



**ОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ
КАФЕДРА ХИМИИ**

Лекция 6

**Электрохимия. Основные понятия электрохимии.
Электроды. Гальванические цепи. Окислительно-
восстановительные электроды**

- 1. Электродный потенциал.**
- 2. Строение ДЭС. Термодинамика ДЭС.**
- 3. Уравнение Нернста.**
- 4. Измерение величины электродных потенциалов.
Гальванические цепи.**
- 5. Типы электродов.**

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

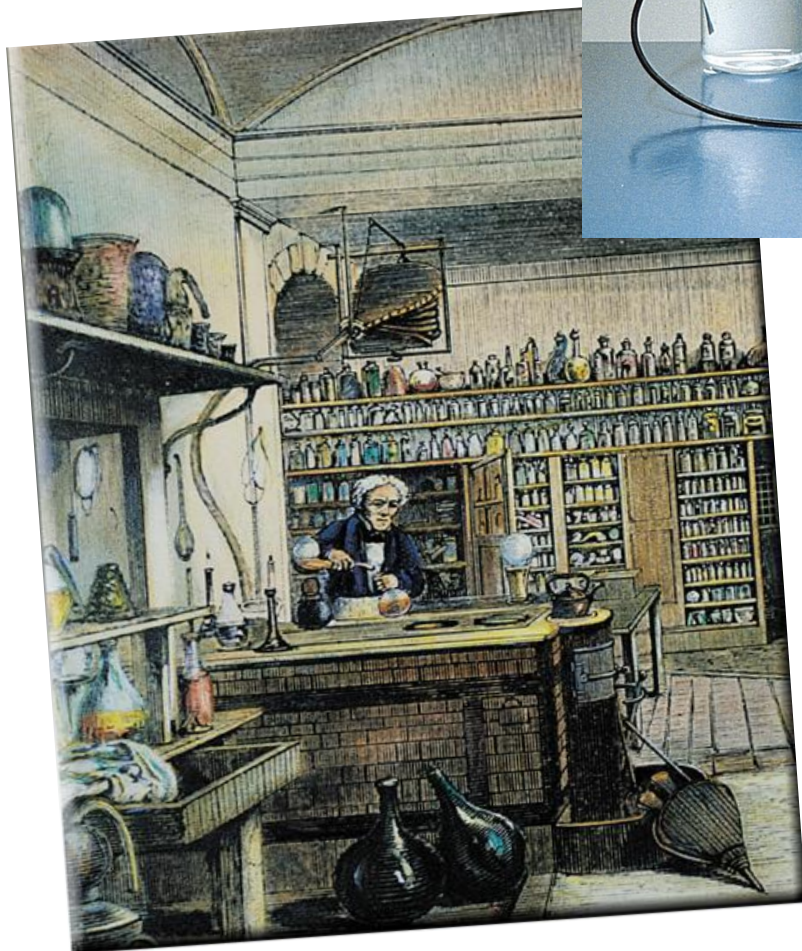
ЦЕЛИ ЛЕКЦИИ

ОБУЧАЮЩАЯ: сформировать знания об основах электрохимии, формировании электродного потенциала, уравнении Нернста, классификации электродов, гальванических цепях

РАЗВИВАЮЩАЯ: расширить кругозор обучающихся на основе интеграции знаний, развить логическое мышление.

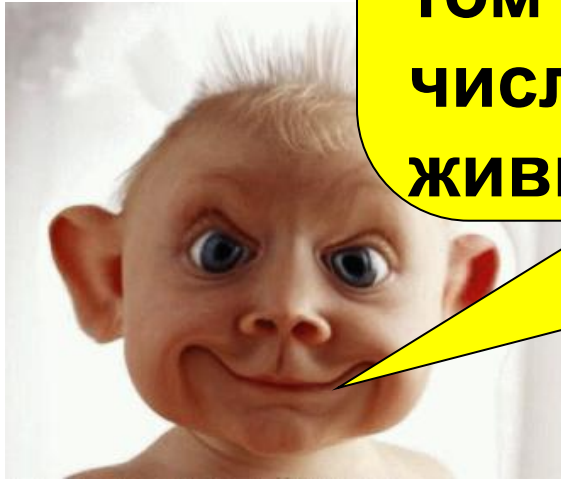
ВОСПИТАТЕЛЬНАЯ: содействовать формированию у обучающихся устойчивого интереса к изучению дисциплины.

Электрохимия

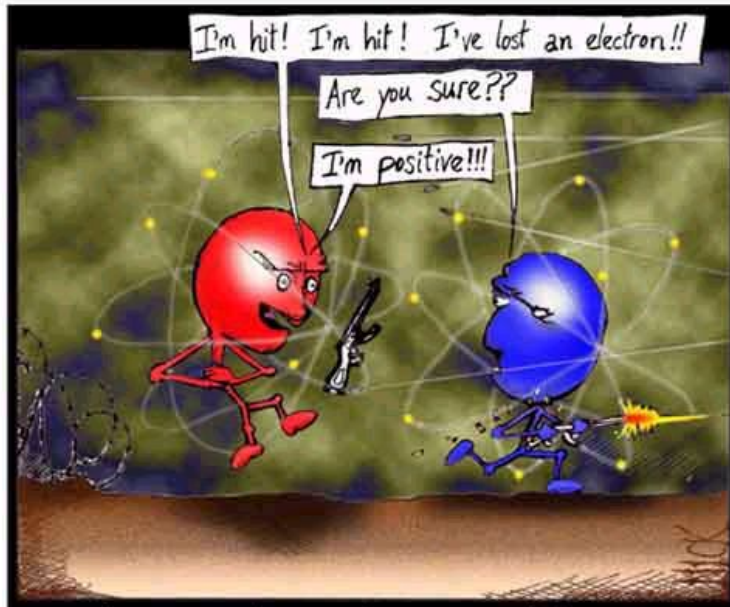


Электрохимия

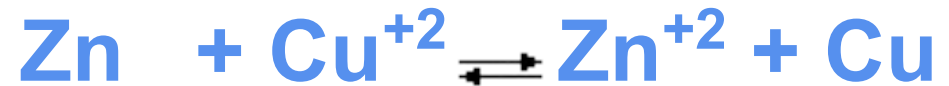
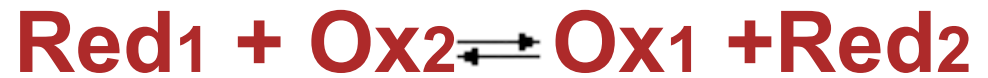
Электрохимия устанавливает механизмы процессов и явлений, протекающих на границе раздела фаз с участием заряженных частиц, в том числе и электрические явления в живых организмах.



Электродный потенциал



Электрохимические процессы – частный случай окислительно-восстановительных реакций:



Окисление:



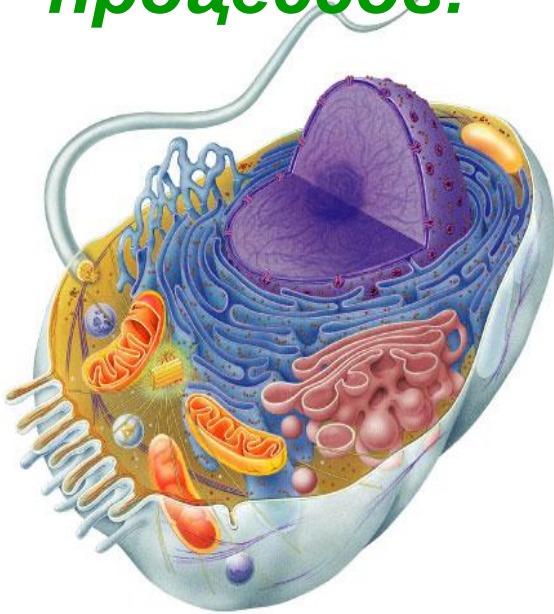
Восстановление:



Медико-биологическое значение темы

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

Наибольшее значение имеют процессы биологического окисления.



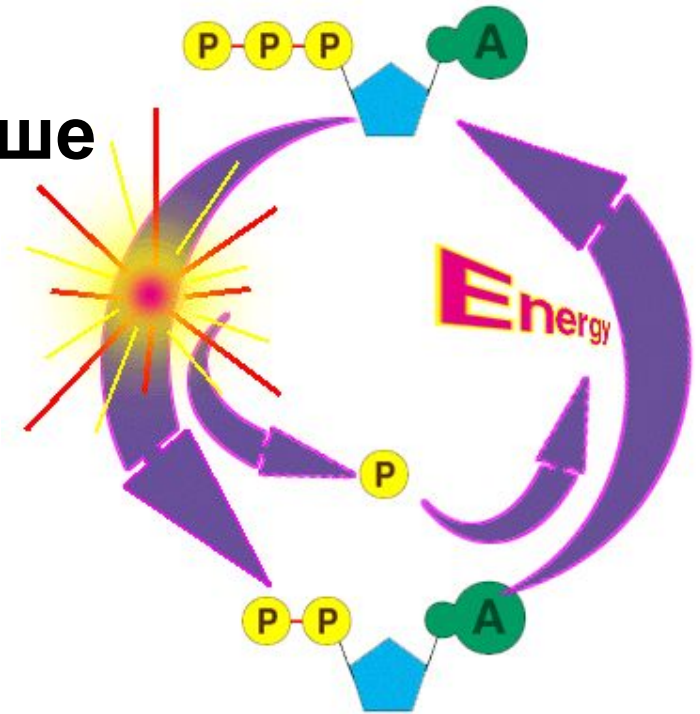
Медико-биологическое значение темы

В митохондриях окисление происходит в результате переноса электронов от органических субстратов на кислород, который при этом восстанавливается до воды: $1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}$.

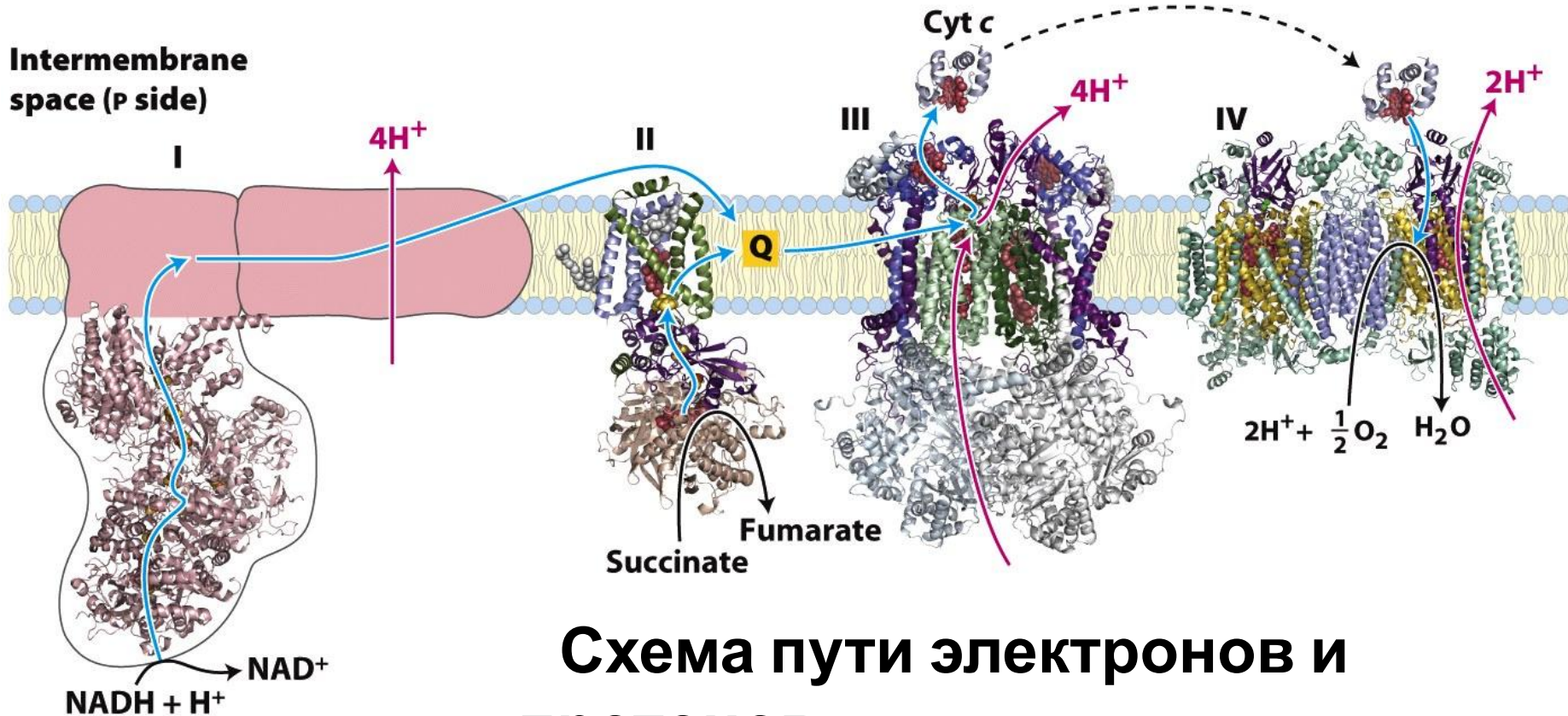
Эта реакция реализуется через целый ряд промежуточных окислительно-восстановительных превращений, каждое из них требует участия определенного фермента.

Медико-биологическое значение темы

На трех таких стадиях разность потенциалов больше 0,17 В. В этом случае количество выделяющейся энергии примерно соответствует энергии, необходимой для синтеза 1 молекулы АТФ.



Медико-биологическое значение темы



Matrix (N side)

Figure 19-16

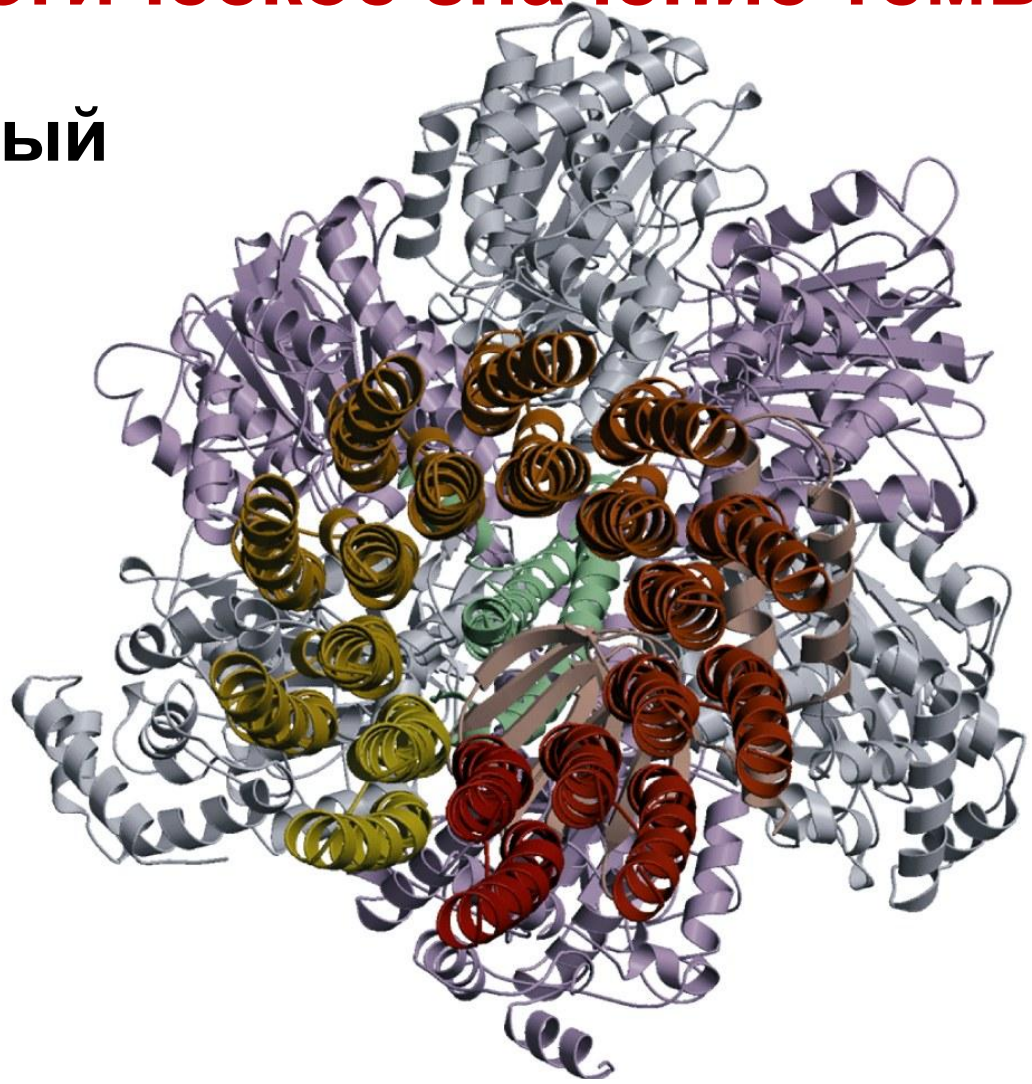
Lehninger Principles of Biochemistry, Fifth Edition

© 2008 W. H. Freeman and Company

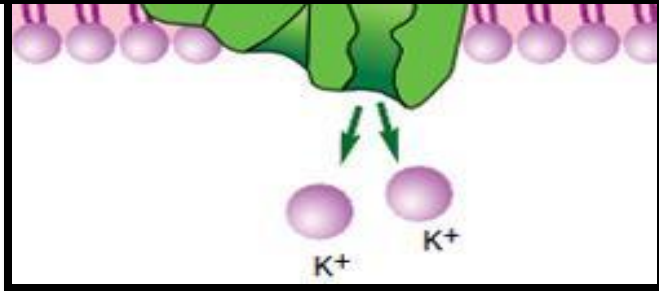
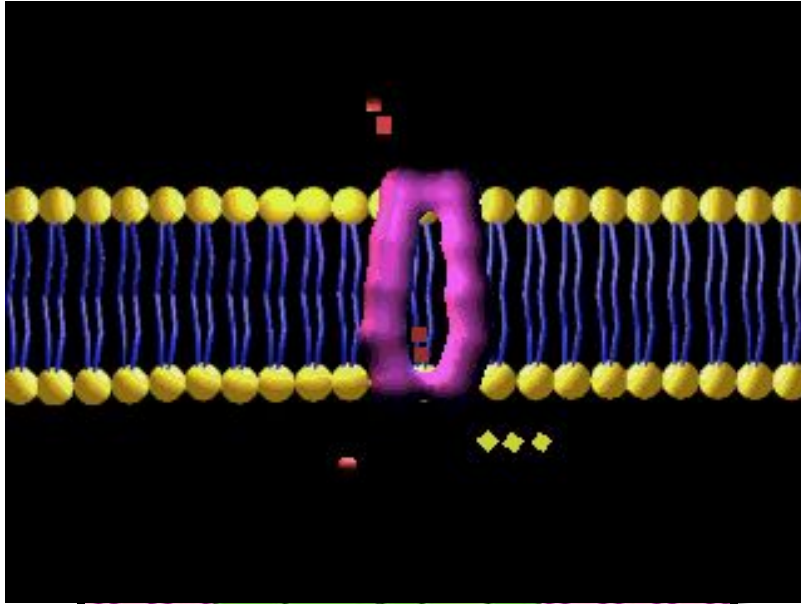
Схема пути электронов и протонов через четыре мультиферментных комплекса дыхательной цепи

Медико-биологическое значение темы

Митохондриальный АТФ-синтазный комплекс



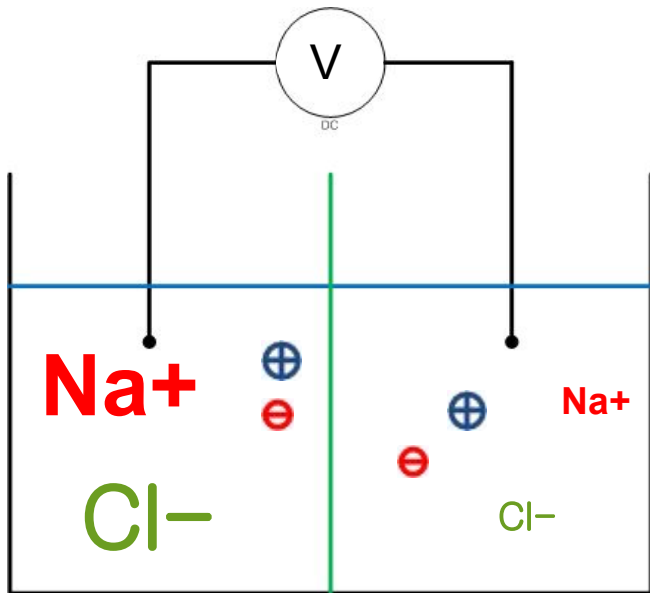
Медико-биологическое значение темы



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

Медико-биологическое значение темы

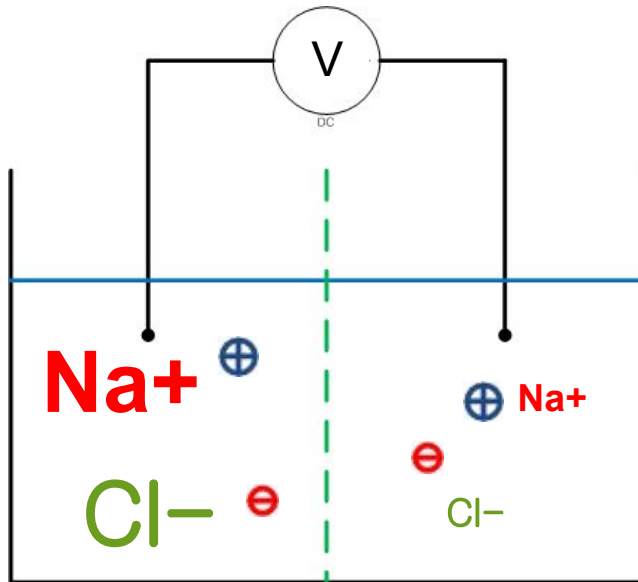
Непроницаемая мембрана



Напряжение равно нулю.

Медико-биологическое значение темы

Проницаемая мембрана

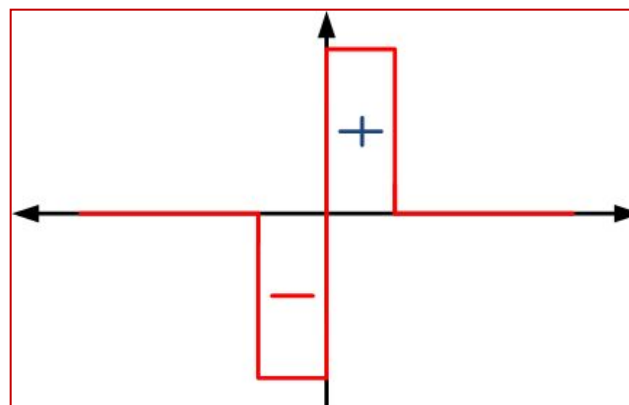
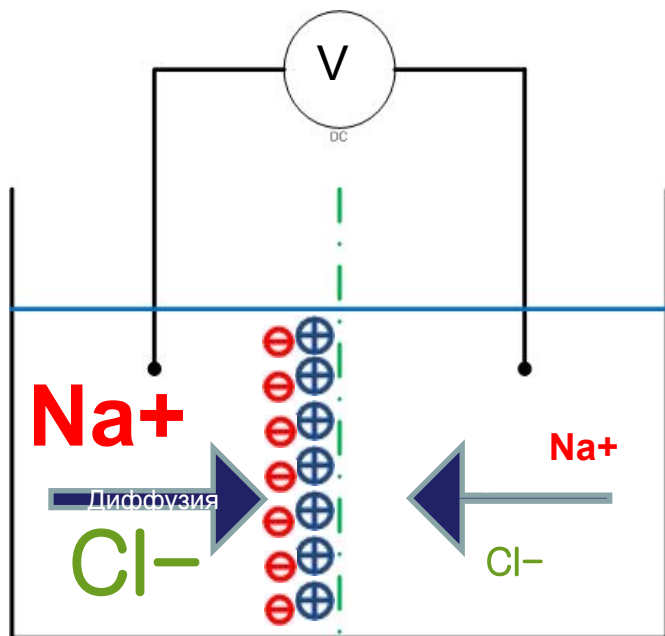


Напряжение равно нулю.

**Мембрана проницаема
для обоих ионов.**

Медико-биологическое значение темы

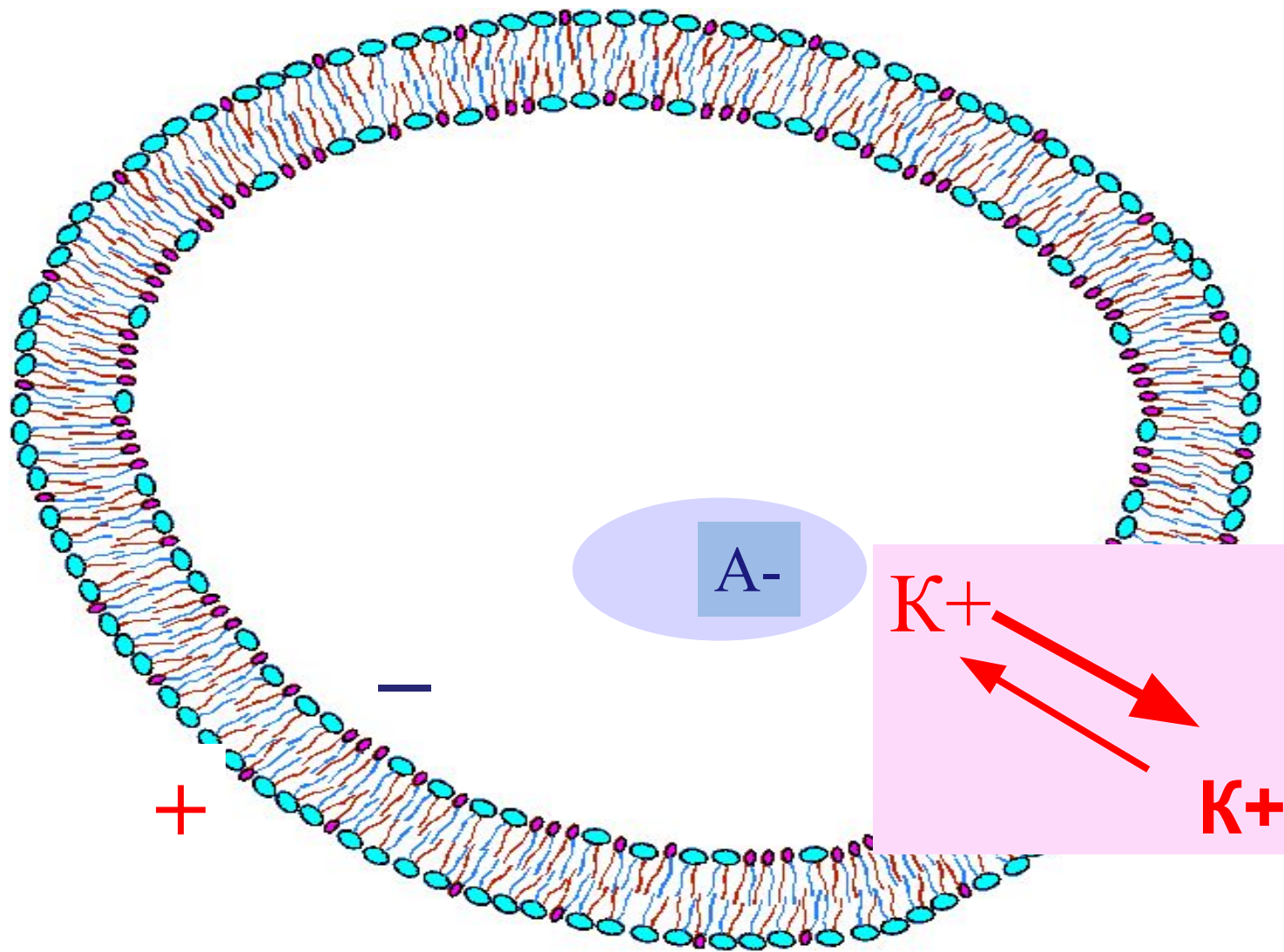
Полупроницаемая мембрана



Мембрана проницаема
только для Na^+

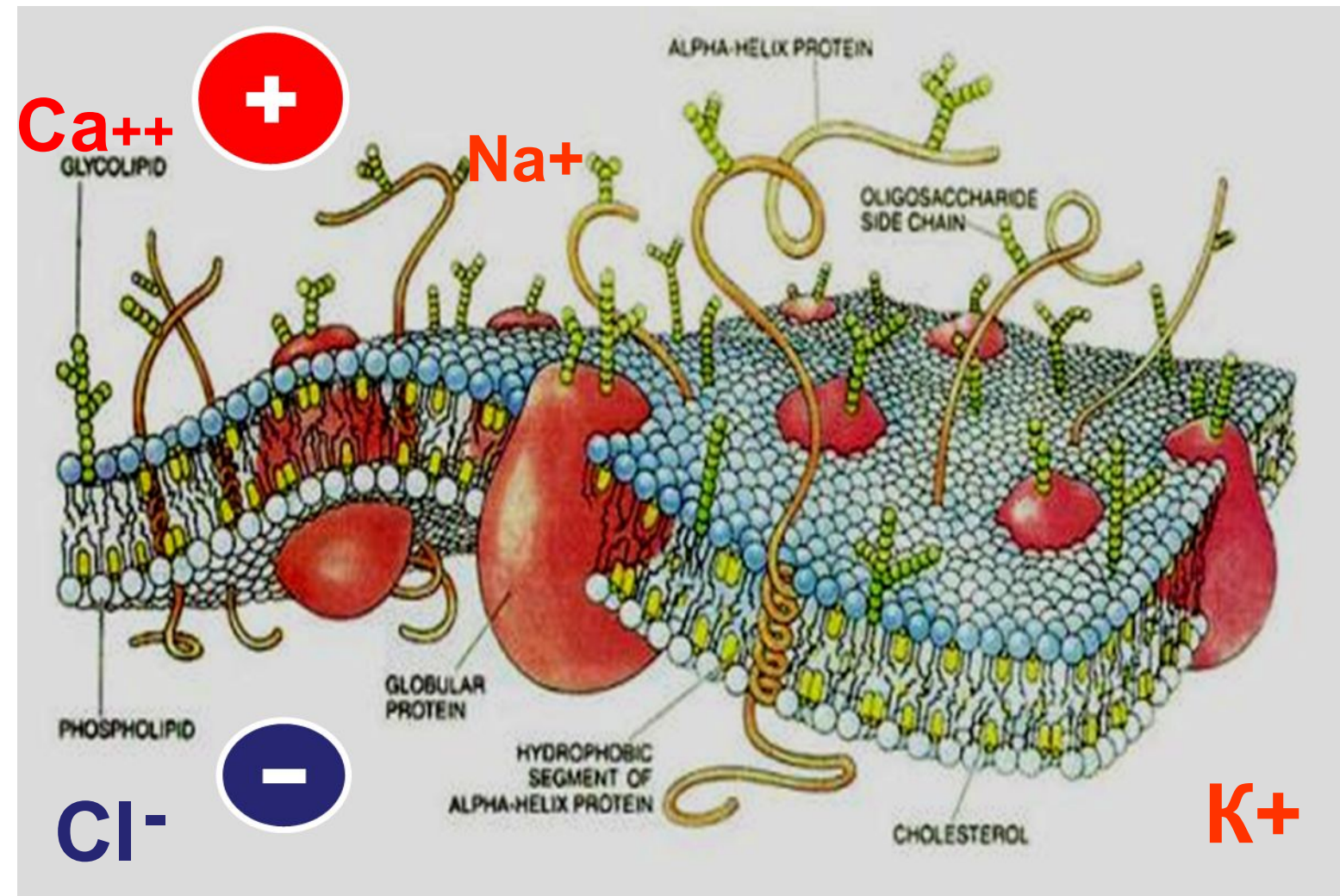
$$\varphi_R = \frac{RT}{zF} \ln \frac{[X]_o}{[X]_i}$$

Фосфолипидная мицелла – синтетический прообраз клетки



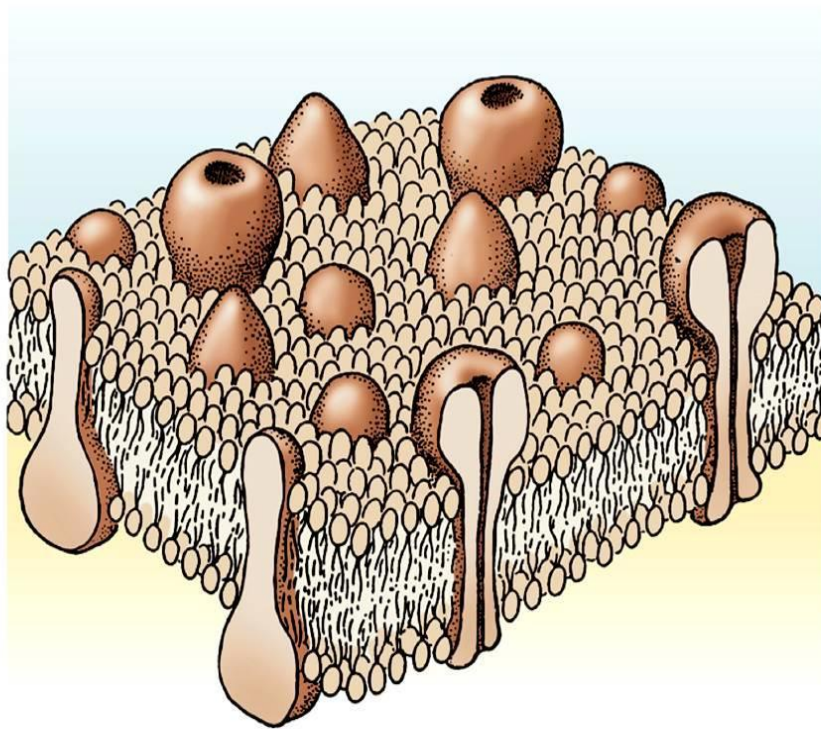
Медико-биологическое значение темы

Мембрана живой клетки полупроницаема.



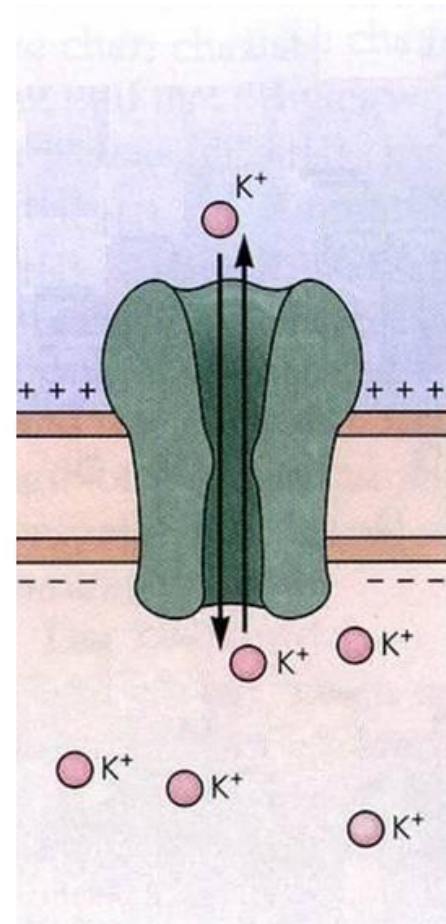
Медико-биологическое значение темы

Проницаемость обеспечена ионными каналами мембраны



1-1000 каналов на квадратный микрометр мембраны

- Центральная водная пора
- Устья канала: селективный фильтр
- Ворота: проницаемость может меняться!





Нобелевская премия 1991 г. в области физиологии и медицины

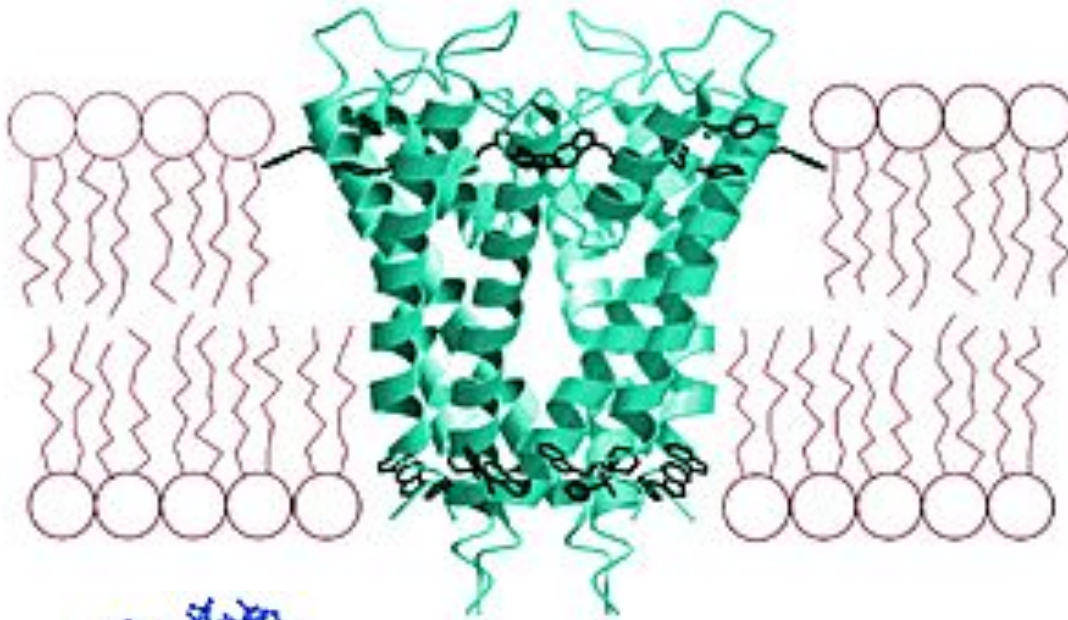


Эрвин Нейер и Берт Сакманн

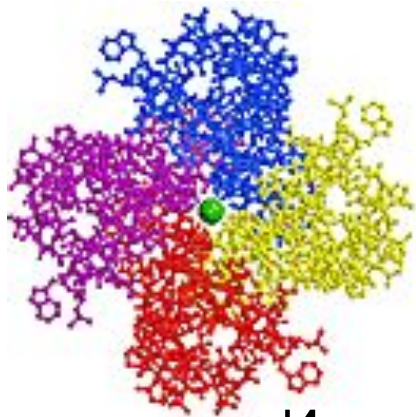
«за открытия в области работы одиночных ионных каналов»

Медико-биологическое значение темы

Ионные каналы в клеточных мембранах

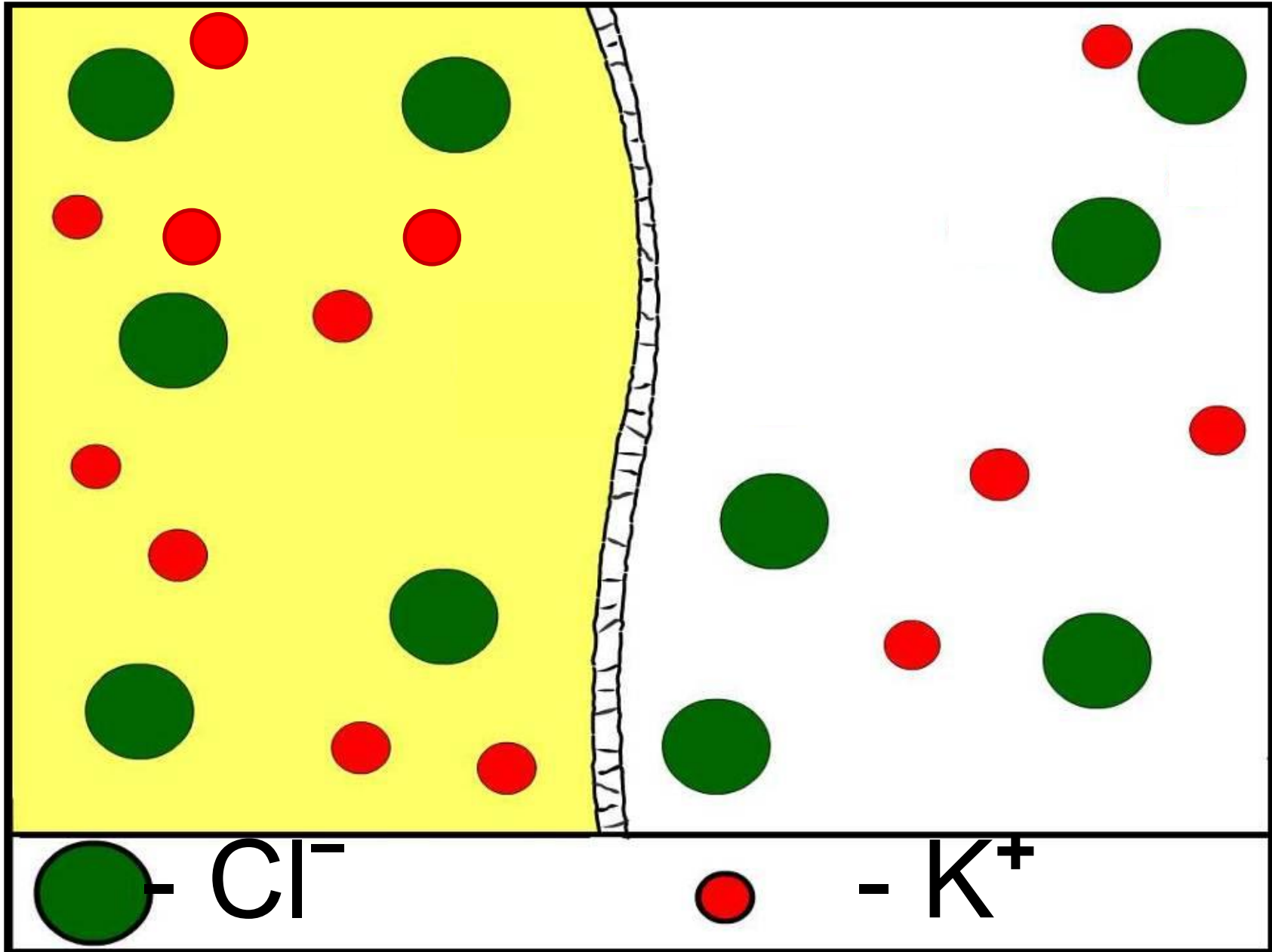


Roderick MacKinnon
Нобелевская премия
по химии, 2003

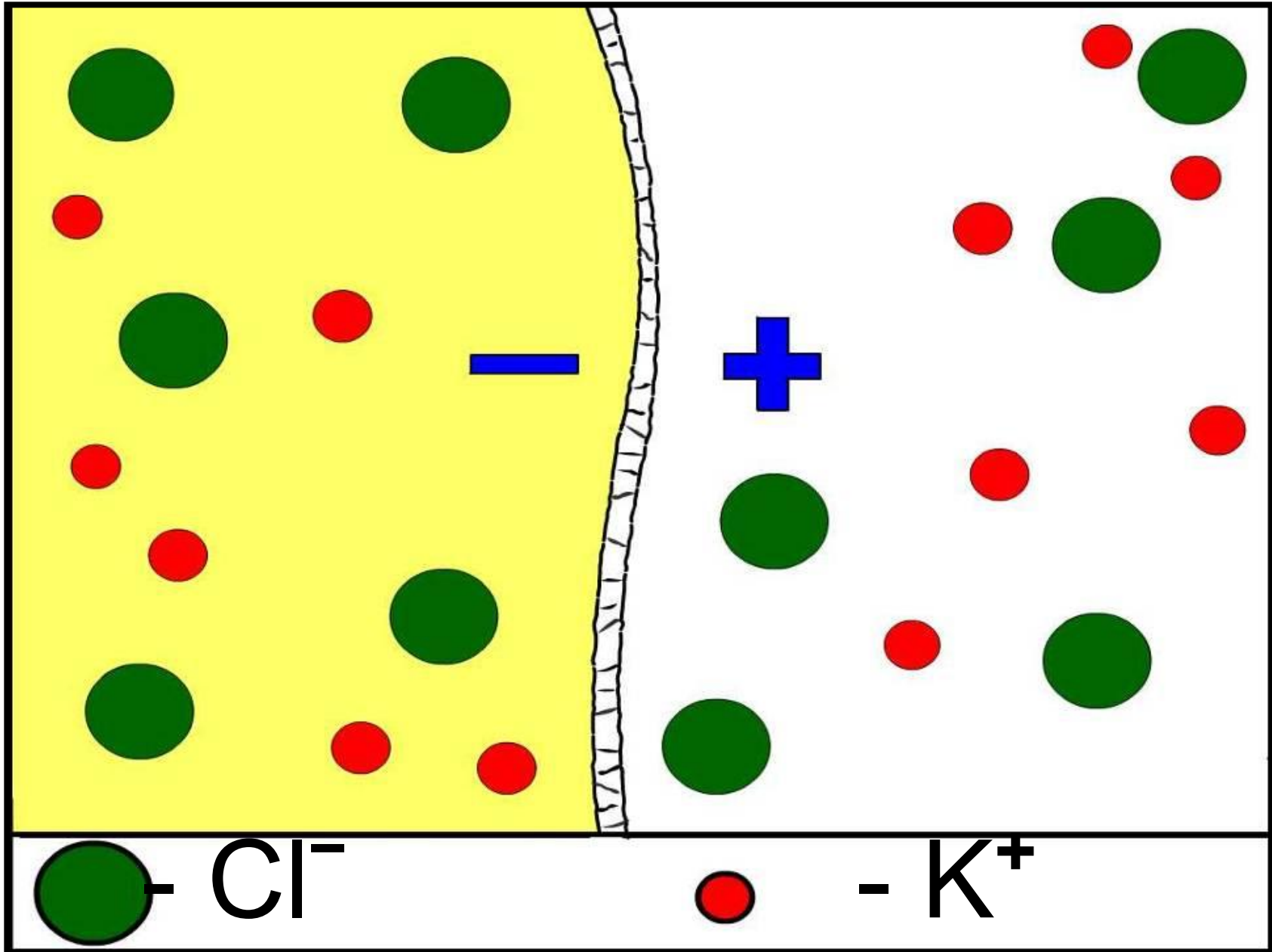


Ионный канал для K^+ (бактерия *Streptomyces lividans*)

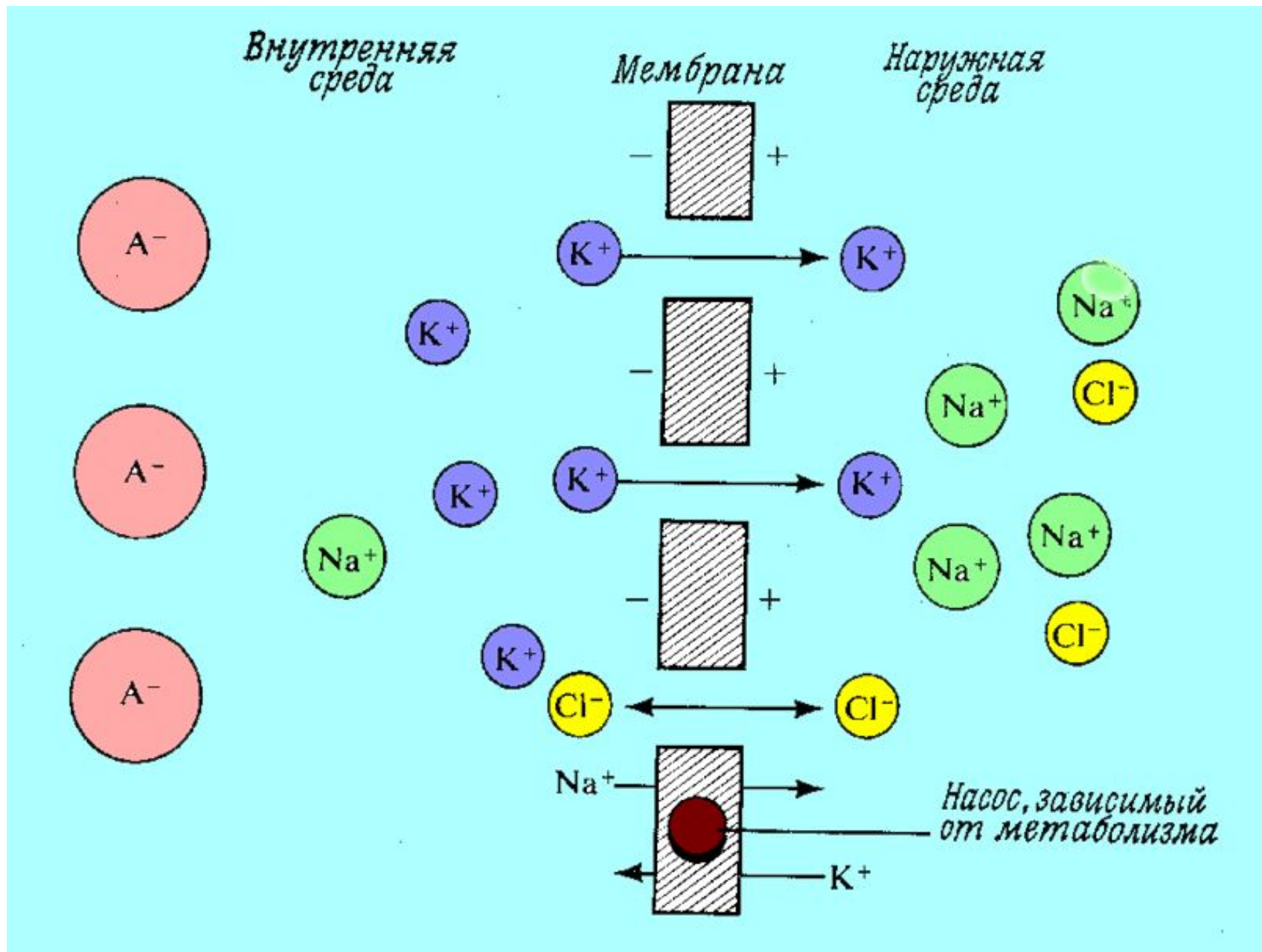
Медико-биологическое значение темы



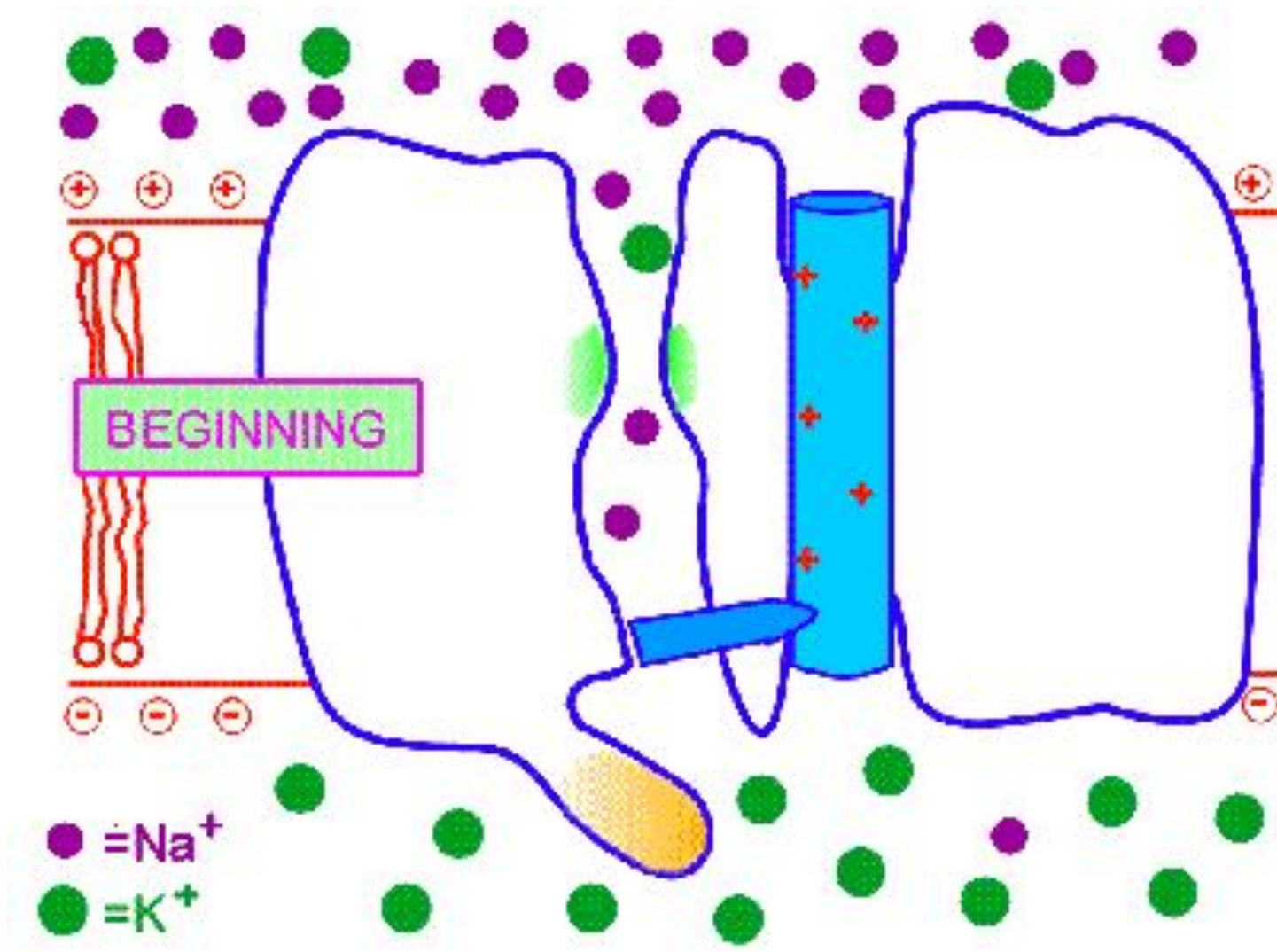
Медико-биологическое значение темы



Медико-биологическое значение темы



Медико-биологическое значение темы

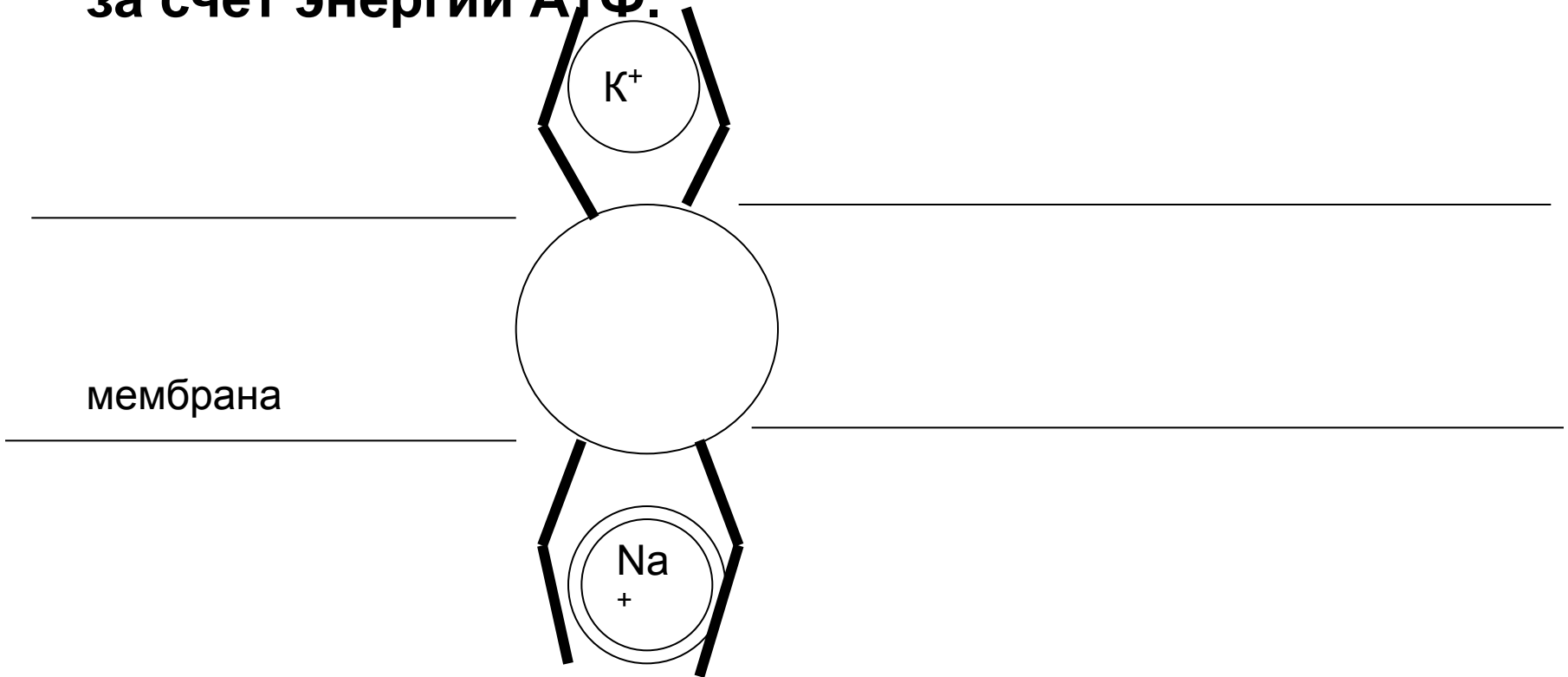


Транспорт ионов через клеточные мембраны

Медико-биологическое значение темы

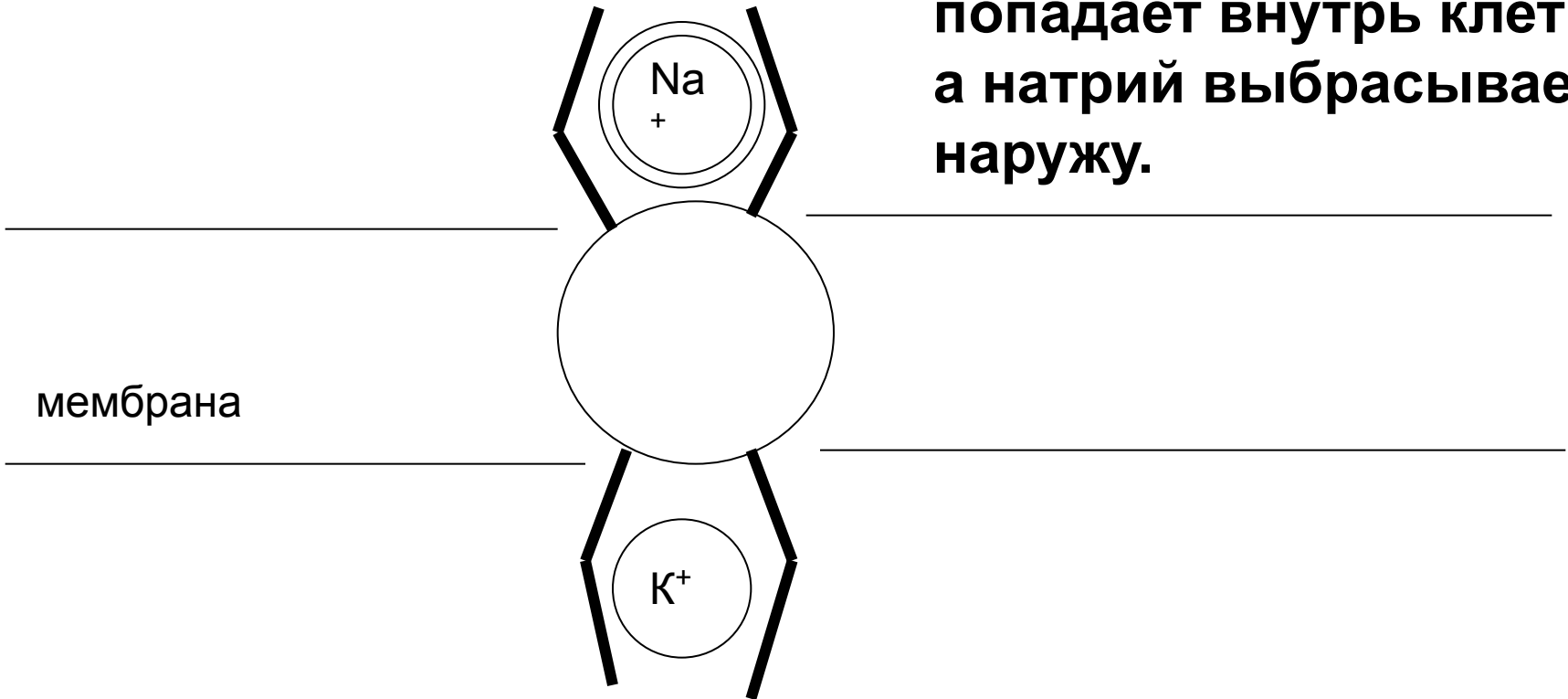
Захват активными центрами ионов калия и натрия.

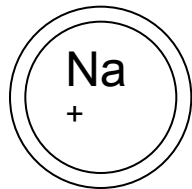
Поворот белковой молекулы на 180° за счёт энергии АТФ.



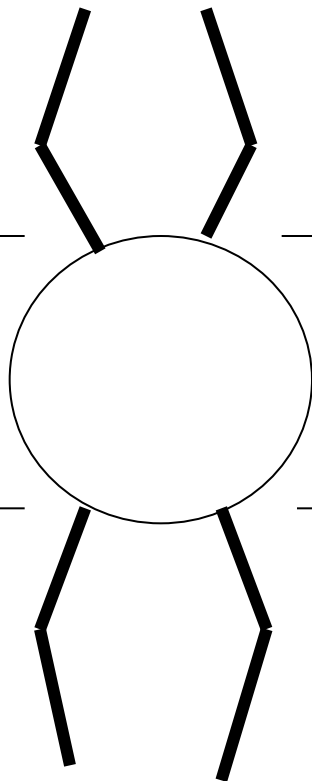
Медико-биологическое значение темы

Выброс захваченных ионов, причём калий попадает внутрь клетки, а натрий выбрасывается наружу.

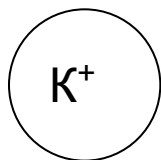




Молекула вновь поворачивается на 180° и готова к захвату НОВЫХ ИОНОВ.

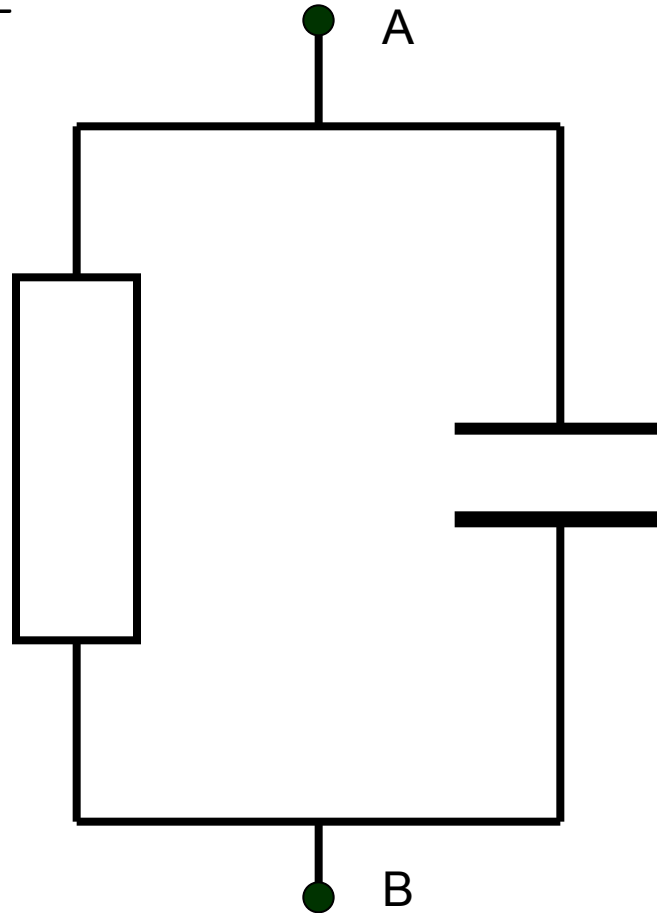


мембрана



Эквивалентная схема клеточной мембраны

$$\varphi_R = \frac{RT}{zF} \ln \frac{[X]_o}{[X]_i}$$



Медико-биологическое значение темы

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

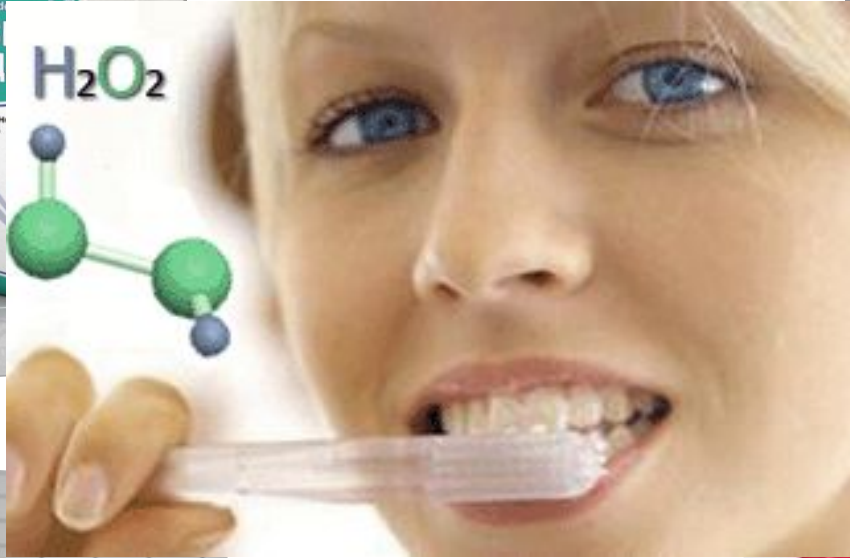


Медико-биологическое значение темы

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

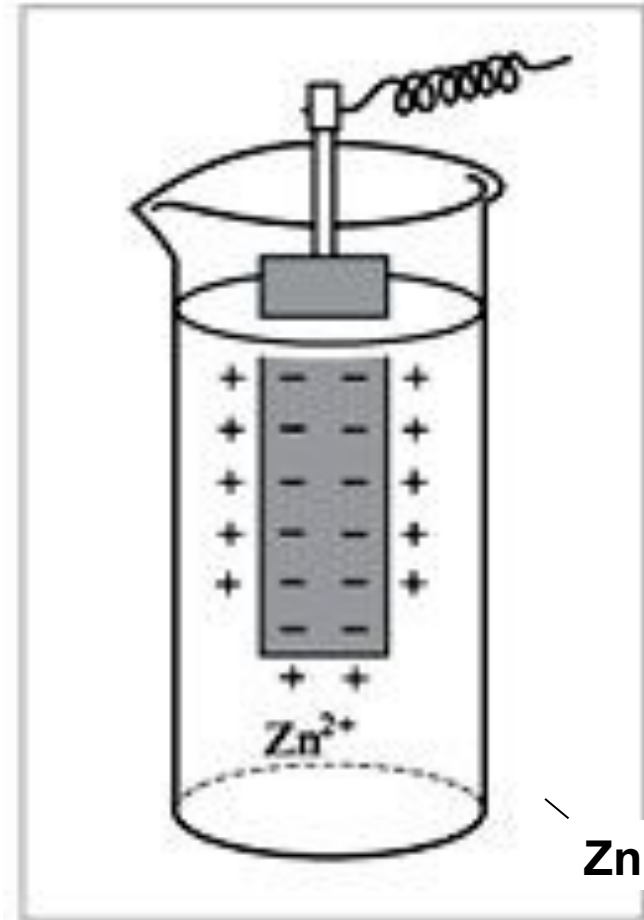


Медико-биологическое значение темы



Электродный потенциал

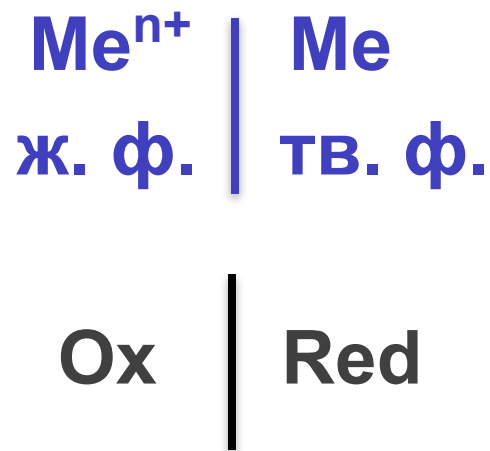
Электрод – физико-химическая система, состоящая из двух соприкасающихся материалов с различной электрической проводимостью.



Электродный потенциал

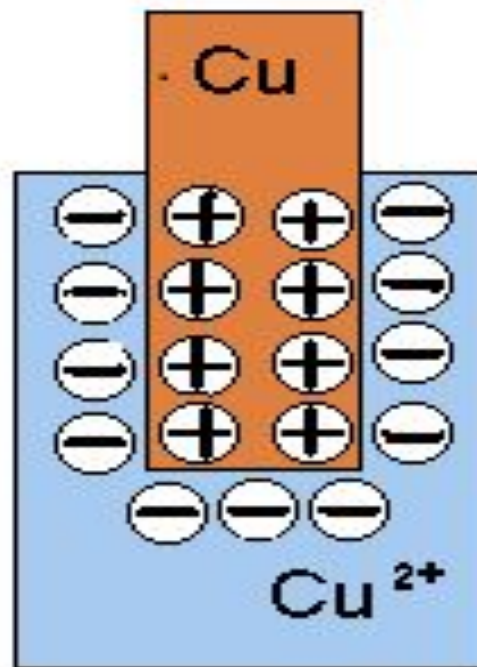
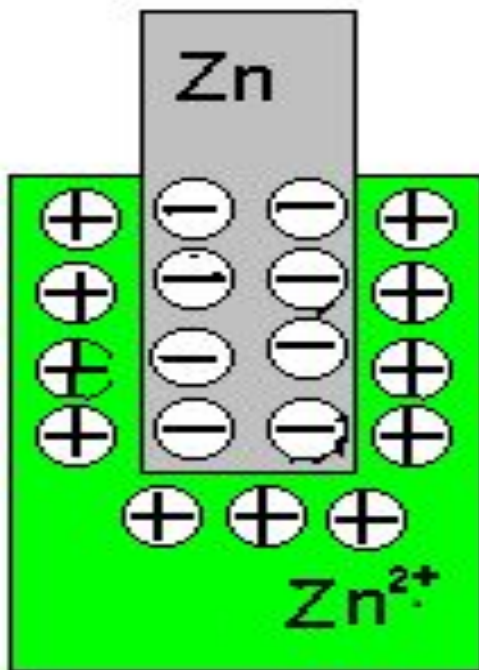
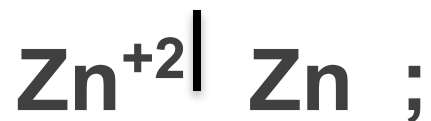
Схему электрода изображают в виде вертикальной черты, которая разделяет твердую и жидкую фазы.

Например, схема металлического электрода:



Электродный потенциал

Схема электрода:



Электродным потенциалом (φ)
называют максимальную разность
потенциалов, возникающую на
границе твердая фаза – раствор в
момент установления равновесия.



Механизмы возникновения электродного потенциала

На границе раздела фаз возможны переходы поверхностных частиц из одной фазы в другую, если это сопровождается уменьшением свободной энергии системы (ΔG).

В результате обмена заряженными частицами создается избыток носителей электричества данного знака по одну сторону и их недостаток по другую сторону границы раздела фаз. В результате возникает двойной электрический слой (ДЭС). Разность зарядов на границе раздела фаз обуславливает скачок потенциала.

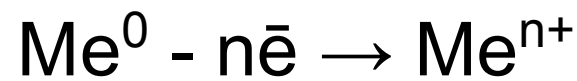
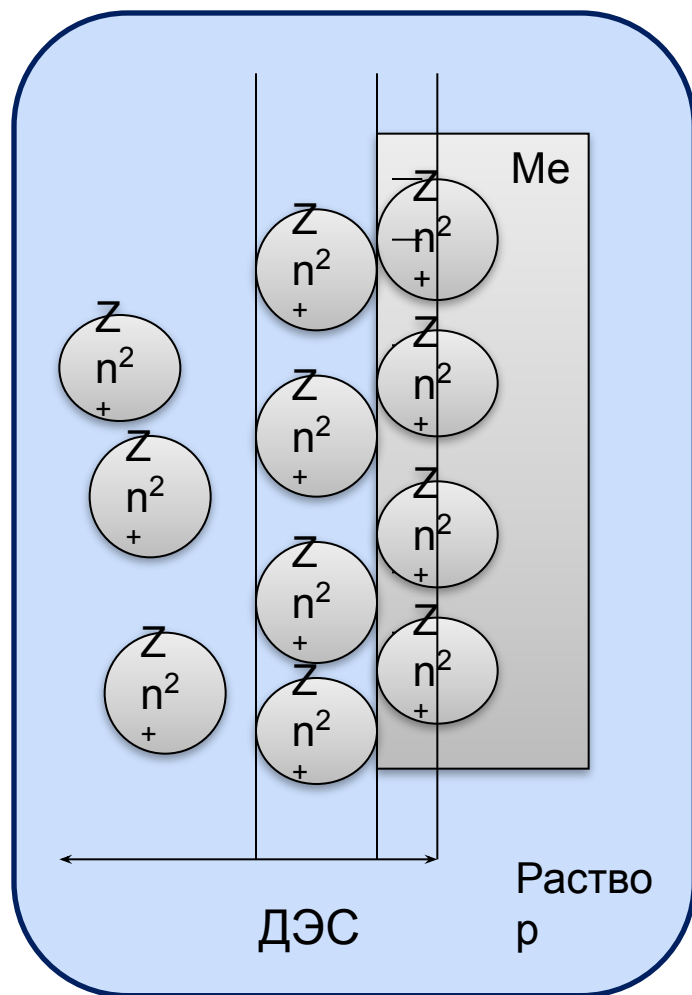
При погружении металла в раствор его одноименной соли, в системе металл – раствор устанавливается равновесие:



Данная реакция называется электродной реакцией.

Ионы Me^{n+} – потенциалопределяющими ионами (п. о. и.).

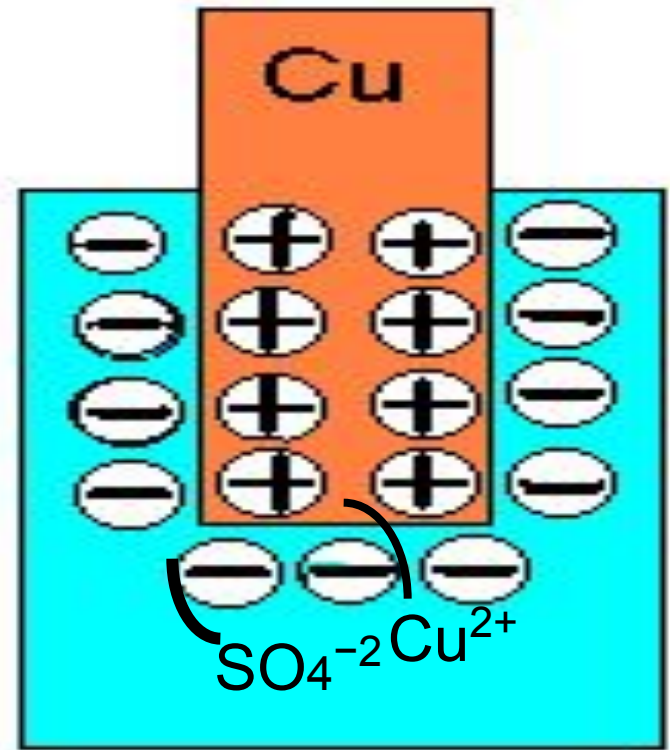
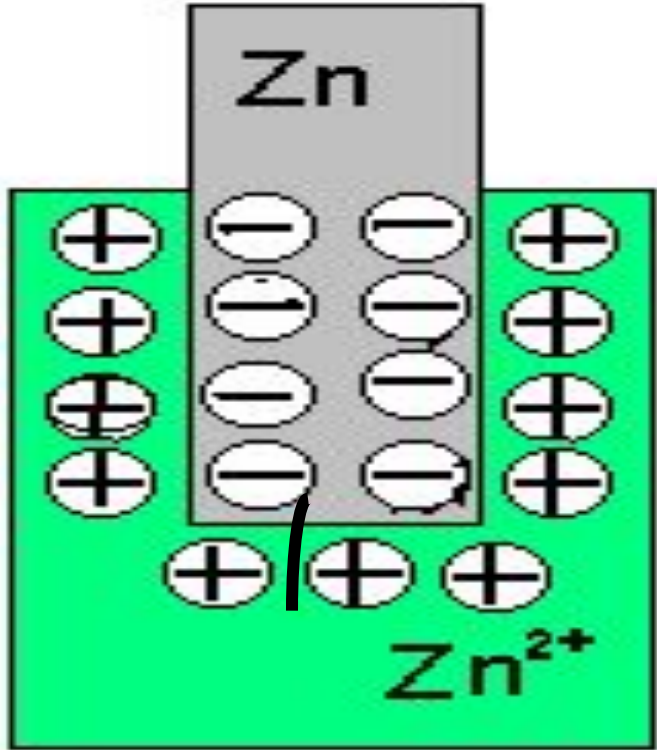
Механизм возникновения электродного потенциала



На поверхности раздела фаз образуется ДЭС и возникает скачок равновесного потенциала.

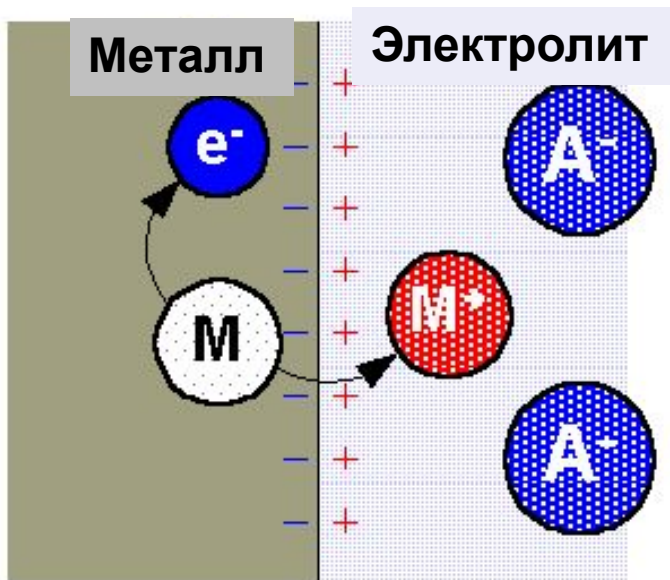
ДЭС образуется:

- а) за счет выхода ионов из металла**
- б) за счет адсорбции ионов на поверхности металла**

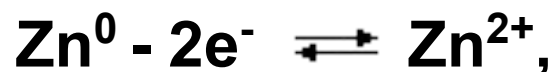


Возможны 2 случая возникновения электродного потенциала:

- 1) При погружении **активного металла (Zn)** в раствор его соли ($ZnSO_4$)

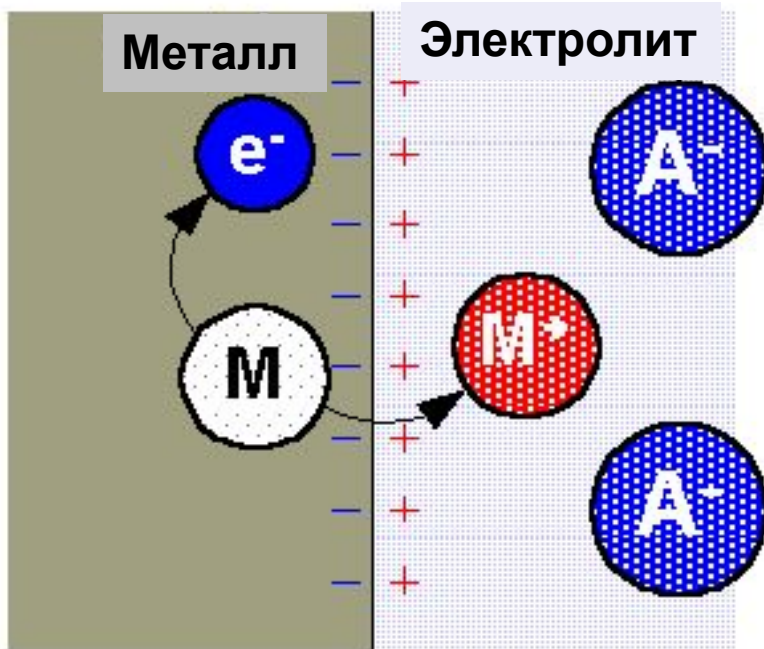


равновесие электродной реакции смещается влево. Протекает реакция:



т.к. энергия гидратации ($E_{\text{гидр.}}$) ионов цинка больше, чем энергия связи ($E_{\text{св.}}$) этих ионов в кристаллической решетке, $E_{\text{гидр.}} > E_{\text{св.}}$

Электродный потенциал



При этом часть ионов цинка с поверхности металла переходит в раствор, поверхность металла заряжается отрицательно, а раствор положительно, то есть на границе твердая фаза – раствор формируется ДЭС.

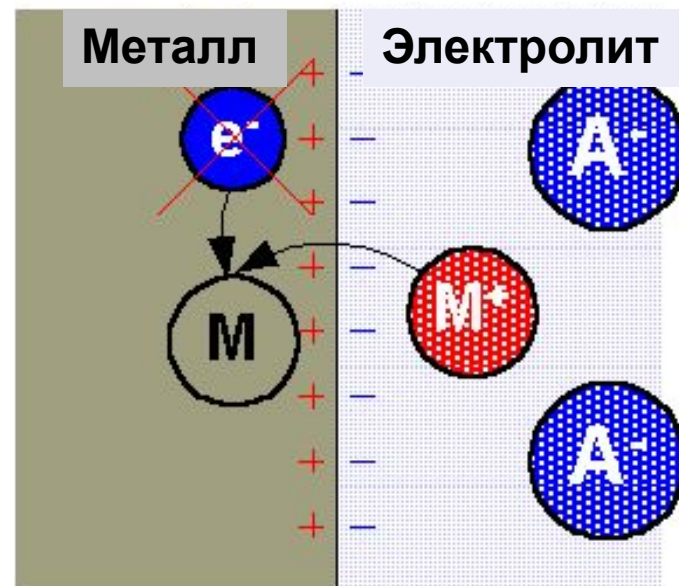
Электродный потенциал

2) При погружении **неактивного металла (Cu)** в раствор его соли (CuSO_4)

равновесие электродной реакции смещается вправо. На электроде протекает процесс:

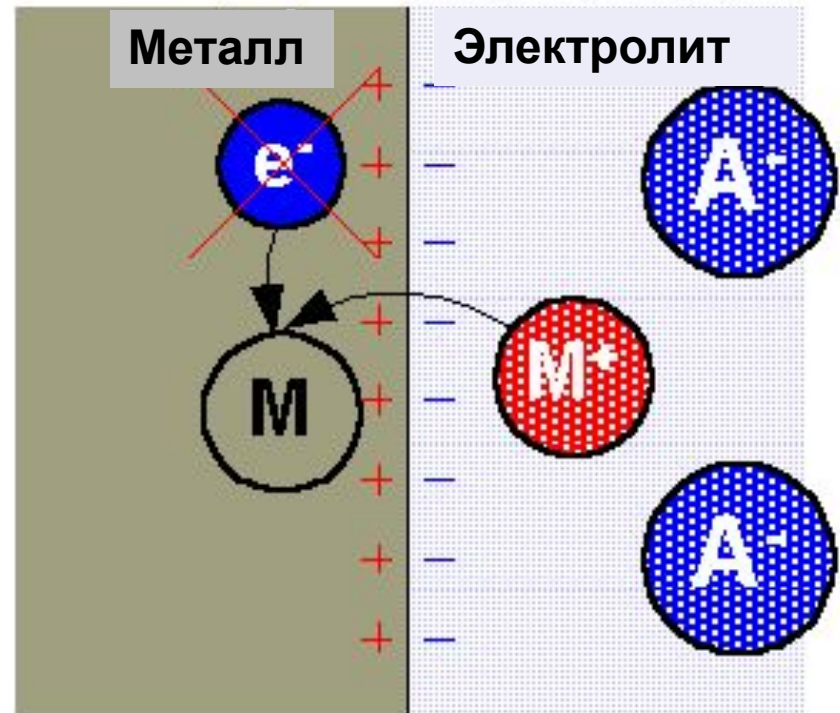


В этом случае энергия связи поверхностных ионов в узлах кристаллической решетки больше энергии гидратации ионов меди: $E_{\text{св.}} > E_{\text{гидр.}}$



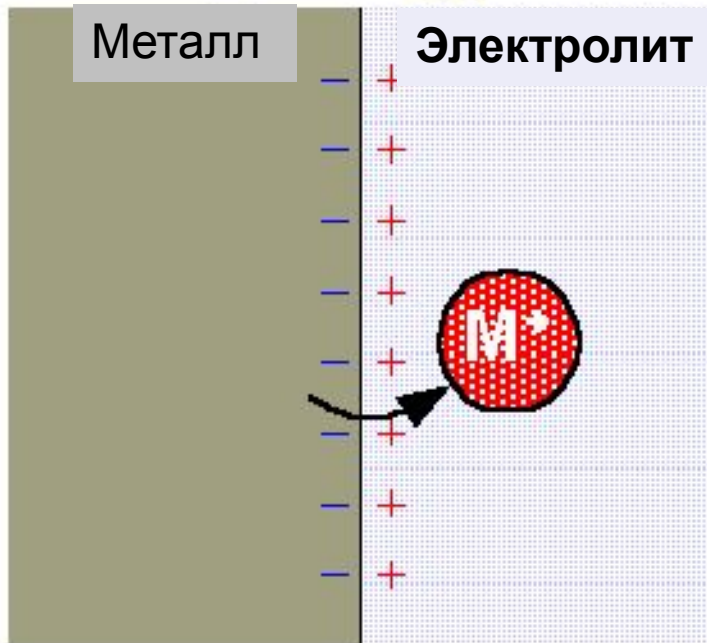
Электродный потенциал

Поэтому часть ионов меди переходит из раствора на пластинку, заряжая ее положительно, раствор при этом заряжается отрицательно; На границе твердая фаза – раствор формируется ДЭС.

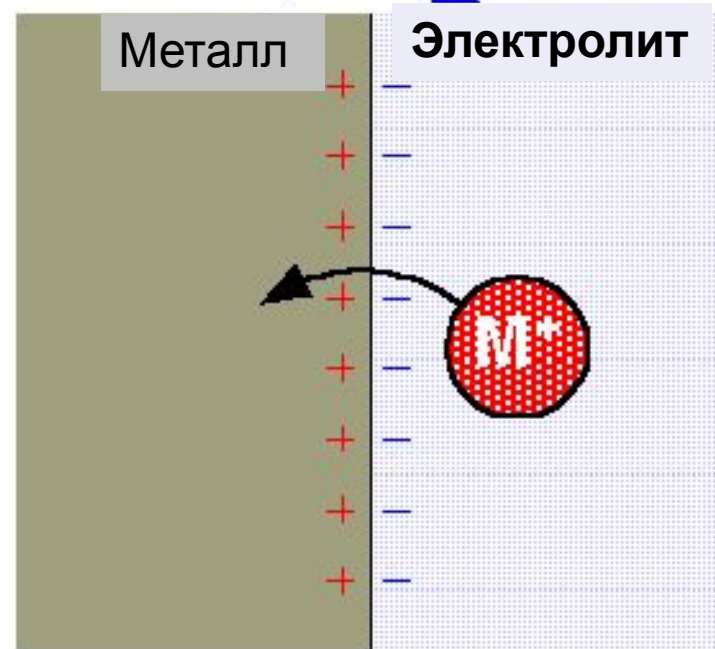


Электродный потенциал

$$\Delta\phi < 0$$

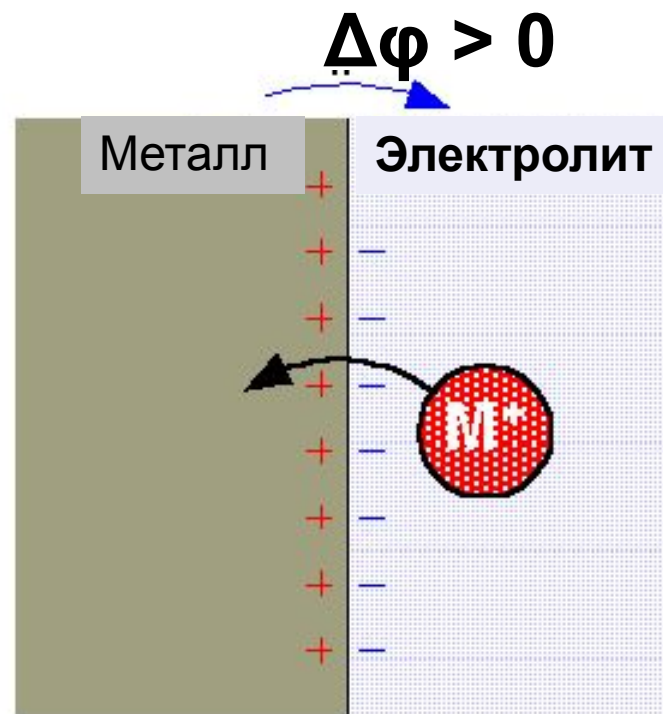
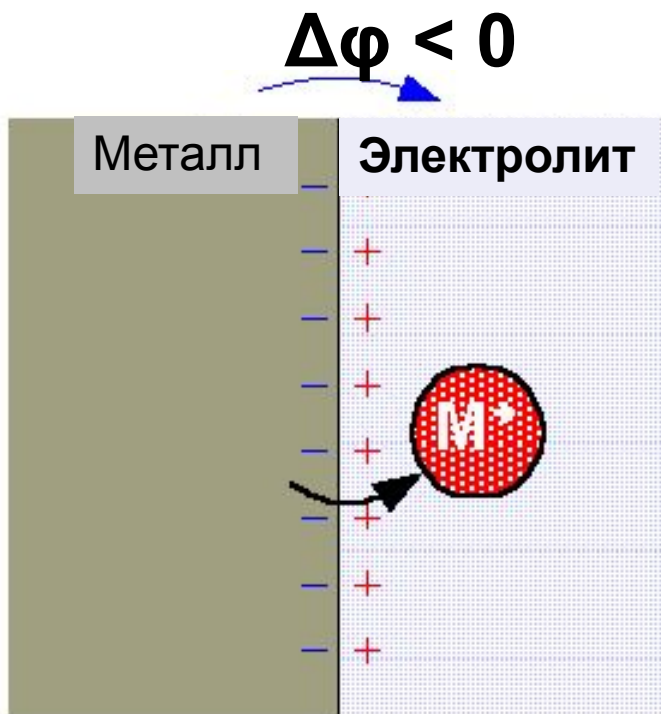


$$\Delta\phi > 0$$

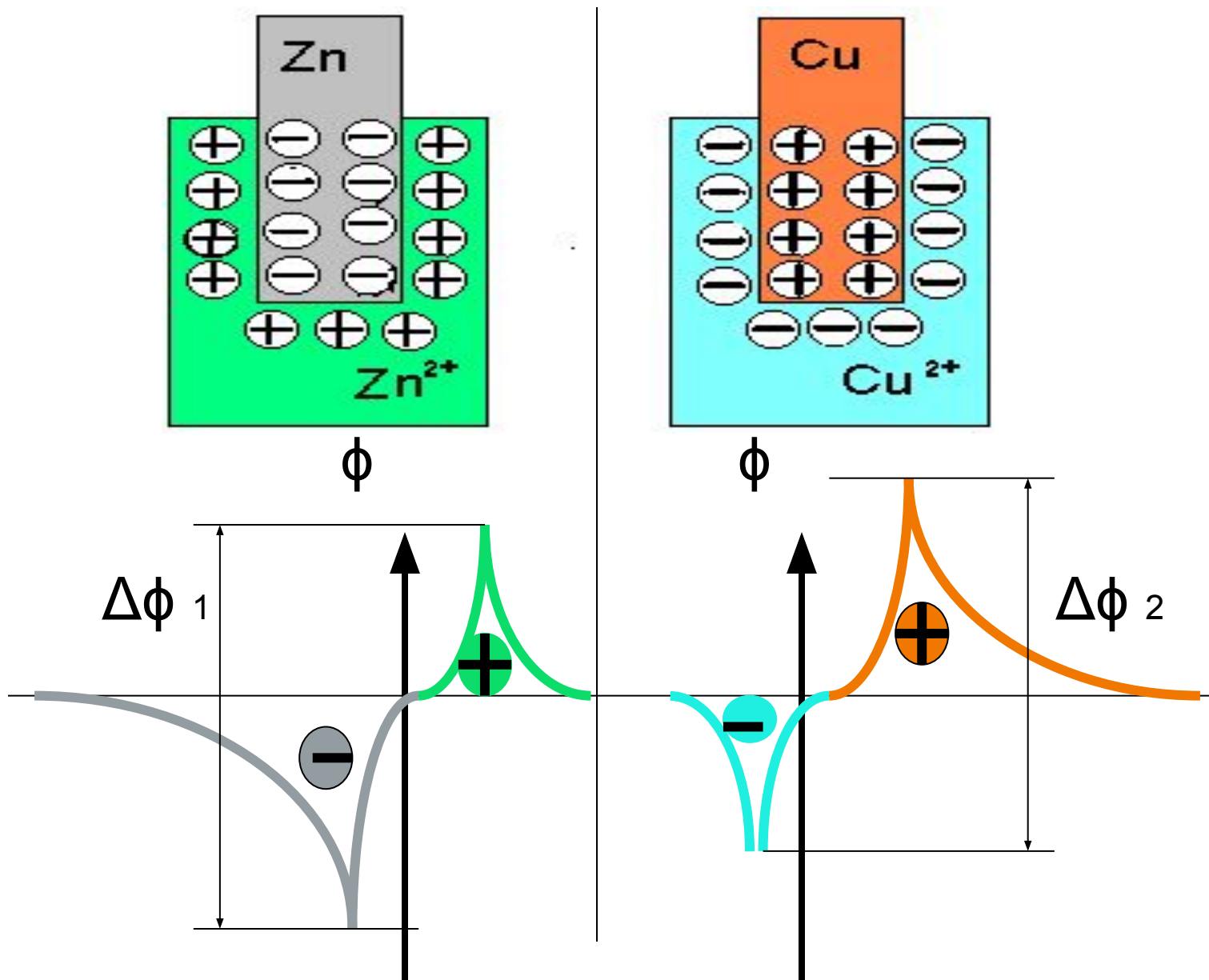


Электродный потенциал

Me: Au	Li	Al	Fe	Pb	H	Ag/AgCl	Cu	Ag	Pt
					0				



Разность зарядов на границе раздела фаз обуславливает скачок потенциала

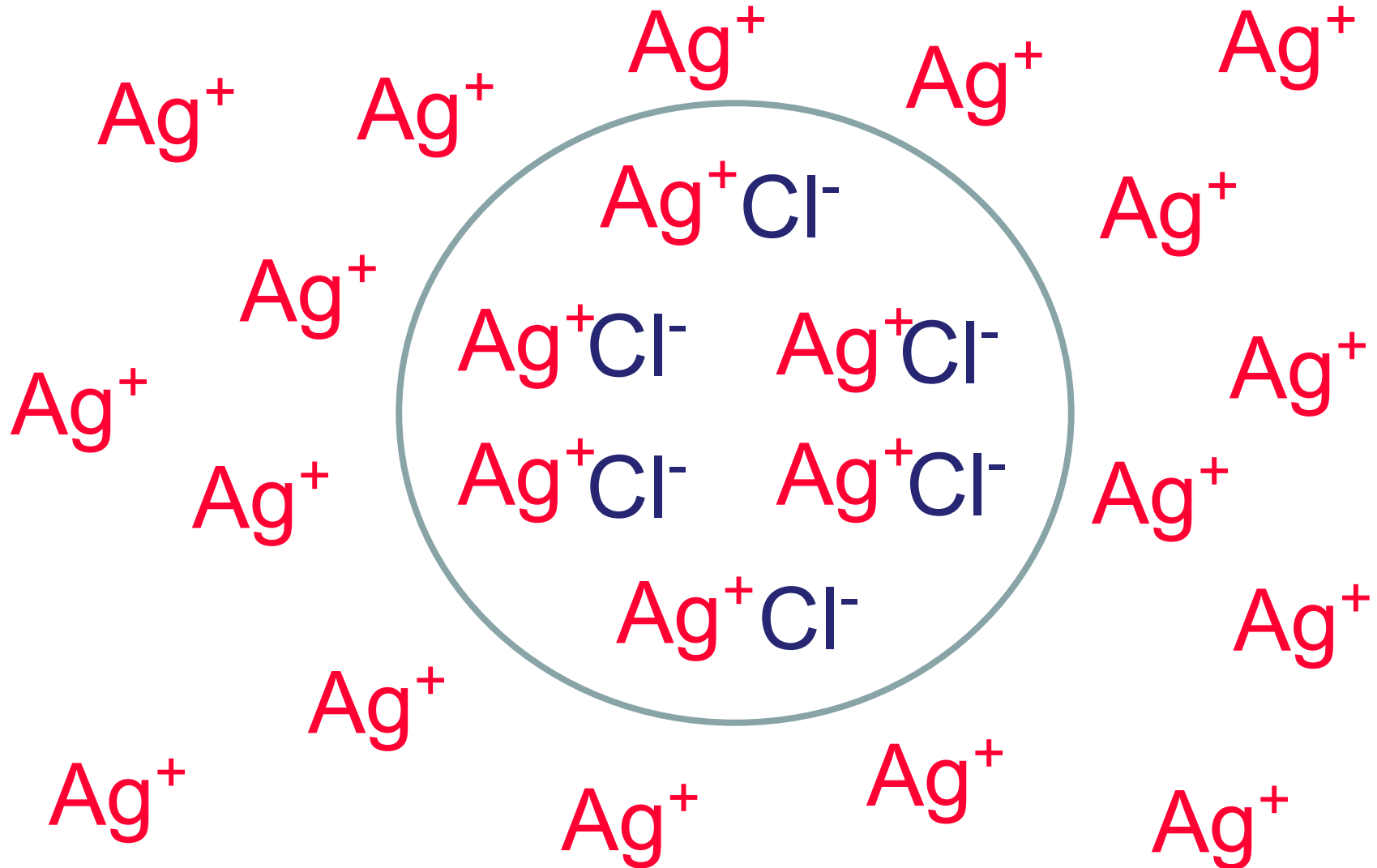


Существуют и другие механизмы возникновения ДЭС, например, процесс адсорбции адсорбата на поверхности адсорбента.

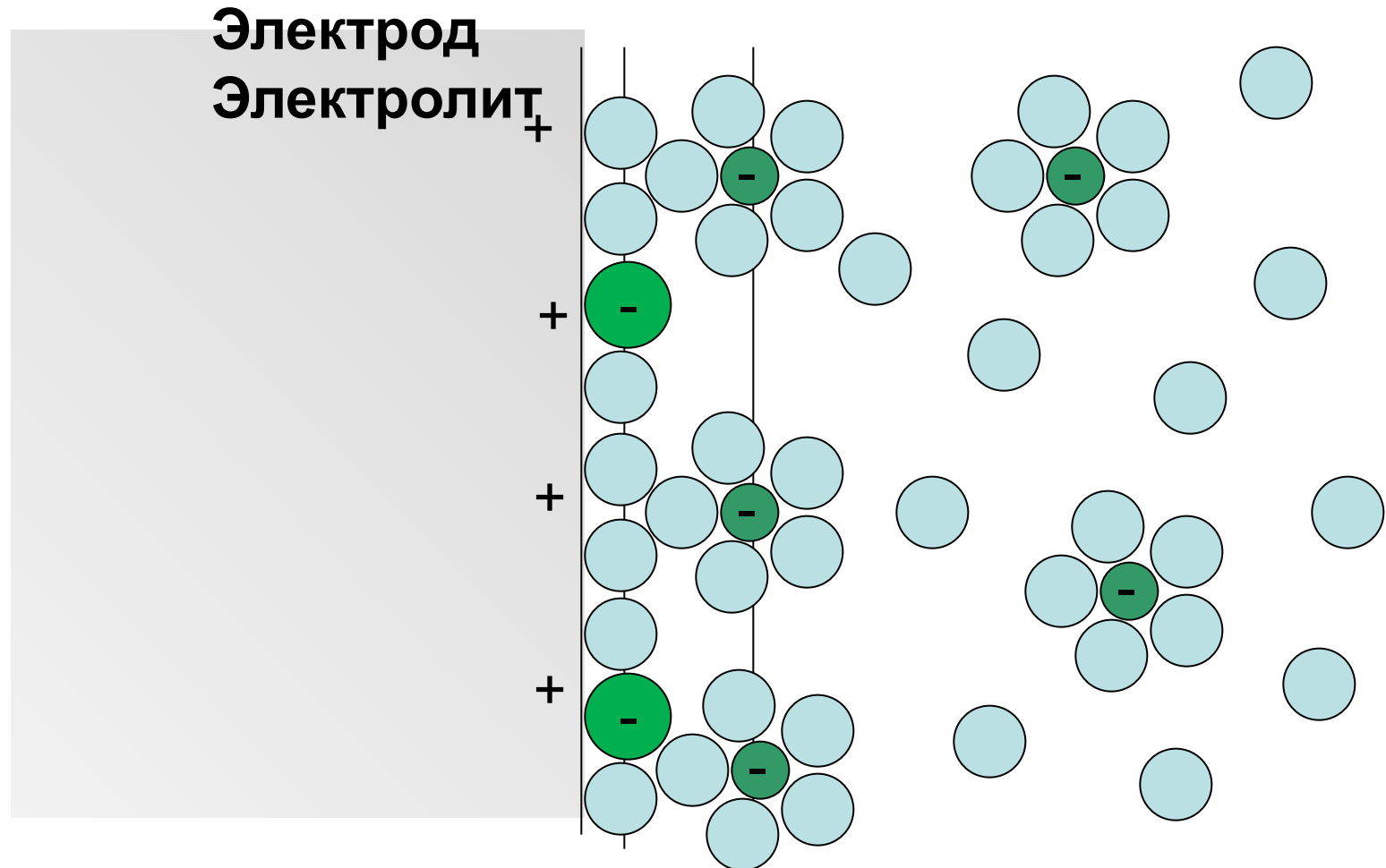
При помещении твердой фазы – хлорида серебра AgCl – в раствор нитрата серебра AgNO_3 на поверхности твердой фазы из раствора адсорбируются те ионы, которые входят в состав кристаллической решетки, а именно ионы Ag^+ .

При этом твердая фаза заряжается положительно, а раствор – отрицательно.

Электродный потенциал



Итак, ДЭС может формироваться за счет различных механизмов, в основе которых лежат реакции осаждения, ионизации, окисления-восстановления, адсорбции и др.



Строение ДЭС по Штерну

ДЭС можно сравнить с конденсатором, одна обкладка которого – металл, другая – слой противоположно заряженных ионов.

На поверхности металла за счет электродных процессов возникает электрический заряд, который определяется потенциалопределяющими ионами (п.о.и.).

Эта часть ДЭС – неподвижная или стабильная.

Подвижную часть ДЭС можно разделить на две части:

1) Адсорбционный слой – состоит из противоионов, расположенных на расстоянии ионного радиуса от поверхности металла. На него действуют в основном электростатические силы притяжения.

2) Диффузный слой – состоит из ионов, расположенных на расстоянии большем, чем ионный радиус. Они свободно перемещаются в растворе, в основном за счет теплового движения.

Строение ДЭС. Термодинамика ДЭС

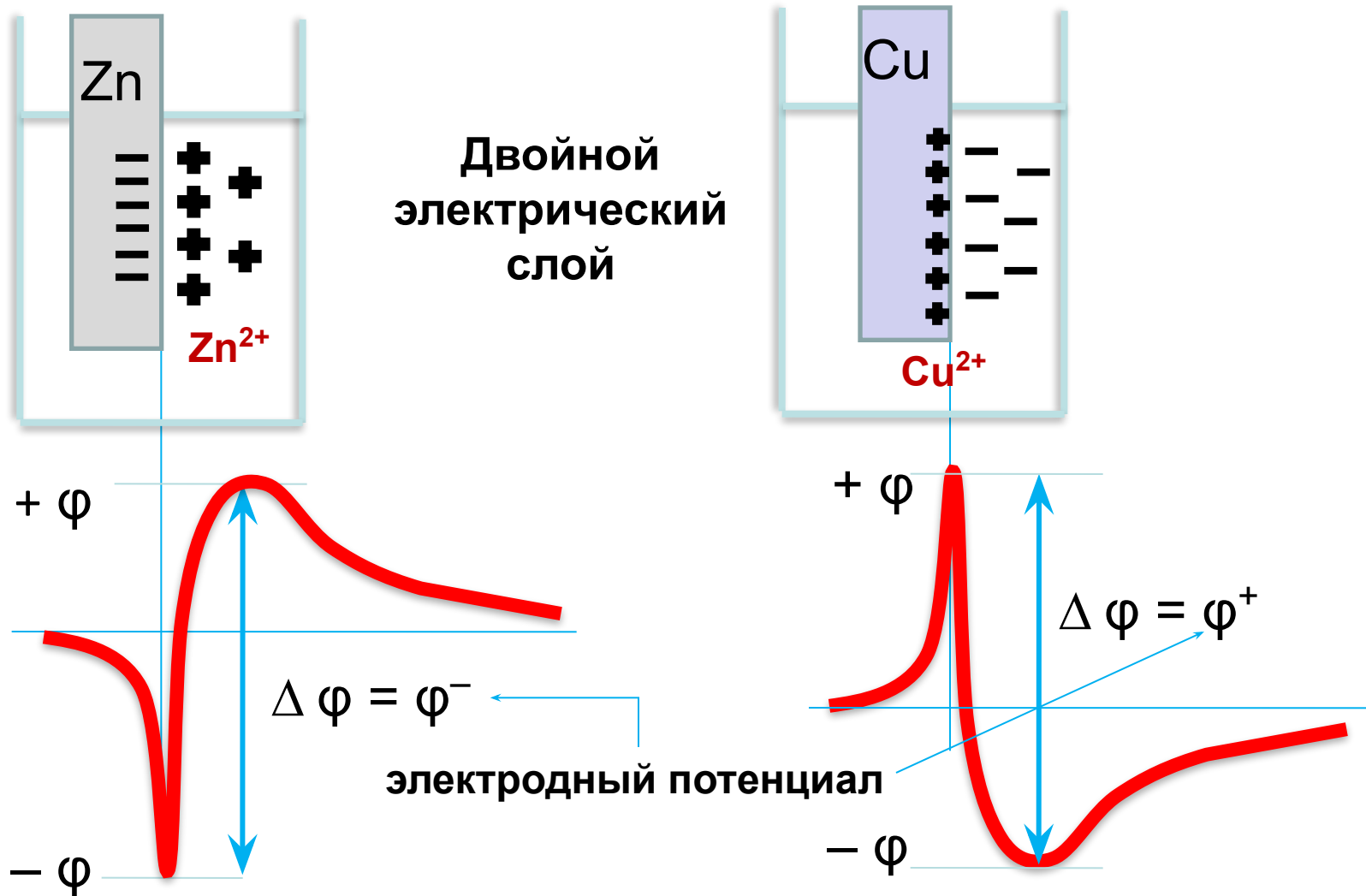
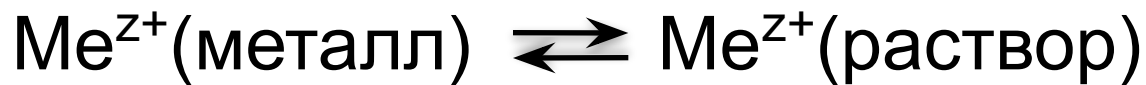
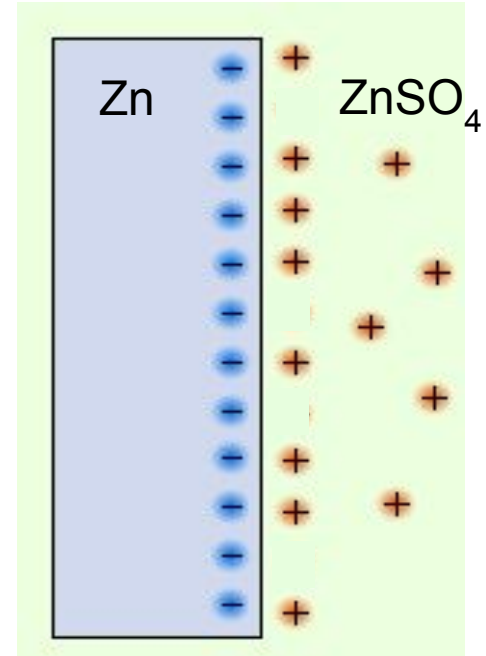
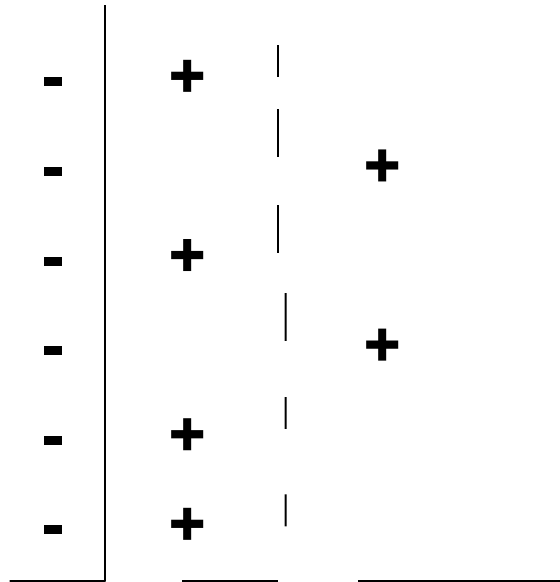


Схема ДЭС для пластинки с «-» зарядом:



тв. неподв. адс. диффузный
часть слой слой

Схема ДЭС для пластинки с «+» зарядом

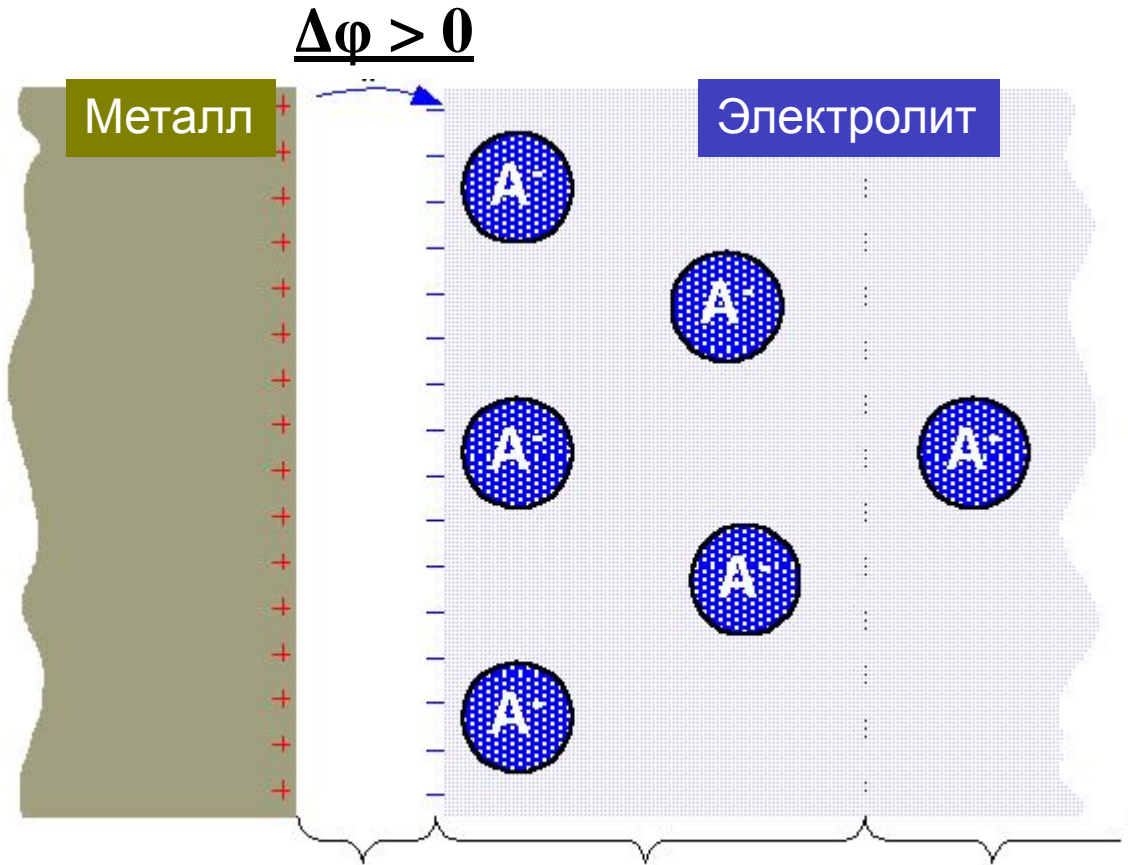


Схема ДЭС для пластинки с «+» зарядом

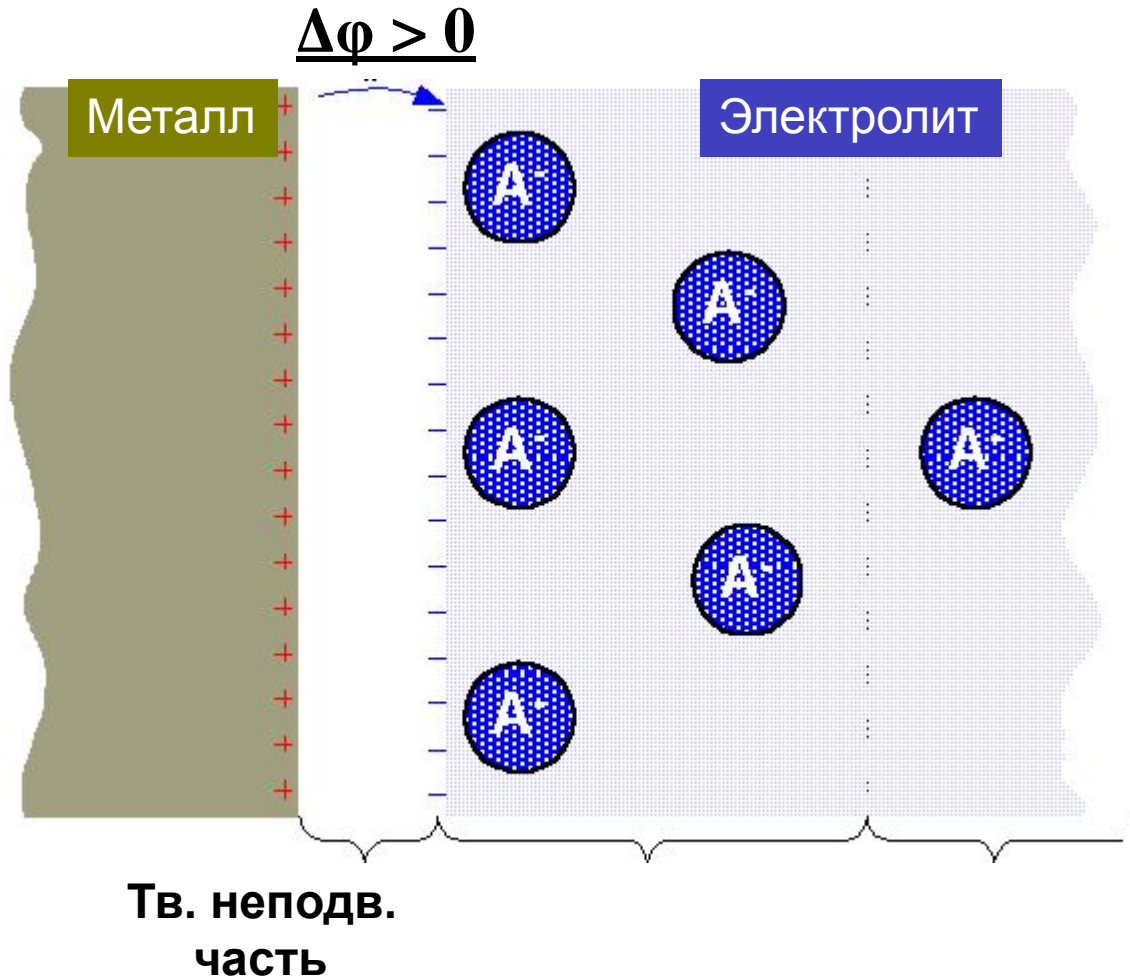


Схема ДЭС для пластинки с «+» зарядом

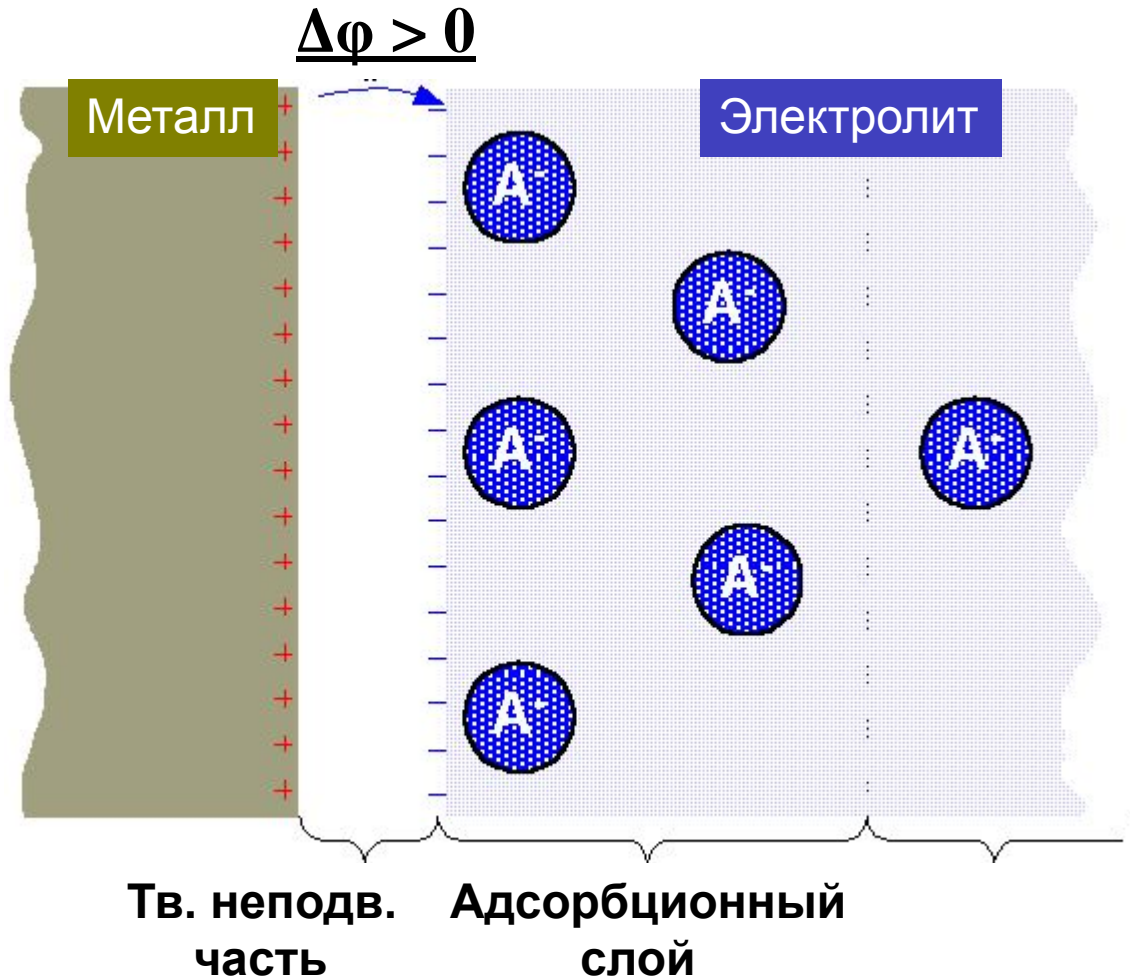
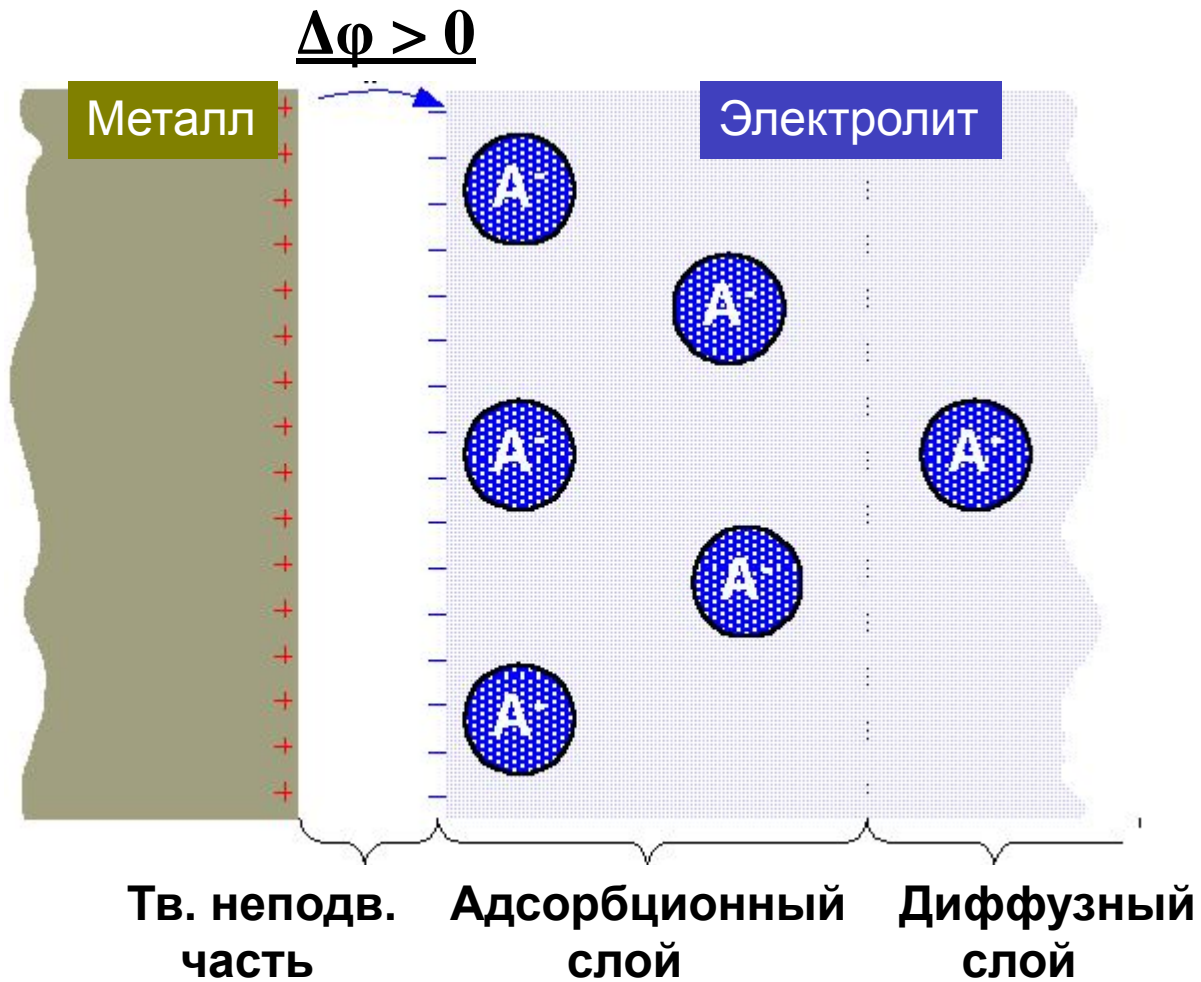


Схема ДЭС для пластинки с «+» зарядом



От величины электродного потенциала (φ) зависит величина работы, которая совершается системой при образовании ДЭС. Величину этой работы можно выразить уравнением:

$$A = n \cdot F \cdot \varphi \quad [\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}], \text{ где}$$

A – работа, которую надо совершить, чтобы перенести заряд с одной фазы на другую, $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$;

n – число электронов, участвующих в электродной реакции (для металлических электродов совпадает с зарядом иона);

F – число Фарадея = $96487 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$.

В изобарно-изотермических условиях работа равна уменьшению энергии Гиббса:

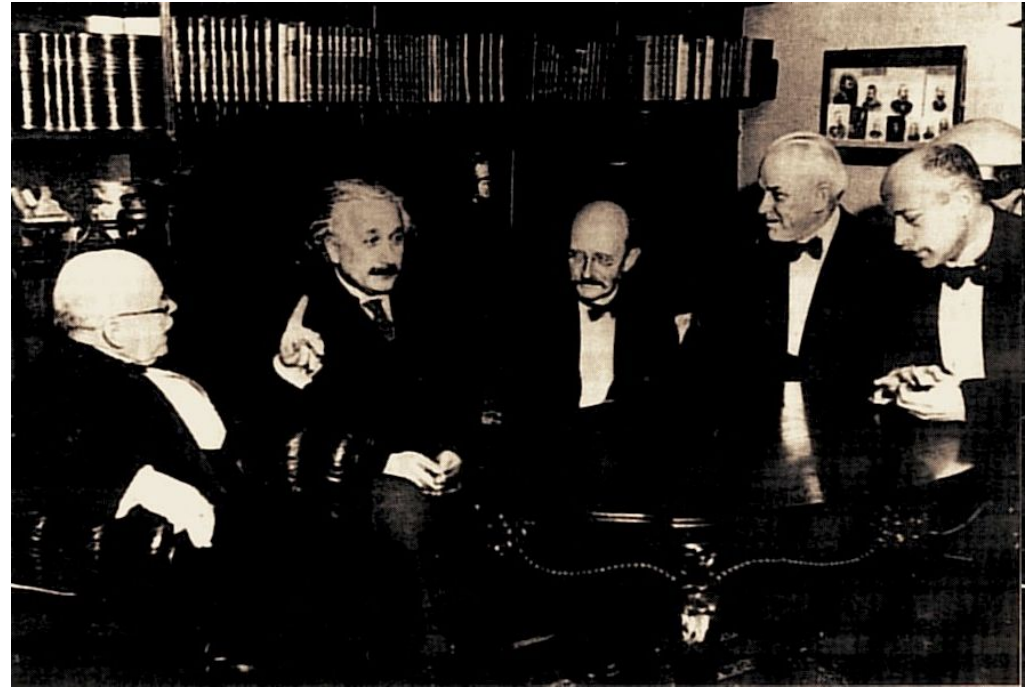
$$A = -\Delta G,$$

тогда:

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot \varphi$$

$$\varphi = -\frac{\Delta G}{n \cdot F}$$

Уравнение Нернста



Нернст – Эйнштейн – Планк –
Миллиган – фон Лауэ

Вольтер Герман Нернст

Уравнение Нернста:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{КАТ}^+}$$

$$\varphi = \varphi^0 - \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{АН}^-}$$

φ – электродный потенциал [В],

φ^0 – стандартный электродный потенциал - характеризует природу электрода.

($\varphi = \varphi^0$, если $a_{\text{(п.о.и.)}} = 1 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$);

R – универсальная газовая постоянная,

n – число электронов в электродной реакции,

F – число Фарадея,

$a_{\text{(п.о.и.)}}$ – активная концентрация

потенциалоопределяющих ионов [$\text{моль} \cdot \text{дм}^{-3}$].

Уравнение Нернста

При подстановке констант в выражение и переводе натурального логарифма в десятичный ($\ln = 2,3 \cdot \lg$), с учетом определенной температуры, уравнение Нернста принимает рабочий вид.

Для 298 К уравнение Нернста имеет вид:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{KAT^+}$$

Уравнение Нернста

Например, уравнение Нернста для цинкового электрода для 298 К:

$$\varphi_{zn^{2+}/zn} = \varphi^0_{zn^{2+}/zn} + \frac{0,059}{2} \lg a_{zn^{2+}}$$

Для 291 К уравнение Нернста имеет вид:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,058}{n} \lg a_{КАТ^+}$$

Факторы, влияющие на величину электродного потенциала

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

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

Температура: с повышением температуры потенциал становится более *положительным.*

Измерение величины электродных потенциалов. Гальванические цепи

Электродный потенциал нельзя измерить непосредственно. Можно измерять только разность потенциалов или электродвижущую силу (E).

Для этого необходимо собрать гальваническую цепь из двух электродов.

Гальванический элемент - это электрохимическая система, состоящая из двух электродов любого типа и в которой самопроизвольно протекает окислительно-восстановительная реакция, энергия которой преобразуется в электрическую.

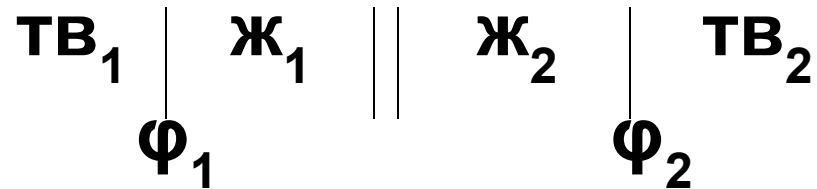


**Гальванические
элементы -
химические источники
тока!**

Гальванические элементы:

- ✓ **электрохимические** - источником электрической энергии является химическая реакция.
- ✓ **концентрационные** - источником электрической энергии служат процессы выравнивания концентраций растворов.

Схема гальванической цепи:



Правило «правого плюса»:

справа записывают более
положительный электрод (катод), слева
– более отрицательный (анод).

На катоде происходит процесс
восстановления, на аноде – окисления.

Расчет ЭДС гальванического элемента

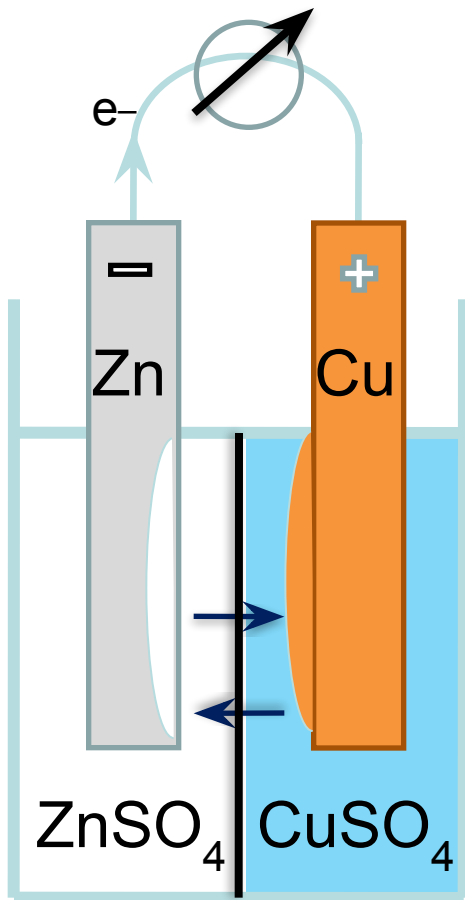
Электродвижущая сила (E) –

это разность электродных потенциалов катода и анода в разомкнутом ГЭ.

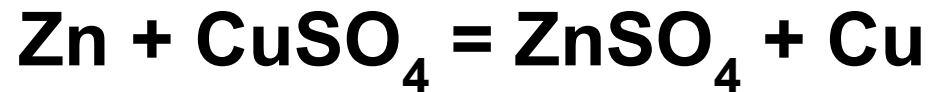
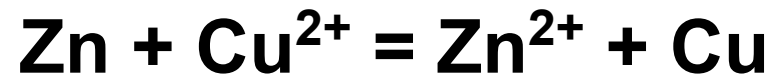
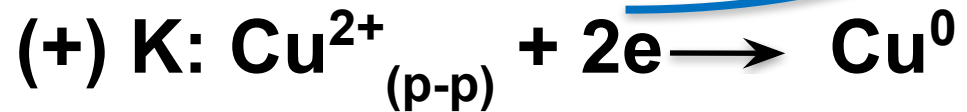
$$E = \varphi_{(+)} - \varphi_{(-)}$$

$$E > 0 [V]$$

Гальванический элемент Якоби-Даниэля без переноса



электродные процессы:



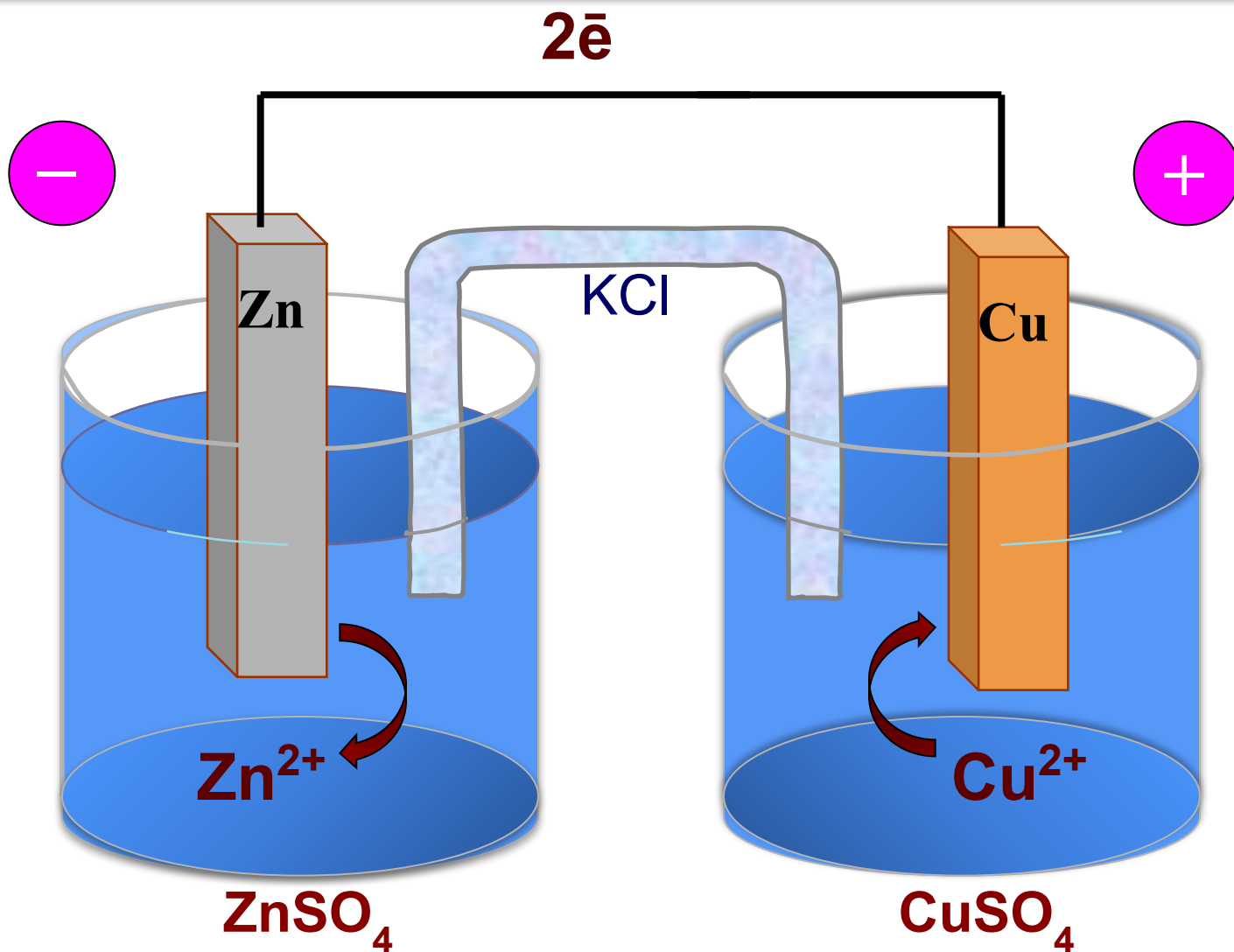
Краткая схема Г.Э.:



Гальванический элемент Якоби-Даниэля с переносом

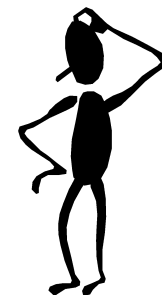
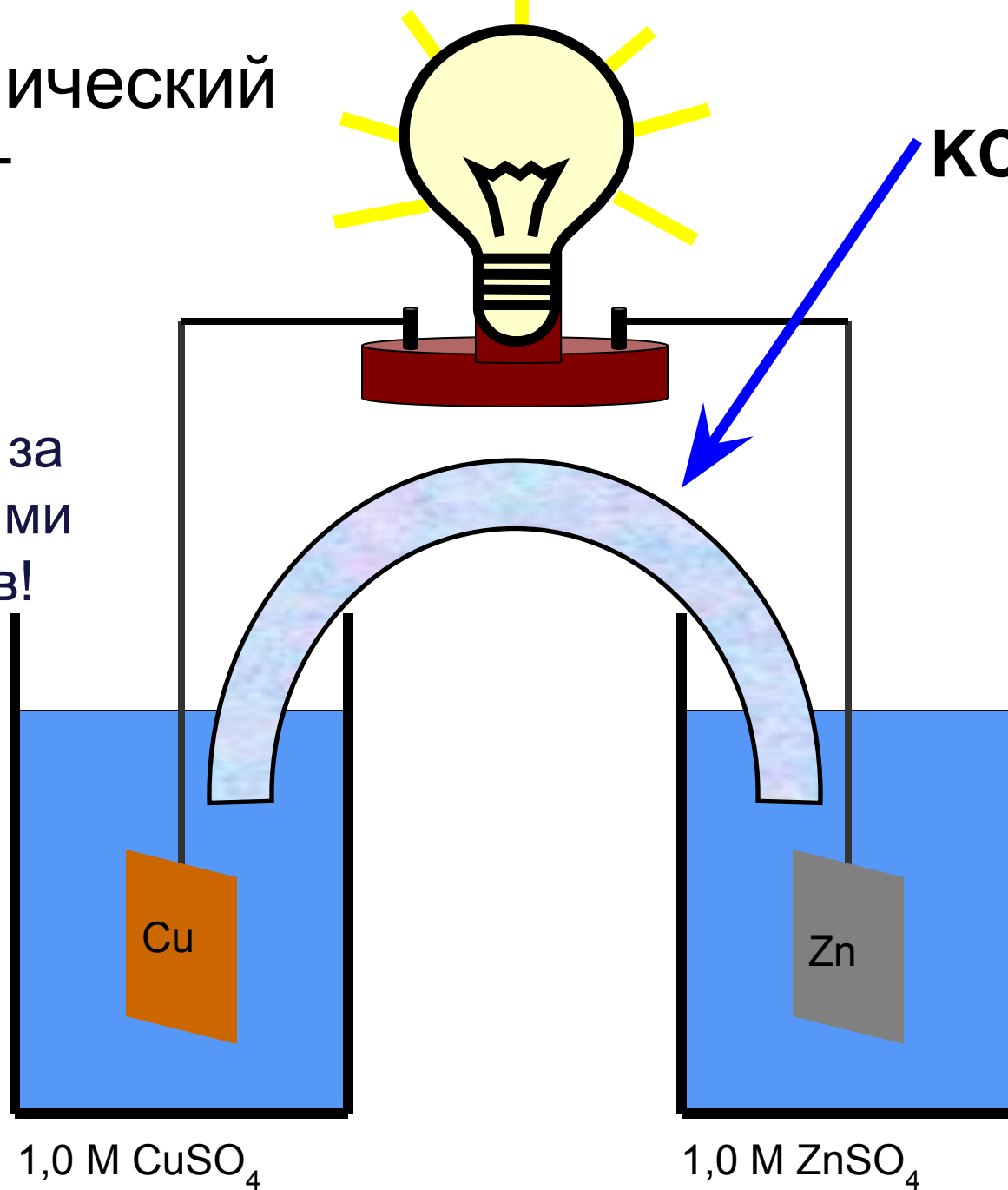
Роль солевого мостика:

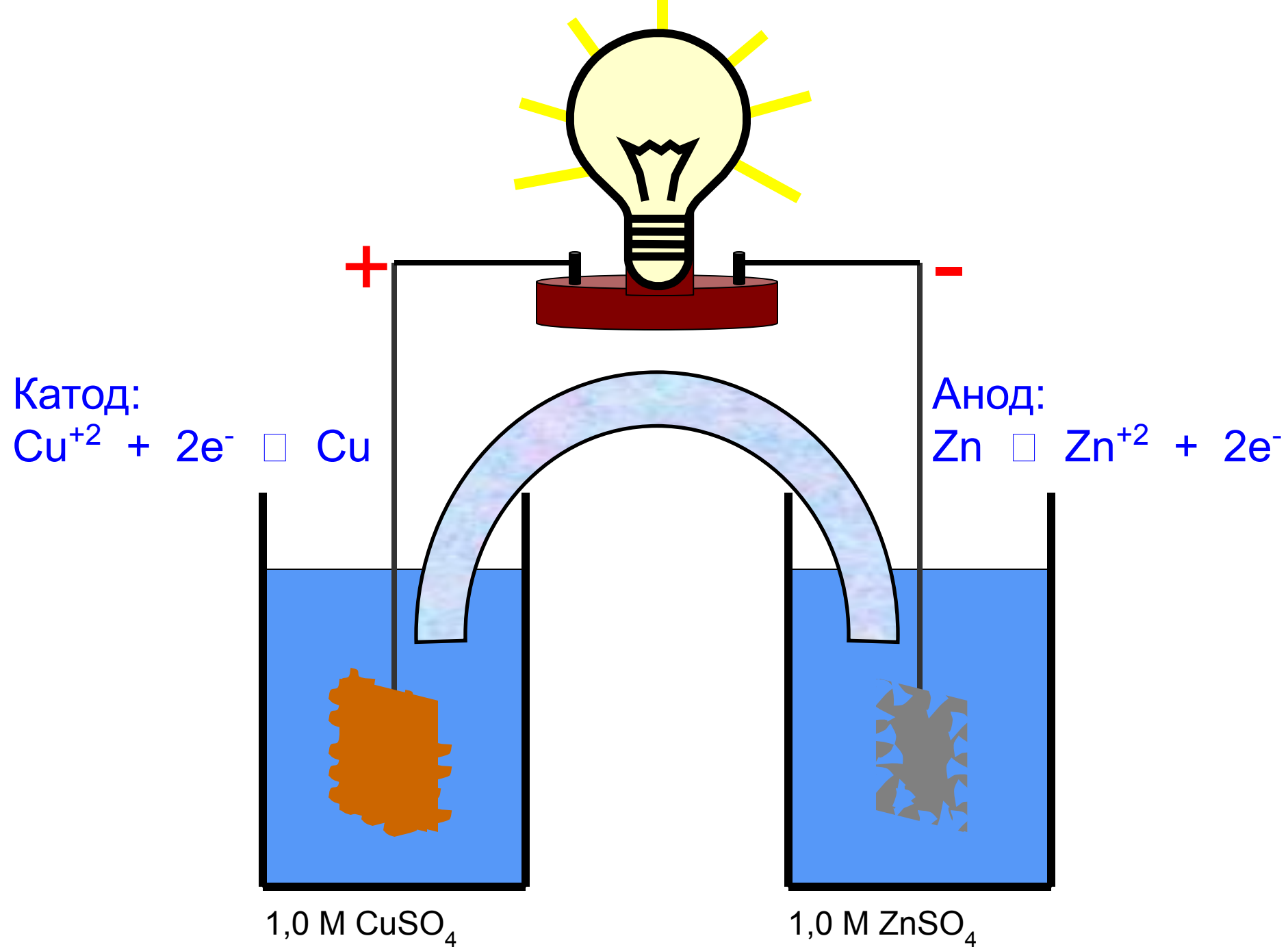
- препятствует смешению растворов;
- способствует сообщению растворов.



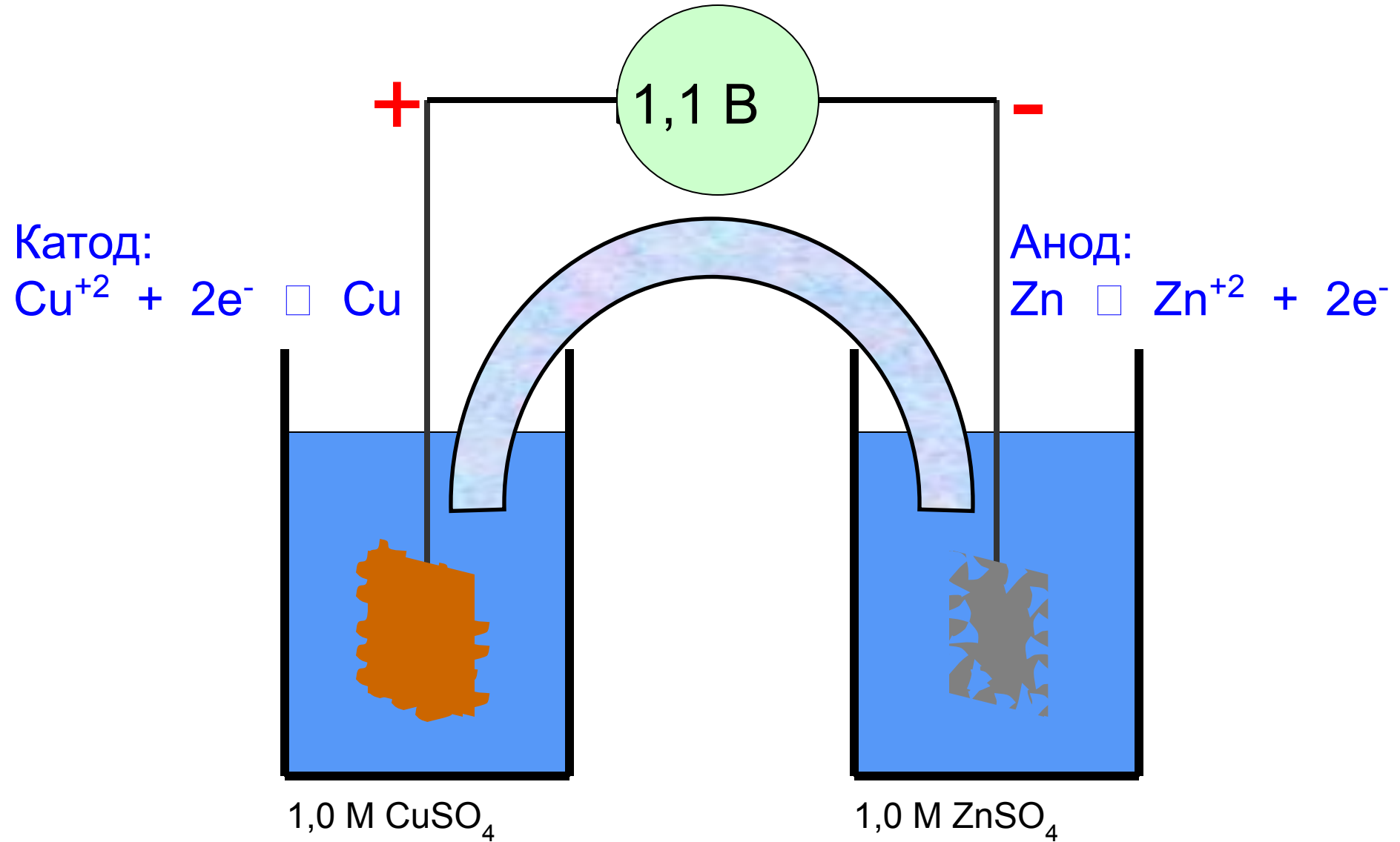
Гальванический элемент

Наблюдай за изменениями электродов!



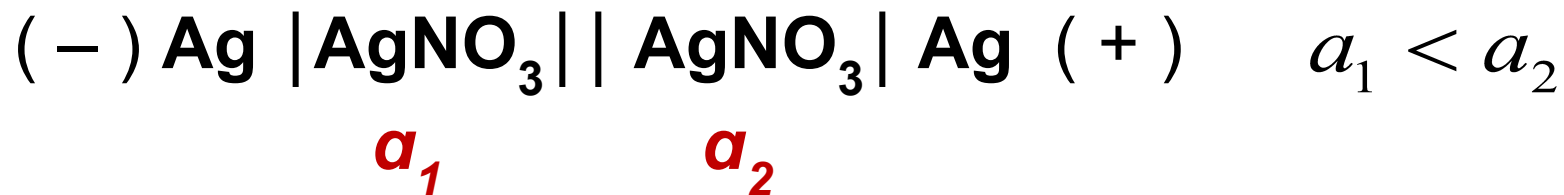


Измерение величины электродных потенциалов. Гальванические цепи



Концентрационные ГЭ

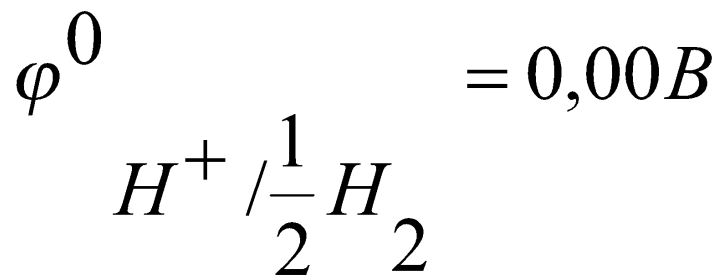
- это система из двух одинаковых электродов с разными активностями вещества в растворах.

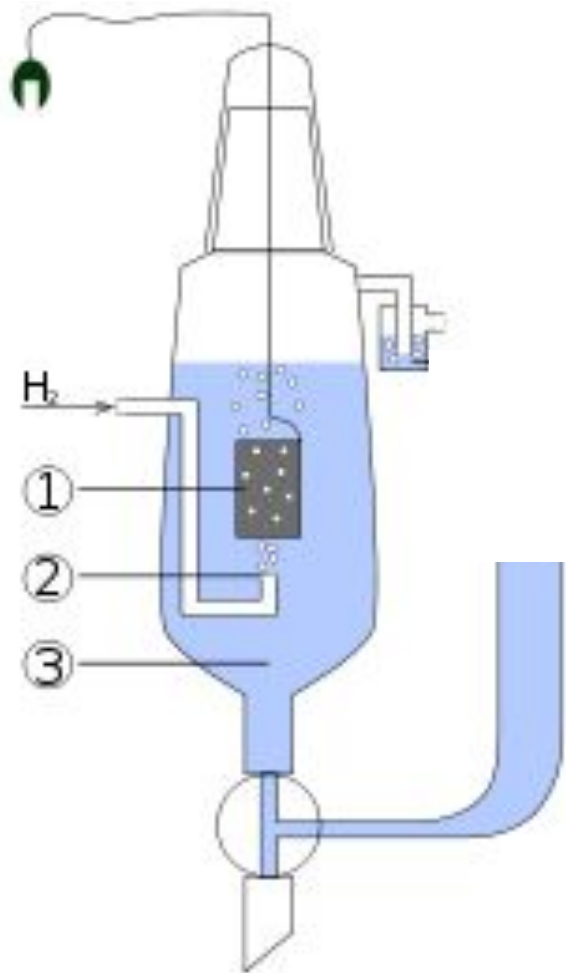


E зависит от разности активностей вещества в растворах:

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad \text{т.к. } \Delta\varphi^0 = 0$$

Для измерения стандартных электродных потенциалов собирают гальваническую цепь, состоящую из исследуемого электрода и стандартного водородного электрода, потенциал которого условно принят за 0 В.



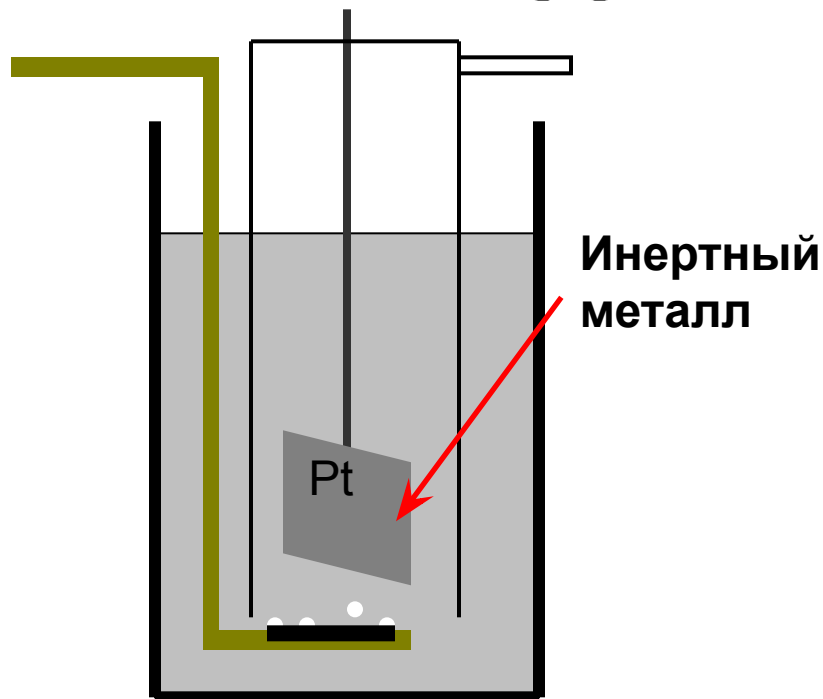


Нормальный водородный электрод состоит из черненой платиновой пластинки (1), насыщенной газообразным водородом (2) при давлении 1 атм (101,3 кПа), и опущенной в раствор кислоты (3) с активностью $a_{(\text{H}^+)} = 1 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$.

Измерение величины электродных потенциалов. Гальванические цепи

Нормальный водородный электрод состоит из черненой платиновой пластинки (1), насыщенной газообразным водородом (2) при давлении 1 атм (101,3 кПа), и опущенной в раствор кислоты (3) с активностью $a(\text{H}^+) = 1 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$.

Нормальный водородный электрод состоит из черненой платиновой пластинки (1), насыщенной газообразным водородом (2) при давлении 1 атм (101,3 кПа), и опущенной в раствор кислоты (3) с активностью $a(\text{H}^+) = 1 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$.



Уравнение Нернста для нормального водородного электрода:

$$\varphi_{H^+ / 1/2H_2} = \varphi^0_{H^+ / 1/2H_2} + \frac{0,059}{1} \lg a_{H^+}$$

Так как $\varphi^0_{H^+ / 1/2H_2} = 0 \text{ В}$, тогда

$$\varphi_{H^+ / 1/2H_2} = 0,059 \lg a_{H^+}$$

Так как $pH = -\lg a_{H^+}$,

тогда $\varphi_{H^+ / 1/2H_2} = -0,059 \text{ pH}$

**Нормальный водородный
электрод** состоит из черненой платиновой пластинки (1), насыщенной газообразным водородом (2) при давлении 1 атм (101,3 кПа), и опущенной в раствор кислоты (3) с активностью $a_{(H^+)} = 1 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$.

Измерение величины электродных потенциалов. Гальванические цепи

$$\varphi^{\circ} = - 0,76 \text{ В}$$

-

Анод:



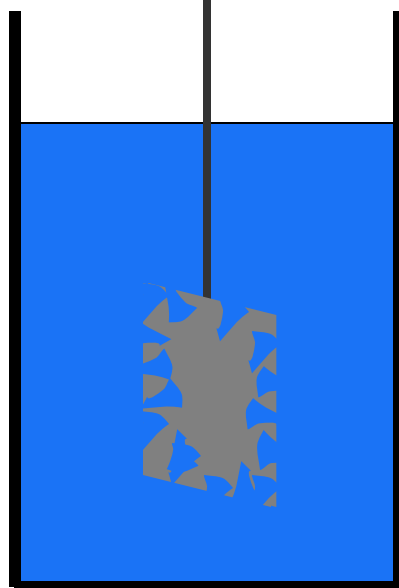
Катод:



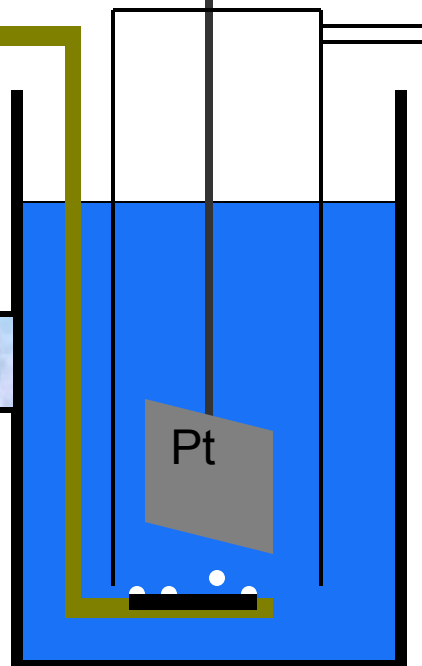
0,76
В

формальный водородный электрод состоит из черной платиновой пластинки (1), насыщенной газообразным водородом (2) при давлении 1 атм (101,3 кПа), и опущенной в раствор кислоты (3) с

КСІ ключ



$C(\text{ZnSO}_4) = 1,0 \text{ M}$



$C(\text{H}^+) = 1,0 \text{ M}$

- **Нормальный водородный электрод** состоит из черненой платиновой пластинки (1), насыщенной газообразным водородом (2) при давлении 1 атм (101,3 кПа), и опущенной в раствор кислоты (3) с активностью $a_{(H^+)} = 1 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$.

Измерение величины электродных потенциалов. Гальванические цепи

$$\varphi^{\circ} = + 0,34 \text{ В}$$

+

0,34
В

Катод:



Анод:



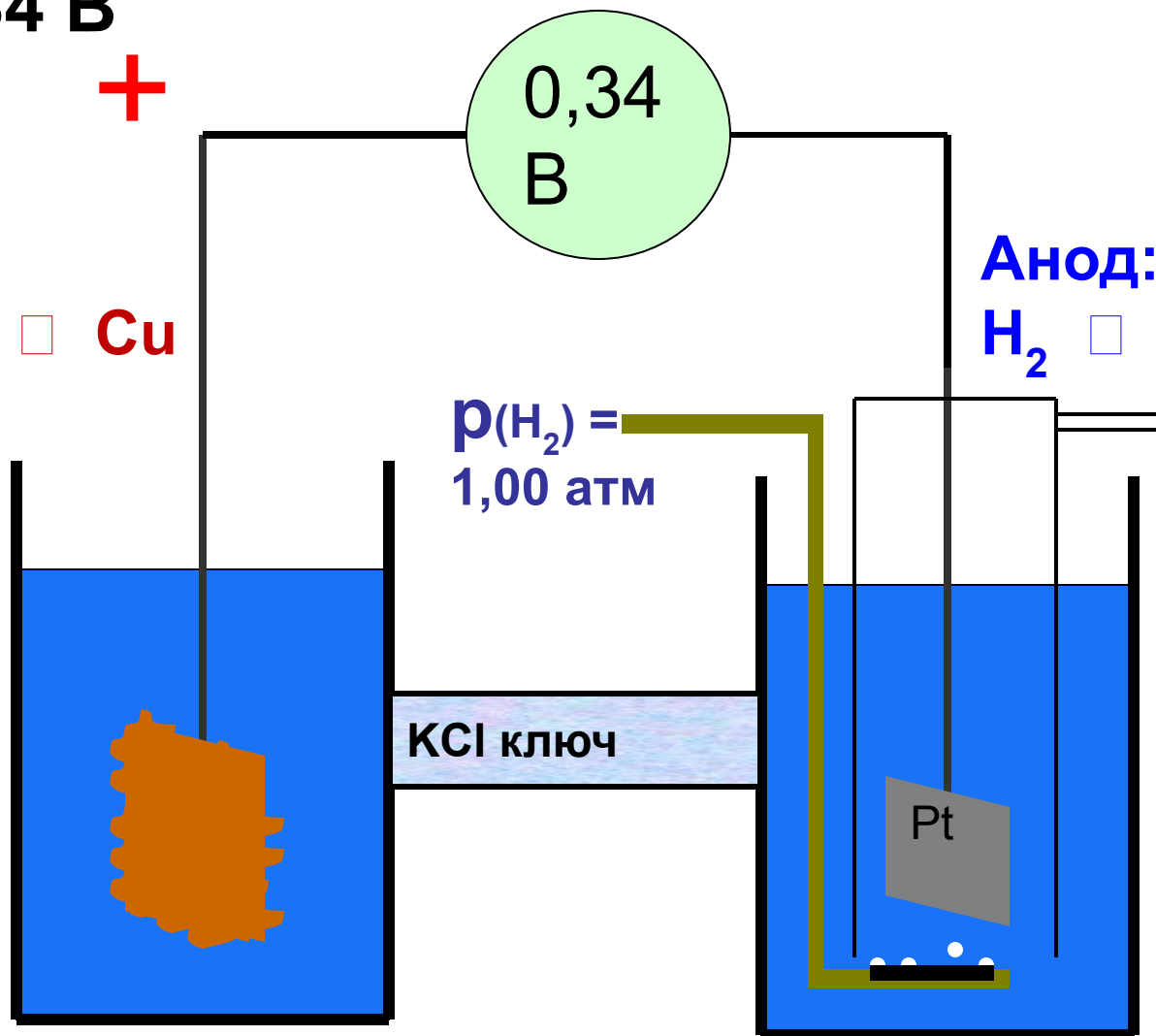
$p(\text{H}_2) =$
1,00 атм

KCl ключ

Pt

$C(\text{CuSO}_4) = 1,0 \text{ M}$

$C(\text{H}^+) = 1,0 \text{ M}$



Металлы располагают в порядке снижения их активности в электрохимический ряд напряжений металлов.



Электрохимический ряд напряжений металлов



**Уменьшение химической активности
металла**

Увеличение электродного потенциала

Усиление окислительных свойств

Типы электродов

```
graph TD; A[Типы электродов] --- B[Электроды I рода]; A --- C[Электроды II рода]; A --- D[Окислительно-восстановительные электроды];
```

Электроды I рода

Электроды II рода

Окислительно-восстановительные электроды

Электрод I рода

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

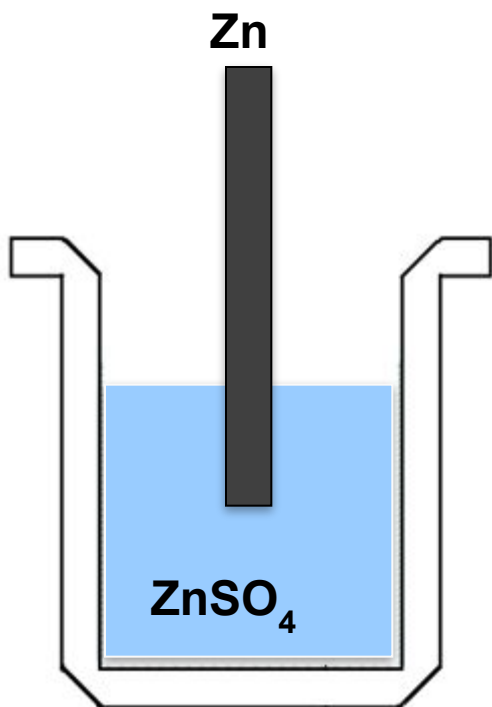
Схема электрода: $Zn^{2+} | Zn$

Электродная реакция:



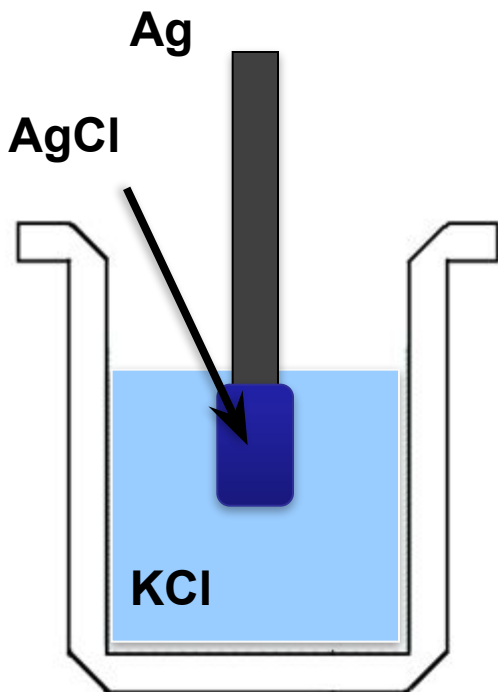
Уравнение Нернста:

$$\varphi_{Zn^{2+}/Zn} = \varphi^0_{Zn^{2+}/Zn} + \frac{0,059}{2} \lg a_{Zn^{2+}}$$



Электрод II рода

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



Хлорсеребряный электрод (ХСЭ) сравнения представляет собой серебряную проволоку, покрытую слоем хлорида серебра и опущенную в насыщенный раствор хлорида калия.

Типы электродов

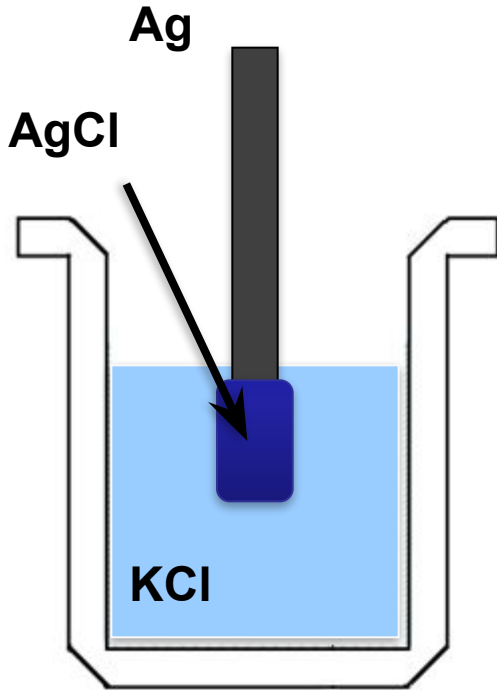
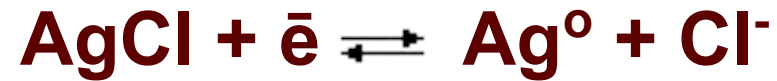


Схема электрода: Ag, AgCl | Cl⁻

Электродная реакция:



Уравнение Нернста:

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

В насыщенном растворе KCl при температуре 298 К $\varphi_{x-c} = 0,2222$ В.



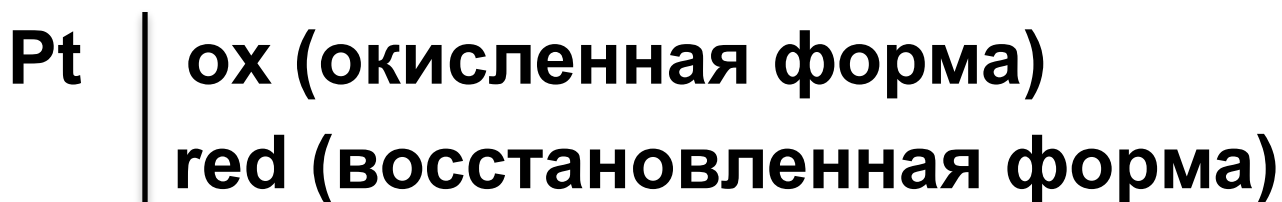
Окислительно-восстановительный электрод



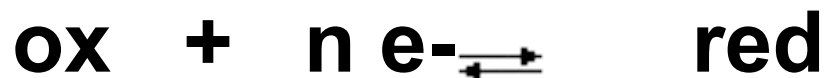
Раствор, содержащий одновременно окисленную и восстановленную формы вещества, называют окислительно-восстановительной (red-ox) системой.

Инертный токопроводящий металл (например, платина или иридий), погруженный в red-ox систему, образует red-ox-электрод.





Электродная реакция:



Инертный металл выполняет роль посредника в осуществлении переноса электронов между окисленной и восстановленной формами вещества, являясь донором или акцептором электронов (донором – по отношению к окисленной форме, акцептором – по отношению к восстановленной форме).

Red-ox-электроды делятся на простые и сложные.

В простых электродах для осуществления электродной реакции ок и ред формы обмениваются только электронами.



Уравнение Нернста-
Петерса:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

Уравнение Нернста-Петерса для T
298 К:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

Окислительно-восстановительные электроды

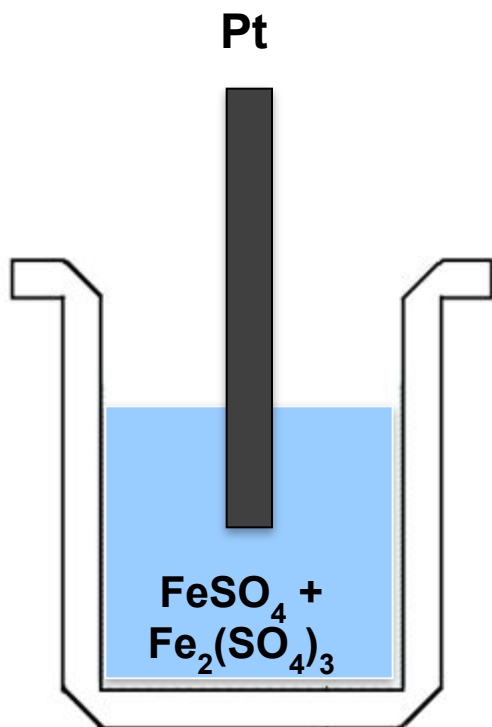


Схема электрода: Pt | Fe³⁺, Fe²⁺

Электродная реакция:

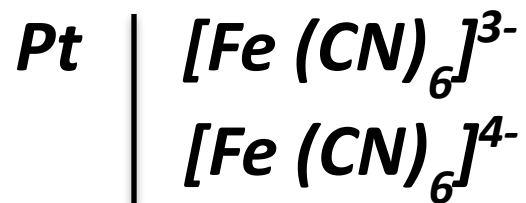


Уравнение Нернста-Петерса:

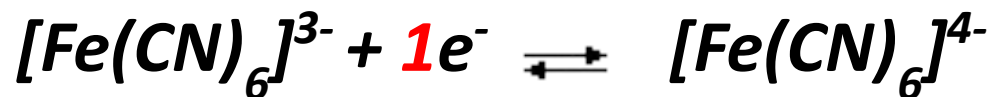
$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = \varphi^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + \frac{0,059}{1} \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}$$

Если $\frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} = 1$, **тогда** $\varphi = \varphi^0$

Например:

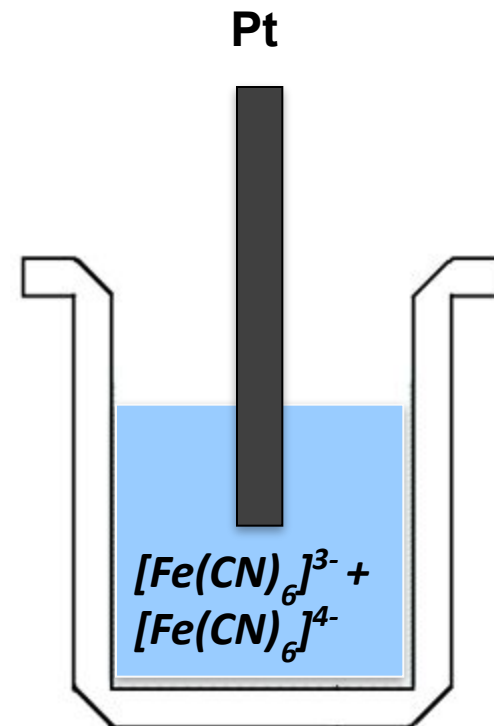


Электродная реакция:



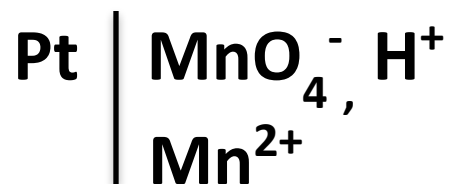
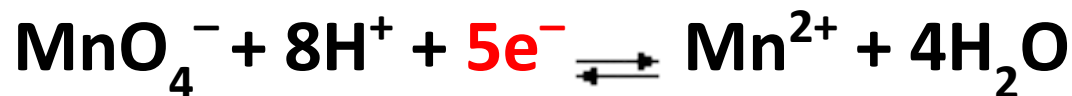
Уравнение Нернста-Петерса:

$$\varphi_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}} = \varphi^0_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}} + \frac{0,059}{1} \lg \frac{a_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}}{a_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}}$$



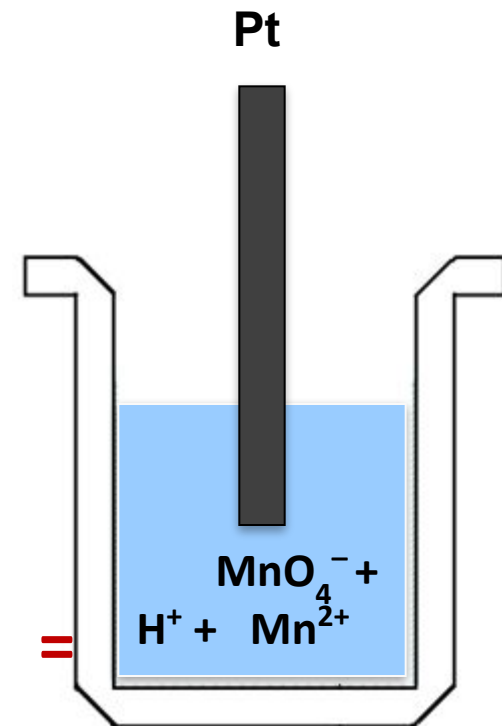
В сложных электродах в осуществлении электродной реакции помимо окисленной и восстановленной форм принимают участие ионы среды (H^+ или OH^-).



Схема сложного электрода:**Электродная реакция:**

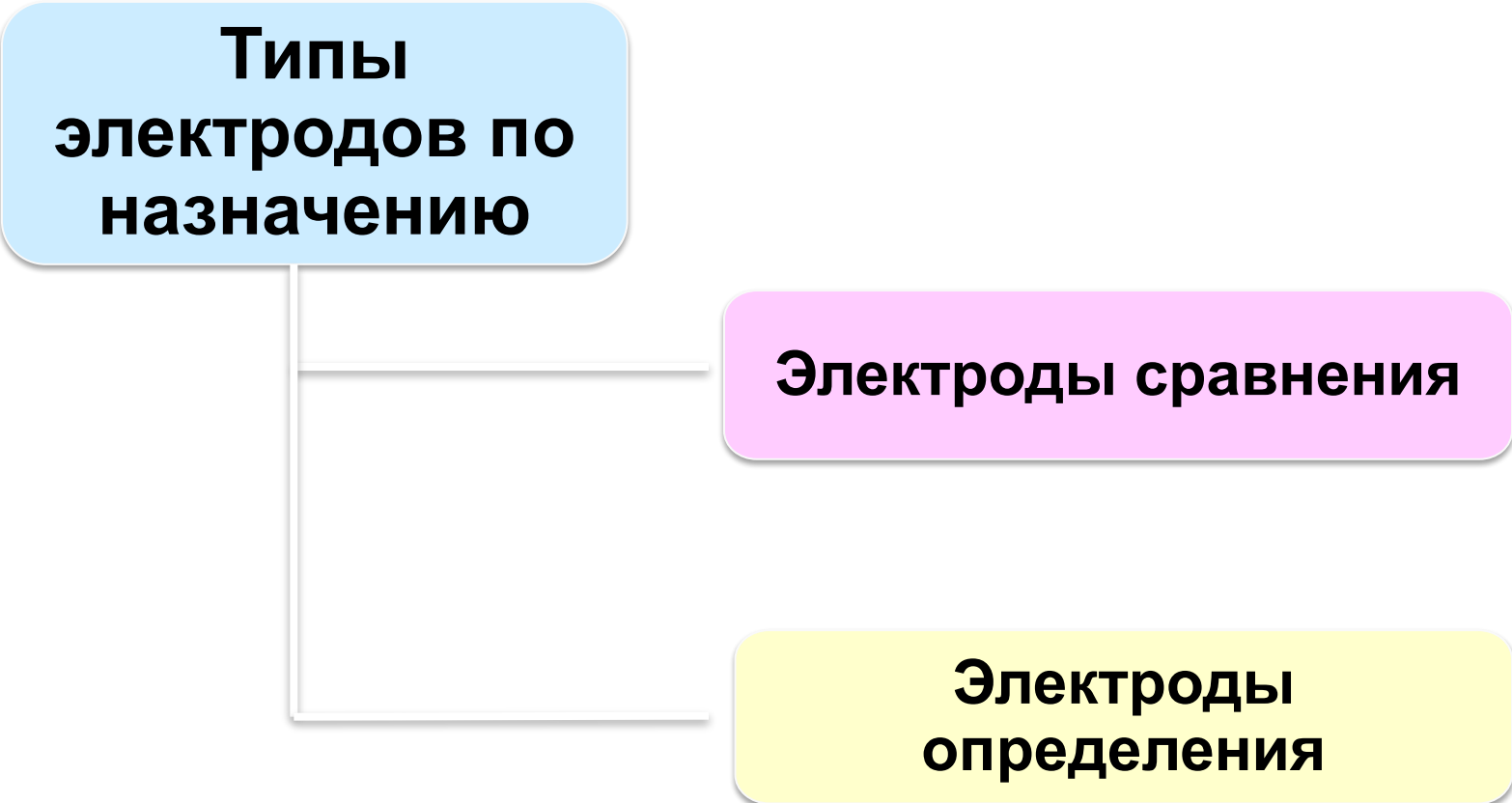
Уравнение Нернста-Петерса (T = 298K):

$$\varphi(\text{MnO}_4^-, \text{H}^+ / \text{Mn}^{2+}) = \varphi^0(\text{MnO}_4^-, \text{H}^+ / \text{Mn}^{2+}) + \frac{0,059}{5} \lg \frac{a(\text{MnO}_4^-) a(\text{H}^+)^8}{a(\text{Mn}^{2+})}$$



Таким образом, в уравнение Нернста-Петерса для сложного red-ox электрода, помимо концентраций окисленной и восстановленной форм, входит

Типы электродов по назначению



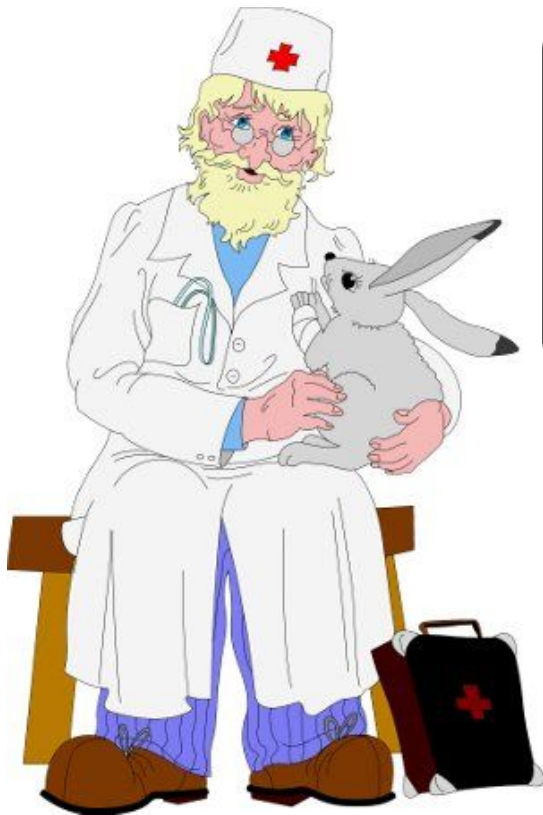
```
graph TD; A[Типы электродов по назначению] --- B[Электроды сравнения]; A --- C[Электроды определения];
```

Электроды сравнения

**Электроды
определения**

Электроды сравнения

Водородный электрод сложен по конструкции и его потенциал зависит от трудно контролируемых факторов, поэтому на практике применяют более простые электроды.



Электроды сравнения – электроды, потенциалы которых известны, постоянны и воспроизводимы.

Электроды сравнения

В медико-биологических исследованиях в качестве электрода сравнения широко используют *хлорсеребряный электрод*.

**В насыщенном растворе KCl при температуре 298 К
 $\varphi_{\text{х-с}} = 0,2222 \text{ В.}$**

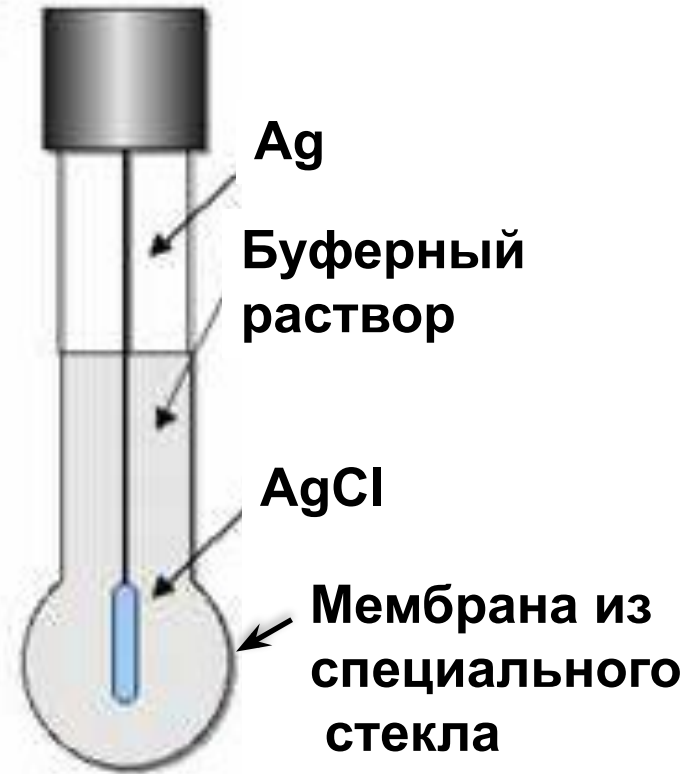


Электроды определения (мембранные электроды)

Основные требования к электродам определения - *специфичность, селективность, высокая чувствительность к концентрации определенных ионов.*

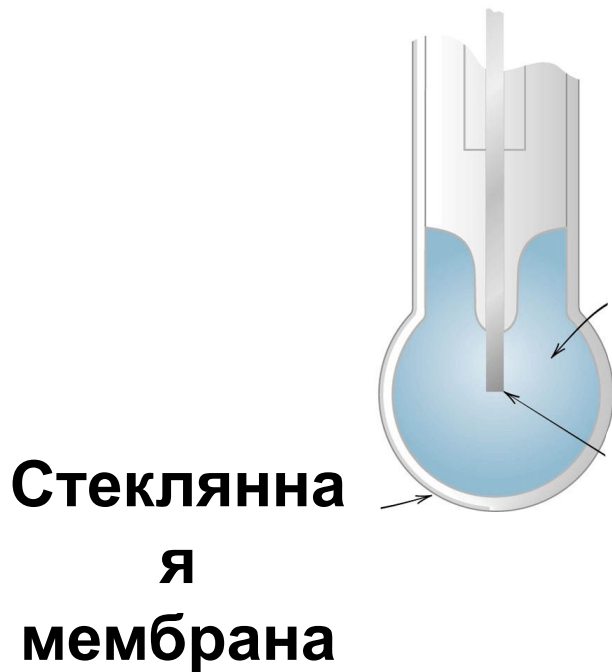
Наиболее распространенным электродом определения является стеклянный электрод.

Он состоит из стеклянной трубки, заканчивающейся шариком из специального стекла. Внутри этой системы наливают буферный раствор и для токоотвода помещают хлорсеребряный электрод.



Стеклянный электрод

Потенциал, возникающий на х.с. электроде, остается постоянным и не влияет на потенциал, возникающий между поверхностью стекла и исследуемым раствором.



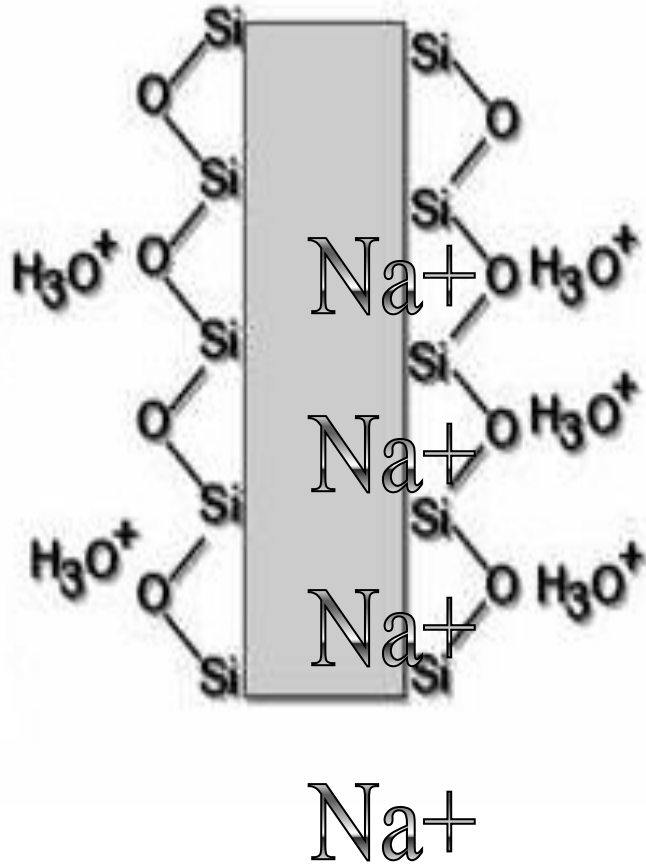
Буферный раствор
Хлорсеребряный электрод

Нормальный водородный электрод состоит из черненой платиновой пластинки (1), насыщенной газообразным водородом (2) при давлении 1 атм (101,3 кПа), и опущенной в раствор кислоты (3) с активностью $a_{(H^+)} = 1$ моль·дм⁻³.

При помещении стеклянного электрода в раствор в поверхностный слой стекла из раствора интенсивно проникают ионы водорода, вытесняя ионы Na^+ или Li^+ , содержащиеся в стекле.

Ионы водорода распределяются между стеклом и раствором и на границе раздела фаз возникает разность потенциалов.

Т. к. переход ионов водорода в стекло зависит от концентрации их в растворе, то *потенциал стеклянного электрода зависит от pH раствора.*



Стекланный электрод перед использованием вымачивают не менее суток в дист. воде или слабом растворе HCl .

Набухшая стекланный плёнка представляет собой твёрдый буферный раствор кремниевой кислоты и её солей.

Концентрацию ионов водорода в стекле можно считать постоянной, а уравнение Нернста для стеклянного электрода имеет вид:

$$\varphi_{\text{стекл}} = \varphi_{\text{стекл}}^0 + 0,059 \lg a_{H^+}$$

$$\varphi_{\text{стекл}} = \varphi_{\text{стекл}}^0 - 0,059 \text{ pH}$$

Ионоселективные электроды

Это электроды, проявляющие селективное действие относительно тех или иных ионов.

С их помощью стало возможным наблюдать за изменением ионного состава биологических жидкостей в динамике, а также получать информацию о внутриклеточном изменении концентрации ионов Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Cl^- и т.д.

Электроды определения



В настоящее время число ионоселективных электродов с четко выраженной селективностью к определенным ионам составляет более 20, например калиевый электрод, натриевый электрод и др.



Вопросы для самоконтроля

1. *Как формируется ДЭС?*
2. *Охарактеризуйте уравнение Нернста.*
3. *По каким признакам классифицируются электроды?*

**БЛАГОДАРЮ ЗА
ВАШЕ ВНИМАНИЕ!**