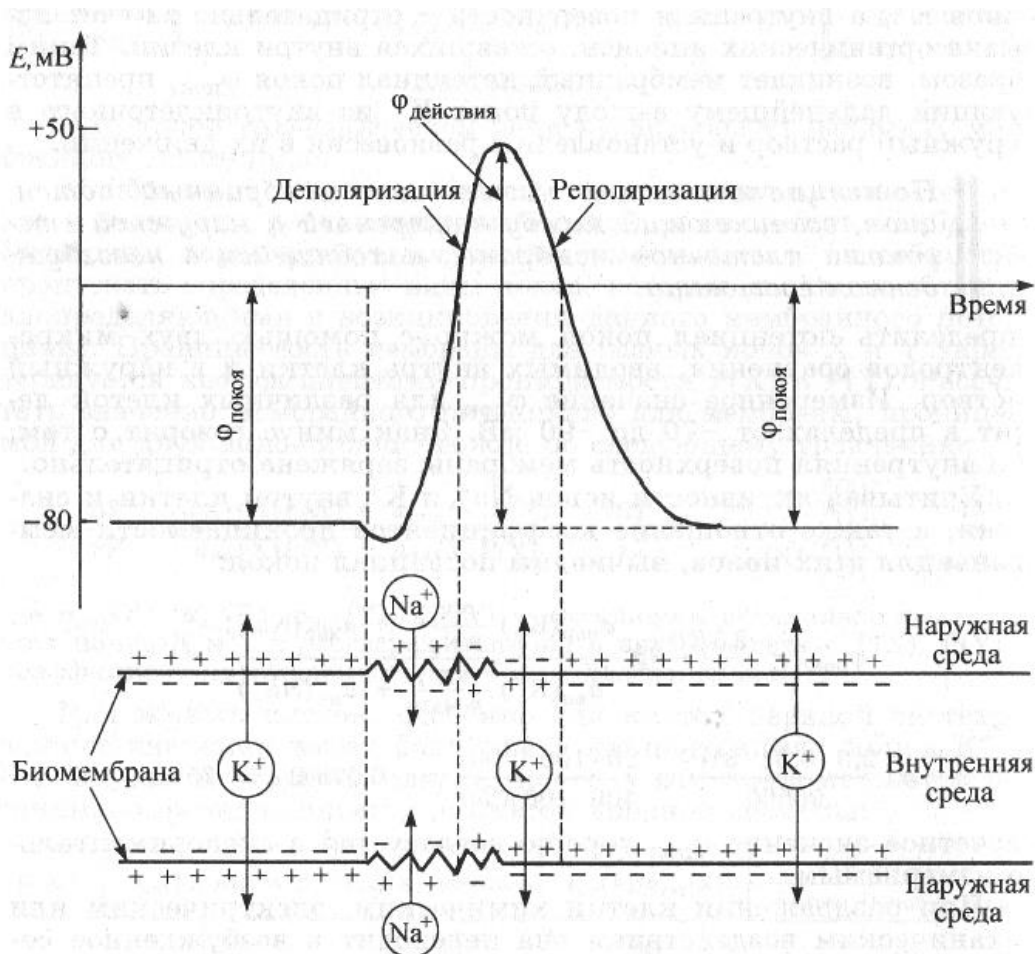


Рис. 16. Возникновение потенциала действия.

Тема: Потенциометрия, применение в физико-химических методах исследования

Цели изучения: освоить принцип потенциометрического определения pH, научиться пользоваться pH-метром.

Повторить: классификация электродов, механизм возникновения электродных и мембранных потенциалов, зависимость потенциалов от активности ионов в растворе, гальванические цепи.

Учебно-целевые вопросы

1. Потенциометрия, как метод физико-химического анализа жидких сред.
2. Индикаторные электроды потенциометрического метода. Понятие о ионоселективных электродах.
3. Электроды сравнения (хлорсеребряный).
4. Измерение pH биологических жидкостей потенциометрическим методом.
5. Понятие о потенциометрическом титровании

Краткая теоретическая часть Основные понятия, определения, формулы



Потенциометрия – физико-химический метод анализа, позволяющий определять активности (концентрации) ионов на основании измерения электродвижущей силы (ЭДС) обратимой гальванической цепи, состоящей из электрода сравнения и электрода определения, опущенных в исследуемый раствор.

Электрод, потенциал которого зависит от активности (концентрации) определяемых ионов в растворе, называется **индикаторным или электродом определения**.

Для измерения потенциала индикаторного электрода в раствор погружают второй электрод, потенциал которого не зависит от концентрации определяемых ионов. Такой электрод называется **электродом сравнения**.

В потенциометрии используют два основных класса индикаторных электродов.

- 1) Электроды, на межфазных границах которых протекают реакции с участием электронов. Такие электроды называют электронообменными.
- 2) Электроды, на межфазных границах которых протекают ионообменные реакции. Такие электроды называют мембранными или ионообменными, их называют также ионоселективными.

Потенциометрический анализ широко применяется для непосредственного определения активности ионов, находящихся в растворе (**прямая потенциометрия – ионометрия**), а также для индикации точки эквивалентности при титровании по изменению потенциала индикаторного электрода в ходе титрования (**потенциометрическое титрование**).

Индикаторные электроды.

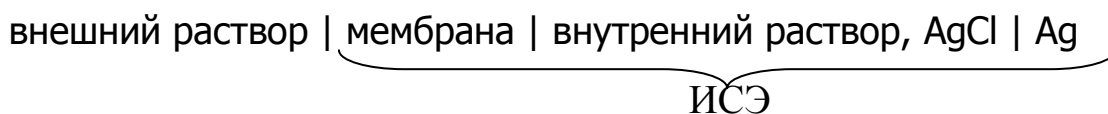
Электронообменные электроды. В окислительно-восстановительных реакциях в качестве индикаторных электродов часто применяют инертные металлы, например, платину, золото.

Металлические индикаторные электроды изготавливают из плоской металлической пластинки, скрученной проволоки или металлизированного стекла. Отечественная промышленность выпускает тонкослойный платиновый электрод.

Ионоселективные электроды (ИСЭ). Ионоселективные электроды делят на группы:

- стеклянные;
- твердые электроды с гомогенной или гетерогенной мембраной;
- жидкостные электроды (на основе ионных ассоциатов, хелатов металлов или нейтральных лигандов);
- газовые электроды;
- электроды для измерения активности биологических веществ.

Ионоселективные электроды состоят из ионоселективной мембраны, внутреннего контактирующего раствора и внутреннего электрода сравнения:



Так как состав внутреннего раствора, заполняющего электрод, постоянен, то потенциал ИСЭ зависит от активности ионов во внешнем растворе в соответствии с уравнением Нернста:

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln a(X),$$

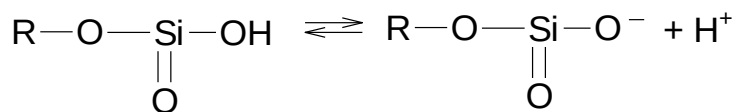
В медико-биологических исследованиях нашли применение следующие ИСЭ: стеклянный водородный, кальциевый, калиевый, хлоридный, натриевый, фторидный, ферментативные электроды. Наиболее часто используют стеклянный водородный электрод.

Стеклянный водородный электрод

Стеклянный водородный электрод состоит из тонкостенного шарика из электродного стекла, заполненного раствором хлороводородной кислоты с концентрацией 0,1 моль/л. В раствор хлороводородной кислоты погружен хлорсеребряный электрод (рис. 17).

Стеклянная мембрана является неорганическим катионитом на основе оксида кремния и оксидов щелочных и щелочноземельных металлов. В

результате ионного обмена при вымачивании электрода в растворе HCl на поверхности стекла образуется тонкая пленка геля поликремниевой кислоты, незначительно диссоциированной на ионы:



Анионы поликремниевой кислоты сообщают поверхности стекла отрицательный заряд. Ионы водорода заряжают прилегающий к поверхности стекла слой раствора положительно, поэтому скачок потенциала на границе раздела стекло-водный раствор зависит от pH среды:

$$\varphi(\text{ст}) = \varphi^\circ(\text{ст}) + \frac{2,3RT}{F} \lg a(\text{H}^+) = \varphi^\circ(\text{ст}) - \frac{2,3RT}{F} \text{pH},$$

где $\varphi^\circ(\text{ст})$ – является индивидуальной характеристикой каждого конкретного образца стеклянного электрода.



Рис. 17. Стеклянный электрод.

Схема стеклянного электрода:

| стекло | HCl ($a = 0,1\text{M}$), AgCl | Ag

Электроды сравнения

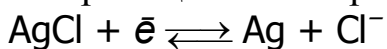
Электрод сравнения – это электрод потенциал которого практически постоянен, легко воспроизводим и не зависит от протекания побочных реакций.

Наиболее часто применяемым электродом сравнения является **хлорсеребряный электрод**, который состоит из серебряной проволоки, покрытой слоем хлорида серебра. Электрод погружают в раствор хлорида

калия, который находится в сосуде, связанном с анализируемым раствором солевым мостиком (рис. 18).

Схема хлорсеребряного электрода: $\text{Ag} \mid \text{AgCl}, \text{KCl}$

На границе металл–раствор устанавливается равновесие:



Потенциал хлорсеребряного электрода равен:

$$\varphi(\text{xc}) = \varphi^\circ(\text{xc}) + \frac{RT}{F} \ln \frac{a(\text{AgCl})}{a(\text{Ag}) \cdot a(\text{Cl}^-)} = \varphi^\circ(\text{xc}) - \frac{RT}{F} \ln a(\text{Cl}^-),$$

так как $a(\text{AgCl}) = a(\text{Ag}) = 1$.

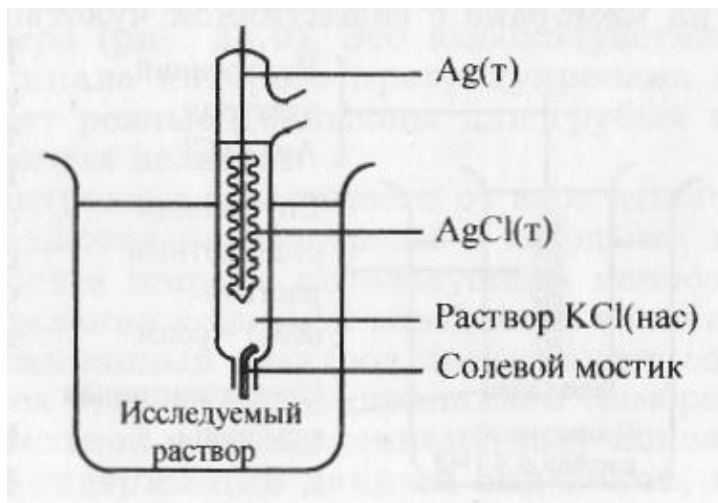


Рис. 18. Хлорсеребряный электрод.

Постоянство потенциала электрода сравнения достигается поддержанием в контактирующем внутреннем растворе постоянной концентрации вещества (хлорида калия), на которое реагирует электрод.

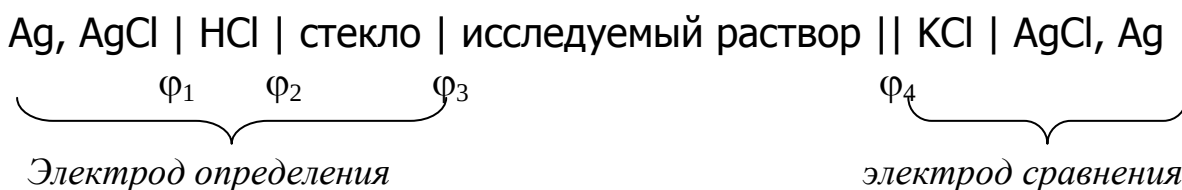
Кроме хлорсеребряного электрода в качестве электрода сравнения применяют каломельный электрод (см. стр. 44).

Значения потенциалов электродов сравнения приведены в таблице 7 приложения.

Определение pH биологических жидкостей

Для определения pH биологических жидкостей составляют гальванический элемент из стеклянного водородного электрода и хлорсеребряного электрода сравнения.

Схема гальванического элемента для измерения pH



ЭДС этой цепи определяется алгебраической суммой потенциалов: $\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4$. Скачки потенциалов φ_1 , φ_2 , φ_4 постоянны, следовательно, ЭДС цепи изменяется в зависимости от потенциала φ_3 , зависящего от pH исследуемого раствора:

$$E = K + \frac{2,3RT}{F} \text{pH}$$

Понятие о потенциометрическом титровании

При потенциометрическом титровании могут быть использованы следующие типы химических реакций, в ходе которых изменяется концентрация потенциалопределяющих ионов:

- реакции кислотно-основного взаимодействия;
- реакции окисления-восстановления;
- реакции осаждения;
- реакции комплексообразования.

В ходе титрования измеряют и записывают ЭДС электрохимической ячейки после добавления каждой порции титранта. Вначале титрант добавляют небольшими порциями, при приближении к конечной точке (резкое изменение потенциала при добавлении небольшой порции реагента) порции уменьшают.

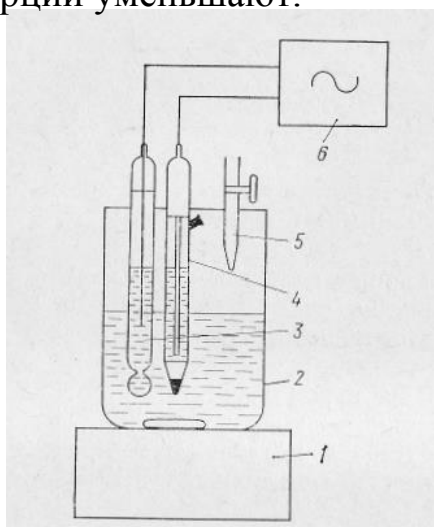


Рис. 19. Схема установки для потенциометрического титрования

1 – магнитная мешалка; 2 – ячейка для анализируемого раствора; 3 – индикаторный электрод; 4 – бюретка; 5 – насыщенный хлорсеребряный электрод сравнения; 6 – ионномер

Для определения конечной точки потенциометрического титрования можно использовать различные способы. Наиболее простой способ состоит в построении кривой титрования – графика зависимости потенциала электрода от объема титранта (рис. 19). Перегиб кривой титрования соответствует точке эквивалентности.

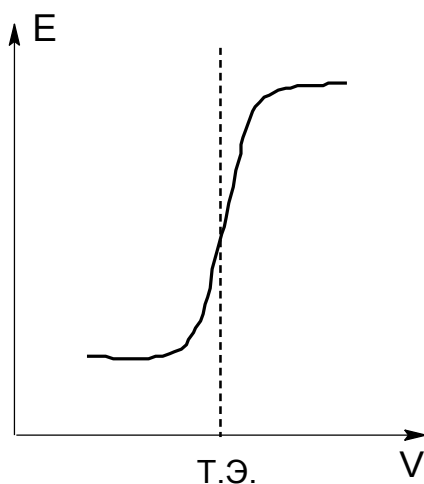


Рис. 20. Кривая потенциометрического титрования

Потенциометрическое титрование имеет ряд преимуществ перед титрованием с визуальной индикацией точки эквивалентности: возможность титрования мутных и окрашенных биологических жидкостей, легкость автоматизации анализа.

Учебно-исследовательская лабораторная работа № 2 «Потенциометрическое определение pH биологических жидкостей»

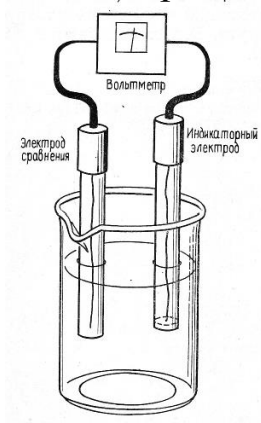
Цель работы: научиться определять pH биологических жидкостей с помощью pH - метров (иономеров)

Оборудование: 1. Ионномер. 2. Индикаторный электрод – стеклянный водородный электрод. 3. Электрод сравнения – хлорсеребряный электрод. 4. Стеклянные стаканы емкостью 50 см³.

Реактивы: Биологические жидкости.

Порядок выполнения работы:

1. Ознакомьтесь с устройством иономеров. Составьте схему, отражающую принцип работы прибора.



2. Извлеките электроды из раствора, в котором они хранились, и ополосните дистиллированной водой. Удалите воду с электродов с помощью фильтровальной бумаги.
3. Погрузите электроды в стакан с исследуемым раствором. Измерьте pH. Результаты занесите в таблицу.

Исследуемый Раствор	Экспериментальное значение pH	Значение pH в норме
<i>Плазма крови</i>		7,35-7,45
<i>Желудочный сок</i>		1,5-2,0
<i>Панкреатический сок</i>		7,5-8,2
<i>Слюна</i>		6,8-7,2

4. По окончании работы выключите прибор. Электроды *осторожно* промойте дистиллированной водой и оставьте погруженными в дистиллированную воду.
5. В выводе к работе дайте биохимическую оценку полученным результатам.

План оформления отчета:

1. Дата и название работы.
2. Цель работы
3. Краткое описание проведения опыта.
4. Результаты полученных опытных данных.
5. Выводы по работе.

Контрольные вопросы для защиты работы

1. Как устроен гальванический элемент для измерения pH биологических жидкостей?
2. Какие ионоселективные электроды применяют в медико-биологических исследованиях?
3. Как устроен стеклянный водородный электрод?
4. Объясните постоянство потенциала электрода сравнения на примере хлорсеребряного электрода.
5. В чем сущность прямой потенциометрии?
6. В чем сущность потенциометрического титрования?

Тема: Электрохимическая коррозия. Возникновение гальванопар при металлопротезировании. Коррозионная стойкость конструкционных стоматологических материалов

Цели изучения: изучить основы коррозионных процессов сплавов, как частом осложнении при протезировании.

 **Повторить:** виды электрических потенциалов, механизмы возникновения электродных потенциалов, зависимость потенциалов от активности ионов в растворе, гальванические цепи.

Учебно-целевые вопросы

1. Понятие об электрохимической коррозии.
2. Анодные и катодные металлы в микрогальванических элементах.
3. Процессы, протекающие на катодном и анодном металле микрогальванического элемента в кислой и нейтральной среде.
4. Отношение к коррозии технического и чистого металла. Коррозия стали

Краткая теоретическая часть

Коррозией называется процесс разрушения металлов вследствие химического или электрохимического взаимодействия их с внешней средой.

В зависимости от этого различают *химическую* и *электрохимическую* коррозию. В агрессивных средах, не проводящих электрического тока, например, газах при высоких температурах, обычно развивается химическая коррозия. Так, железо при нагревании соединяется с кислородом воздуха с образованием оксидов (окалины). Химическая коррозия наблюдается в зубопротезировании в основном при изготовлении и починке протезов. В условиях эксплуатации протезов может развиваться электрохимическая коррозия.

Электрохимическая коррозия – это процесс разрушения металлов и сплавов, протекающий в растворах электролитов и сопровождающийся возникновением электрического тока в результате образования микрогальванических элементов.

Полость рта является электрохимической системой, в которой электролитом является слюна, а электродами – зубы и зубные протезы. Возникновение гальванического тока в полости рта при применении металлических протезов изучалось многими исследователями. Было обнаружено, что электродвижущая сила достигает значительных величин 45-70 мВ. Было установлено также, что ЭДС зависит от природы и структуры металла, состояния его поверхности, состава слюны, величины pH, электро-

проводности и буферной способности слюны. Для гальванических элементов, возникающих в полости рта, слюна играет роль слабого электролита. Она имеет сложный непостоянный состав и содержит хлориды, фосфаты, карбонаты и другие минеральные соли, белки, муцин, птйалин и растворенные газы: азот, кислород, диоксид углерода. рН слюны может изменяться в пределах 5,25–7,26. Чем выше кислотность слюны, тем больше ЭДС гальванического элемента.

При электрохимической коррозии реакция взаимодействия металла с раствором электролита разделяется на две стадии:

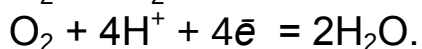
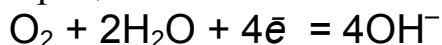
1. *Анодный процесс* – окисление атомов металла и переход образующихся ионов в раствор: $Me - n\bar{e} = Me^{n+}$. Роль анода выполняет более активный металл.
2. *Катодный процесс* – восстановление окислителя.

В водных растворах, не содержащих других окислителей, кроме ионов водорода и молекул растворенного в воде кислорода, на катоде восстанавливаются только эти частицы.

Процесс восстановления водорода называется *водородной деполяризацией*:



Процесс восстановления кислорода – *кислородной деполяризацией*:

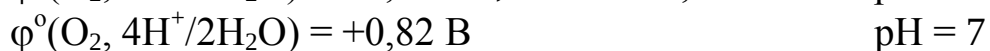
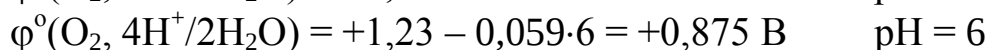


Роль катода всегда выполняет менее активный металл или примесные включения.

Коррозия с водородной деполяризацией возможна в условиях, когда потенциал корродирующего металла более отрицателен по сравнению с потенциалом водородного электрода при таких же условиях ($\varphi^\circ(2H^+/H_2) = 0$ В).

Этому виду коррозии подвергаются металлы в растворах кислот (рН < 7) и некоторые металлы с низкими потенциалами (до кадмия) в нейтральных средах, так как в нейтральной среде потенциал водородного электрода равен: $\varphi(2H^+/H_2) = -0,414$ В, рН = 7,34.

Металлы, имеющие положительные потенциалы (Си, Ag, Hg, Pd), более устойчивы к коррозии. Если потенциалы металлов $0 < \varphi^\circ < +0,82$ В, то они могут корродировать только с участием кислорода. Потенциалы кислородного электрода имеют следующие значения:

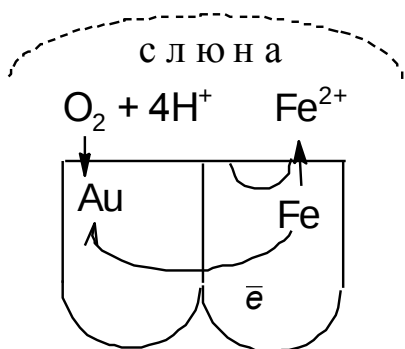


Наиболее устойчивы к коррозии благородные металлы (Au, Pt), у которых стандартный потенциал больше +0,82 В. Их коррозия происходит только в кислых растворах, содержащих растворенный кислород.

Рассмотрим механизм возникновения гальванических токов в полости рта на некоторых примерах.

Пример 1. Электрохимическая коррозия в месте контакта стального и золотого протезов в слабокислой слюне, содержащей растворенный кислород.

Представим себе челюсть, имеющую два зубных протеза из стали и золота, контактирующие с влажными деснами. Электролитом служит слюна.



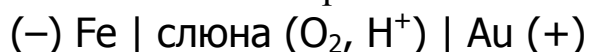
Из значений стандартных потенциалов полу-элементов:

$$\varphi^{\circ}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ В}; \quad \varphi^{\circ}(\text{Au}^{3+}/\text{Au}) = +1,498 \text{ В};$$

$$\varphi^{\circ}(\text{O}_2, 4\text{H}^{+}/2\text{H}_2\text{O}) = +0,875 \text{ В}$$

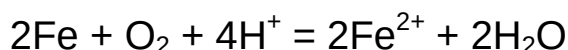
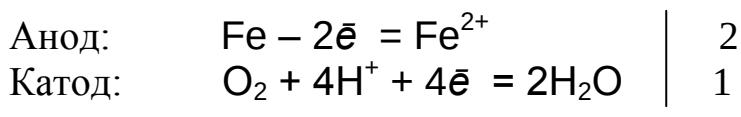
$$\text{pH} = 6$$

следует, что при контакте металлов возникает гальваническая пара:



В этой паре железо имеет более отрицательный потенциал, чем золото, поэтому электроны с железа переходят на золото. Это приводит к нарушению равновесия: $\text{Fe} - 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$, в сторону выхода ионов железа из металла в раствор. Таким образом, более отрицательный электрод гальванического элемента растворяется, т.е. разрушается, корродирует. Железо в рассматриваемом гальваническом элементе выполняет роль анода, а золото – роль катода. Электроны, пришедшие с железа на золото, принимаются молекулами кислорода слюны.

Рассмотрим процессы, протекающие в гальваническом элементе:



В результате протекания в гальваническом элементе реакций возникает ЭДС, которая может достигать значительной величины:

$$E = \varphi(\text{катода}) - \varphi(\text{анода}) = +0,875 - (-0,44) = +1,315 \text{ В}.$$

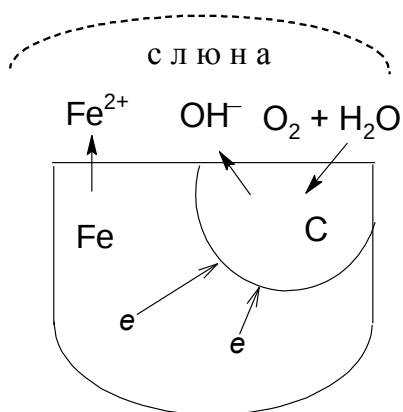
Таким образом, при электрохимической коррозии происходят те же процессы, что и при работе гальванического элемента. Отличие состоит в

том, что нет внешней цепи, поэтому электроны не выходят из металла, движутся внутри него, то есть коррозионный элемент является **короткозамкнутым**.

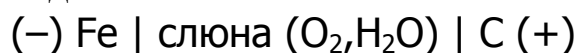
Пример 2. Коррозионные свойства протезов из нержавеющей стали

Сплавы обычно содержат различного рода включения с неодинаковыми физико-химическими свойствами. Эти включения выступают на поверхности металла. При контакте металла с растворами неоднородные участки приобретают различные потенциалы. Поскольку структурные составляющие сплава замкнуты через тело металла, то образуется большое количество микроэлементов, в которых анодные участки растворяются.

Рассмотрим коррозионные свойства протезов из нержавеющей стали в нейтральной слюне, содержащей растворенный кислород.



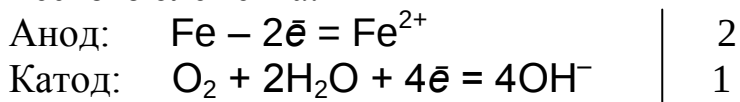
Нержавеющая сталь содержит незначительные включения углерода в виде цементита. Электродные потенциалы включений более положительные, чем железа, поэтому на поверхности стали возникают короткозамкнутые гальванические элементы, в которых железо выполняет роль анода, а включения катода:



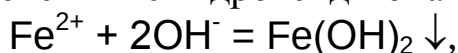
Исходя из значений стандартных электродных потенциалов полуэлементов:

$$\varphi^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ В}; \quad \varphi^0(\text{O}_2, 2\text{H}_2\text{O}/4\text{OH}^-) = +0,401 \text{ В},$$

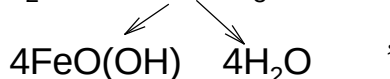
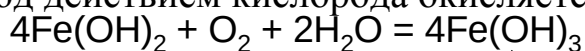
можно записать первичные процессы, протекающие при работе гальванического элемента:



В слюне могут протекать вторичные процессы. Ионы Fe^{2+} при взаимодействии с гидроксид-ионами образуют малорастворимый гидроксид:



который под действием кислорода окисляется далее:



и на анодных участках протеза образуются наросты малорастворимого соединения $\text{FeO}(\text{OH})$.

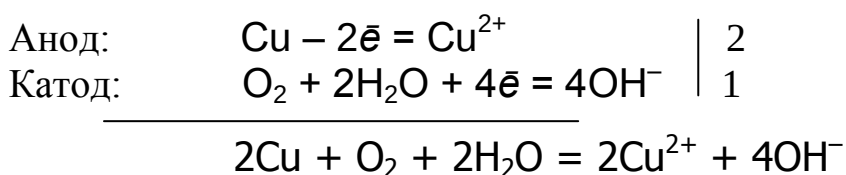
Пример 3. Коррозионные свойства протеза из сплава золота и меди

В золотых сплавах медь является важным ингредиентом, так как сообщает прочность и твердость сплаву, углубляет цвет сплава.

Рассмотрим коррозионные свойства этого сплава в нейтральной слюне, содержащей растворенный кислород. Стандартные потенциалы полуэлементов равны: $\varphi^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,337 \text{ В}$; $\varphi^{\circ}(\text{Au}^{3+}/\text{Au}) = +1,498 \text{ В}$; $\varphi^{\circ}(\text{O}_2, 2\text{H}_2\text{O}/4\text{OH}^-) = +0,401 \text{ В}$, поэтому в слюне возникает гальванический элемент, в котором медь будет анодом, а золото – катодом.

Схема гальванического элемента: $(-) \text{Cu} \mid \text{слюна} (\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}) \mid \text{Au} (+)$.

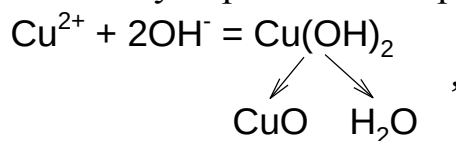
Электродные процессы, протекающие в гальваническом элементе:



ЭДС, возникающая при работе гальванического элемента:

$$E = \varphi(\text{катода}) - \varphi(\text{анода}) = +0,401 - 0,337 = 0,064 \text{ В}.$$

В нейтральной слюне могут протекать вторичные процессы:



которые приводят к появлению на поверхности золотых протезов налета оксидных продуктов.

Золотые сплавы с высокой пробой (900 проба) более устойчивы в коррозионном отношении, но уступают другим сплавам по физико-химическим свойствам.

Пример 4. Коррозионные свойства серебряно-палладиевых сплавов

Серебряно-палладиевые сплавы являются перспективными по физико-химическим, коррозионным и биологическим свойствам, так как стандартные потенциалы полуэлементов, входящих в состав сплава близки:

$$\varphi^{\circ}(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,8 \text{ В}; \quad \varphi^{\circ}(\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}) = +0,9878 \text{ В}.$$

Рассмотрим гальванический элемент, возникающий на поверхности этого сплава в слабокислой слюне, содержащей растворенный кислород

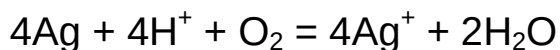
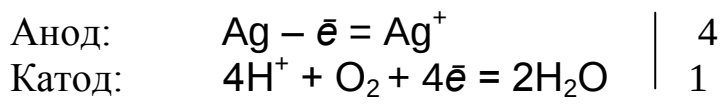
$$\varphi^{\circ}(\text{O}_2, 4\text{H}^+ / 2\text{H}_2\text{O}) = +0,875 \text{ В}$$

$$\text{pH} = 6$$

Анодом в данной паре будет являться серебро, а катодом – палладий.

Схема гальванического элемента: $(-) \text{Ag} \mid \text{слюна} (\text{H}^+, \text{O}_2) \mid \text{Pd} (+)$.

Электродные процессы, протекающие в элементе:



Э.д.с., возникающая при работе элемента, мала:

$$E^0 = \varphi^0(\text{O}_2, 4\text{H}^+ / 2\text{H}_2\text{O}) - \varphi^0(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = 0,875 - 0,8 = 0,075 \text{ В.}$$

поэтому скорость коррозии незначительна. Небольшое количество ионов серебра ($10^{-6} \%$), которое выделяется в результате коррозии в слюну, оказывает терапевтическое действие.

Ортопедическое лечение серебряно-палладиевыми сплавами применяется при заболевании полости рта и хронических заболеваниях желудочно-кишечного тракта (гастрит, язвенная болезнь).

На основании рассмотренных примеров возникновения электрохимических коррозионных элементов в полости рта вытекает практический вывод о нецелесообразности сочетания протезов, пломб, вкладок из разнородных металлов с сильно отличающимися потенциалами, так как в полости рта возникают постоянно действующие короткозамкнутые гальванические элементы с большими значениями ЭДС. Поэтому из многочисленных сплавов для изготовления стоматологических протезов оказались пригодными лишь немногие: золотые, серебряно-палладиевые, нержавеющая сталь. Они по механическим и технологическим свойствам, а также коррозионной стойкости пригодны для протезирования.

Учебно-исследовательская лабораторная работа № 3 «Образование микрогальванических элементов при контакте металлов»

Цель работы: Экспериментально наблюдать коррозионные процессы при контакте металлов.

Опыт 1. Коррозия железа в контакте с медью

Посуда: стеклянные стаканы, пробирки

Реактивы: раствор 2 М соляной кислоты, 0,5 М сульфата меди (II), железные опилки, стальной стержень, медная проволока

Порядок выполнения работы.

1. В пробирку налейте 2 – 3 мл 2М соляной кислоты, погрузите железные опилки и медную проволоку, не приводя их в соприкосновение.

На каком металле происходит выделение водорода? Напишите уравнение протекающей реакции.

2. Приведите медную проволоку в соприкосновение с железными опилками.

На каком металле появляются пузырьки водорода?

Приведите схему гальванического элемента. Укажите анод и катод, направление перемещения электронов. Напишите схемы реакций, протекающих на катоде и аноде элемента.

Вывод: объясните наблюдаемое явление.

Опыт 2. Коррозия омедненного железа

Порядок выполнения работы.

1. В пробирку налейте 2 – 3 мл 0,5 М раствора CuSO_4 , опустите стальной стержень.

Напишите уравнение реакции, протекающей при контакте стального стержня с раствором CuSO_4 .

2. Через 3 – 5 минут раствор слейте, омедненный стержень, промойте водой.

3. В две пробирки налейте по 5 мл раствора 2М соляной кислоты. В одну опустите чистый стальной стержень, а в другую – омедненный стержень.

На каком металле водород выделяется более энергично и почему?

Вывод: укажите причины коррозии.

План оформления отчета:

1. Дата и название работы.
2. Цель работы
3. Краткое описание проведения опыта.
4. Результаты полученных опытных данных.
5. Выводы по работе.

Контрольные вопросы для защиты работы

1. Что называют коррозией металлов?
2. Какие виды коррозии вы знаете?
3. В чем отличие электрохимической коррозии от химической?
4. Чем вызвана электрохимическая неоднородность поверхности металла?
5. Каковы причины возникновения коррозионных микрогальванических элементов?
6. Каким образом можно определить возможность протекания коррозии с выделением водорода и с поглощением кислорода?

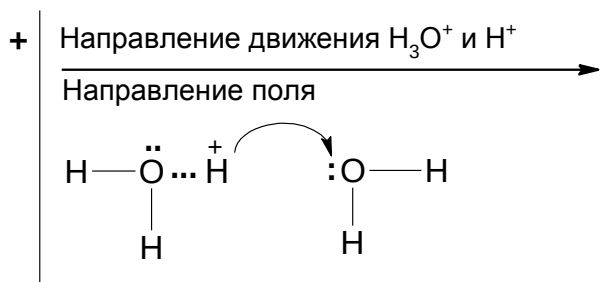
Обучающие задачи с решением

1. Объясните причины различия предельных подвижностей ионов Na^+ и Cl^- , H^+ , OH^- .

Решение:

Предельная подвижность ионов зависит только от их природы и температуры. Природа иона определяется радиусом иона и величиной его заряда. Чем выше плотность заряда на единицу поверхности иона, тем больше степень его гидратации, радиус гидратированного иона и меньше предельная подвижность иона. Поэтому, $u^0(\text{Na}^+) < u^0(\text{Cl}^-)$.

а) перенос иона H^+



Ионы H^+ и OH^- обладают аномально высокой предельной подвижностью, что связано с особым эстафетным механизмом их движения. Под действием внешнего электрического поля в ассоциированных водородными связями молекулах воды происходит перераспределение связей, в результате чего обеспечивается перенос ионов H^+ и OH^- . При движении ионов H^+ они как бы передаются от одной молекулы воды к другой, а при движении ионов OH^- протоны передаются от молекулы воды к ионам OH^- .

б) перенос иона OH^-



2. Сопротивление раствора KCl ($c(\text{KCl}) = 0,1$ моль/л) при 298 К равно 32,55 Ом. Сопротивление сыворотки крови, измеренное при той же температуре в той же кондуктометрической ячейке, равно 40,4 Ом. Вычислите удельную проводимость сыворотки крови.

Решение:

По справочнику определяем: $\kappa(0,1\text{M KCl}) = 1,288 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$.

Определяем константу ячейки:

$$k = \kappa(\text{KCl}) \cdot R(\text{KCl}) = 1,288 \cdot 32,55 = 41,924 \text{ м}^{-1}.$$

Определяем κ сыворотки крови:

$$\kappa(\text{сывор. кр.}) = \frac{k}{\kappa(\text{сывор. кр.})} = \frac{41,924}{40,4} = 1,038 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$$

Ответ: удельная проводимость сыворотки крови равна $1,038 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$.

3. Вычислите молярную электрическую проводимость хлорида алюминия в 12%-ном водном растворе ($\rho = 1,109$ г/мл), если удельная электрическая проводимость этого раствора равна $0,1041 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Решение:

Определяем молярную концентрацию AlCl_3 :

$$c(\text{AlCl}_3) = \frac{\omega \cdot \rho \cdot 10}{M}; \quad c(\text{AlCl}_3) = \frac{12 \cdot 1,109 \cdot 10}{133,5} = 0,997 \text{ моль/л.}$$

Определяем молярную электрическую проводимость раствора AlCl_3 по

$$\text{формуле: } \Lambda(\text{AlCl}_3) = \frac{\kappa}{c \cdot 1000};$$

$$\Lambda(\text{AlCl}_3) = \frac{0,1041 \cdot 100}{0,997 \cdot 1000} = 0,0104 \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль.}$$

Ответ: молярная электрическая проводимость 12%-ного раствора AlCl_3 равна $0,0104 \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$.

4. Вычислите предельную молярную электрическую проводимость CaCl_2 в растворе при 25°C .

Решение:

Запишем уравнение диссоциации CaCl_2 в бесконечно разбавленном растворе:



По закону Кольрауша: $\Lambda^\circ(\text{CaCl}_2) = \lambda^\circ(\text{Ca}^{2+}) + \lambda^\circ(\text{Cl}^-)$;

где $\lambda^\circ(\text{Ca}^{2+})$ и $\lambda^\circ(\text{Cl}^-)$; – справочные величины;

$$\Lambda^\circ(\text{CaCl}_2) = (119,0 + 2 \cdot 76,3) \cdot 10^{-4} = 271,6 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль.}$$

Ответ: предельная молярная проводимость хлорида кальция равна $271,6 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$

5. Определите pH желудочного сока человека, если молярная электрическая проводимость его при 37°C равна $370 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ ($370 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$), а удельное сопротивление $0,9 \text{ Ом} \cdot \text{м}$.

Решение:

$$\text{Определяем } \kappa \text{ желудочного сока: } \kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{0,9} = 1,11 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}.$$

Определяем молярную концентрацию HCl в желудочном соке:

$$\Lambda_{\text{жел.сок}} = \frac{\kappa}{c \cdot 1000} \Rightarrow c(\text{HCl}) = \frac{\kappa}{\Lambda \cdot 1000};$$

$$c(\text{HCl}) = \frac{1,11}{370 \cdot 10^{-4} \cdot 1000} = 0,03 \text{ моль/л.}$$

Определяем pH желудочного сока: $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$. Так как соляная кислота – сильный электролит, то $[\text{H}^+] = c(\text{HCl})$ (отличием коэффициента активности γ от единицы можно пренебречь).

$$\text{pH} = -\lg(0,03) = 1,52.$$

Ответ: pH желудочного сока равен 1,52.

6. Удельная электрическая проводимость насыщенного раствора AgBr равна $11,1 \cdot 10^{-6} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$. Найдите константу растворимости соли, если $\lambda^\circ(\text{Ag}^+) = 61,9 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$; $\lambda^\circ(\text{Br}^-) = 78,4 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$; $\kappa(\text{H}_2\text{O}) = 2,0 \cdot 10^{-6} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$.

Решение:

Внесем поправку на удельную электрическую проводимость воды:

$$\kappa(\text{AgBr}) = \kappa_{\text{р-ра}}(\text{AgBr}) - \kappa(\text{H}_2\text{O}) = (11,1 - 2,0) \cdot 10^{-6} = 9,1 \cdot 10^{-6} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1};$$

$\Lambda^\circ(\text{AgBr})$ по закону Кольрауша равна:

$$\Lambda^\circ(\text{AgBr}) = \lambda^\circ(\text{Ag}^+) + \lambda^\circ(\text{Br}^-);$$

$$\Lambda^\circ(\text{AgBr}) = (61,9 + 78,4) \cdot 10^{-4} = 140,3 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Определяем молярную концентрацию AgBr в насыщенном растворе.

Так как в сильно разбавленных растворах $\Lambda(\text{AgBr}) = \Lambda^\circ(\text{AgBr})$, то

$$s = c(\text{AgBr}) = \frac{\kappa}{\Lambda^\circ \cdot 1000} = \frac{9,1 \cdot 10^{-6}}{140,3 \cdot 10^{-4} \cdot 1000} = 6,48 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}.$$

Определяем константу растворимости AgBr. Так как электролит бинарный, то $[\text{Ag}^+] = [\text{Br}^-] = s(\text{AgBr})$;

$$K_s(\text{AgBr}) = s^2 = (6,48 \cdot 10^{-7})^2; K_s(\text{AgBr}) = 4,21 \cdot 10^{-13}.$$

Ответ: $K_s(\text{AgBr}) = 4,21 \cdot 10^{-13}$.

7. Раствор с концентрацией уксусной кислоты 0,001М имеет удельную электрическую проводимость $4,1 \cdot 10^{-3} \text{ См/м}$. Рассчитайте pH этого раствора и K_a уксусной кислоты, если известно, что $\lambda^\circ(\text{Na}^+) = 44,4 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$; $\lambda^\circ(\text{H}^+) = 315 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$; $\Lambda^\circ(\text{CH}_3\text{COONa}) = 78,1 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$.

Решение:

Для расчетов необходимо знать $\Lambda^\circ(\text{CH}_3\text{COOH})$, а эту величину можно найти, используя следующие справочные данные:

$$\Lambda^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}) = \lambda^\circ(\text{CH}_3\text{COO}^-) + \lambda^\circ(\text{H}^+);$$

$$\Lambda^\circ(\text{CH}_3\text{COONa}) = \lambda^\circ(\text{CH}_3\text{COO}^-) + \lambda^\circ(\text{Na}^+);$$

$$\lambda^\circ(\text{CH}_3\text{COO}^-) = \Lambda^\circ(\text{CH}_3\text{COONa}) - \lambda^\circ(\text{Na}^+);$$

$$\Lambda^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}) = \Lambda^\circ(\text{CH}_3\text{COONa}) - \lambda^\circ(\text{Na}^+) + \lambda^\circ(\text{H}^+);$$

$$\Lambda^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}) = 78,1 \cdot 10^{-4} - 44,4 \cdot 10^{-4} + 315 \cdot 10^{-4} = 348,7 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$$

$pH = -\lg c(H^+)$, $c(H^+) = \alpha \cdot c$ (уксусная кислота – слабый электролит), α – степень диссоциации, которую можно найти по формуле:

$$\alpha = \frac{\Lambda_c}{\Lambda^0}; \text{ так как } \Lambda_c = \frac{\kappa}{c \cdot 1000}, \text{ то}$$

$$\alpha = \frac{\kappa}{c \cdot 1000 \cdot \Lambda^0}; \alpha = \frac{4,1 \cdot 10^{-3}}{1 \cdot 10^{-3} \cdot 1000 \cdot 348,7 \cdot 10^{-4}} = 0,12;$$

$$c(H^+) = 0,12 \cdot 0,001 = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л};$$

$$pH = -\lg 1,2 \cdot 10^{-4} = 3,92.$$

$K_a(CH_3COOH)$ можно рассчитать:

$$\text{а) по закону Оствальда } K_a = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha};$$

$$\text{б) по формуле } K_a = \frac{\Lambda_c^2 \cdot c}{\Lambda^0(\Lambda^0 - \Lambda_c)}$$

$$K_a = \frac{(4,1 \cdot 10^{-3})^2 \cdot 0,001}{348,7 \cdot 10^{-4} (348,7 \cdot 10^{-4} - 4,1 \cdot 10^{-3})} = 1,57 \cdot 10^{-5}.$$

Ответ: $pH = 3,92$; $K_d(CH_3COOH) = 1,57 \cdot 10^{-5}$.

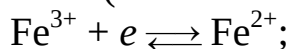
8. Рассчитайте величину потенциала окислительно-восстановительного электрода $Pt | Fe^{3+}, Fe^{2+}$, если активные концентрации $FeCl_3$ и $FeCl_2$ равны соответственно 0,05М и 0,85М; $T = 298 \text{ К}$.

Решение:

$$\varphi(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = \varphi^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a(Fe^{3+})}{a(Fe^{2+})};$$

$$\varphi^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77 \text{ В, табличные данные};$$

$n = 1$ (число электронов, участвующих в ОВ-реакции):



$$\varphi(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77 + \frac{8,31 \cdot 298}{1 \cdot 96500} \cdot \ln \frac{0,05}{0,85} = 0,697 \text{ В}.$$

Ответ: потенциал окислительно-восстановительного электрода равен 0,697 В.

9. Вычислите потенциал водородного электрода при 298 К, погруженного в раствор, содержащий в 1 л 5,85 г NaCl и 0,1 моль хлороводорода. Расчет произвести с учетом ионной силы раствора.

Решение:

$$\text{Вычисляем ионную силу раствора (I) по формуле: } I = \frac{1}{2} \sum c_i \cdot z_i^2;$$

$$c(HCl) = 0,1 \text{ моль/л};$$

$$c(\text{NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl})}{M(\text{NaCl}) \cdot V_{\text{р-ра}}} = \frac{5,85 \text{ г}}{58,5 \text{ г/моль} \cdot 1 \text{ л}} = 0,1 \text{ моль/л.}$$

$$I = \frac{1}{2} \left[c(\text{H}^+) \cdot 1^2 + c_1(\text{Cl}^-) \cdot 1^2 + c(\text{Na}^+) \cdot 1^2 + c_2(\text{Cl}^-) \cdot 1^2 \right] =$$

$$= \frac{1}{2} (0,1 \cdot 1 + 0,1 \cdot 1 + 0,1 \cdot 1 + 0,1 \cdot 1) = 0,2 \text{ моль/л.}$$

По величине (I), пользуясь справочными данными, находим коэффициент активности $\gamma = 0,7$ и определяем активную концентрацию ионов водорода:

$$a(\text{H}^+) = \gamma \cdot c(\text{H}^+) = 0,7 \cdot 0,1 = 0,07 \text{ моль/л.}$$

Определяем pH исследуемого раствора: $\text{pH} = -\lg 0,07 = 1,15$.

Потенциал водородного электрода рассчитывается по уравнению:

$$\varphi(2\text{H}^+/\text{H}_2) = -0,059 \text{ pH};$$

$$\varphi(2\text{H}^+/\text{H}_2) = -0,059 \cdot 1,15 = -0,068 \text{ В.}$$

Ответ: потенциал водородного электрода в исследуемом растворе равен $-0,068 \text{ В}$.

10. Рассчитайте величину электродного потенциала цинка при $T = 298 \text{ К}$:
 а) в $0,01 \text{ М}$ растворе сульфата цинка; б) в насыщенном растворе гидроксида цинка.

Решение:

а) Величину электродного потенциала рассчитываем по уравнению Нернста:

$$\varphi(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = \varphi^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + \frac{2,3RT}{nF} \lg a(\text{Zn}^{2+});$$

$$\varphi(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 + \frac{0,0592}{2} \lg 0,01 = -0,819 \text{ В.}$$

б) Находим концентрацию ионов Zn^{2+} , пользуясь величиной $K_s(\text{Zn}(\text{OH})_2)$:

$$K_s = [\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-]^2; K_s = 4S^3,$$

где S – молярная концентрация насыщенного раствора.

$$S = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}}; S = \sqrt[3]{\frac{7,1 \cdot 10^{-18}}{4}} = 1,21 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

Следовательно, концентрация Zn^{2+} в насыщенном растворе $\text{Zn}(\text{OH})_2$ составляет $1,21 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$.

По уравнению Нернста рассчитываем величину электродного потенциала:

$$\varphi(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 + \frac{0,0592}{2} \lg 1,21 \cdot 10^{-6} = -0,935 \text{ В.}$$

Ответ: а) $-0,819 \text{ В}$; б) $-0,935 \text{ В}$.

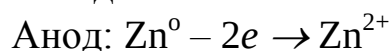
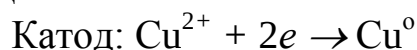
11. Составьте схему гальванического элемента из медного и цинкового электродов, погруженных в 1М растворы солей этих металлов. Рассчитайте ЭДС этого элемента. Напишите уравнения электродных процессов. Изменится ли ЭДС, если взять 0,001М растворы солей.

Решение:

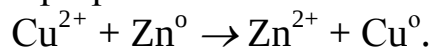
Запишем табличные значения стандартного электродного потенциала меди и цинка:

$$\varphi^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,35 \text{ В}; \quad \varphi^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ В}.$$

Так как $\varphi^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) > \varphi^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$, то на медном электроде идет процесс восстановления – это катод, а на цинковом – процесс окисления, это анод.



При работе такого элемента протекает реакция:



ЭДС медно-цинкового гальванического элемента определим по формуле: $E = \varphi^{\circ}(\text{катода}) - \varphi^{\circ}(\text{анода}) \Rightarrow E = 0,35 - (-0,76) = 1,11 \text{ В}.$

Схема гальванического элемента: $(-) \text{Zn}^0 \mid \text{Zn}^{2+} \parallel \text{Cu}^{2+} \mid \text{Cu}^0 (+).$

Рассчитаем равновесный потенциал электродов при условиях, отличных от стандартных, по уравнению: $\varphi^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,35 \text{ В};$

$$\varphi(\text{Me}^{z+}/\text{Me}) = \varphi^{\circ}(\text{Me}^{z+}/\text{Me}) + \frac{2,3RT}{nF} \lg a(\text{Me}^{z+});$$

$$\varphi^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,35 + \frac{0,0592}{2} \lg 0,001 = 0,2615 \text{ В};$$

$$\varphi^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 + \frac{0,0592}{2} \lg 0,001 = -0,8485 \text{ В};$$

$$E = 0,2615 - (-0,8485) = 1,11 \text{ В}.$$

Ответ: ЭДС не изменится.

12. Для измерения рН сока поджелудочной железы была составлена гальваническая цепь из водородного и каломельного (насыщенного) электродов. Измеренная при 30°C ЭДС составила 707 мВ. Вычислите рН сока поджелудочной железы и приведите схему гальванической цепи.

Решение:

По справочнику определяем потенциал каломельного (насыщенного) электрода при $t = 30^{\circ}\text{C}$:

$$\varphi(\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl}_{\text{насыщ.}}/\text{Hg}) = 0,241 \text{ В}.$$

Вычисляем потенциал водородного электрода из уравнения:

$E = \varphi(\text{калом.}) - \varphi(\text{водор.})$, так как потенциал водородного всегда отрицательный и меньше каломельного, $\varphi(\text{водор.}) = \varphi(\text{калом.}) - E$;

$$\varphi(\text{калом.}) = 0,241 - 0,707 = -0,466 \text{ В.}$$

$$\varphi(\text{водор.}) = -\frac{2,3RT}{F} \text{pH};$$

$$\text{pH} = -\frac{\varphi(\text{водор.})}{0,06} = -\frac{-0,466}{0,06} = 7,77.$$

Запишем схему гальванической цепи:

Pt, H₂ | сок поджелудочной железы || KCl_(нас.), Hg₂Cl₂ | Hg

Ответ: pH сока поджелудочной железы равен 7,77 (в норме).

13. Стекланный электрод, соединенный в гальваническую цепь с электродом сравнения при $T = 298 \text{ К}$, сначала погрузили в раствор с $\text{pH} = 3,5$, а затем – в исследуемую пробу молока. При этом ЭДС цепи уменьшилась на 0,089 В. pH молока в норме находится в пределах 6,6–6,9. Оцените результат исследования молока, если учесть, что измерительный электрод заряжается отрицательно по отношению к электроду сравнения.

Решение:

Потенциал стекланный электрода в растворе с $\text{pH} = 3,5$ определяется по уравнению: $\varphi_1 = \varphi^\circ - 0,059 \cdot 3,5$;

потенциал стекланный электрода в исследуемой пробе молока определяется по уравнению: $\varphi_2 = \varphi^\circ - 0,0592 \cdot \text{pH}$.

По условию задачи $\varphi_2 - \varphi_1 = -0,089$, тогда

$$-0,089 = 0,0592 \cdot (3,5 - \text{pH}); \quad \text{pH} = 3,5 + \frac{0,089}{0,059} = 5,01;$$

$5,01 < 6,6$, следовательно, молоко прокисло.

Ответ: pH пробы молока ниже нормы, молоко прокисло.

14. Рассчитайте редокс-потенциалы систем ($T = 298 \text{ К}$):

а) $\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$ при $c(\text{Fe}^{3+}) = 0,1 \text{ моль/л}$, $c(\text{Fe}^{2+}) = 0,005 \text{ моль/л}$;

б) $\text{Hg}^{2+} | \text{Hg}$ при $c(\text{Hg}^{2+}) = 0,01 \text{ моль/л}$. Определите направление возможной реакции.

Решение:

1) По уравнению Нернста-Петерса:

$$\varphi_{\text{r}}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 + \frac{0,0592}{1} \lg \frac{0,1}{0,005} = 0,85 \text{ В.}$$

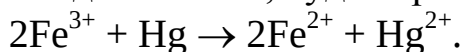
2) По уравнению Нернста

$$\varphi_{\text{r}}(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}) = 0,85 + \frac{0,0592}{2} \lg 0,01 = 0,79 \text{ В.}$$

3) $E_{\text{р-ции}} = \varphi(\text{окислителя}) - \varphi(\text{восстановителя})$;

$$E_{\text{р-ции}} = \varphi(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - \varphi(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}) = 0,85 - 0,79 = 0,06 \text{ В} > 0.$$

Следовательно, будет происходить процесс окисления ртути:



Эта реакция используется для обезвреживания пролившейся ртути, для чего ртуть заливают раствором хлорида железа (III).

Кроме хлорида железа(III) для обезвреживания ртути используют раствор KMnO_4 . Объясните, почему?

15. Рассчитайте величину диффузионного потенциала при $t = 25^\circ\text{C}$ на границе 0,01М и 0,1М растворов HCl , если подвижность ионов H^+ и Cl^- соответственно равны $36,3 \cdot 10^{-8}$ и $7,9 \cdot 10^{-8}$ $\text{м}^2/\text{В} \cdot \text{с}$. Коэффициенты активности (γ) ионов H^+ и Cl^- в 0,01М и 0,1М растворах HCl соответственно равны 0,905 и 0,795.

Решение:

Вычисляем диффузионный потенциал по уравнению Гендерсона:

$$\varphi_{\text{д}} = \frac{u_+^0 - u_-^0}{u_+^0 + u_-^0} \cdot \frac{2,3RT}{zF} \lg \frac{a_1}{a_2}; \quad a_1(x) > a_2(x); \quad a = \gamma \cdot c;$$

$$\varphi_{\text{д}} = \frac{(36,3 - 7,9) \cdot 10^{-8}}{(36,3 + 7,9) \cdot 10^{-8}} \cdot 0,059 \cdot \lg \frac{0,1 \cdot 0,795}{0,01 \cdot 0,905} = 0,036 \text{ В.}$$

Ответ: $\varphi_{\text{диф}} = 0,036 \text{ В.}$

16. Рассчитайте величину мембранного потенциала при $t = 37^\circ\text{C}$ клеток поджелудочной железы, проницаемой для ионов Ca^{2+} , если внутри клеток $a(\text{Ca}^{2+}) = 2 \cdot 10^{-6}$ моль/л, в наружной среде $a(\text{Ca}^{2+}) = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Решение:

Вычисляем мембранный потенциал по уравнению Нернста:

$$\varphi_{\text{м}} = \frac{2,3RT}{zF} \lg \frac{a_{\text{внеш}}(\text{Ca}^{2+})}{a_{\text{внутр}}(\text{Ca}^{2+})};$$

$$\varphi_{\text{м}} = \frac{2,3 \cdot 8,31 \cdot (273 + 37)}{2 \cdot 96500} \lg \frac{5 \cdot 10^{-4}}{2 \cdot 10^{-6}} = 0,074 \text{ В.}$$

Ответ: мембранный потенциал равен 0,074 В.

17. Редокс-потенциал системы $\text{ФАД}/\text{ФАДН}_2$ при $T = 298 \text{ К}$ и $\text{pH} = 7,0$ равен $-0,20 \text{ В}$. Как изменится величина потенциала, если pH уменьшить на 0,5 единицы?

Решение:

Запишем полуреакцию: $\text{ФАД} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{ФАДН}_2$.

Величина редокс-потенциала определяется по уравнению Нернста-Петерса:

$$\varphi_r = \varphi_r^o + \frac{0,0592}{2} \cdot \lg \frac{[\text{ФАД}] \cdot a^2(\text{H}^+)}{[\text{ФАДН}_2]} ;$$

$$\varphi_r = \varphi_r^o + \frac{0,0592}{2} \cdot \lg \frac{[\text{ФАД}]}{[\text{ФАДН}_2]} + \frac{0,059}{2} \cdot \lg a^2(\text{H}^+) ;$$

$$\varphi_r = \varphi_r^o + \frac{0,0592}{2} \cdot \lg \frac{[\text{ФАД}]}{[\text{ФАДН}_2]} - 0,059 \text{pH}.$$

При pH = 7,0 формальный потенциал $\varphi_r^{o'} = \varphi_r^o - 0,059 \cdot 7,0$.

$$\varphi_{r(\text{pH}=7)} = \varphi_r^o + \frac{0,0592}{2} \cdot \lg \frac{[\text{ФАД}]}{[\text{ФАДН}_2]} - 0,059 \cdot 7,0 \quad (1)$$

$$\varphi_{r(\text{pH}=6,5)} = \varphi_r^o + \frac{0,0592}{2} \cdot \lg \frac{[\text{ФАД}]}{[\text{ФАДН}_2]} - 0,059 \cdot 6,5 \quad (2)$$

Определяем изменение потенциала $\Delta\varphi$:

$$\begin{aligned} \varphi_{r2} - \varphi_{r1} &= \varphi_r^o + \frac{0,0592}{2} \cdot \lg \frac{[\text{ФАД}]}{[\text{ФАДН}_2]} - 0,059 \cdot 6,5 - \varphi_r^o - \frac{0,0592}{2} \cdot \lg \frac{[\text{ФАД}]}{[\text{ФАДН}_2]} \\ &+ 0,059 \cdot 7,0 = 0,0592 \cdot 7,0 - 0,0592 \cdot 6,5 = 0,0592(7,0 - 6,5) \\ \Delta\varphi &= 0,0592 \cdot \Delta\text{pH} = 0,0592 \cdot 0,5 = 0,0295 \text{ В}. \end{aligned}$$

Вычисляем φ_{r2} при pH = 6,5:

$$\varphi_{r2} = \Delta\varphi + \varphi_{r1} = 0,0295 + (-0,20) = -0,17 \text{ В}.$$

Ответ: при pH = 6,5 редокс-потенциал равен -0,17 В. При понижении pH редокс-потенциал увеличивается.

18. Концентрация пируват-иона в два раза превышает концентрацию лактат-иона. Рассчитайте редокс-потенциал системы при pH=6,5; $T=298 \text{ К}$.

Решение:

Запишем полуреакцию: пируват + 2H^+ + $2 \bar{e} \rightleftharpoons$ лактат.

По уравнению Нернста-Петерса:

$$\varphi_r = \varphi_r^o + \frac{0,0592}{2} \cdot \lg \frac{[\text{пируват}]}{[\text{лактат}]} - 0,059 \text{pH};$$

$$\varphi_r^o - 0,0592 \cdot 7 = \varphi^{o'} ; \quad \varphi^{o'} = -0,19 \text{ В (справочные данные);}$$

$$\varphi_r^o = -0,19 + 0,0592 \cdot 7 = 0,223 \text{ В}.$$

По условию $\frac{[\text{пируват}]}{[\text{лактат}]} = 2$; pH = 6,5, тогда:

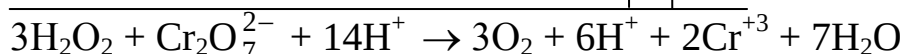
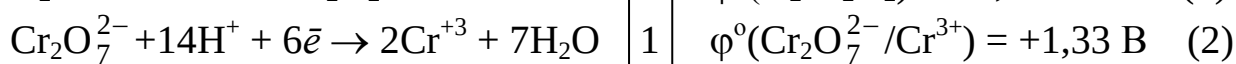
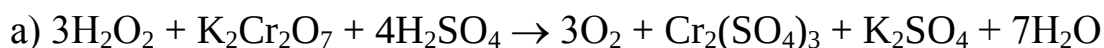
$$\varphi_r = \varphi_r^o + \frac{0,0592}{2} \cdot \lg 2 - 0,059 \cdot 6,5$$

$$\varphi_r = 0,223 + 0,0295 \cdot 0,3 - 0,383 = -0,15 \text{ В}.$$

Ответ: редокс-потенциал равен -0,15 В.

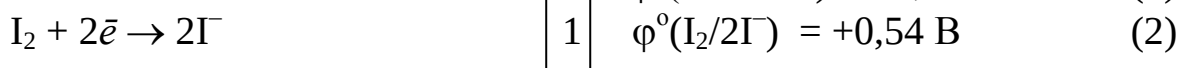
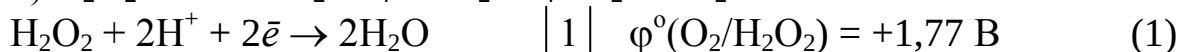
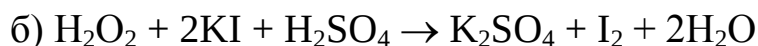
19. Сопоставьте окислительно-восстановительные свойства пероксида водорода, которые он проявляет при взаимодействии с $K_2Cr_2O_7$ и с KI в кислой среде. Какие свойства для него более характерны по отношению к данным реагентам?

Решение:



т.к. $\varphi_1^0 > \varphi_2^0$, следовательно $K_2Cr_2O_7$ – окислитель, а H_2O_2 – восстановитель.

$$E_1^0 = \varphi^0(\text{ок-ля}) - \varphi^0(\text{вос-ля}) = \varphi^0(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}) - \varphi^0(O_2/H_2O_2) = 1,33 - 0,68 = 0,65 \text{ В} > 0.$$



т.к. $\varphi_1^0 > \varphi_2^0$, то H_2O_2 – окислитель, а KI – восстановитель.

$$E_2^0 = \varphi^0(\text{ок-ля}) - \varphi^0(\text{вос-ля}) = \varphi^0(H_2O_2/H_2O) - \varphi^0(I_2/2I^-) = 1,77 - 0,54 = 1,23 \text{ В} > 0.$$

Так как $E_2^0 > E_1^0$, то восстановительные свойства для H_2O_2 более характерны.

Ответ: H_2O_2 проявляет ОВ-двойственность, но восстановительные свойства для него более характерны по отношению к данным реагентам.

Задачи для самостоятельного решения

1. Электрические подвижности ионов K^+ и OH^- при бесконечном разведении равны соответственно $7,62 \cdot 10^{-8}$ и $20,5 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ при 298 К. Рассчитайте молярную электрическую проводимость гидроксида калия при бесконечном разведении.
Ответ: $\Lambda^\circ(KOH) = 2,81 \cdot 10^{-7} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$.
2. Сопротивление желудочного сока, измеренное в ячейке с константой 50 м^{-1} , оказалось равным 45,0 Ом. Нормальной, пониженной или повышенной является кислотность желудочного сока, если в норме $\kappa(\text{жел.сока}) = (1,0 \div 1,2) \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$.
Ответ: $\kappa(\text{жел.сока}) = 1,11 \text{ См/м}$, кислотность в норме.
3. Определите относительное изменение концентрации минеральных солей в моче при заболевании почек, если удельная электрическая проводимость мочи человека изменяется от $1,08 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$ до $1,12 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$, а соотношение молярных электрических проводимостей $\Lambda_1/\Lambda_2 = 0,6$.
Ответ: $\frac{c_1}{c_2} = 1,607$.
4. Вычислите константу растворимости лекарственного вещества – дигидрохлорида декамина (условная формула $R_3N^{2+} \cdot 2Cl^-$) при 25°C, если предельная молярная электрическая проводимость его равна $2,209 \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$, удельная электрическая проводимость его насыщенного раствора равна $2 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$, а воды, используемой для приготовления раствора, равна $1,2 \cdot 10^{-6} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$. *Ответ:* $K_s = 2,96 \cdot 10^{-18}$.
5. Вычислите степень и константу диссоциации масляной кислоты, если удельная электрическая проводимость раствора масляной кислоты с концентрацией 0,0156 моль/л равна $1,81 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$.
Ответ: $\alpha(C_3H_7COOH) = 0,0316$; $K_a(C_3H_7COOH) = 1,61 \cdot 10^{-5}$.
6. Определите величину потенциала серебряного электрода в 0,1М растворе $AgNO_3$, если $\gamma(Ag^+) = 0,734$, $T = 298 \text{ К}$.
Ответ: $\varphi(Ag^+/Ag) = 0,733 \text{ В}$.
7. Дан электрод $Pt/Sn^{4+}, Sn^{2+}$. $c(SnCl_4) = 0,01\text{М}$; $c(SnCl_2) = 0,001\text{М}$, $T = 298 \text{ К}$. Определите тип электрода и его потенциал. Принять коэффициент активности равным 1.
Ответ: ОВ-электрод, $\varphi(Sn^{4+}/Sn^{2+}) = 0,179 \text{ В}$.
8. Вычислите ЭДС серебряно-кадмиевого гальванического элемента, в котором активности ионов Ag^+ и Cd^{2+} соответственно равны 0,1 и 0,005 моль/л. Напишите уравнения реакции, протекающей при работе данного гальванического элемента, вычислите изменение энергии Гиббса и составьте схему гальванического элемента. $T = 298 \text{ К}$.
Ответ: $E = 0,81 \text{ В}$; $\Delta G = -156,3 \text{ кДж/моль}$.

9. Для определения рН желчи (из желчного пузыря) была составлена цепь из водородного и хлорсеребряного электродов, ЭДС которой оказалась равной 0,577 В при $T = 298$ К. Концентрация электролита в электроде сравнения равна 1 моль/л. Определите рН пузырной желчи.
Ответ: рН(желчи) = 5,75, что соответствует норме.
10. Вычислите диффузионный потенциал, возникающий на границе 0,01М и 0,001М растворов KBr при 25°C, если $u^0(\text{K}^+) = 7,62 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{В} \cdot \text{с}$, $u^0(\text{Br}^-) = 8,12 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$.
Ответ: $\varphi_d = -0,0018 \text{ В}$.
11. Вычислите теоретическое значение редокс-потенциала для системы, содержащей по 10 мл растворов гексацианоферрата(III) калия и гексацианоферрата(II) калия с концентрациями 0,01 моль/л и 0,05 моль/л, $T = 298$ К. *Ответ:* $\varphi_r = 0,315 \text{ В}$.
12. Будет ли протекать окисление нитрит-иона перманганатом калия при $T = 298$ К и рН = 6,0, если $c(\text{NO}_3^-) = c(\text{NO}_2^-) = c(\text{MnO}_4^-) = c(\text{Mn}^{2+}) = 0,1$ моль/л?
Ответ: $E = 0,456 \text{ В}$, т.е. $E > 0$, реакция протекает самопроизвольно.
13. В ходе биологического окисления протекает следующая реакция: $\text{НАД-Н} + \text{Н}^+ + \text{ФП} \xrightarrow{+2e} \text{ФПН}_2 + \text{НАД}^+$. Редокс-потенциал пары $\text{НАД}^+/\text{НАДН} + \text{Н}^+$ равен $-0,32 \text{ В}$ при рН = 7,0, а пары $\text{ФП}/\text{ФПН}_2$ равен $-0,060 \text{ В}$. $T = 298$ К. Найдите величину $\Delta G'$ реакции и укажите, на что расходуется выделяемая энергия.
Ответ: $\Delta G'_{\text{р-ции}} = -50,2 \text{ кДж}$, выделяемая энергия в митохондриях расходуется на синтез АТФ.
14. Содержащиеся в растениях нитраты могут восстанавливаться в нитриты и реагировать в желудке с входящими в состав пищевых продуктов вторичными аминами с образованием сильных канцерогенов – нитрозаминов. Определите, могут ли in vivo нитрат-анионы восстанавливаться аскорбиновой кислотой с образованием нитрит-анионов.
Ответ: аскорбиновая кислота восстанавливает нитрат-ионы с образованием нитрит-анионов.
15. Обоснуйте возможность протекания следующих реакций в стандартных условиях, используя табличные данные. Подберите коэффициенты ионно-электронным методом:
- $\text{HI} + \text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{I}_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
 - $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
 - $\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons$
 - $\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$
 - $\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KOH} \rightleftharpoons$

6. $\text{KI} + \text{FeCl}_3 \rightleftharpoons \text{I}_2 + \text{KCl} + \text{FeCl}_2$
7. $\text{FeSO}_4 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \dots$
8. $\text{Fe}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + \text{Fe}^{3+} + \dots$
9. $\text{KMnO}_4 + \text{KNO}_2 + \text{KOH} \rightleftharpoons \text{KNO}_3 + \text{K}_2\text{MnO}_4 + \dots$
10. $\text{Pb}^{2+} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{PbO}_2 + 2\text{Cl}^-$
11. Можно ли совмещать в ротовой полости протезы, приготовленные из нержавеющей стали и золота? Составьте схему гальванического элемента и покажите его работу в нейтральной слюне, обогащенной кислородом. Рассчитайте ЭДС. $\varphi^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ В}$; $\varphi^\circ(\text{Au}^{3+}/\text{Au}) = 1,498 \text{ В}$.
Ответ: $E = 1,938 \text{ В}$.
12. Рассмотрите коррозионные свойства зубных протезов, изготовленных из сплава Pd с Ag в слюне с $\text{pH} = 6$, содержащей растворенный кислород. Рассчитайте ЭДС. $\varphi^\circ(\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}) = +0,99 \text{ В}$; $\varphi^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,8 \text{ В}$.
Ответ: $E = 0,19 \text{ В}$.
13. Мембранный потенциал нервной клетки составил -80 мВ при 310 К . Концентрация ионов калия внутри клетки равна 150 ммоль/л . Чему равна концентрация ионов калия во внеклеточной жидкости? *Ответ:* $7,5 \text{ ммоль/л}$.

Контрольные вопросы по модулю «Основы электрохимии. Редокс-процессы и равновесия»

Теоретические вопросы для студентов лечебного и педиатрического факультетов

1. Электрическая проводимость. Ее виды. Проводники I и II рода. Примеры.
2. Удельная электрическая проводимость. Ее зависимость от разбавления растворов сильных и слабых электролитов.
3. Электрическая проводимость. Факторы, влияющие на ее величину. Использование электрической проводимости биологических жидкостей при оценке клинического состояния организма.
4. Молярная электрическая проводимость. Ее зависимость от разбавления растворов сильных и слабых электролитов.
5. Предельная молярная электрическая проводимость раствора. Закон Кольрауша.
6. Кондуктометрический метод анализа. Его применение для определения степени и константы диссоциации слабого электролита.
7. Гальванический элемент. Катод и анод гальванического элемента. ЭДС гальванического элемента.
8. Механизм возникновения электродного потенциала на примере цинкового электрода. Факторы, влияющие на потенциал этого электрода.
9. Объясните механизм возникновения электродного потенциала на примере медного электрода. Стандартный электродный потенциал.
10. Окислительно-восстановительные электроды. Приведите примеры. Факторы, влияющие на величину потенциала этих электродов.
11. Диффузионный потенциал. Механизм возникновения. Роль в возникновении биопотенциалов.
12. Мембранный потенциал. Мембранный потенциал живой клетки. Потенциал покоя и потенциал действия.
13. Потенциометрический метод анализа. Электроды определения. Электроды сравнения.
14. Электроды определения. Устройство и принцип работы стеклянного водородного электрода.
15. Электроды сравнения. Приведите пример такого электрода. Объясните принцип его работы.

Теоретические вопросы для студентов стоматологического факультета

1. Электрическая проводимость. Ее виды. Слюна - проводник II рода.
2. Что называют удельной электрической проводимостью? Как она зависит от концентрации растворов сильных и слабых электролитов?
3. Электрическая проводимость. Факторы, влияющие на ее величину. Использование электрической проводимости биологических жидкостей при оценке клинического состояния организма.
4. Что называют молярной электрической проводимостью? Как она зависит от концентрации растворов сильных и слабых электролитов.
5. Что называют предельной молярной электрической проводимостью раствора? Какую закономерность установил Кольрауш для значений молярных проводимостей при бесконечном разбавлении электролита?
6. Механизм возникновения электродного потенциала на примере цинкового электрода. От каких факторов зависит потенциал этого электрода?
7. Объясните механизм возникновения электродного потенциала на примере медного электрода. Что называют стандартным электродным потенциалом?
8. Гальванический элемент. Катод и анод гальванического элемента. ЭДС гальванического элемента.
9. Какие электроды называют окислительно-восстановительными? Приведите примеры. От каких факторов зависит величина потенциала этих электродов?
10. Диффузионный потенциал. Механизм возникновения. Роль в возникновении биопотенциалов.
16. Что называется мембранным потенциалом? Вследствие чего возникает мембранный потенциал в живой клетке? Что называют потенциалом покоя и потенциалом действия?
17. Какие электроды называют измерительными? Устройство и принцип работы стеклянного водородного электрода.
18. Какие электроды называют электродами сравнения? Приведите пример такого электрода. Объясните принцип его работы.
19. Потенциометрический метод определения рН биологических жидкостей.
20. Электрохимическая коррозия. Возникновение гальванопар при металлопротезировании. Коррозионная стойкость конструкционных стоматологических материалов.

Теоретические вопросы для студентов медико-профилактического факультета

1. Понятие о восстановительном потенциале как о количественной характеристике окислительно-восстановительной способности веществ. Определение направления ОВР.
2. Сущность перманганатометрии, как метода оксидиметрии. Титранты, определяемые вещества, индикаторы метода.
3. Сущность дихроматометрии, как метода оксидиметрии. Титранты, определяемые вещества, индикаторы метода.
4. Сущность иодометрии, как метода оксидиметрии. Титранты, определяемые вещества, индикаторы метода.
5. Применение метода оксидиметрии (перманганатометрии, дихроматометрии, иодометрии) в медико-санитарной практике.
6. Электрическая проводимость. Ее виды. Слюна - проводник II рода.
7. Дайте определения понятиям удельная и молярная электрическая проводимость раствора. Какие факторы влияют на электрическую проводимость растворов электролитов.
8. Что называют удельной электрической проводимостью? Как она зависит от концентрации сильных и слабых электролитов в растворе?
9. Удельная электрическая проводимость. Факторы, влияющие на ее величину. Кондуктометрия. Использование удельной электрической проводимости биологических жидкостей при оценке клинического состояния организма.
10. Что называют молярной электрической проводимостью? Как она зависит от концентрации сильных и слабых электролитов в растворе?
11. Что называют предельной молярной электрической проводимостью раствора? Какую закономерность установил Кольрауш для значений молярных проводимостей при бесконечном разбавлении электролита?
12. Механизм возникновения электродного потенциала на примере цинкового электрода. От каких факторов зависит потенциал этого электрода? Уравнение Нернста.
13. Объясните механизм возникновения электродного потенциала на примере медного электрода. Что называют стандартным электродным потенциалом?
14. Стандартные электродные потенциалы. Водородный электрод.
15. Гальванический элемент. Катод и анод гальванического элемента. ЭДС гальванического элемента.
16. Какие электроды называют окислительно-восстановительными? Приведите примеры окислительно-восстановительных электродов. От каких факторов зависит электродный потенциал этих систем? Уравнение Нернста-Петерса.

17. Диффузионный потенциал. Механизм возникновения. Роль в возникновении биопотенциалов.
18. Что называется мембранным потенциалом? Вследствие чего возникает мембранный потенциал в живой клетке? Что называют потенциалом покоя и потенциалом действия?
19. Какие электроды называют измерительными? Устройство и принцип работы стеклянного водородного электрода.
20. Какие электроды называют электродами сравнения? Приведите пример такого электрода. Объясните принцип его работы.
21. Потенциометрический метод определения рН биологических жидкостей.

ПРИЛОЖЕНИЕ

1. Основные величины, используемые в электрохимии

Параметр	Обозначение, единицы измерения	Смысловое значение
Электрическая подвижность иона	$u, \text{м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ $u = \frac{v}{E}$	Средняя скорость направленного движения иона в растворе при напряженности электрического поля 1 В/м
Предельная подвижность иона	$u^\circ, \text{м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	Средняя скорость направленного движения иона в бесконечно разбавленном растворе при напряженности электрического поля 1 В/м
Электрическая проводимость	$\omega, \text{См}$ $\omega = 1/R$	Физическая величина, обратная электрическому сопротивлению проводника
Удельная электрическая проводимость	κ (каппа), См/м $\kappa = \frac{1}{\rho}$	Количество электричества, переносимое ионами, содержащимися в растворе, через поперечное сечение раствора площадью 1 м^2 , при напряженности однородного электрического поля 1 В/м за 1 секунду
Молярная электрическая проводимость	$\Lambda, \text{См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$ $\Lambda_c = \kappa/c$, если c – моль/ м^3 $\Lambda_c = \frac{\kappa}{c \cdot 1000}$ если c – моль/л	Электрическая проводимость 1 моль электролита, находящегося в растворе между параллельными электродами с расстоянием между ними 1 м при напряженности электрического поля 1 В/м
Предельная молярная электрическая проводимость иона	$\lambda^\circ, \text{См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$ $\lambda^\circ = zFu^\circ$	Количество электричества, переносимое 1 моль ионов данного вида в бесконечно разбавленном растворе через поперечное сечение раствора площадью 1 м^2 при напряженности однородного электрического поля 1 В/м за 1 с
Предельная молярная электрическая проводимость	$\Lambda^\circ, \text{См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$ $\Lambda^\circ = \lambda_+^\circ + \lambda_-^\circ$	Молярная электрическая проводимость бесконечно разбавленного раствора ($c \rightarrow 0$)

Параметр	Обозначение, единицы измерения	Смысловое значение
Двойной электрический слой	ДЭС	Упорядоченное распределение противоположно заряженных частиц на межфазной границе
Электрод (полуэлемент)	$M M^{z+}$	Система, состоящая из двух контактирующих разнородных проводников – электронного (металл) и ионного (раствор электролита), на межфазной границе между которыми возникает ДЭС, характеризующийся определенным значением потенциала φ
Электродный потенциал	$\varphi, В$ $\varphi(M^{z+}/M) = \varphi^{\circ}(M^{z+}/M) + \frac{RT}{zF} \ln a(M^{z+})$ уравнение Нернста	Возникает на границе металл–раствор в результате протекания окислительно-восстановительных реакций на межфазной границе, сопровождаемых переходом катионов металла через нее. Равен ЭДС гальванической цепи, состоящей из стандартного водородного электрода и электрода, потенциал которого подлежит определению
Стандартный водородный потенциал	$\varphi^{\circ}(2H^{+}/H_2) = 0$	Потенциал стандартного водородного электрода, в котором давление газообразного водорода поддерживается 101,3 кПа (1 атм), активность ионов водорода в растворе равна 1 моль/л, $T = 298K$
Потенциалоопределяющие ионы	Kat^{n+}, An^{n-}	Ионы, переход которых через межфазную границу приводит к возникновению на ней двойного электрического слоя
Стандартный электродный потенциал	$\varphi^{\circ}(M^{z+}/M), В$	Равен ЭДС гальванической цепи, состоящей из стандартного водородного электрода и электрода, потенциал которого подлежит определению, при активности потенциалопределяющих ионов в растворе 1 моль/л, давлении газов 1 атм и температуре 298 К.

Параметр	Обозначение, единицы измерения	Смысловое значение
Восстановительный (редокс) потенциал	$(\varphi_r) \varphi(\text{Ox/Red}), \text{В}$ $\varphi(\text{Ox/Red}) = \varphi^\circ(\text{Ox/Red}) + \frac{2,3RT}{nF} \cdot \lg \frac{a(\text{Ox})}{a(\text{Red})}$ уравнение Нернста-Петерса	Возникает в системе, состоящей из инертного металла и раствора, содержащего сопряженную окислительно-восстановительную пару. Эта система называется окислительно-восстановительным электродом
Стандартный восстановительный (редокс) потенциал	$(\varphi_r^\circ) \varphi^\circ(\text{Ox/Red}), \text{В}$	Потенциал окислительно-восстановительного электрода, возникающий на платине при стандартных условиях: $T = 298 \text{ К}$, $p = 101325 \text{ Па}$, активностях окисленной и восстановленной форм в растворе, равных 1 моль/л
Нормальный (формальный) восстановительный (редокс) потенциал	$\varphi^{\circ'}, \text{В}$ $\varphi^{\circ'} = \varphi^\circ - 0,059 \text{ рН}$	Применяется для характеристики окислительно-восстановительных свойств природных сопряженных ОВ-пар, измеряется при 1 М концентрации компонентов и при $\text{рН} = 7,0$, $T = 298 \text{ К}$
Диффузионный потенциал	$\varphi_d = \frac{u_+^0 - u_-^0}{u_+^0 + u_-^0} \cdot \frac{2,3RT}{nF} \cdot \lg \frac{a_1(\text{X})}{a_2(\text{X})}$	Возникает на границе раздела двух растворов, содержащих один и тот же электролит различной концентрации, или двух растворов разных электролитов вследствие различия в подвижности их катионов и анионов
Мембранный потенциал	$\varphi_m = \frac{2,3RT}{F} \lg \frac{a_{\text{нар}}(\text{X})}{a_{\text{вн}}(\text{X})}$	Возникает между сторонами избирательно проницаемой мембраны, разделяющей два раствора различного состава, в результате направленного перехода ионов через эту мембрану

Параметр	Обозначение, единицы измерения	Смысловое значение
Потенциал покоя	$\varphi_{\text{пок}}$ (от -70 до -90 мВ)	Мембранный потенциал, возникающий между внутренней и наружной сторонами клеточной мембраны, находящейся в невозбужденном состоянии
Потенциал действия	$\varphi_{\text{м}}$	Амплитуда колебания (деполяризация и реполяризация) мембранного потенциала, возникающая при возбуждении клетки
Потенциометрия	$\text{ЭДС} = f(a(X_i))$	Физико-химический метод анализа, позволяющий определять активности (концентрации) ионов на основании измерения ЭДС гальванической цепи, состоящей из электрода сравнения и электрода определения, опущенных в исследуемый раствор
Электрод определения (стеклянный электрод)	$E = \varphi_{\text{х/с}} - \varphi_{\text{стекл}} =$ $= \text{const} + 2 \cdot 10^{-4} T \text{ pH}$	Электрод, потенциал которого зависит от активности (концентрации) анализируемых ионов и практически не зависит от содержания других ионов в растворе
Электрод сравнения (хлорсеребря- ный)	$\varphi_{\text{хс}} =$ $= \varphi_{\text{хс}}^0 - 2 \cdot 10^{-4} \cdot T \cdot \lg a(\text{Cl}^-)$	Электрод, потенциал которого практически постоянен, легко воспроизводим и не зависит от протекания побочных реакций

2. Значения предельных подвижностей ионов (u^0 , м²/(В·с)) в водных растворах при 298 К.

Катион	$u^0 \cdot 10^8$	Анион	$u^0 \cdot 10^8$
H ⁺ (H ₃ O ⁺)	36,3	OH ⁻	20,6
Li ⁺	4,0	F ⁻	5,7
Na ⁺	5,2	Cl ⁻	7,9
K ⁺	7,6	Br ⁻	8,1
Rb ⁺	8,0	I ⁻	8,0
Cs ⁺	8,0	NO ₃ ⁻	7,4
NH ₄ ⁺	7,6	CH ₃ COO ⁻	4,2
Mg ²⁺	5,5	HCO ₃ ⁻	4,6
Ca ²⁺	6,2	CO ₃ ²⁻	7,2
Fe ²⁺	5,5	H ₂ PO ₄ ⁻	3,7
Fe ³⁺	7,0	SO ₄ ²⁻	8,3
Ag ⁺	5,6	C ₂ H ₅ COO ⁻	
Ba ²⁺	6,6		

3. Предельная молярная электрическая проводимость ионов (Λ_∞ , См·м²·моль⁻¹)

Ион	$\lambda^0 \cdot 10^4$		Ион	$\lambda^0 \cdot 10^4$	
	291 К	298 К		291 К	298 К
H ⁺	315,0	349,8	OH ⁻	171,0	198,3
Na ⁺	42,8	50,1	Cl ⁻	66,0	76,35
K ⁺	63,9	73,5	NO ₃ ⁻	62,3	71,46
NH ₄ ⁺	63,9	73,5	HCOO ⁻	47,0	54,6
Ag ⁺	53,5	61,9	CH ₃ COO ⁻	34,0	40,9
1/2Mg ²⁺	44,9	53,0	C ₂ H ₅ COO ⁻	—	35,8
1/2Ca ²⁺	—	60,0	C ₃ H ₇ COO ⁻	—	32,6
1/2Ba ²⁺	54,6	63,6	1/2CO ₃ ²⁻	60,5	69,3
1/2Pb ²⁺	60,5	70,0	1/2SO ₃ ²⁻	68,4	80,0

4. Значения удельных электрических проводимостей биосубстратов (κ , $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$, $t = 37^\circ\text{C}$)

Биосубстрат	κ
Цельная кровь	0,54
Плазма крови	1,6–1,47
Желудочный сок	1,0–1,25
Спинно-мозговая жидкость	1,8
Моча человека	1,6–2,3
Мышечная ткань	0,66
Нервная ткань	$4 \cdot 10^{-2}$
Жировая ткань	$2 \cdot 10^{-2}$
Сухая кожа	$3 \cdot 10^{-4}$
Кость	$5 \cdot 10^{-7}$

5. Стандартные восстановительные (редокс) потенциалы (25°C)

Полуреакция	φ^0 , В	Полуреакция	φ^0 , В
$\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag} \downarrow$	+0,80	$[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-} + e \rightleftharpoons [\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$	-0,24
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag} \downarrow + 2\text{NH}_3$	+0,373	$\text{MnO}_4^- + e \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{2-}$	+0,56
$\text{AgCl} + e \rightleftharpoons \text{Ag} \downarrow + \text{Cl}^-$	+0,283	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
$\text{Au}^+ + e \rightleftharpoons \text{Au} \downarrow$	+1,68	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e \rightleftharpoons$	+0,60
		$\text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	
$\text{Au}^{3+} + 2e \rightleftharpoons \text{Au}^+$	+1,41	$[\text{Mo}(\text{CN})_6]^{3-} + e \rightleftharpoons [\text{Mo}(\text{CN})_6]^{4-}$	+0,73
$\text{Au}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Au} \downarrow$	+1,50	$\text{N}_2 + 8\text{H}^+ + 6e \rightleftharpoons 2\text{NH}_4^+$	+0,26
$\text{Br}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+1,09	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + e \rightleftharpoons \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	+0,01
$\text{HBrO} + \text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}$	+1,34	$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,94
$\text{BrO}_3^- + 5\text{H}^+ + 4e \rightleftharpoons \text{HBrO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,45	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + e \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,80
$\text{Cl}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+1,36	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + e \rightleftharpoons \text{NO}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,86
$\text{Co}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$	+1,95	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e \rightleftharpoons \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96
$\text{Co}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Co} \downarrow$	-0,29	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e \rightleftharpoons \text{NO} + 4\text{OH}^-$	-0,14
$\text{Co}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Co} \downarrow$	+0,46	$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + e \rightleftharpoons \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	+1,00
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + e \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	+0,1	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{Cr}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$	-0,41	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} \text{ (pH=7)}$	+0,82
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$	+0,40
$[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-} + e \rightleftharpoons [\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$	-1,28	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$	+0,68
$\text{Cu}^+ + e \rightleftharpoons \text{Cu} \downarrow$	+0,53	$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$	-0,08
$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu} \downarrow$	+0,35	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1,77
$\text{Cu}^{2+} + e \rightleftharpoons \text{Cu}^+$	+0,16	$\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons 3\text{OH}^-$	+0,88
$\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + e \rightleftharpoons \text{CuI}$	+0,86	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+2,07
$\text{F}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{F}^-$	+2,77	$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons \text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	+1,24
$\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0,77	$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}$	+0,17
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + e \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	+0,36	$\text{S} + 2e \rightleftharpoons \text{S}^{2-}$	-0,48
$2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2$	0,00	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,17
$2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2 \text{ (pH = 7)}$	-0,414	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,93
$2\text{Hg}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}$	+0,91	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+0,09
$\text{Hg}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Hg} \downarrow$	+0,85	$\text{Sn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn} \downarrow$	-0,14
$\text{Hg}_2^{2+} + 2e \rightleftharpoons 2\text{Hg}$	+0,80	$\text{Sn}^{4+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	+0,15
$\text{I}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	+0,54	$\text{Tl}^+ + e \rightleftharpoons \text{Tl} \downarrow$	-0,36
$\text{IO}_3^- + 5\text{H}^+ + 4e \rightleftharpoons \text{HIO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,14	$\text{Tl}^{3+} + 2e \rightleftharpoons \text{Tl}^+$	+1,25
$\text{HIO} + \text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{I}^- + \text{H}_2\text{O}$	+0,99	$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn} \downarrow$	-0,76
$\text{Mn}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}$	+1,51	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn} \downarrow + 4\text{NH}_3$	-1,04
$\text{Cd}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cd} \downarrow$	-0,403		

6. Формальные (мид-пойнт) потенциалы биологических окислительно-восстановительных пар (25°C, pH = 7)

Окислительно-восстановительная пара	ϕ'° , В	Окислительно-восстановительная пара	ϕ'° , В
$O_2 + 4H^+ / 2H_2O$	+0,82	Метиленовый синий	+0,01
Цитохром a_3 Fe^{3+}/Fe^{2+}	+0,55	Оксалоацетат + $2H^+$ /малат	-0,17
Гемоцианин Cu^{2+} / Cu^+	+0,54	Пируват + $2H^+$ / лактат	-0,19
$NO_3^- + 3H^+ / HNO_2 + H_2O$	+0,42	Ацетальдегид + $2H^+$ /этанол	-0,20
Цитохром f Fe^{3+} / Fe^{2+}	+0,37	ФАД + $2H^+$ / ФАД- H_2	-0,22
Цитохром a Fe^{3+} / Fe^{2+}	+0,29	НАД $^+$ + H^+ / НАД-Н	-0,32
Цитохром c Fe^{3+} / Fe^{2+}	+0,254	НАДФ $^+$ + H^+ / НАДФ-Н	-0,324
Цитохром c_1 Fe^{3+} / Fe^{2+}	+0,21	$CO_2 + 2H^+ / HCOO^-$	-0,42
Гемоглобин / метгемоглобин	+0,17	$2H^+ / H_2$	-0,42
Миоглобин	+0,04	Ферредоксин	-0,43
Фумарат + $2H^+$ / сукцинат	+0,03	Ацетат + $CO_2 + 2H^+$ /пируват	-0,70

7. Потенциалы электродов сравнения

Электрод	с(KCl) моль/л	Потенциалы (В) при различных температурах (°C)				
		18	20	25	30	37
Каломельный	0,1	0,337	0,337	0,337	0,336	0,336
	1,0	0,285	0,284	0,283	0,282	0,280
	насыщ.	0,248	0,447	0,244	0,241	0,236
Хлорсеребряный	0,1	—	0,290	0,290	—	—
	1,0	—	0,237	0,238	—	—
	насыщ.	0,199	0,200	0,201	0,202	0,204

ЛИТЕРАТУРА

Основная:

1. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов. Учебник для мед. спец. вузов /Ершов Ю. А. и др. М., Высшая школа, 2003, 2007. – 560 с.
2. Слесарев В.И. Химия: Основы химии живого. СПб: Химиздат, 2005. – 784 с.
3. Пузаков С.А., Попков В.А., Филиппова А.А. Сборник задач и упражнений по общей химии: Учеб.пособие.– М.: Высш.шк., 2004.– 225 с.
4. Литвинова Т.Н. Сборник задач по общей химии. Задачи по общей химии с медико-биологической направленностью: учебное пособие для студентов медицинских вузов.– 3-е изд., перераб. Гриф УМО МЗ и СР//– М.: ООО «Изд-во Оникс»: ООО «Издательство «Мир и образование», 2007 – 224 с.– (Высшее образование)
5. 1000 тестов по общей химии для студентов медицинских вузов Учебное пособие. Гриф УМО МЗ и СР / Т.Н. Литвинова [и др.]. –Изд.2-е, испр. и доп. – Ростов н/Д: Феникс, 2007.– 429 с.

Дополнительная:

1. Евстратова К.И., Купина Н.А., Малахова Е.Е. Физическая и коллоидная химия. М.: Высшая школа, 1990 г.
2. Мецлер Д., Биохимия, пер. с англ.. т 2. М.. 1980. с. 361.
3. Николаев А.Я. Биологическая химия.– 3-е изд., перераб. и доп.– М.: Мед. информ. агентство.– 2004.– 566 с.
4. Стромберг А.Г., Семченко Д.С. Физическая химия. М.: Высшая школа, 1988 г.
5. Хмельницкий Р.А. Физическая и коллоидная химия: Учеб. для с.-х. спец. вузов. – М.: Высш. шк., 1988. – 400 с.

Оглавление

Предисловие	3
Тема: Редокс-процессы (ОВР) и равновесия. Редокс-потенциалы, биологическая роль	5
Тема: Электрическая проводимость растворов электролитов. Кондуктометрия, ее применение в медико-биологических исследованиях	22
Учебно-исследовательская лабораторная работа № 1 «Определение степени и константы диссоциации уксусной кислоты кондуктометрическим методом»	37
Тема: Межфазные электрические потенциалы. Двойной электрической слой (ДЭС). Электродные процессы, электродные потенциалы. Гальванические элементы	38
Тема: Биопотенциалы (диффузионные, мембранные)	53
Тема: Потенциометрия, применение в физико-химических методах исследования	59
Учебно-исследовательская лабораторная работа № 2. «Потенциометрическое определение рН биологических жидкостей»	65
Тема: Электрохимическая коррозия. Возникновение гальванопар при металлопротезировании. Коррозионная стойкость конструкционных стоматологических материалов	66
Учебно-исследовательская лабораторная работа № 3. «Образование микрогальванических элементов при контакте металлов»	73
Обучающие задачи с решением	75
Задачи для самостоятельного решения	85
Контрольные вопросы по модулю «Основы электрохимии. Редокс-процессы и равновесия»	88
Приложение	92
Литература	100



Окисление глюкозы

