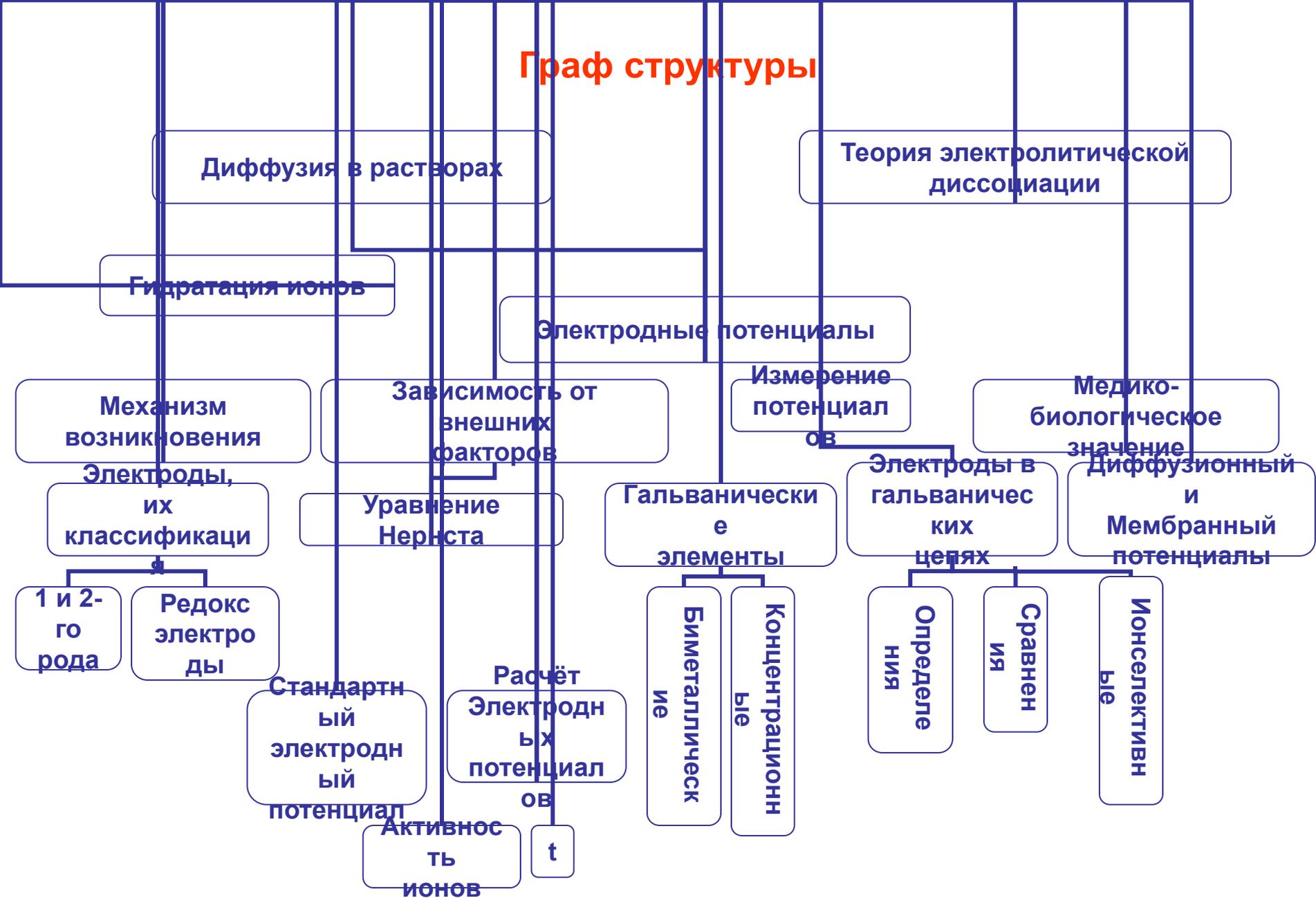




Кафедра общей и медицинской химии

**«Электродные потенциалы.
Гальванические элементы. ЭДС.»**

Граф структуры



Граф структуры



Электролиз

Английский физик и химик,
член Лондонского королевского общества

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



Майкл Фарадей

(22.09.1791 - 25.08.1867)

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

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

Электролиз

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

Анод(+) – положительно заряженный электрод,
на аноде окисляются (теряют электроны) анионы
(АА)!!!!!!! – к **Аноду** идут **Анионы**

Катод(-) – отрицательно заряженный электрод,
на катоде восстанавливаются (присоединяют электроны)
катионы металлов и ионы H^+
(ККК) !!!!!! – **К Катоду** идут **Катионы**

При электролизе растворов или расплавов различных химических соединений одинаковые количества электричества выделяют на электродах массы веществ, пропорциональные их химическим эквивалентам

$$m = \frac{M}{n \cdot F} \cdot It$$

n- число электронов

$$F = 96485 \text{ Кл/моль}$$

$$F = q_e \cdot N_A -$$

количество электричества, переносимое 1 моль электронов (однозарядных ионов).

Задача

Рассчитать массу хрома полученного электролизом раствора сульфата хрома(III) в течение 100 мин при силе тока 75 А?

Решение

Электролиз раствора сульфата хрома(III) можно представить следующей схемой:



В процессе электролиза катион хрома принимает три электрона, превращаясь в атом:



$$m = \frac{M}{n \cdot F} \cdot It$$

$$m = \frac{M}{n \cdot F} \cdot It$$

$$m = \frac{52}{3 \cdot 96485} \cdot 75 \cdot 60 \cdot 100 = 80.84 \text{ г}$$

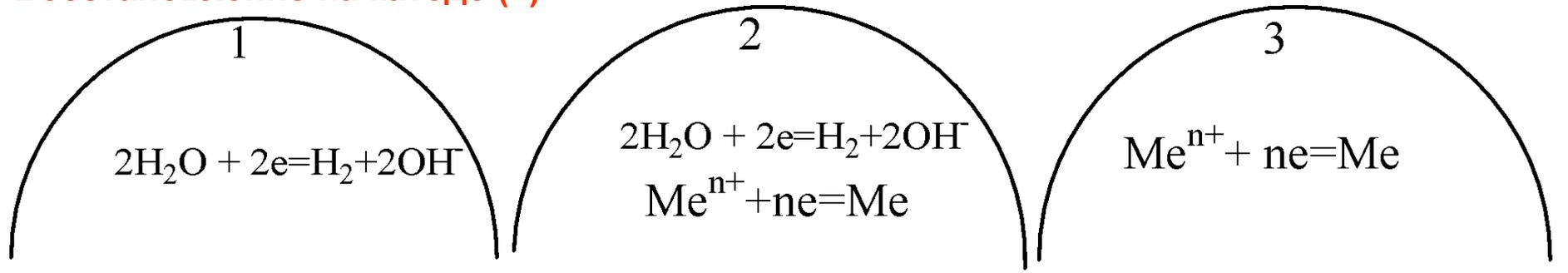
Значение электролиза

1. Получение чистых металлов электролизом

РЯД АКТИВНОСТИ МЕТАЛЛОВ / ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ РЯД НАПРЯЖЕНИЙ
 Li Rb K Cs Ba Sr Ca Na Mg Be Al Mn Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn Pb (H) Cu Hg Ag Pt Au
 активность металлов уменьшается →

Схема электролиза

Восстановление на катоде (-)

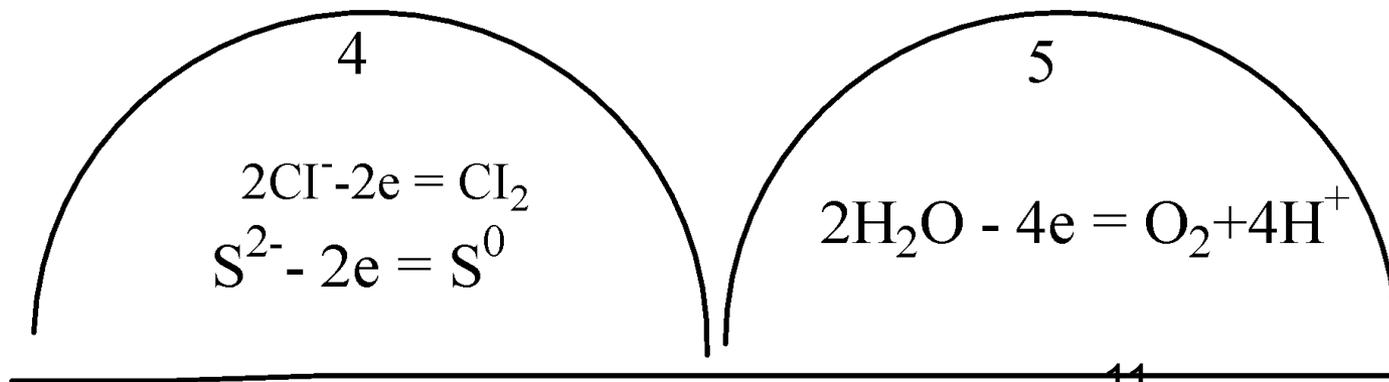


А

В

Инертный катод

Окисление на аноде (+)



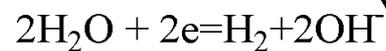
Инертный анод

РЯД АКТИВНОСТИ МЕТАЛЛОВ / ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ РЯД НАПРЯЖЕНИЙ

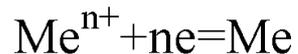
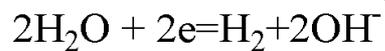
Li Rb K Cs Ba Sr Ca Na Mg Be Al Mn Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn Pb (H) Cu Hg Ag Pt Au

активность металлов уменьшается →

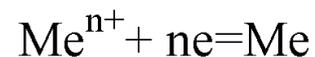
1



2



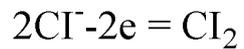
3



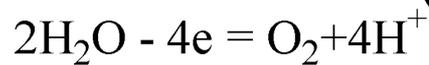
А

В

4



5



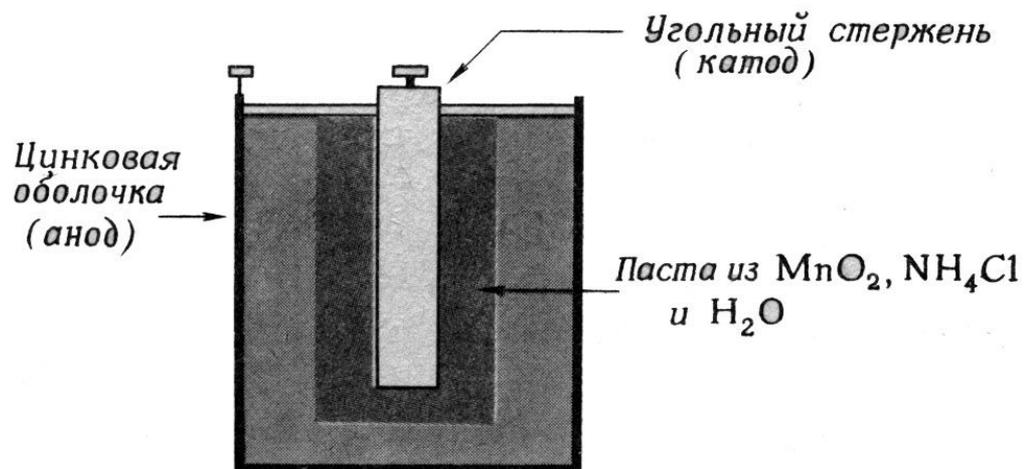
2. Гальваническое осаждение металлов



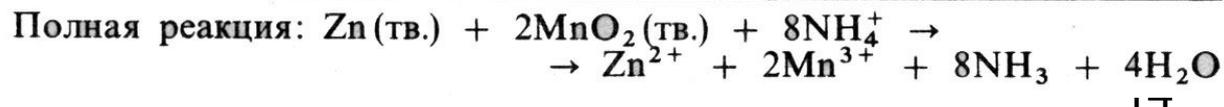
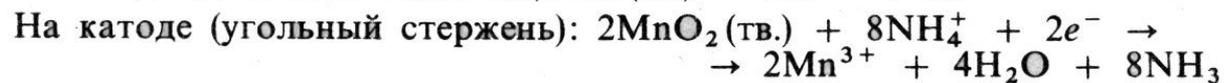
**Электролитическое копирование
гравированных пластин
для печатания бумажных денег**

3. Создание химических источников тока.

а) бытовые батарейки



Сухой элемент. Протекающие в нем реакции описываются уравнениями:

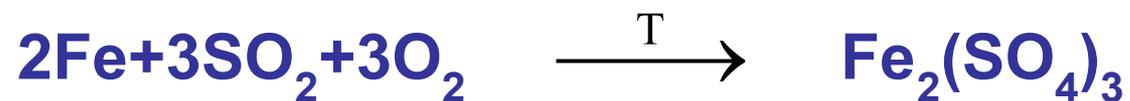


Коррозия

– совокупность самопроизвольных окислительно - восстановительных процессов под воздействием окружающей среды, приводящих к разрушению металла.



**а) химическая – взаимодействие металлов с газами
или жидкостями - неэлектролитами**



**б) электрохимическая
(распространена в гораздо большей степени!
ее и обсудим!)**

Металлы и их сплавы неоднородны, поэтому при контакте с водой на поверхности образуется множество гальванических пар.

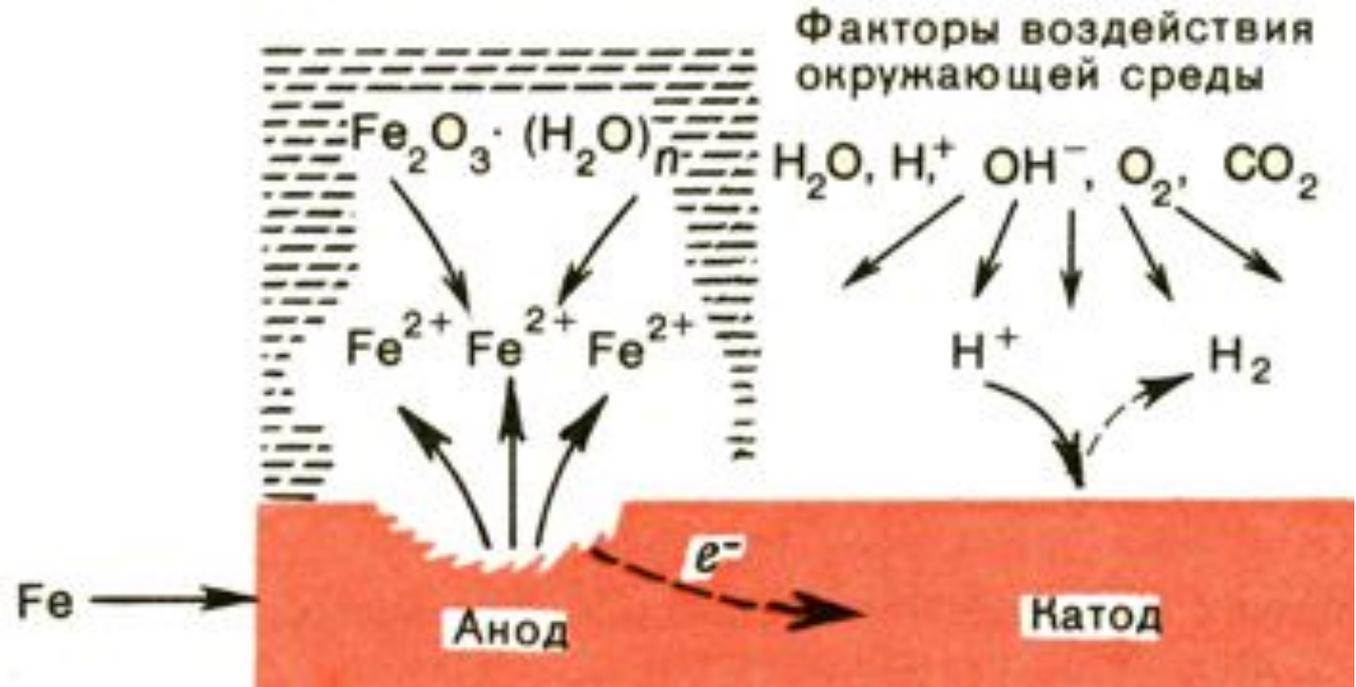
Большинство металлов окисляется кислородом воздуха, образуя на поверхности оксидные пленки.

Если кристаллическая решетка оксида близка к кристаллической решетке металла, то эта пленка прочная, плотная, хорошо связана с поверхностью и защищает металл от дальнейшего разрушения.

«Повезло» Zn, Al, Cr, Ni, Sn, Pb!

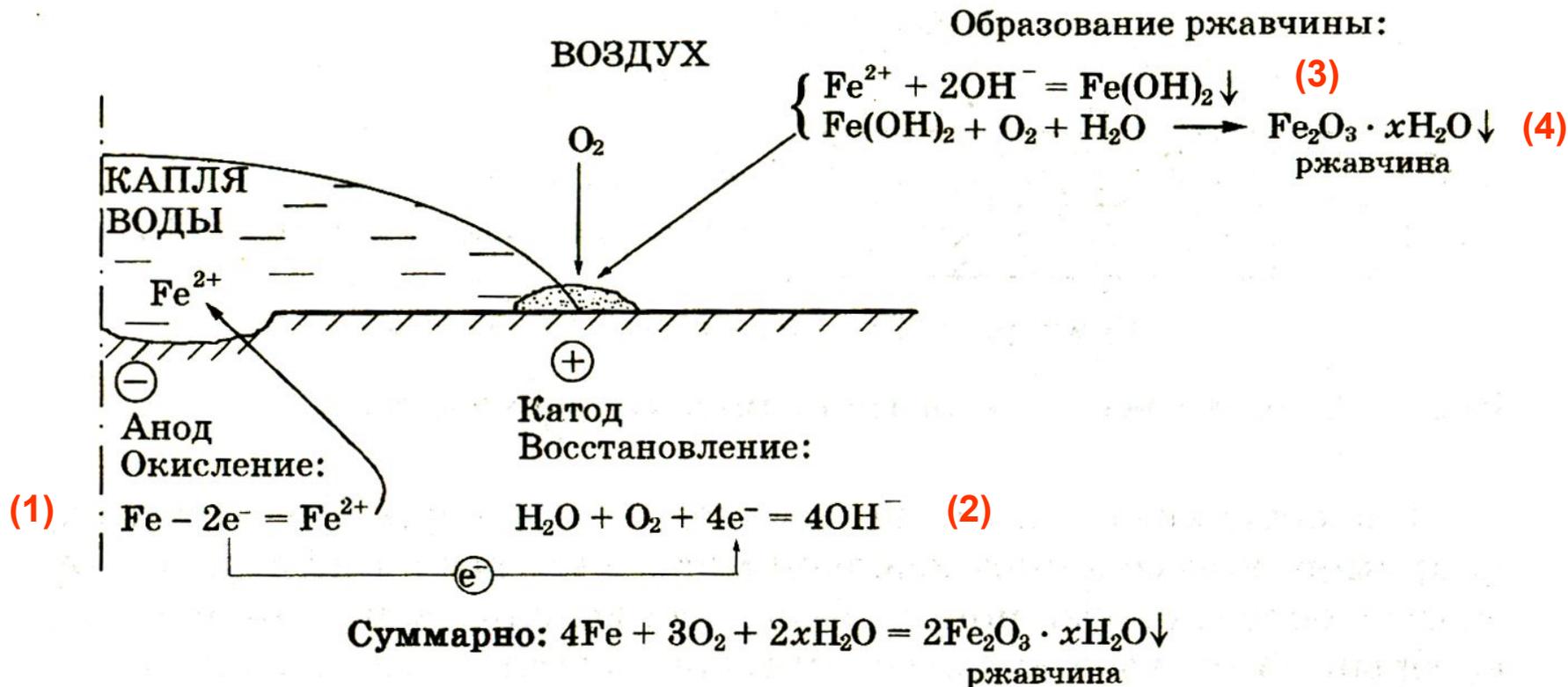
«Не повезло» железу, оксидная пленка которого рыхлая, пористая, легко отделяется от поверхности и не способна защитить его от коррозии 😞 !

На аноде всегда происходит растворение металла (его окисление, потеря электронов).



Далее электроны перемещаются на катод (чаще всего примесный металл), на поверхности которого их присоединяют вода или ионы H⁺ (если среда кислая).

Схема атмосферной коррозии



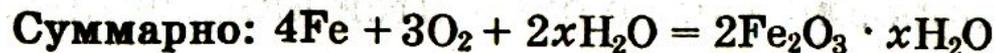
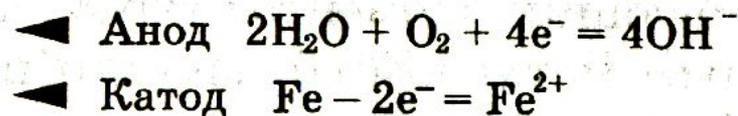
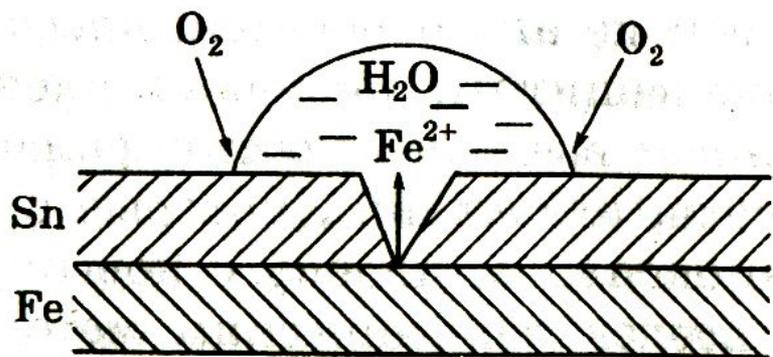
Анод - участок железа под центральной частью капли, где концентрация O_2 меньше и происходит реакция (1)

Катод - край капли, где кислород имеет повышенную концентрацию и, как сильный окислитель, принимает электроны, отданные на аноде железом по реакции (2)

Образование OH^- -ионов по реакции (2) приводит к реакциям (3,4)

Процесс коррозии резко усиливается из-за наличия микропримесей **менее активных**, чем железо металлов, которые начинают выполнять роль катода.

(помним, что активные металлы охотно отдают электроны, поэтому при контакте двух металлов электроны всегда устремляются к менее активному, где и происходит восстановление воды !)



Защита от коррозии

1. Защитное покрытие (лаки, краски, пленки, смазки) – блокируется выход металла в виде ионов и доступ окислителей

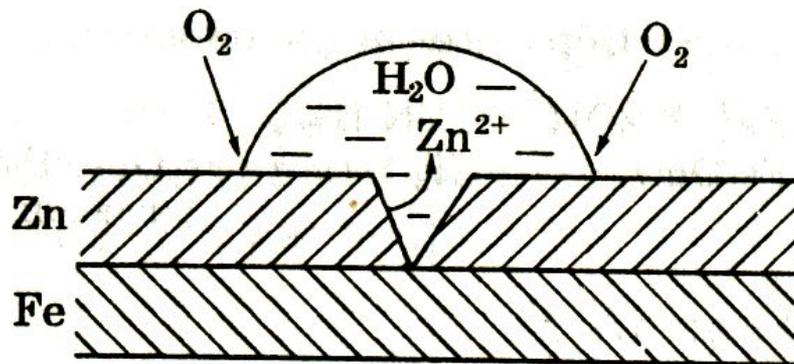
2. Использование легированных сплавов - снижают скорость коррозии в конкретной коррозионно-активной среде.

3. Введение ингибиторов коррозии –чаще всего при транспортировке агрессивных жидкостей по железной дороге или трубопроводам

4. Снижение агрессивности среды – деаэрация воды (удаление O_2) на промышленных предприятиях.

5. Анодное покрытие (защищаем более активным металлом!!!!)

РЯД АКТИВНОСТИ МЕТАЛЛОВ / ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ РЯД НАПРЯЖЕНИЙ
Li Rb K Cs Ba Sr Ca Na Mg Be Al Mn Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn Pb (H) Cu Hg Ag Pt Au
активность металлов уменьшается →



Zn становится анодом, отдает электроны.



Железо не подвергается коррозии (оно ведь не может принять электроны и раствориться в виде аниона!) – электроны принимает вода:



Анодное покрытие называется безопасным!

6. Разновидность анодной - протекторная защита.

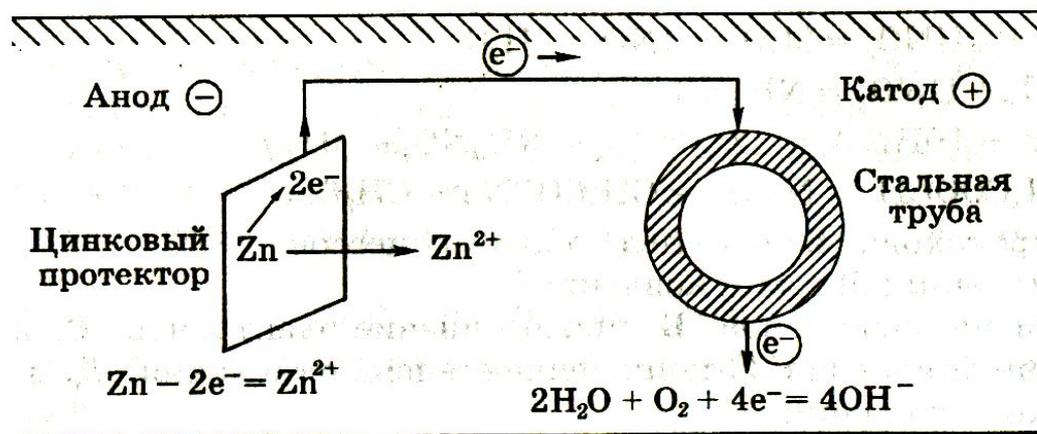
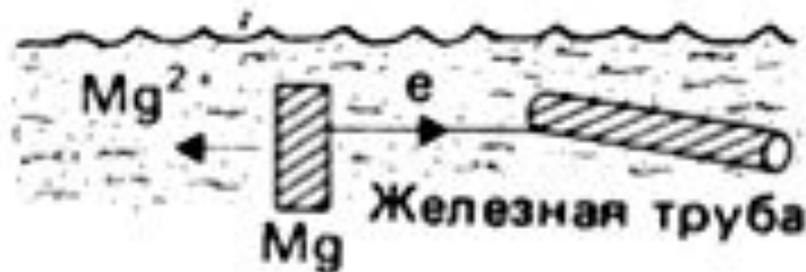
Защиту ведем более активным металлом, но не пленкой, а стержнем или пластиной!

(менее активный становится катодом и растворяться на может)

РЯД АКТИВНОСТИ МЕТАЛЛОВ / ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ РЯД НАПРЯЖЕНИЙ

Li Rb K Cs Ba Sr Ca Na Mg Be Al Mn Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn Pb (H) Cu Hg Ag Pt Au

активность металлов уменьшается →



7. Катодная защита

(Защитная пленка из менее активного металла!!
– с устойчивой к кислороду оксидной пленкой)

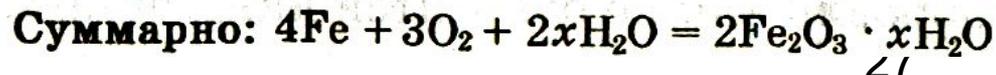
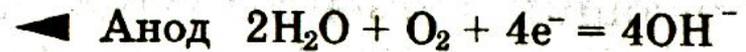
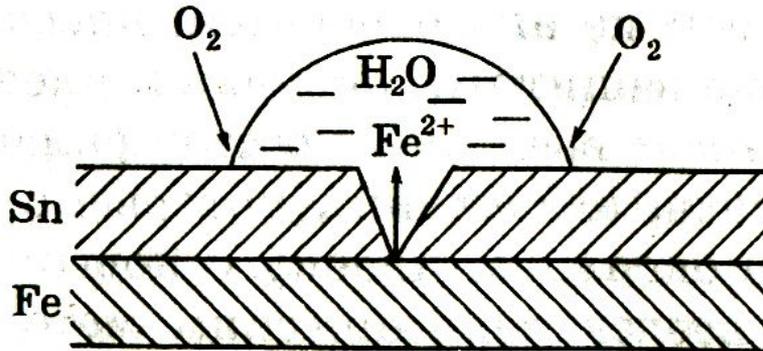
РЯД АКТИВНОСТИ МЕТАЛЛОВ / ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ РЯД НАПРЯЖЕНИЙ
Li Rb K Cs Ba Sr Ca Na Mg Be Al Mn Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn Pb (H) Cu Hg Ag Pt Au
активность металлов уменьшается →

Луженое железо (покрытое оловом Sn)

Олово имеет плотную оксидную пленку, устойчиво к кислороду и воде воздуха. Однако, при механических повреждениях железо оголяется, становится анодом и разрушается.

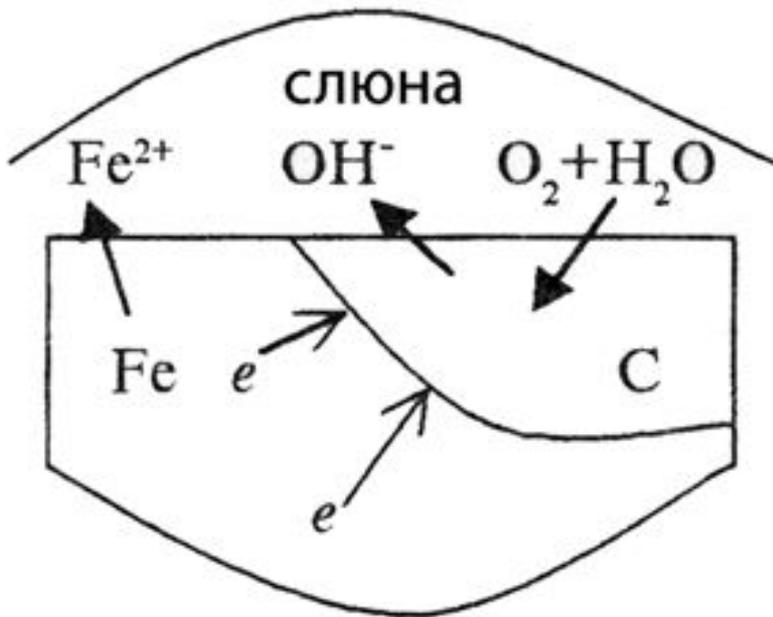
Коррозия при этом усиливается!!

Катодное покрытие называют опасным!



Учет коррозионных свойств при создании стоматологических материалов

Коррозия протеза из нержавеющей стали



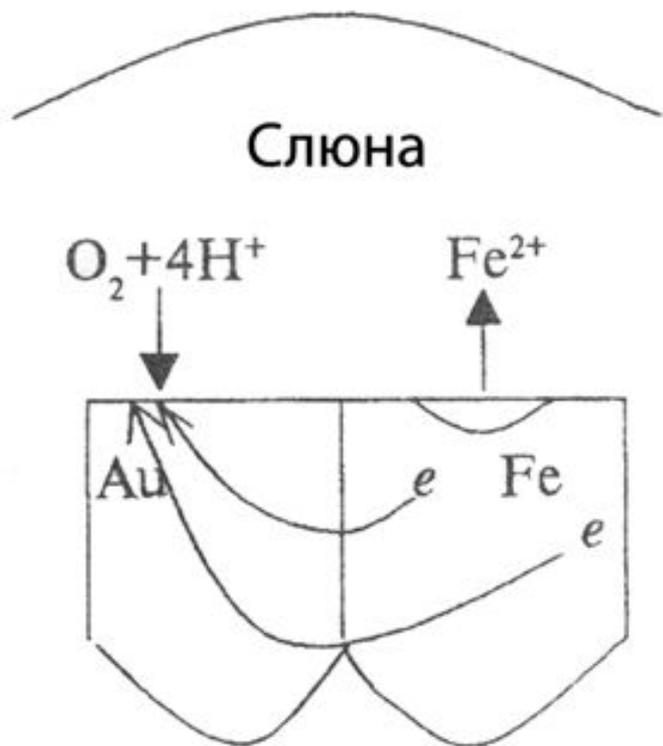
– образуются наросты бурого цвета

Параллельно протекает реакция



- у больных с протезами из нержавеющей стали появляется кислый привкус и чувство жжения в полости рта

Коррозия при контакте золотого и железного протезов



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

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

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

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

Уравнение Нернста.

$$e = e^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \qquad e = e^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$



Вальтер Нернст
(25.06.1864 –
18.11.1941)



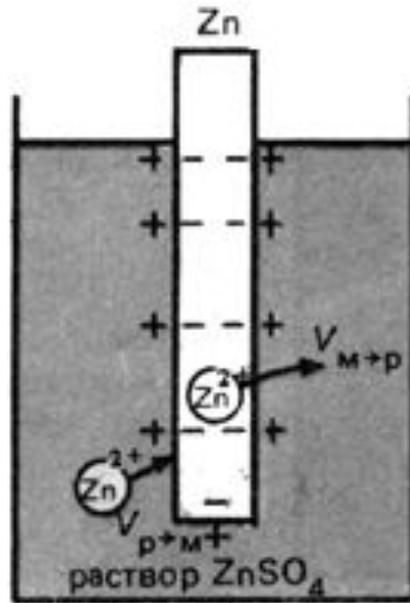
В 1888-1889 гг. Нернст изучал поведение электролитов при пропускании электрического тока и открыл фундаментальный закон, известный как уравнение Нернста.

Закон устанавливает зависимость между электродвижущей силой (разностью потенциалов) и концентрацией ионов и позволяет предсказать максимальный потенциал, который может быть получен в результате электрохимического взаимодействия.

Нобелевская премия по химии (1920)
«в признание его работ по термодинамике».

Возникновение электродных потенциалов. Электроды I рода.

Электроды I рода – металл, погруженный в раствор собственной соли.



Zn | Zn²⁺

— граница раздела **ТВ-Ж**

||— граница раздела **Ж-Ж**

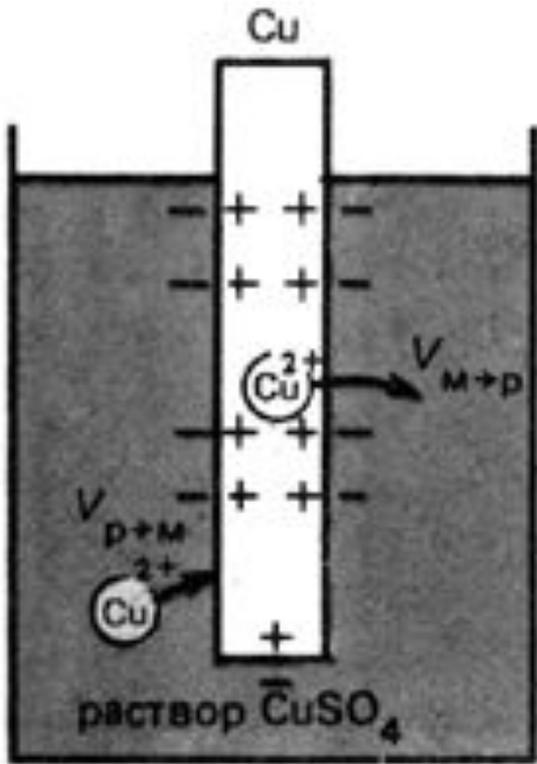
а) Цинковый электрод (I рода)



$$e_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0.76 + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Zn}^{2+}}$$

Поскольку $a_{\text{Zn}} = 1$,

$$e^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0.76\text{В}$$



б) Медный электрод (I рода)

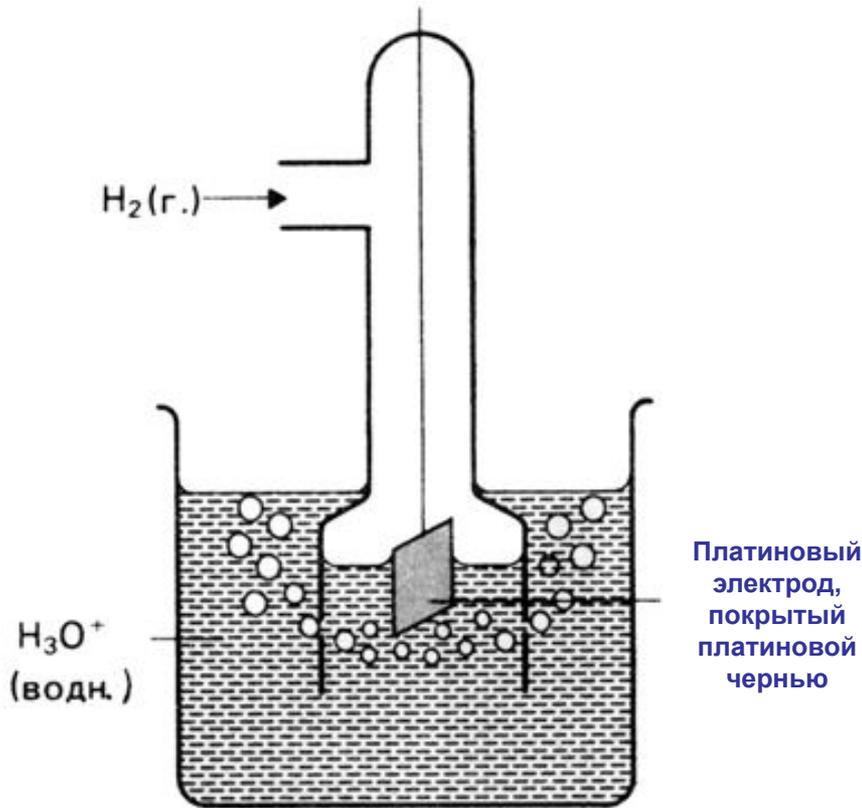


$$e_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0.345 + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Cu}^{2+}}$$

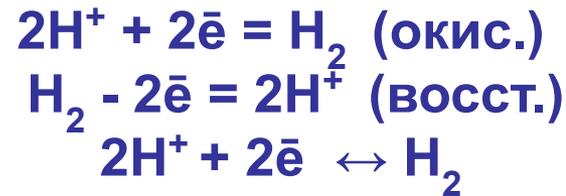
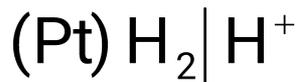


в) Водородный электрод (1 рода, но... используется и как электрод сравнения, и как электрод определения)

Стандартный водородный электрод - электрод, в котором давление водорода - 101 кПа, а активность ионов водорода - 1г-ион/л.



Водородный электрод



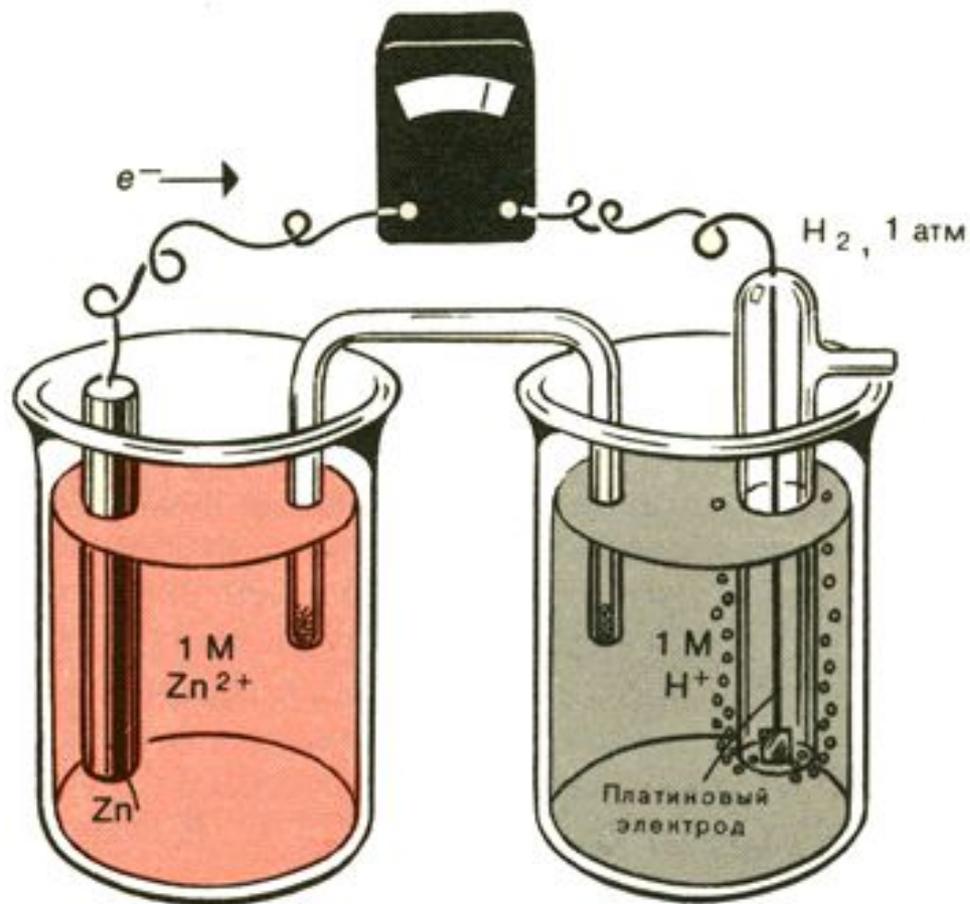
$$e_{H^+/H_2} = e^0 + \frac{0,059}{2} \lg a_{H^+}^2$$

$$e_{H_2}^0 = 0 \quad (a_{H^+} = 1, pH = 0)$$

$$e_{H^+/H_2} = 0 + 0,059 \lg a_{H^+} = -0.059 pH$$

Потенциал стандартного водородного электрода для всех температур условно принят за ноль

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



Электрохимический элемент с цинковым и водородным электродами.

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

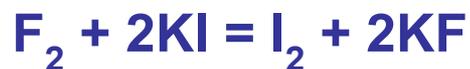
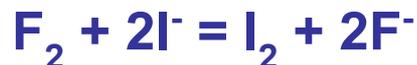
Электрод	Электродный процесс	φ°, В
$\text{Li}^+, \text{Li}^\circ$	$\text{Li}^\circ - \bar{e} \leftrightarrow \text{Li}^+$	- 3,24
$\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}^\circ$	$\text{Zn}^\circ - 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+}$	- 0.762
$\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^\circ$	$\text{Fe}^\circ - 2\bar{e} \leftrightarrow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

Направление окислительно – восстановительных реакций

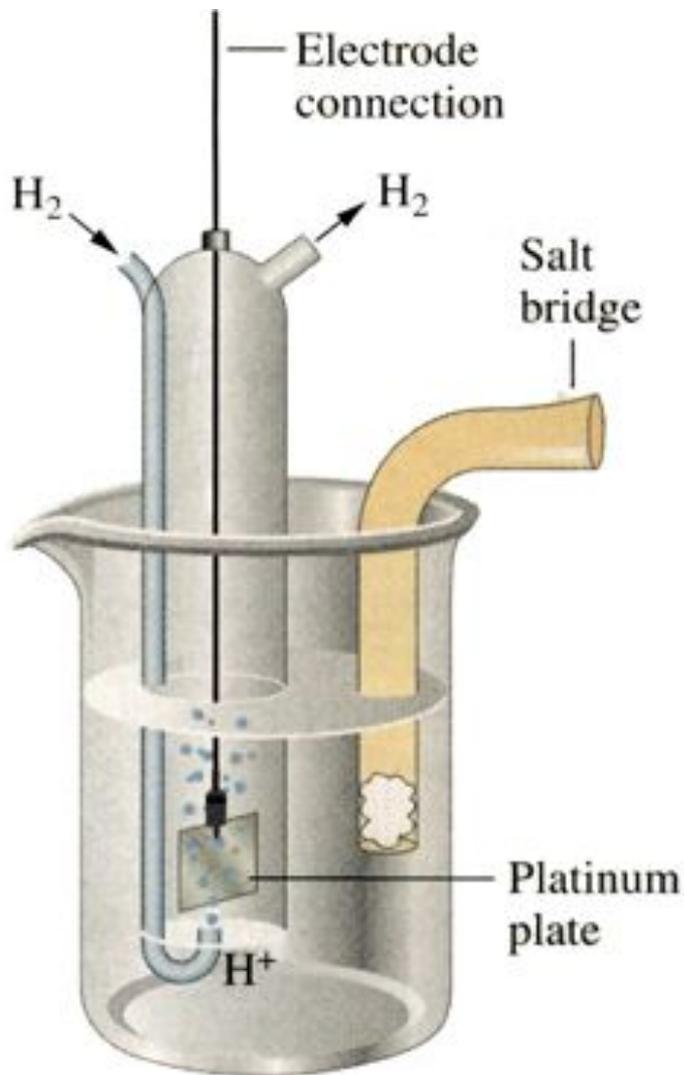
Пользуясь значениями e^0 , можно прогнозировать возможность протекания и направление окислительно-восстановительной реакции.

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

Оставшиеся вещества есть продукты реакции.



Если водородный электрод погружать в растворы с различной активностью ионов H^+ , потенциал его будет меняться, что используется для определения активности H^+ в различных средах, то есть для измерения pH растворов.



$$e_{2H^+ / H_2} = -0,059pH$$

В этом случае водородный электрод является электродом 1 рода (определения)

Электроды сравнения - II рода

Металл, на который нанесен слой трудно растворимой соли, погружен в раствор хорошо растворимой соли, содержащей тот же (одноименный) ион.

Потенциал зависит от концентрации аниона !

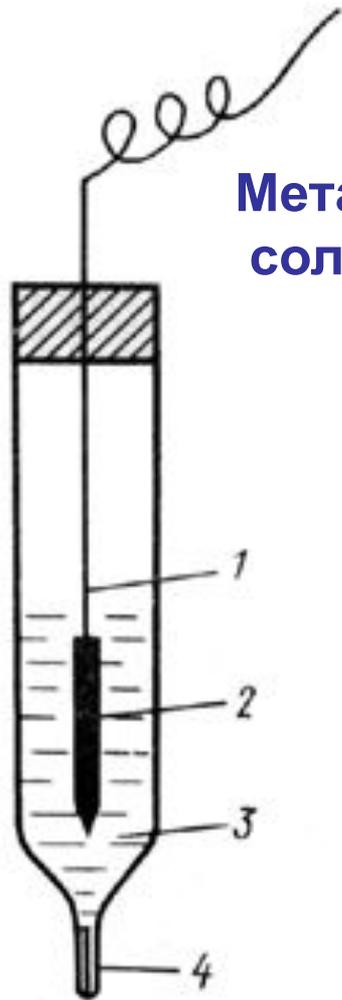
а) Хлорсеребряный электрод



$$e_{\text{x.c.}} = e_{\text{x.c.}}^0 - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-}$$

$$e_{\text{x.c.}}^0 (\text{KCl}_{a=1}) = 0,222\text{В}$$

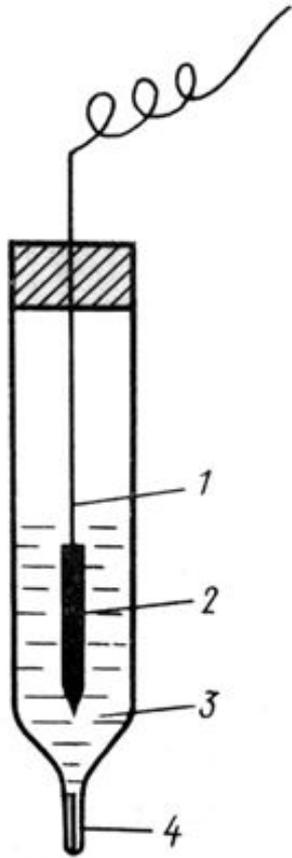
$$e_{\text{x.c.}}^0 (\text{KCl}_{\text{насыщ}}) = 0,201\text{В}$$



Хлорсеребряный электрод:

1 — серебряная проволока; 2 — слой AgCl; 3 — раствор KCl; 4 — микроцель

Вывод уравнения потенциала хлорсеребряного электрода:



- 1 – серебряная проволока
- 2 – слой AgCl
- 3 – раствор KCl
- 4 – микроцель с асбестовой прокладкой

$$e_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = e_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,059 \lg a_{\text{Ag}^+}$$

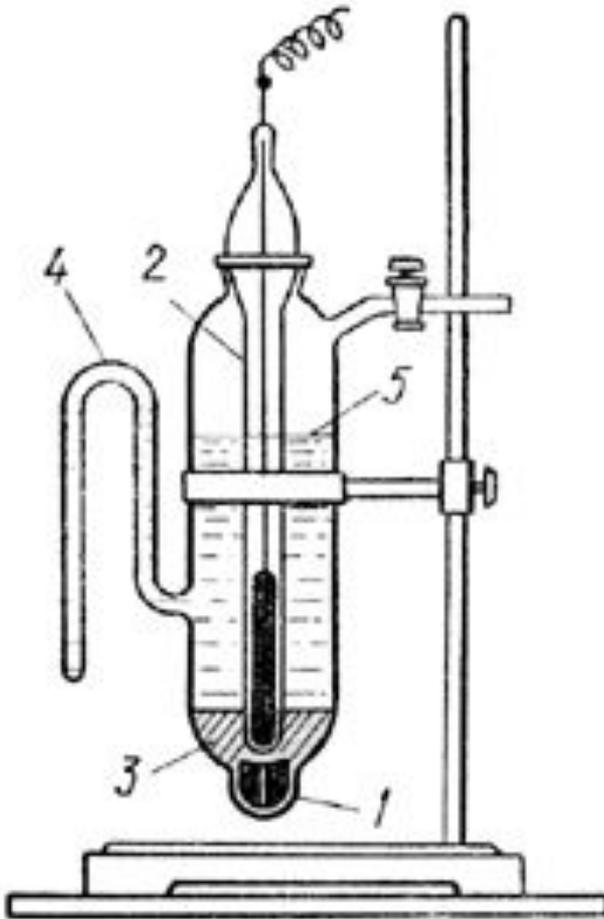


$$[\text{Ag}^+] = \frac{\text{ПР}_{\text{AgCl}}}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1,8 \cdot 10^{-10}}{1} = 1,8 \cdot 10^{-10}$$

$$e_{\text{x.c.}} = 0,799 + 0,059 \lg \text{ПР}_{\text{AgCl}} - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-} = e_{\text{x.c.}}^0$$

$$= 0,799 + 0,059 \lg 1,8 \cdot 10^{-10} = e_{\text{x.c.}}^0 = 0,222 \text{В}$$

6) Ртутно-каломельный электрод



- 1 - ртуть;
 2 - медный контакт;
 3 - паста из ртути и каломели- Hg_2Cl_2
 4 - соединительный сифон;
 5 - раствор KCl .

$$e_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}} = e_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}}^0 + 0,059 \lg a_{\text{Hg}_2^{2+}}$$

$$\text{ПР}_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = 1,3 \cdot 10^{-18};$$

$$e_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}}^0 = 0,85 \text{ В}$$

$$e_{\text{калом}} = \underbrace{0,85}_{\text{X X}} + \underbrace{0,059}_{\text{X X}} \lg \text{ПР} - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-}$$

$$e_{\text{калом}}^0$$

$$e_{\text{калом}}^0 (\text{KCl}_{a=1}) = 0,282 \text{ В}$$

$$e_{\text{калом}}^0 (\text{KCl}_{\text{насыщ}}) = 0,245 \text{ В}$$

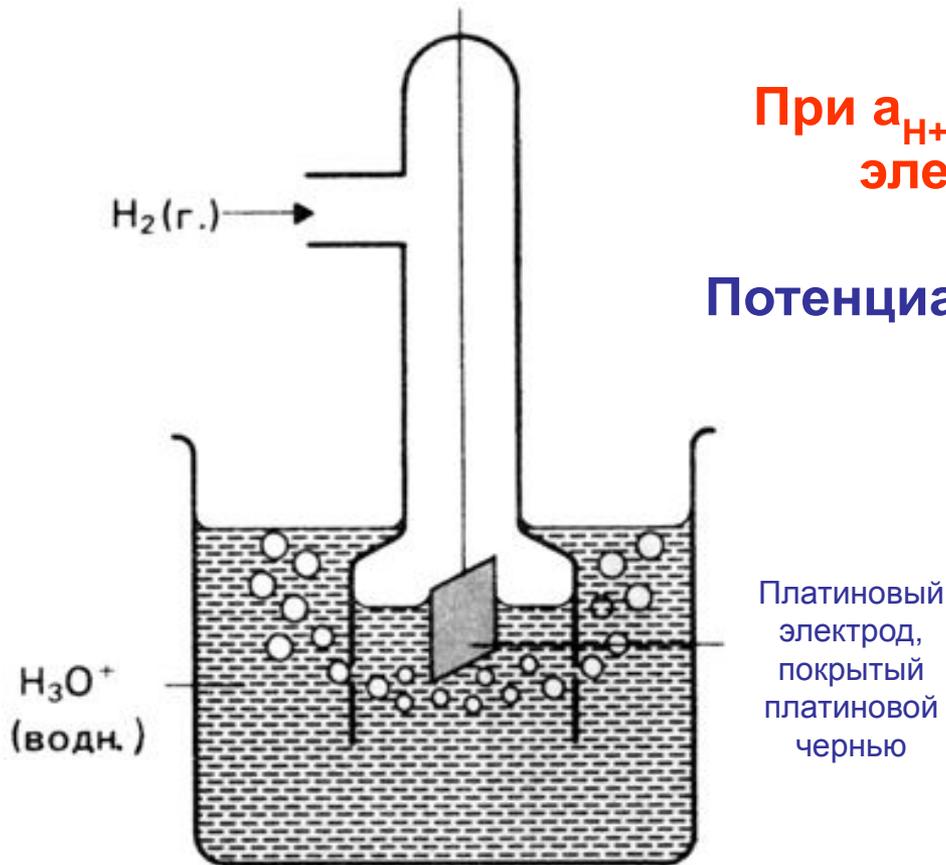
Альтернативная конструкция ртутно-каломельного электрода



в) Водородный электрод

При $a_{\text{H}^+}=1$ (рН=0) также является электродом сравнения!!!

Потенциал его для всех температур принят за ноль



Водородный электрод

Ионселективные (мембранные) электроды.

1. Стекланный электрод



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



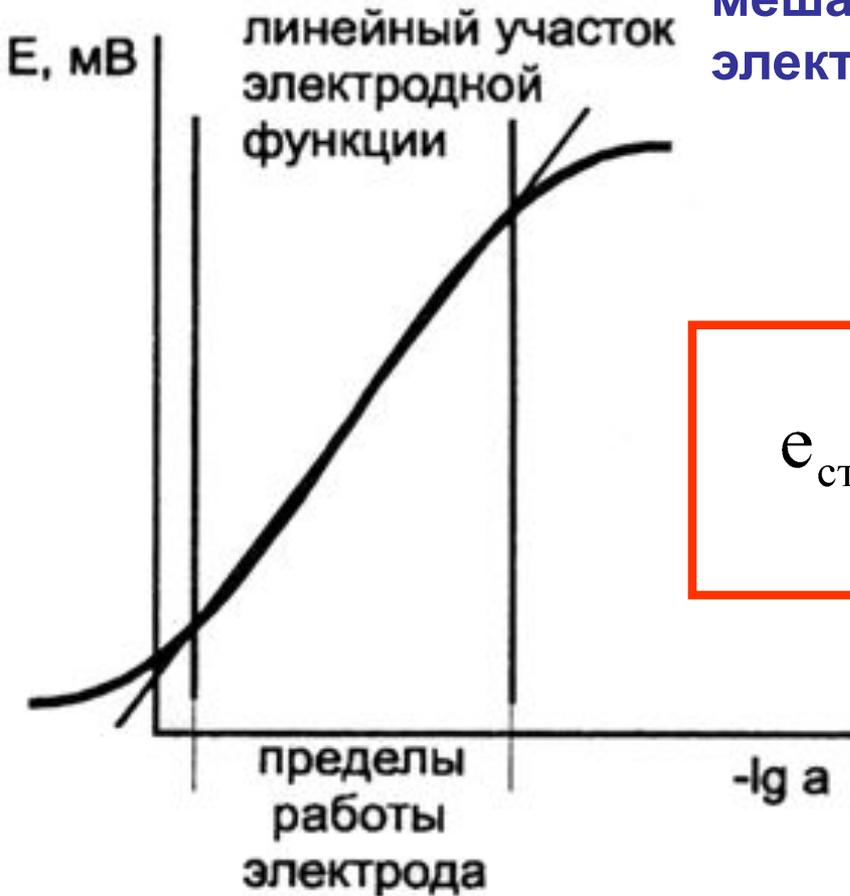
$$e_{\text{ст.}} = e_{\text{ст.}}^0 + 0,059 \lg a_{\text{H}^+}$$

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

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

- 1 - хлорсеребряный электрод;
2 - раствор HCl

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



Калибровочная кривая ионоселективного электрода.

Уравнению Никольского:

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

k – коэффициент селективности.

a_{X} – активность мешающих ионов

z_{X} – заряд мешающих ионов



НИКОЛЬСКИЙ
Борис Петрович
(14.10.1900 – 4.01.1990)

**Советский физико-химик и радиохимик, академик.
Окончил Ленинградский университет в 1925 году.**



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

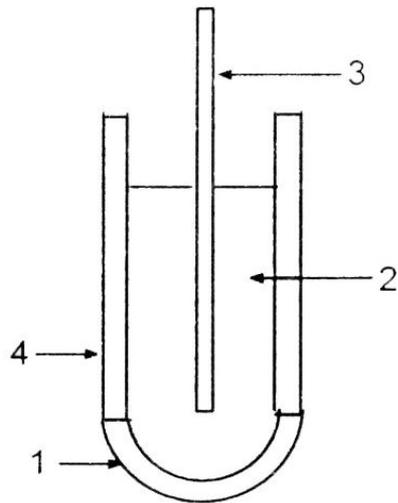
Предложил (1932–1937) ионообменную теорию стеклянного электрода.

Разработал (1932) потенциометрический метод титрования.

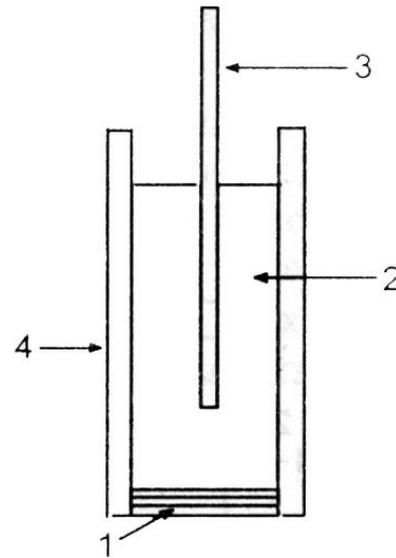
Провел (1965–1967) физико-химические исследования окислительно-восстановительной системы ферроцен – катион феррициния (компонент твердого ракетного топлива)

Выполнил цикл работ в области прикладной и теоретической радиохимии.

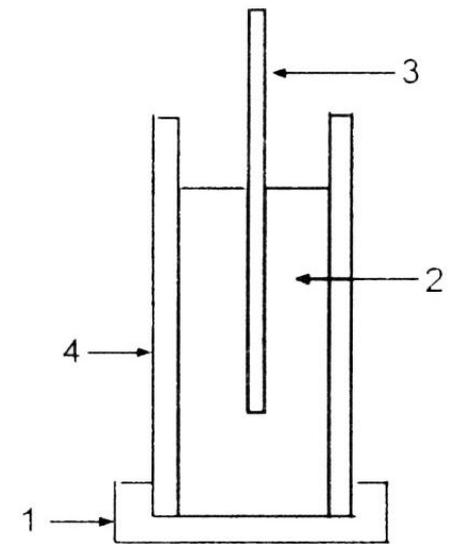
Схемы устройства ионселективных (ИСЭ) электродов:



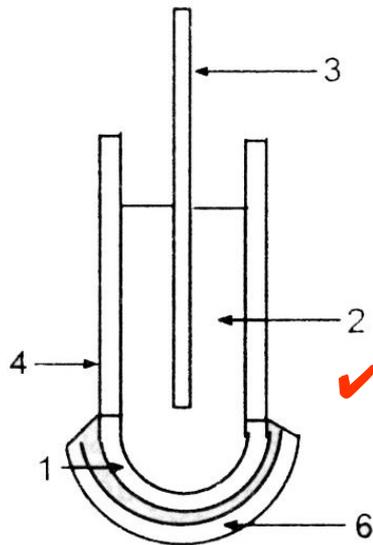
✓ **стеклянный электрод**



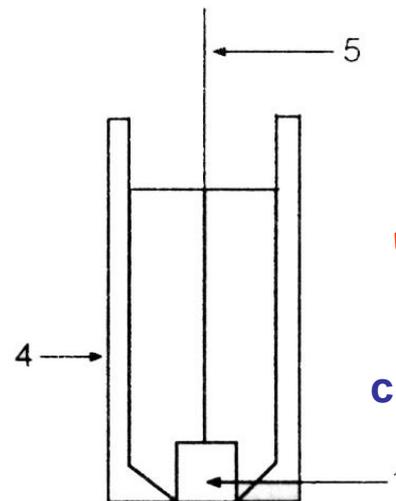
✓ **электрод с твердой мембраной**



✓ **электрод с жидкостной пластифицированной мембраной**



✓ **ферментный электрод**



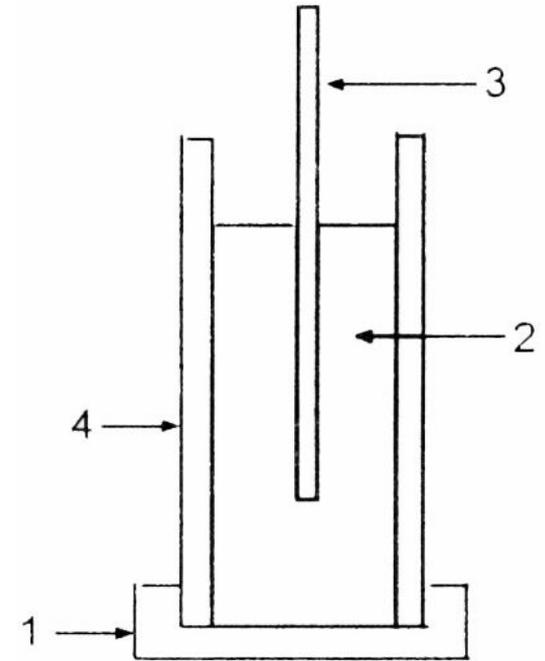
✓ **электрод с твердой мембраной с металлическим контактом.**

2. Жидкостные ионселективные (ИСЭ) электроды

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

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

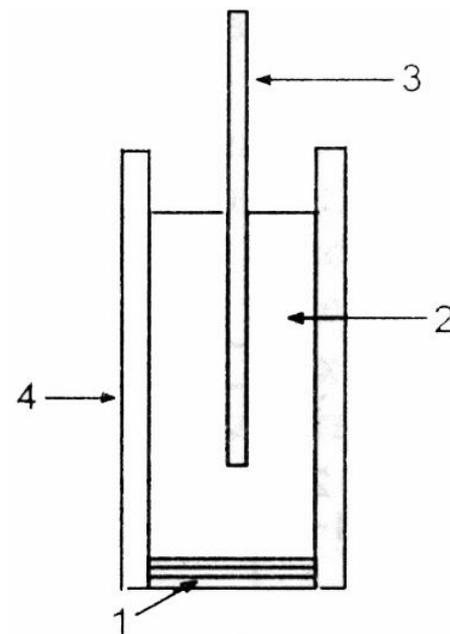
Механическая непрочность пористых мембран, неизбежное попадание органической фазы в анализируемый раствор затрудняют применение ИСЭ с жидкими мембранами в биомедицинских исследованиях.



электрод с жидкостной
пластифицированной
мембраной

3. Пленочные ионселективные (ИСЭ) электроды

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

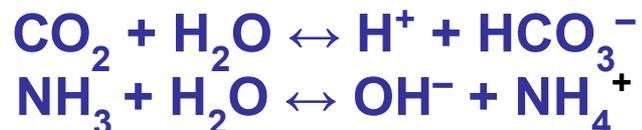


электрод с
твердой мембраной

4. Газовые электроды

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

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



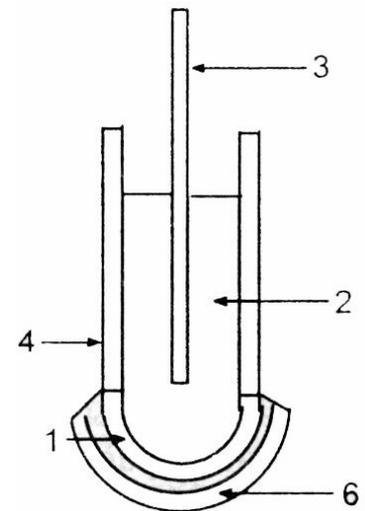
5. Ферментные электроды

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

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

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

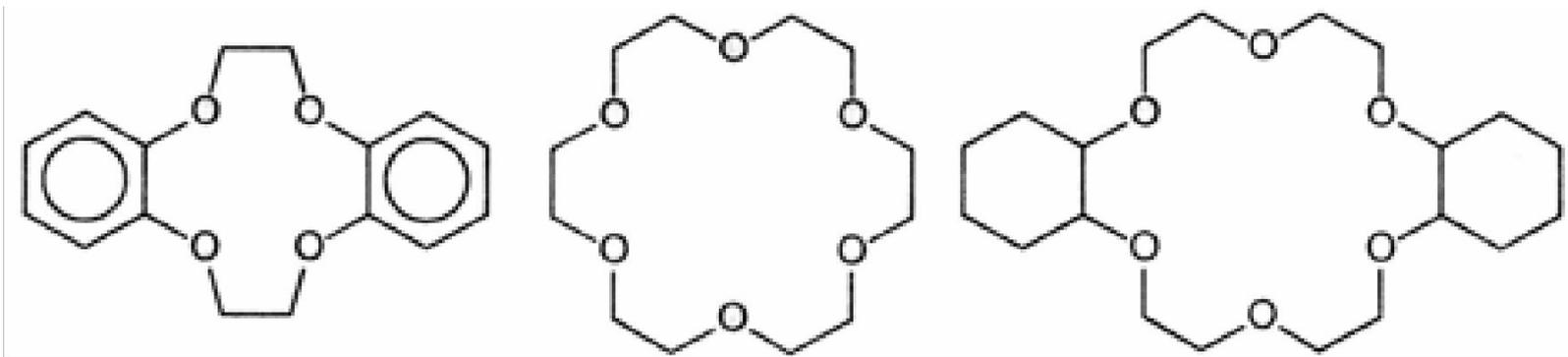
<i>Определяемое вещество</i>	<i>Фермент, включенный в мембрану</i>	<i>Вещество, определяемое датчиком</i>
Глюкоза	Глюкозооксидаза	H_2O_2
Мочевина	Уреаза	NH_4^+
Глутамин	Глутаминаза	NH_4^+
Аспарагин	Аспарагиназа	NH_4^+
L-аминокислоты	L-аминооксидаза	NH_4^+
D-аминокислоты	D-аминооксидаза	NH_4^+
Амигдалин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



ферментный электрод

Ионофоры (краун - эфиры)

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

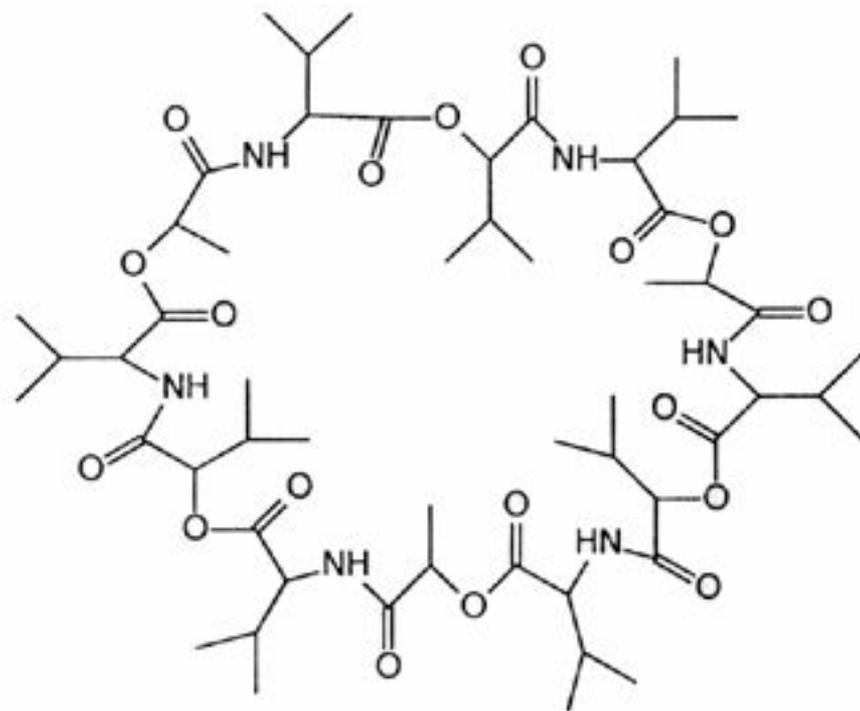


дибензо-12-краун-4

18-краун-6

Дициклогексил-18-краун-6

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



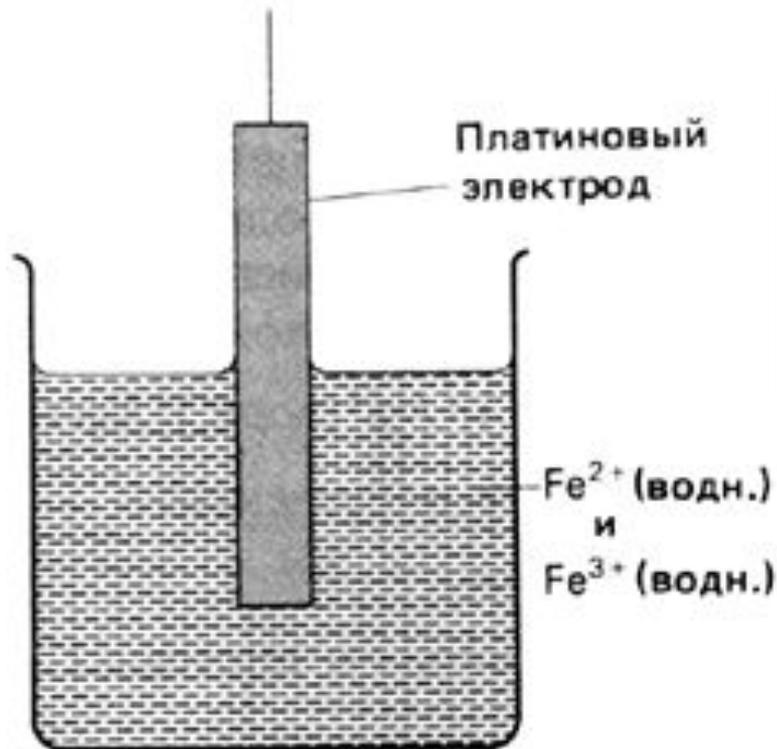
Валиномицин.

6. Окислительно-восстановительные электроды

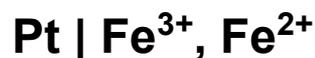
Окислительно-восстановительные электрод

- инертный, благородный металл (Pt, Au) погружен в раствор, содержащий окислительно-восстановительную систему.

Уравнение Петерса (Нернста)



Ион-ионный полуэлемент.



$$e_{\text{O/V}} = e_{\text{O/V}}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{O}}}{a_{\text{B}}}$$

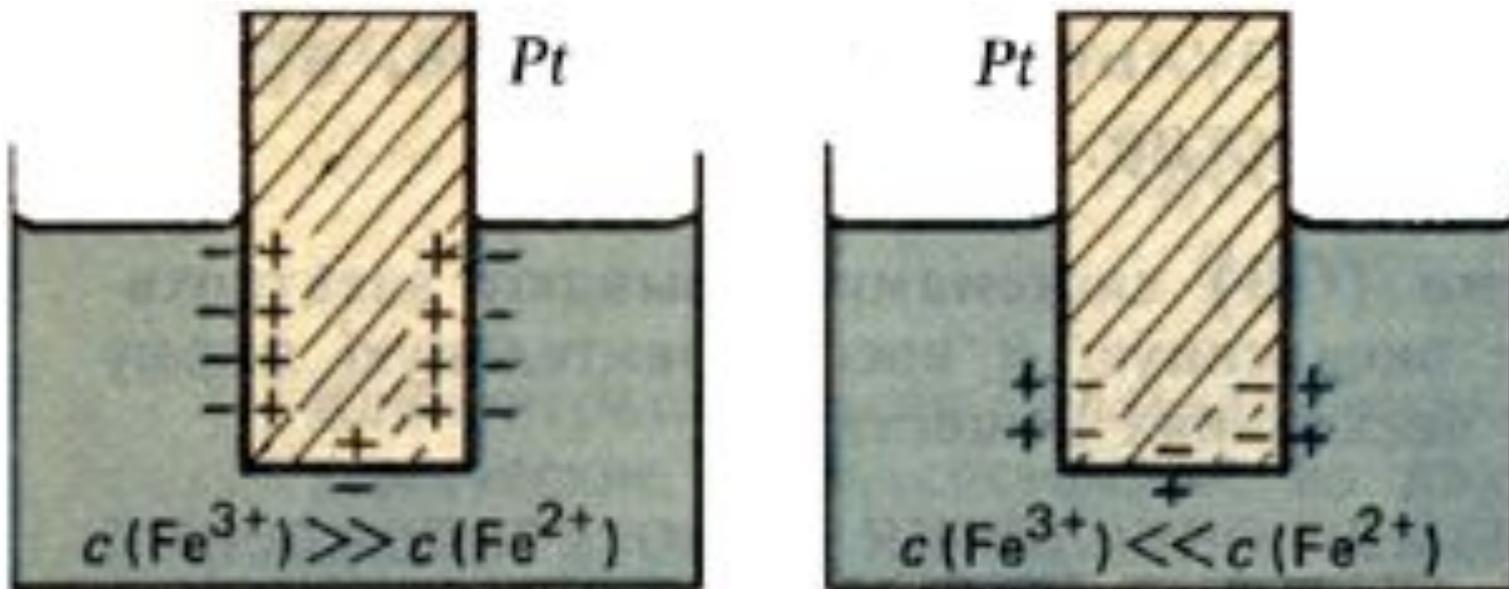


Уравнение впервые приводится в статье Петерса в 1898 году. Уравнение, выведенное Нернстом - частный случай, когда окислителем являются ионы металлов или H⁺ !!!!!

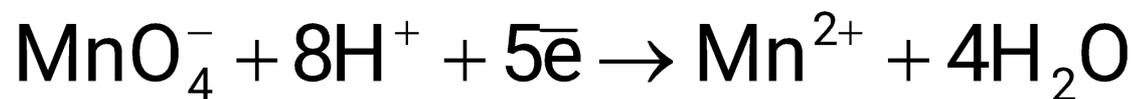
Возникновение окислительно-восстановительного потенциала. (зачем нужен платиновый электрод?!)

Поскольку ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} гидратированы, для переноса электронов требуется преодолеть энергетический барьер. Поэтому для перехода электронов от ионов Fe^{2+} к ионам Fe^{3+} в растворе необходим посредник - инертный металл.

Переход электронов от иона Fe^{2+} на инертный металл и с поверхности металла к иону Fe^{3+} характеризуется гораздо меньшей энергией активации, при этом на поверхности металла образуется двойной электрический слой.



Если в окислительно-восстановительное уравнение входят ионы водорода, то потенциал данной системы зависит также от pH раствора:



$$e_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{a_{\text{MnO}_4^-} \cdot a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{Mn}^{2+}}}$$

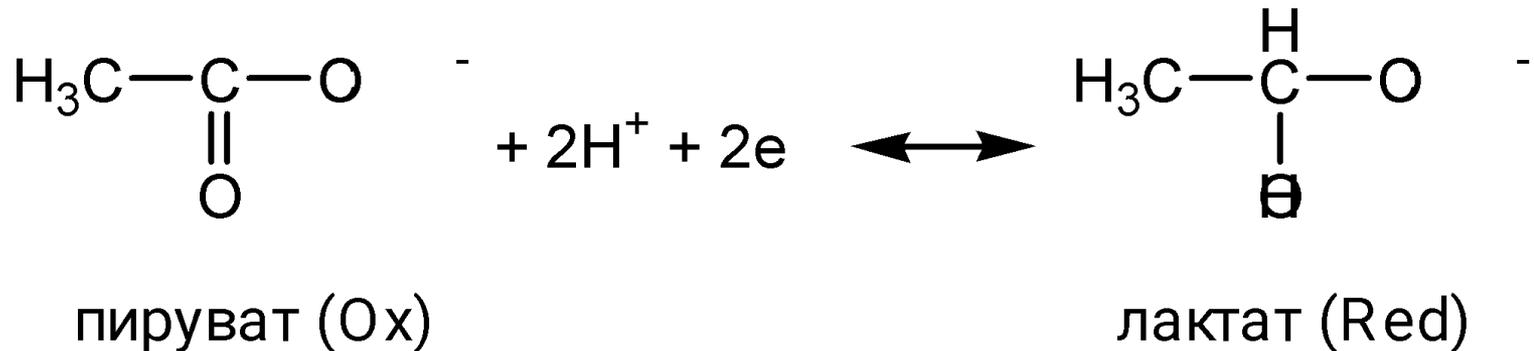
В сильноокислых средах окислительная способность таких систем резко возрастает !

$$\text{при } \text{pH} = 0 \quad (a_{\text{H}^+} = 1) \quad e = 1,51\text{В}$$

$$\text{при } \text{pH} = 7 \quad (a_{\text{H}^+} = 10^{-7}) \quad e = 0,85\text{В}$$

Окислительно-восстановительные потенциалы биологических систем

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



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

Уравнение Нернста (Петерса) принимает вид:

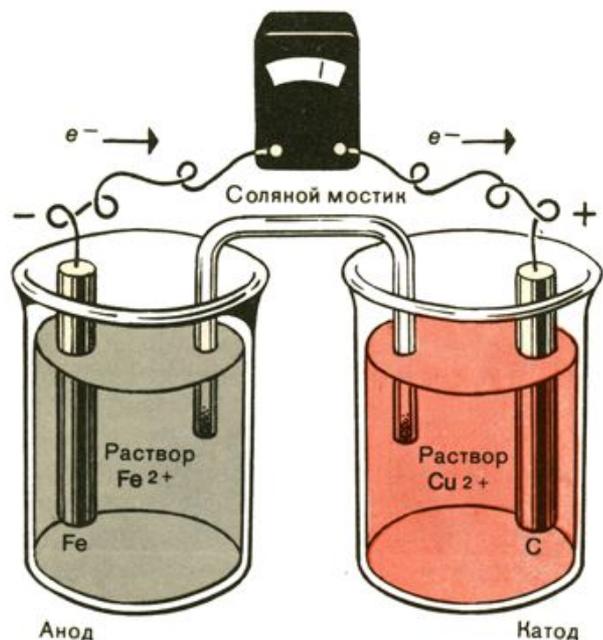
$$e_{\text{норм.}} = e_{\text{O/V}}^{\circ} - 0.059\text{pH} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{O}}}{a_{\text{В}}}$$

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

где

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

Гальванические элементы



- системы, состоящие из двух или нескольких электродов, в которых энергия химическая переходит в электрическую.

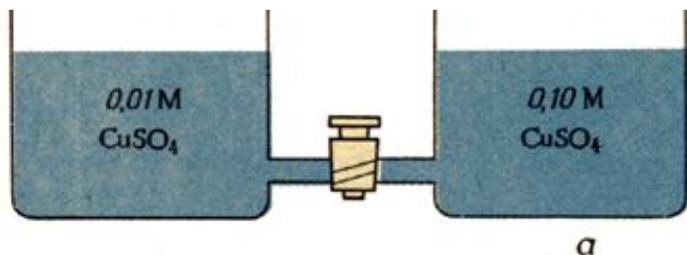
Классификация

1. Концентрационные (с «переносом»)

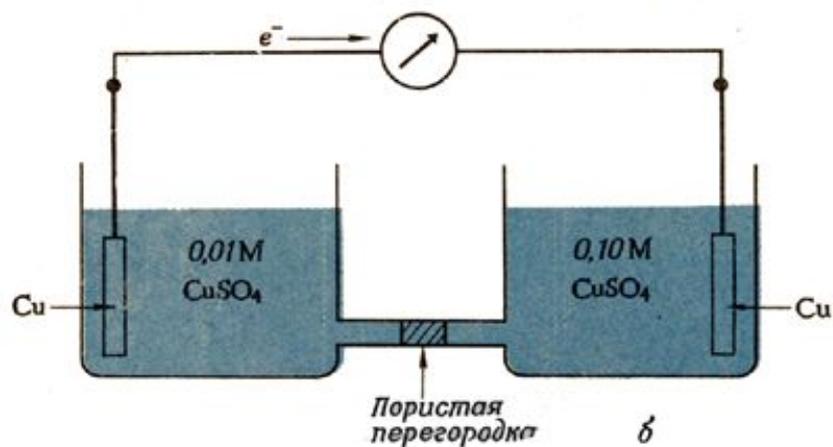
– два одинаковых электрода 1 рода погружены в растворы солей разных концентраций.

Справа помещается электрод с раствором большей концентрации.

Медно-медный концентрационный гальванический элемент.

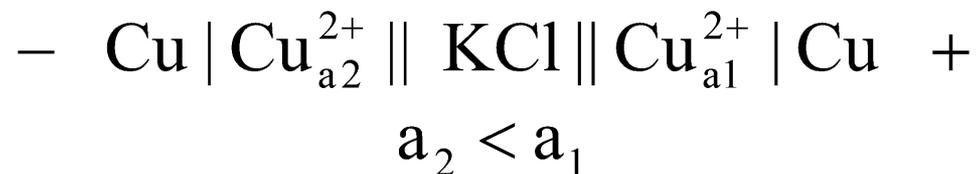


а



Пористая
перегородка

б



Помним, что всегда происходят процессы:

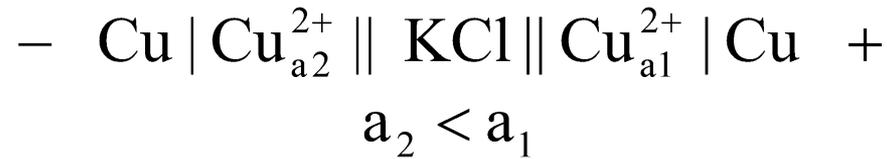
- на аноде – окисление (растворение)
- на катоде – восстановление (осаждение)

Левый электрод- окисление: $\text{Cu (тв.)} - 2e^- \rightarrow \text{Cu}^{2+}$
(растворение)

Правый электрод- восстановление: $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu (тв.)}$
(осаждение)

Полная реакция: $\text{Cu}^{2+} (0,1 \text{ M}) \rightarrow \text{Cu}^{2+} (0,01 \text{ M})$

Расчет ЭДС для концентрационных гальванических элементов



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

$$E = e_1 - e_2$$

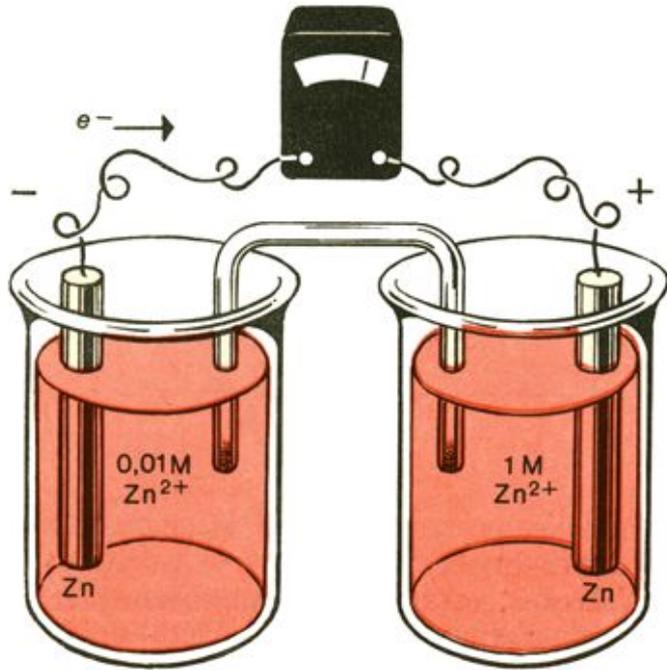
$$E = 0.345 + \frac{0,059}{2} \lg a_{1\text{Cu}^{2+}} - 0.345 - \frac{0,059}{2} \lg a_{2\text{Cu}^{2+}} = \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{1\text{Cu}^{2+}}}{a_{2\text{Cu}^{2+}}}$$

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

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

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

Цинк - цинковый концентрационный электрохимический элемент.



Левый электрод: $\text{Zn (тв.)} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}^{2+}$
(растворение)

Правый электрод: $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn (тв.)}$
(осаждение)

Полная реакция: $\text{Zn}^{2+} (1 \text{ M}) \rightarrow \text{Zn}^{2+} (0,01 \text{ M})$

$$e_{1\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0.76 + \frac{0,059}{2} \lg a_{1\text{Zn}^{2+}} \quad e_{2\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0.76 + \frac{0,059}{2} \lg a_{2\text{Zn}^{2+}}$$

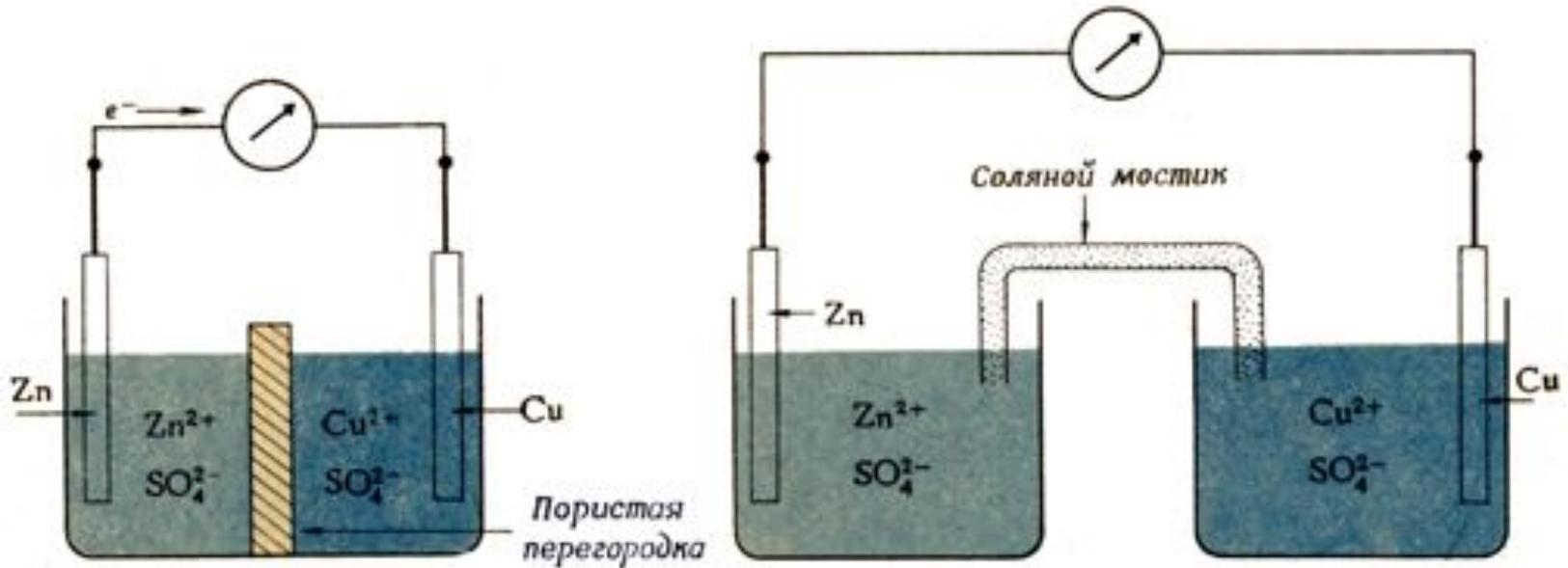
$$E = e_1 - e_2$$

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

2. Биметаллические гальванические элементы

- два разных металлических электрода погружены в растворы собственных солей

Медно–цинковый гальванический элемент



| - граница раздела **ТВ-Ж** || - граница раздела **Ж-Ж**

Расчет ЭДС в биметаллических гальванических элементах

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

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

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

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

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

При разных активностях:

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

3. Гальванические элементы без переноса

Правила составления:

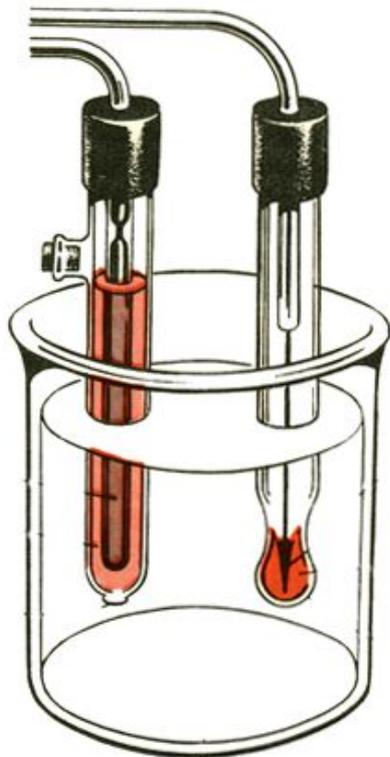
- ✓ Справа помещаем электрод с большим e^0 ;
- ✓ Для электрода определения пишем уравнение Нернста, для электрода сравнения – цифру;

$$e_{\text{водородн.}}^0 = 0$$

$$e_{\text{х.с.}}^0 (\text{KCl}_{a=1}) = 0,222\text{В}$$

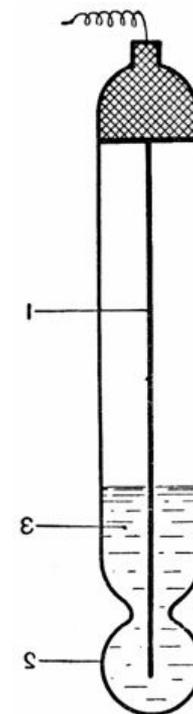
$$e_{\text{х.с.}}^0 (\text{KCl}_{\text{насыщ}}) = 0,201\text{В}$$

- ✓ ЭДС – разность потенциалов правого и левого электродов



Стекло-хлорсеребряный гальванический элемент

1 - хлорсеребряный электрод;
2 - раствор HCl



Расчет ЭДС для стеклянно-хлорсеребряного гальванического элемента

$$E = e_{\text{ст}} - e_{\text{х-с}}$$

$$E = e_{\text{ст.}}^0 - 0,059\text{pH} - 0,201$$

$$E = 0,400 - 0,059\text{pH} - 0,201$$

$$\text{pH} = \frac{0,400 - 0,201 - E}{0,059}$$

$$\text{pH} = \frac{0,199 - E}{0,059}$$

Поскольку ЭДС линейно зависит от рН раствора, концентрацию ионов водорода (а, следовательно, и значение рН) часто находят графически.

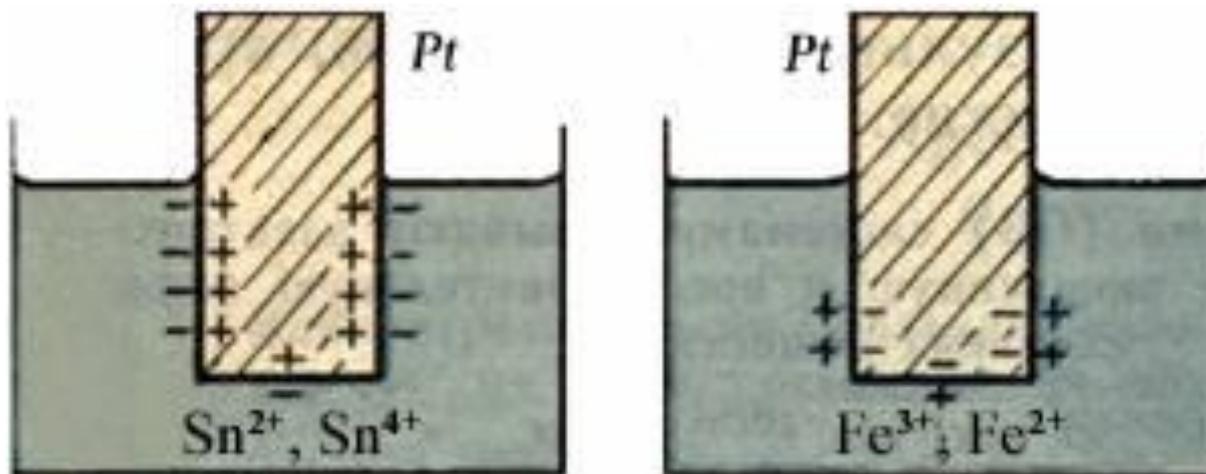


$$E = 0,400 - 0,059 \text{ рН} - 0,201$$

$$E = 0.199 - 0.059 \text{ рН}$$

Калибровочная кривая
ионоселективного электрода.

4. Окислительно-восстановительные гальванические элементы-инертный металл опущен в растворы разных окислительно-восстановительных систем:



$$e^{\circ} = -0,14\text{В}$$

$$e^{\circ} = 0,77\text{В}$$

Суммарная реакция:



ЭДС рассчитываем по формуле:

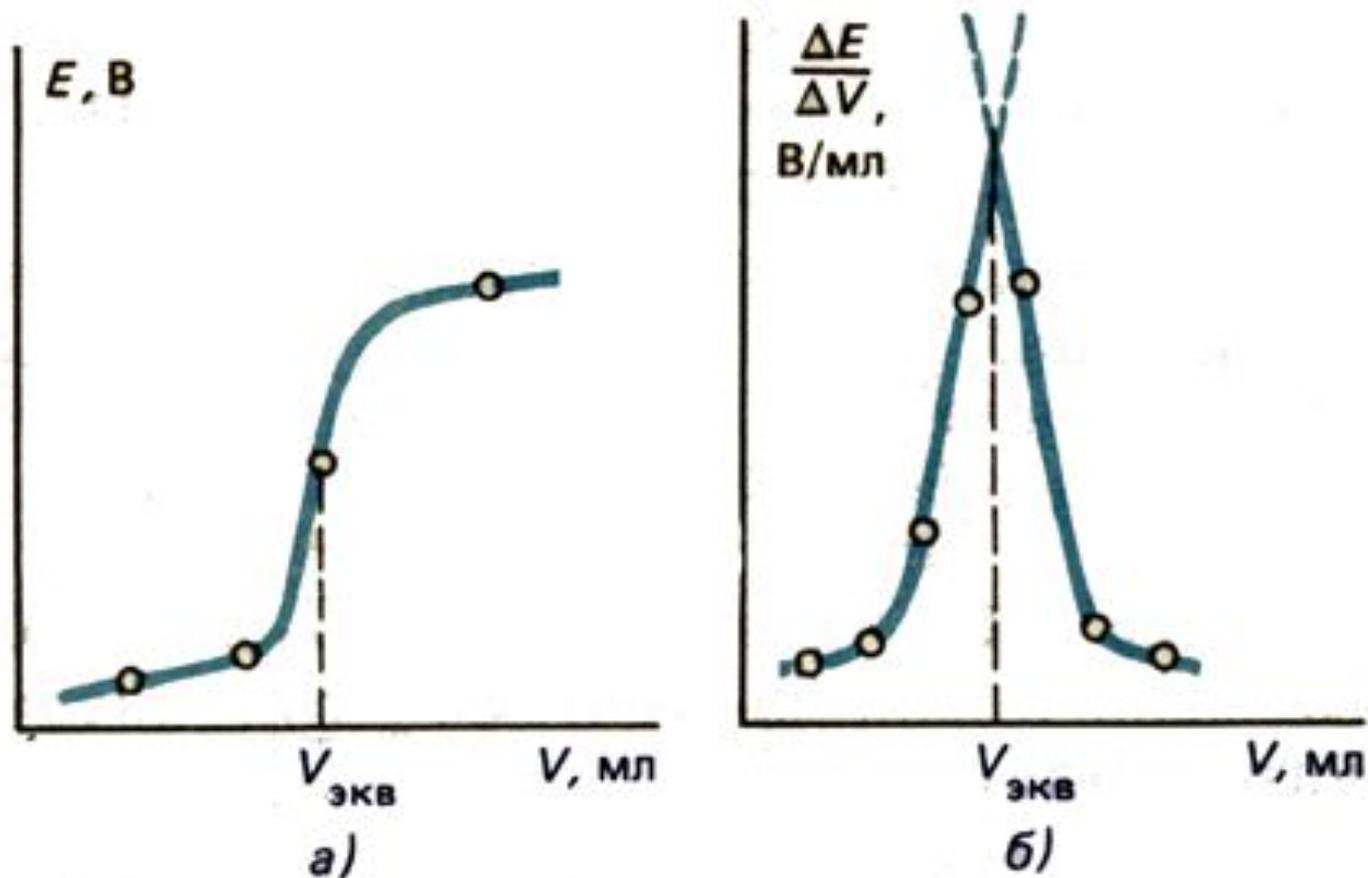
$$E = e^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - e^{\circ}_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} - \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Fe}^{2+}}^2 \cdot a_{\text{Sn}^{4+}}}{a_{\text{Fe}^{3+}}^2 \cdot a_{\text{Sn}^{2+}}}$$

Использование ЭДС в потенциометрическом титровании

Потенциометрическое титрование имеет ряд преимуществ перед титрованием с индикатором:

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

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



Определение точки эквивалентности в потенциометрическом титровании:

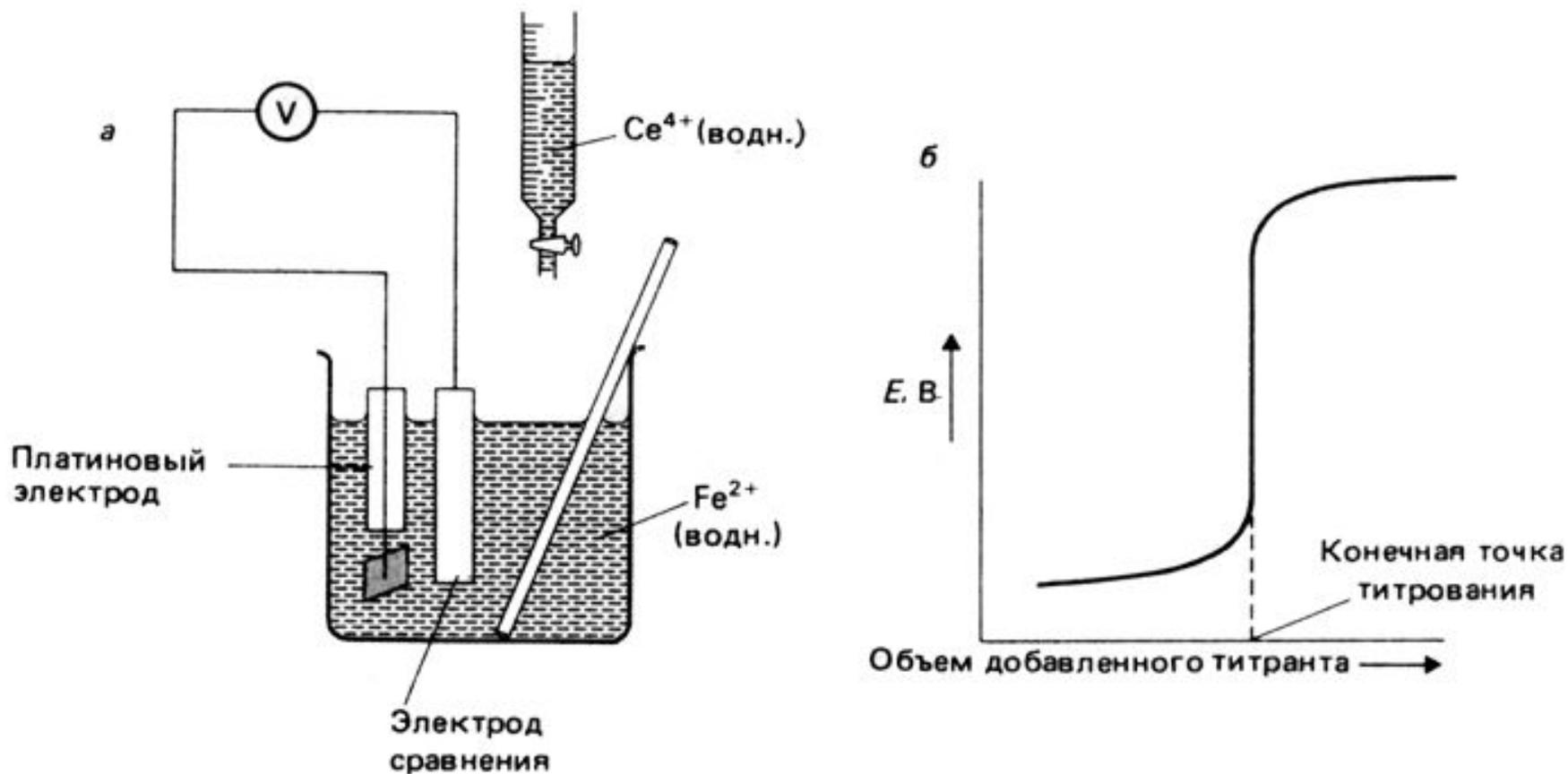
а — по графику $E = f(V)$; б — по графику $\frac{\Delta E}{\Delta V} = f_1(V)$

1. pH – метрическое

- используются стеклянный и хлорсеребряный электроды

$$E = 0,199 - 0,059\text{pH}$$

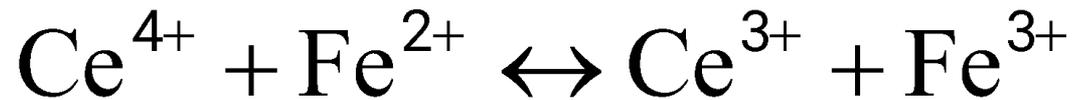
2. Окислительно-восстановительное титрование - используется инертный электрод в паре с электродом сравнения



Потенциометрическое титрование. *а* – титрование ионов Fe^{2+} ионами Ce^{4+} по реакции Fe^{2+} (водн.) + Ce^{4+} (водн.) \rightleftharpoons Fe^{3+} (водн.) + Ce^{3+} (водн.); *б* – типичная кривая потенциометрического титрования.

$$e^{\circ}_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = 1,74\text{B}$$

$$e^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77\text{B}$$



$$E = 1,74 - 0,77 + 0,059 \lg \frac{a_{\text{Ce}^{4+}} \cdot a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{Ce}^{3+}} \cdot a_{\text{Fe}^{3+}}}$$

Значение окислительно-восстановительных процессов в организме

1. **Прогноз совместимости лекарственных препаратов (йодид калия и нитрит натрия, перманганат калия и тиосульфат натрия – несовместимые пары);**
2. **Нахождение компромиссного потенциала мышечных тканей при диагностике ишемической болезни (норма - 170-220 мВ, снижение до 160 мВ - при болезни);**
3. **Использование сильных окислителей в качестве антисептических, противомикробных и дезинфицирующих средств (йод, перманганат калия, перекись водорода, соли меди, серебра).**

4. Разрушение токсических веществ, образующихся в ходе метаболизма

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

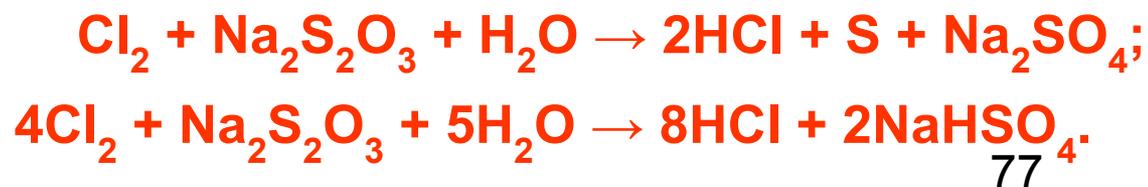
а) При отравлении тяжелыми металлами образуются трудно растворимые и поэтому практически неядовитые сульфиды:



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



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



5. Расчет потенциалов в схеме дыхательной цепи

В основе процесса дыхания лежит экзэргоническая окислительно-восстановительная реакция



При pH 7,0

$$\varphi^\circ = 0,815 \text{ В},$$

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

на 1 моль O_2 .

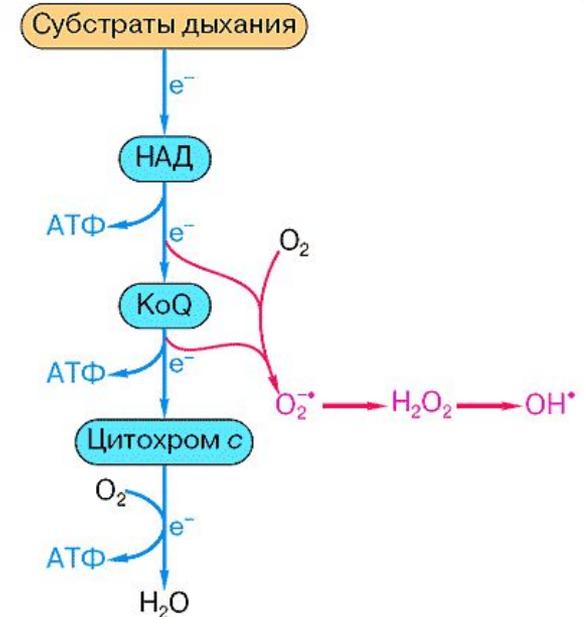
В биологических системах данная реакция никогда не осуществляется непосредственно, а реализуется через целый ряд промежуточных превращений, каждое из них требует участия определенного фермента.

Стандартные редокс-потенциалы биомолекул дыхательной цепи

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

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

ФАД – флавинадениндинуклеотид
НАД – никотинамидадениннуклеотид
КоQ – кофермент Q



Значение ионометрии

1. **Контроль водно-электролитного баланса и кислотно-щелочного состояния организма и его отдельных органов**

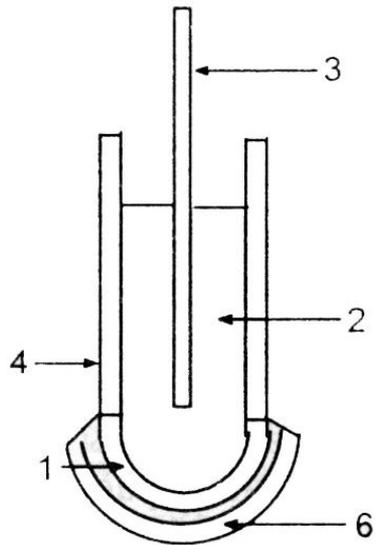
2. Определение состава лекарственных препаратов, ферментов, физиологических растворов, продуктов питания, почв, природных вод, атмосферы.

**3. Определение кислотности
желудочного сока** путем введения в
желудок больного капсулы с двумя
миниатюрными электродами-
стеклянного и хлорсеребряного

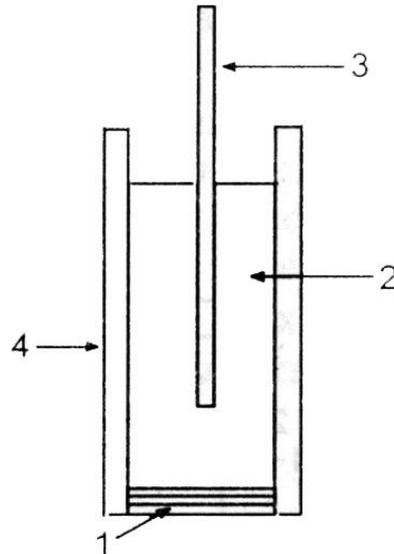
4. Непрерывный контроль кислотности во время хирургических операций.

5. Диагностика ряда кожных заболеваний

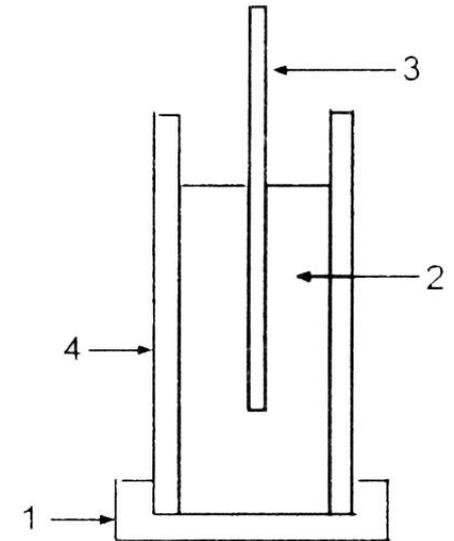
6. Измерение ионоселективными электродами активных концентраций Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , NH_4^+ , Pb^{2+} , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- ...



ферментный электрод



электрод с твердой мембраной

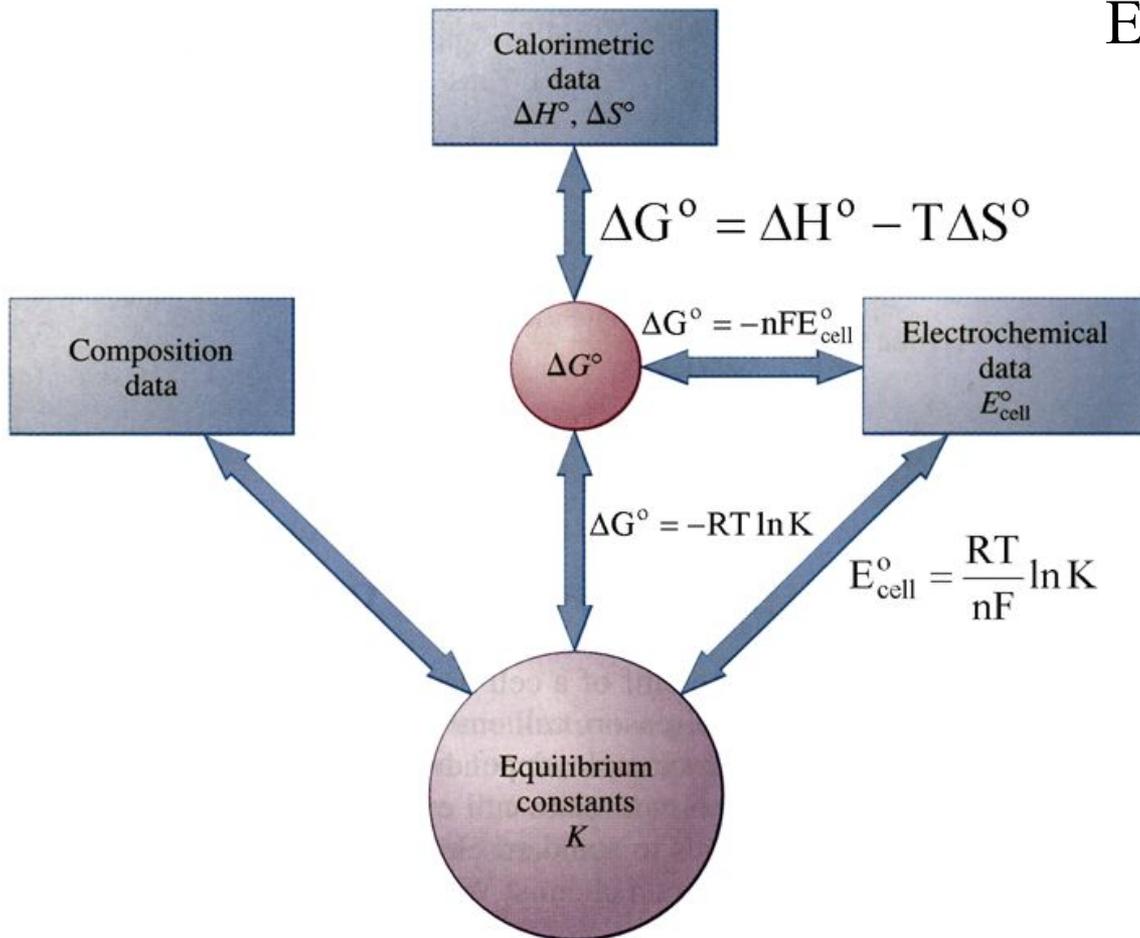


электрод с жидкостной пластифицированной мембраной

7. Расчет Кр реакций и ΔG по значениям ЭДС

$$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ} \quad (\text{все } a = 1)$$

$$E = \frac{RT}{nF} \lg K_{\text{равн.}}$$



8. Контроль за рН почв

Оптимальные диапазоны рН для выращивания :

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



Спасибо за внимание!