

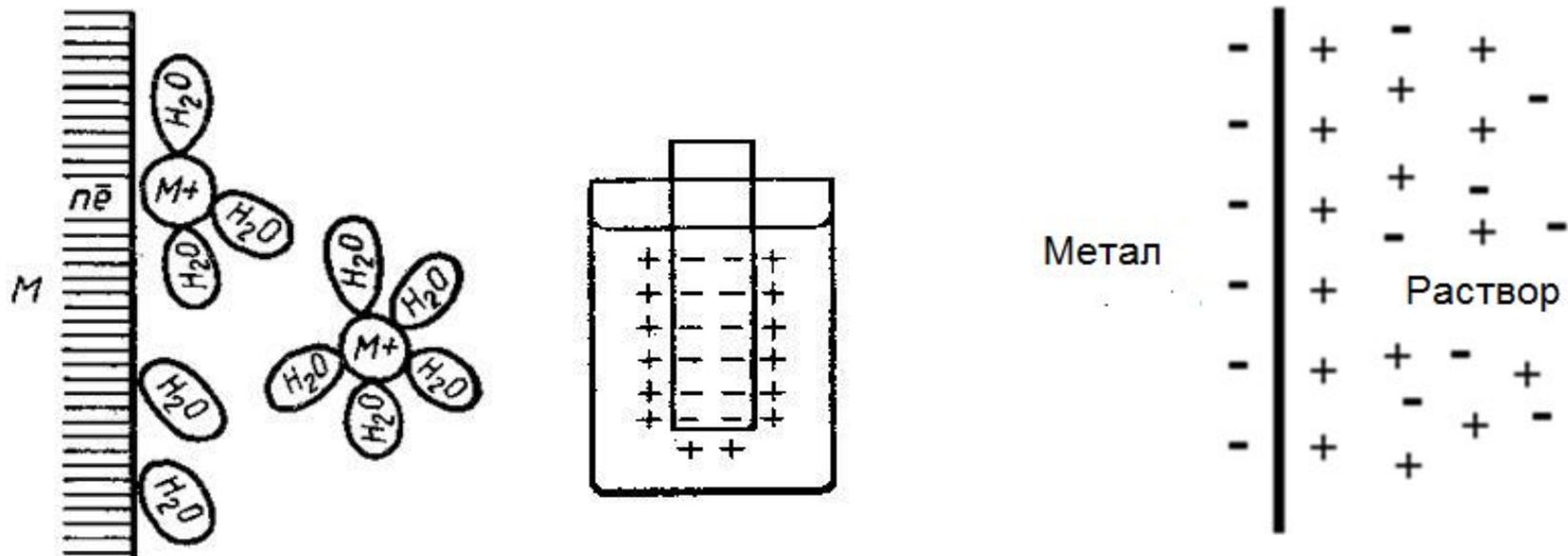


*ЭЛЕКТРОДНЫЕ
ПРОЦЕССЫ, ИХ
БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ И
ПРИМЕНЕНИЕ В
МЕДИЦИНЕ*

План

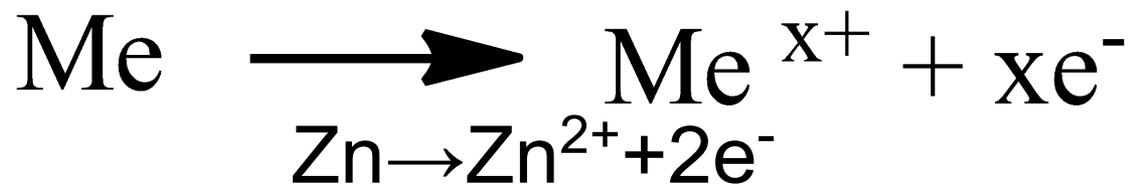
1. *Электродные потенциалы и механизм их возникновения.*
 2. *Уравнение Нернста.*
 3. *Потенциометрия. Электроды, применяемые для измерения потенциалов.*
 4. *Потенциометрическое титрование*
 5. *Диффузионный и мембранный потенциалы. Природа биопотенциалов.*
 6. *Значение редокс и мембранного потенциала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

Если металлическую пластину поместить в воду, часть положительно заряженных катионов металла перейдет в раствор из кристаллической решетки под действием диполей воды.



Запись процессов

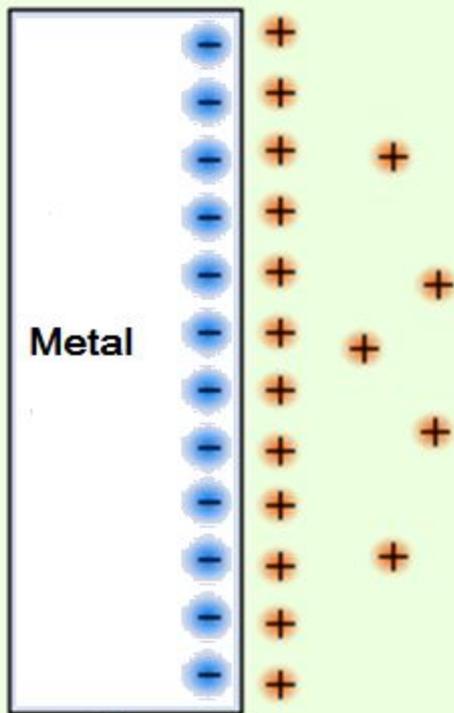
- Эквивалентное количество электронов останется на поверхности металла :



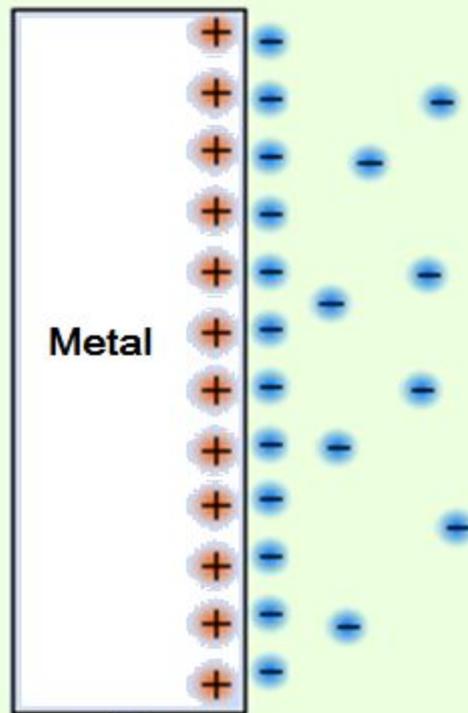
- Катионы металла из раствора притягиваются отрицательно заряженной пластинкой и переходят на пластинку. При этом устанавливается равновесие:



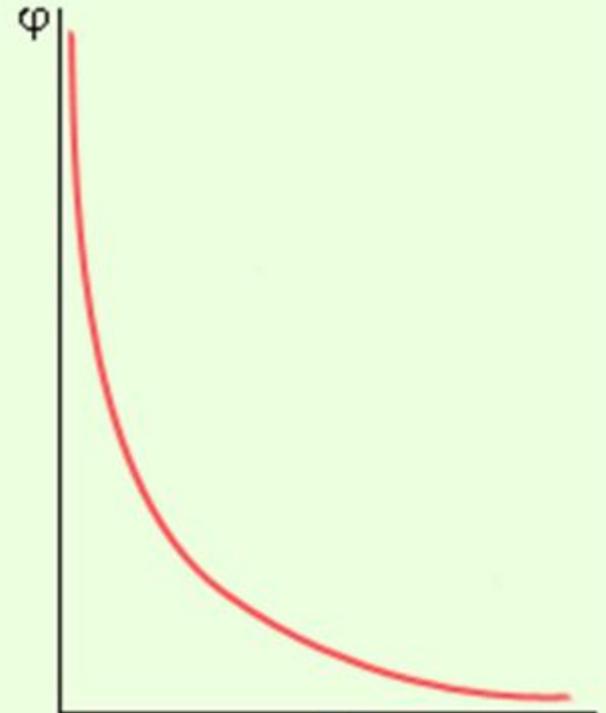
На границе между металлом и раствором образуется *двойной электрический слой* и возникает скачек потенциала.



(a)



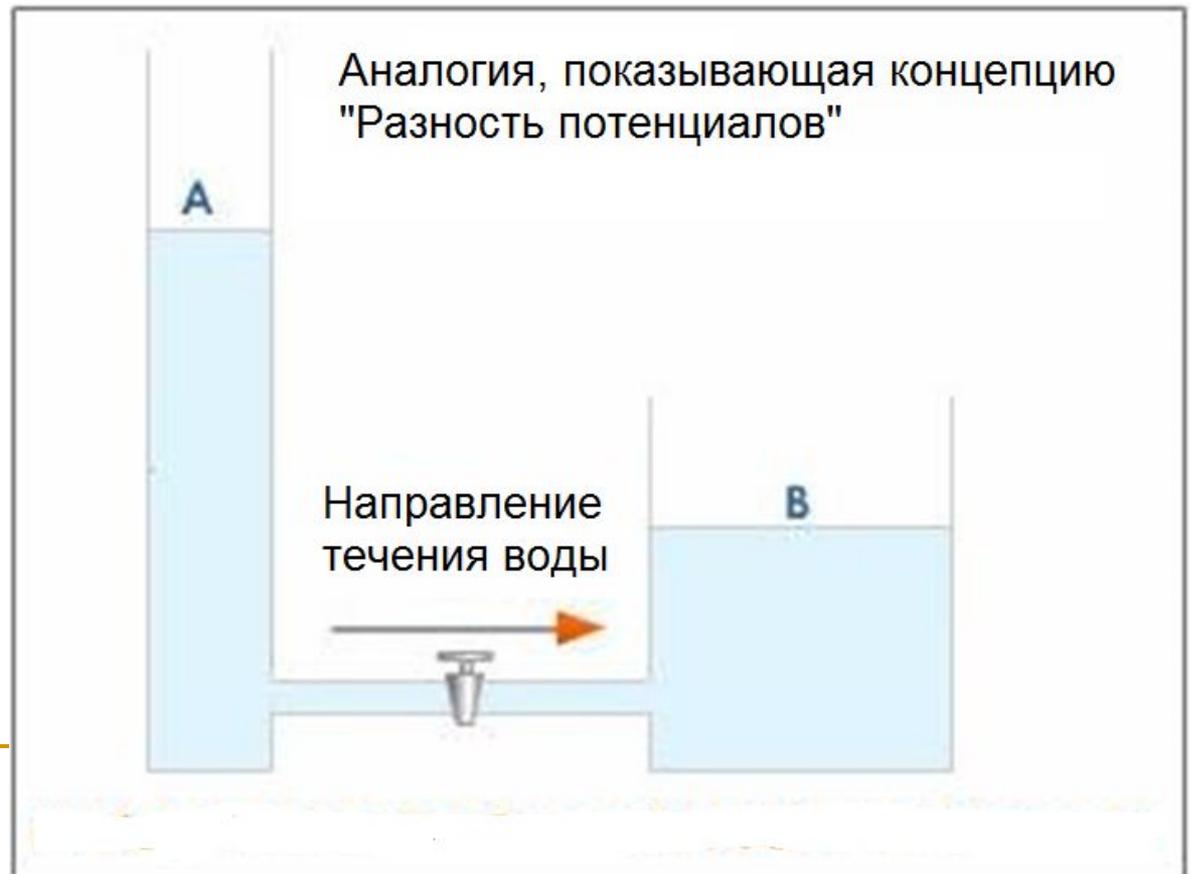
(b)



(c)

Потенциал и разность потенциалов

- *величина электрического состояния на поверхности проводника, измеряющая напряжение электричества на этом проводнике.*



Аналогия между разностью потенциалов и разностью температур

Теплота

Два тела, имеющих вначале различную температуру, спустя некоторое время после того, как они приведены в соприкосновение, достигают одной и той же температуры.

Равные количества теплоты производят различные изменения температуры в двух телах, если теплоемкости этих тел различны.

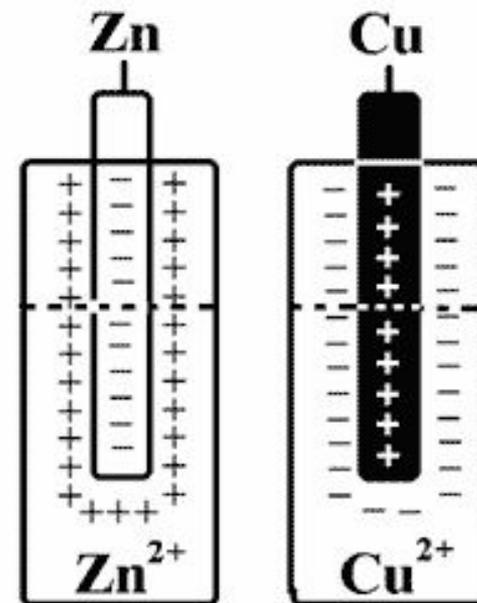
Электричество

Два изолированных проводника, имеющих вначале различные электрические потенциалы, очень скоро после того, как они приведены в соприкосновение, достигают одного и того же потенциала.

Равные величины электрических зарядов производят различные изменения электрических потенциалов в двух телах, если электрические емкости тел различны.»

Если металл погрузить в раствор соли, содержащий катионы данного металла?

- Если металл активный, то в растворе своей соли металл заряжается отрицательно;
- Если металл неактивный, наблюдается процесс осаждения его ионов на поверхности пластинки (заряд пластинки +).



Уравнение Нернста

Уравнение Нернста.

Для электродов, обратимых относительно катиона, это уравнение выглядит так:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{ZF} \ln a_{+}$$

Для электродов, обратимых относительно аниона, уравнение выглядит так:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{ZF} \ln a_{-}$$

, где

E - электродный потенциал, В;

E° - нормальный потенциал электрода [потенциал при активности ионов металла в растворе, равной 1 моль/л];

R - газовая постоянная [8,31 Дж/моль·К];

T - абсолютная температура;

Z - валентность — количество электронов, которое теряет или приобретает атом или ион;

F - число Фарадея [96500];

a_{+} - активность ионов металла в растворе [моль/л];

a_{-} - активность аниона в растворе [моль/л]; \ln - натуральный логарифм.

Переход от натурального к десятичному логарифму

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{ZF} \ln a_{+}$$

$$\frac{2,3R \cdot T}{F} \text{ (при } 25^{\circ}\text{C)} = 0,059$$

$$\Rightarrow E = E^{\circ} + \frac{0,059}{Z} \lg a_{+}$$

Потенциометрия.

Физико-химический метод исследования, основанный на измерении ЭДС.

Достоинства метода:

- возможность определения различных физико-химических характеристик;
- высокая точность измерения ЭДС;
- относительно простое оборудование.

Электроды

Электродом называют проводник, погруженный в раствор электролита

Запись электрода: $\text{Cu} \mid \text{Cu}^{2+}$, $\text{Ag} \mid \text{Ag}^{+}$

В зависимости от природы электродной реакции различают электроды следующих типов:

электроды первого и второго рода;

ионоселективные;

окислительно-восстановительные (RedOx).

По функциям:

электроды сравнения-нормальный водородный и хлорсеребряный;

электроды определения (индикаторные) – например рН - водородный и ионоселективные (стеклянный).

Электроды первого рода. Их потенциалы обратимы относительно катиона или аниона элемента из которого состоит электрод

Металл или неметалл, погруженный в раствор,

содержащий его ионы.

Схема:



Уравнение электродной реакции:

Уравнение электродного потенциала



$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln a_{\text{Me}^{z+}} \Rightarrow \frac{2,3R \cdot T}{F} = 0,059$$

(при 25°C)

$$\Rightarrow E = E^0 + \frac{0,059}{z} \lg a_{\text{Me}^{z+}}$$

Водородный электрод.

Разновидностью электродов первого рода являются газовые электроды. Наиболее важный представитель – *водородный электрод*, с потенциалом, равным нормальному водородно-му электродному потенциалу.

Схема:



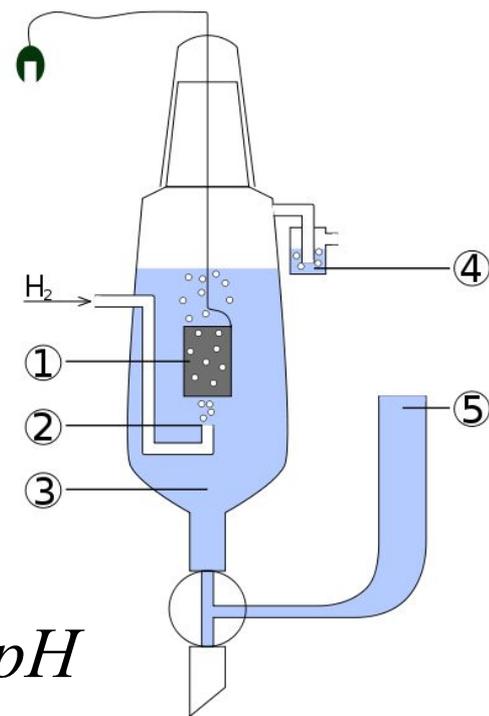
Уравнение электродной реакции:



Потенциал водородного электрода:

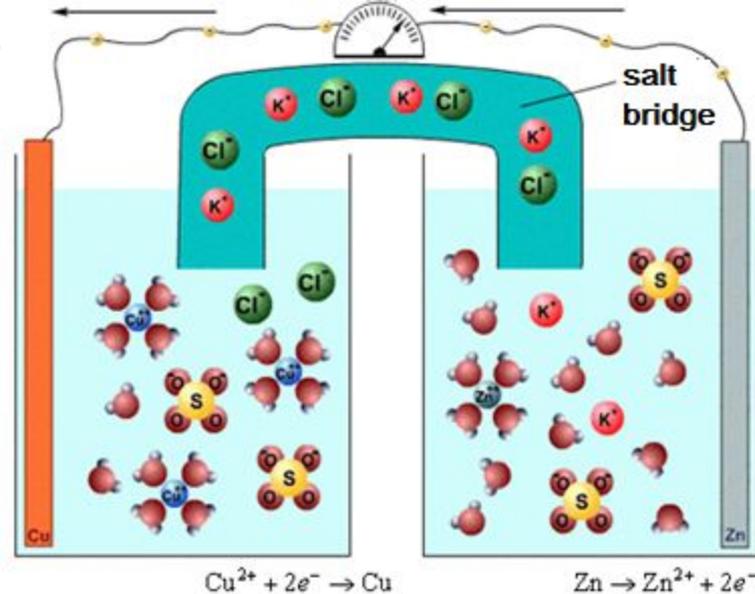
$$E_{\text{H}_2/2\text{H}^+} = E^0_{\text{H}_2/2\text{H}^+} + 0,059 \lg a_{\text{H}^+}$$

Учитывая, что $E_0 = 0 \Rightarrow E_{\text{H}_2/2\text{H}^+} = -0,059 \text{ pH}$



Для измерения электродных потенциалов используют **гальванический элемент** – прибор в котором химическая энергия превращается в электрическую

Гальванический элемент Даниэля-Якоби



$$EMF = E^0_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} - E^0_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}} \quad EMF = E^0_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} - E^0_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}$$

Электрод, потенциал которого определяют называют **электродом определения**

Электрод с известным потенциалом называют **электродом сравнения**

ЭДС гальванического элемента равна максимальной разнице электродных потенциалов

Электроды второго рода. Их потенциалы обратимы относительно анионов, образующих с катионом металла электрода малорастворимый осадок

Электроды, в которых металл, покрытый малорастворимой солью этого металла, находится в растворе другой, растворимой, соли с тем же анионом.



Уравнение электродной реакции:



Уравнение электродного потенциала:

$$E_{\text{Me, MeAn} / \text{An}^{z-}} = E^0 - \frac{RT}{z \cdot F} \ln a_{\text{An}^{z-}}$$

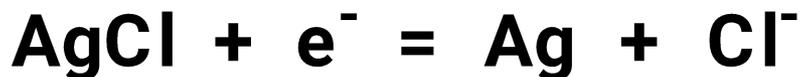
Хлорсеребряный электрод

Представляет собой серебряную проволоку (1), покрытую слоем AgCl (2) и опущенную в раствор KCl (3), электролитический контакт осуществляется через асбестовую нить, впаянную в стекло (4).

Схема:



На хлорсеребряном электроде происходит реакция:



Потенциал хлорсеребряного электрода определяется уравнением:

$$E_{\text{Ag,AgCl}/\text{Cl}^-} = 0,2224 - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-}$$



Каломельный электрод

Паста из ртути и каломели (1) помещается в раствор KCl (2), электродный контакт осуществляется при помощи асбестовой нити (3).



На каломельном электроде происходит реакция:

· $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$
Уравнение для электродного потенциала:

$$E_{\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-} = E^0 - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-}$$



Редокс-электроды

Электроды, состоящие из инертных электродов первого рода, погруженных в раствор электролита, в которых содержатся однитипные ионы, но в разных степенях окисления.

Схема

Электродная реакция :



Уравнение электродного потенциала:



$$E_{\text{Pt/Ox,Red}} = E^0 - \frac{0,059}{z} \lg \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}}$$

Хингидронный электрод

Состоит из платиновой пластинки, погруженной в насыщенный раствор хингидрона.

Схема:



На хингидронном электроде протекает реакция:



Потенциал электрода выражается уравнением:

$$E = E^0_{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2, \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2, \text{H}^+} + 0,059 \lg a_{\text{H}^+}$$

$$\Rightarrow E = E^0_{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2, \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2, \text{H}^+} - 0,059 \text{ pH}$$

(при условии, что коэффициенты активности равны)

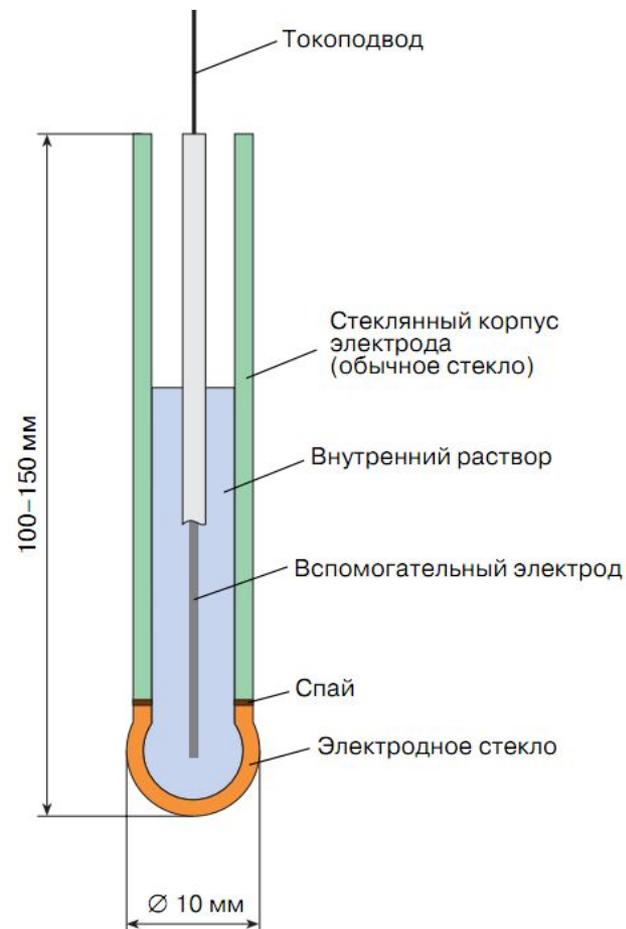
Ионоселективные электроды.

Стекланный электрод

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

Наиболее распространённым является стекланный электрод с водородной функцией.

Схема:



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



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

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

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

Пара электродов для измерения pH

- Хлорсеребряный
- Стеклянный

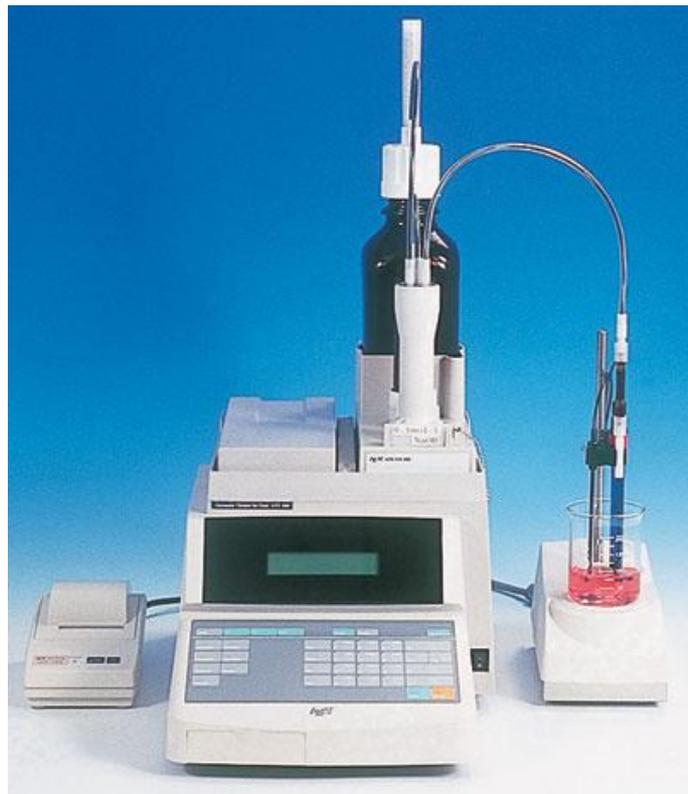


Потенциометрическое титрование.

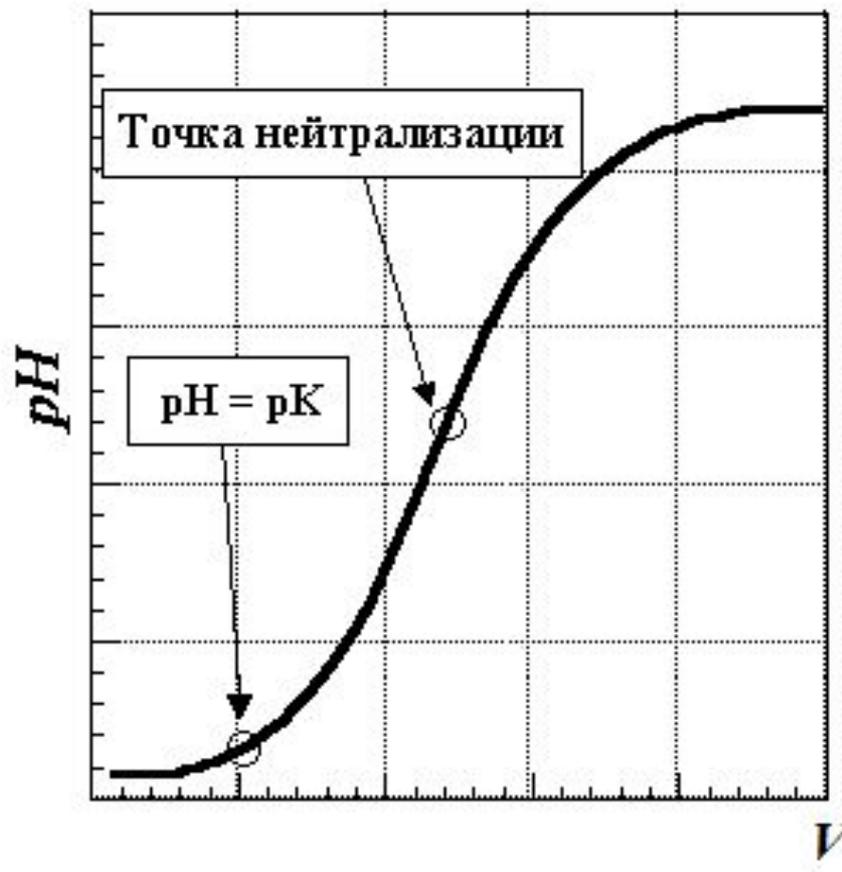
Основано на резком изменении потенциала индикаторного электрода в момент достижения точки эквивалентности. Для проведения кислотно-основного потенциометрического титрования в качестве *индикаторного электрода* используют *стеклянный* или *хингидронный*, в качестве электрода сравнения – *каломельный* или *хлор-серебряный*.

Практически для нахождения т.е. строят график зависимости ЭДС от объема данного титранта. График имеет *S-образную* форму и называется интегральной кривой потенциометрического титрования.

Потенциометрическое титрование.



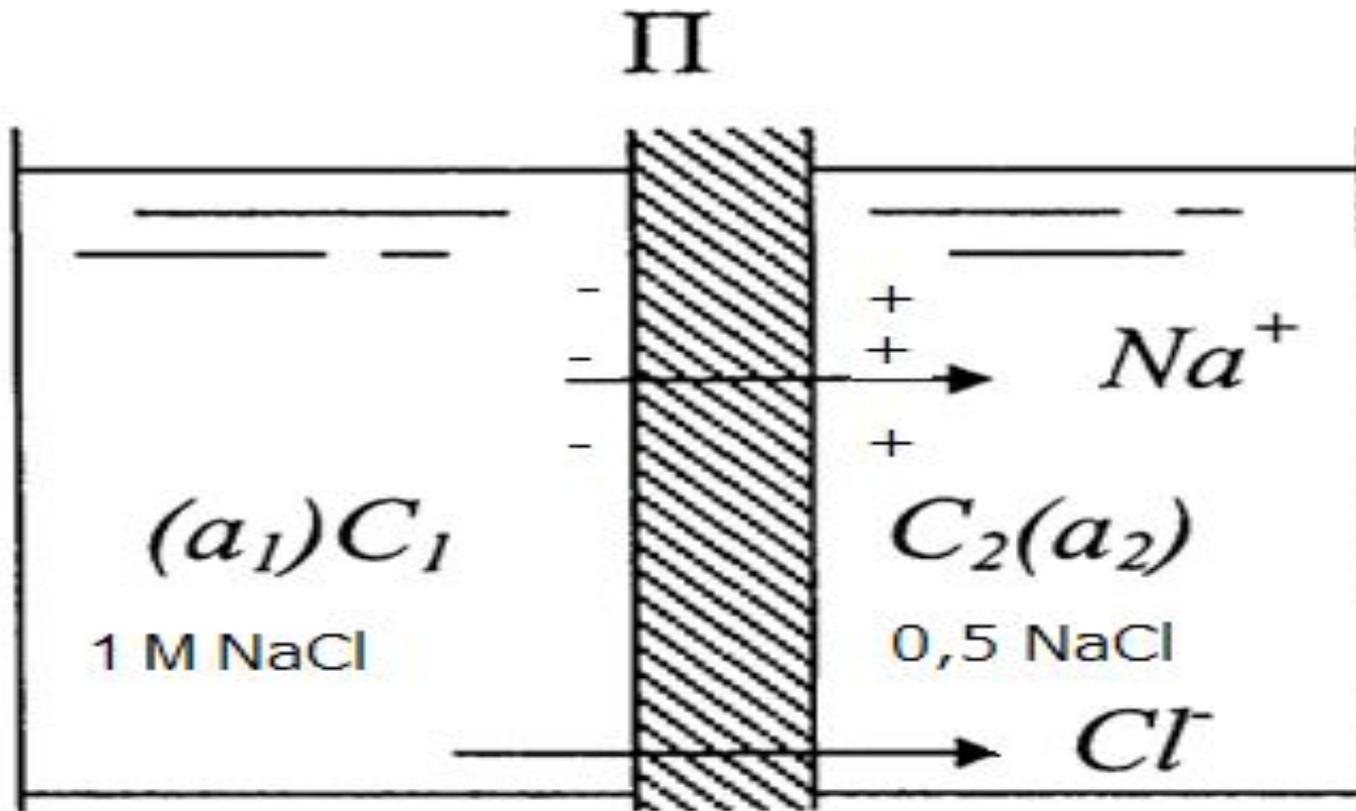
Потенциометр



*Диффузионный и
мембранный
потенциалы. Природа
биопотенциалов.*

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

Механизм возникновения диффузионного потенциала



$$V_{Na^+} > V_{Cl^-}$$

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

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

- На границе раздела растворов возникает так называемый **диффузионный потенциал**, который **усредняет** скорости движения ионов.
- Диффузионные потенциалы могут возникать при повреждении поверхностного слоя клеток. При этом нарушается избирательность их проницаемости. Возникает потенциал повреждения = 30-40 мВ.

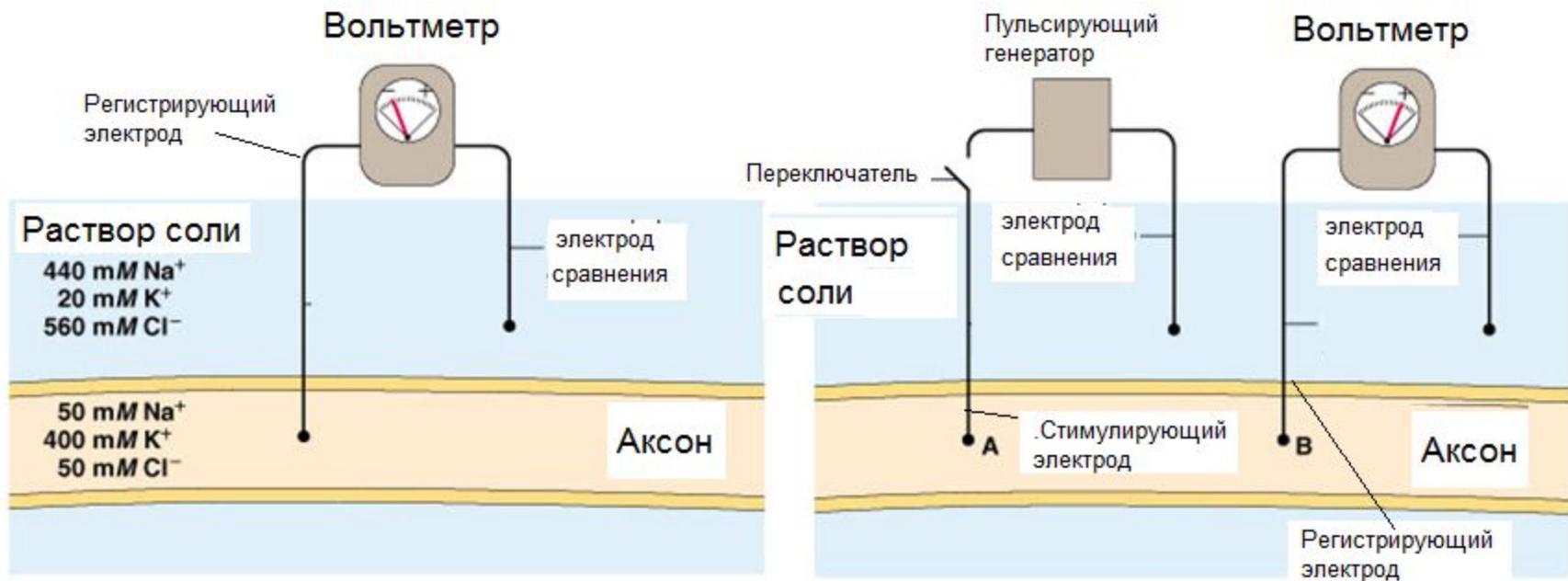
Мембранный потенциал

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

1. концентрация ионов K^+ внутри эритроцитов приблизительно в 35 раз выше, чем в плазме крови.

2. Концентрация ионов Na^+ снаружи в 15 раз выше, чем внутри клетки. В состоянии покоя поверхность клетки заряжена положительно по отношению к её внутреннему содержимому.

Как измерить мембранный потенциал?



(a) Измерение мембранного потенциала покоя аксона кальмара

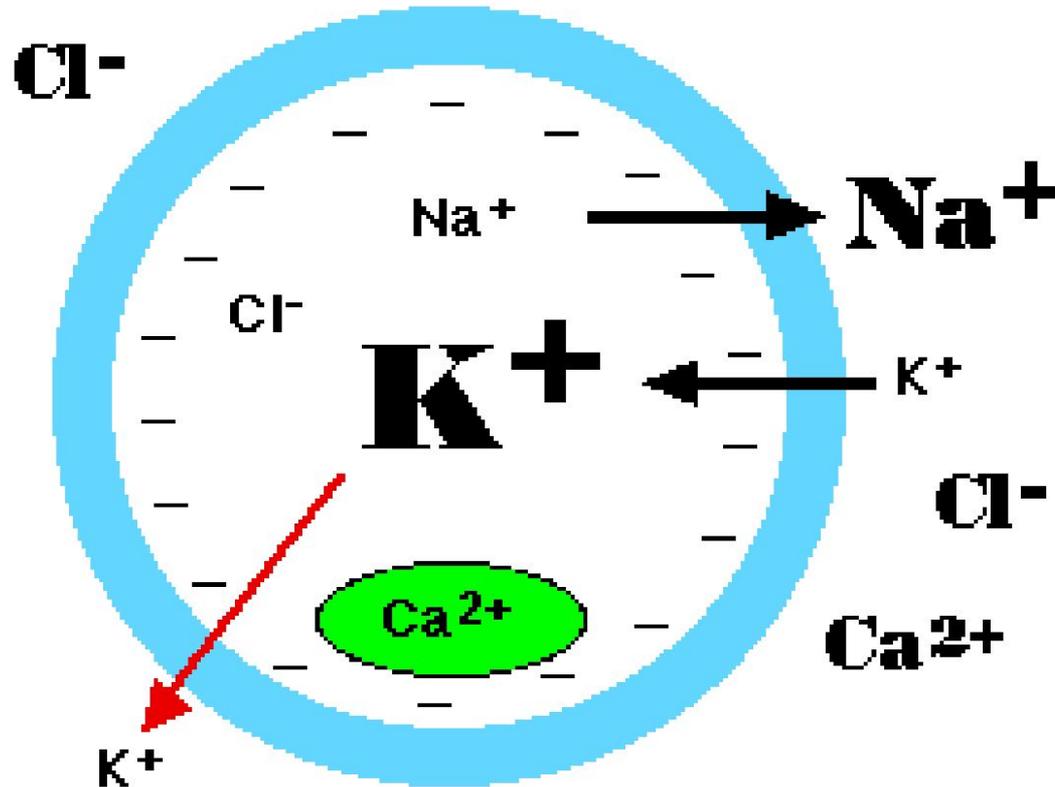
(b) Измерение потенциала действия в аксоне кальмара

Разность концентраций ионов

Внеклеточная и Внутриклеточная концентрация ионов

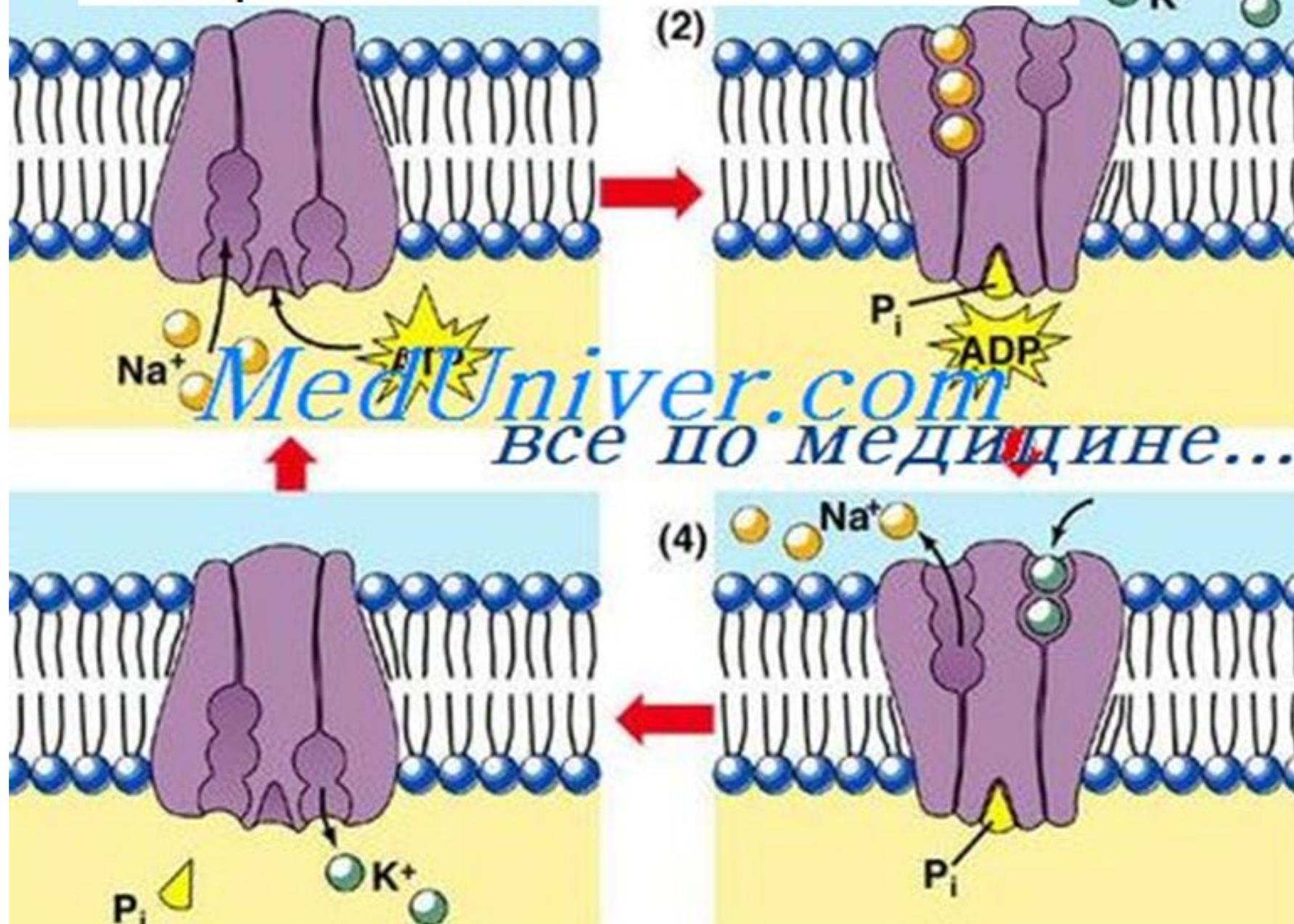
Ион	Концентрация (mM)	
	Внутриклеточная	Внеклеточная
Нейрон млекопитающих		
Калий (K ⁺)	140	5
Натрий (Na ⁺)	5-15	145
Хлорид (Cl ⁻)	4-30	110
Кальций (Ca ²⁺)	0.0001	1-2

Возникновение потенциала покоя

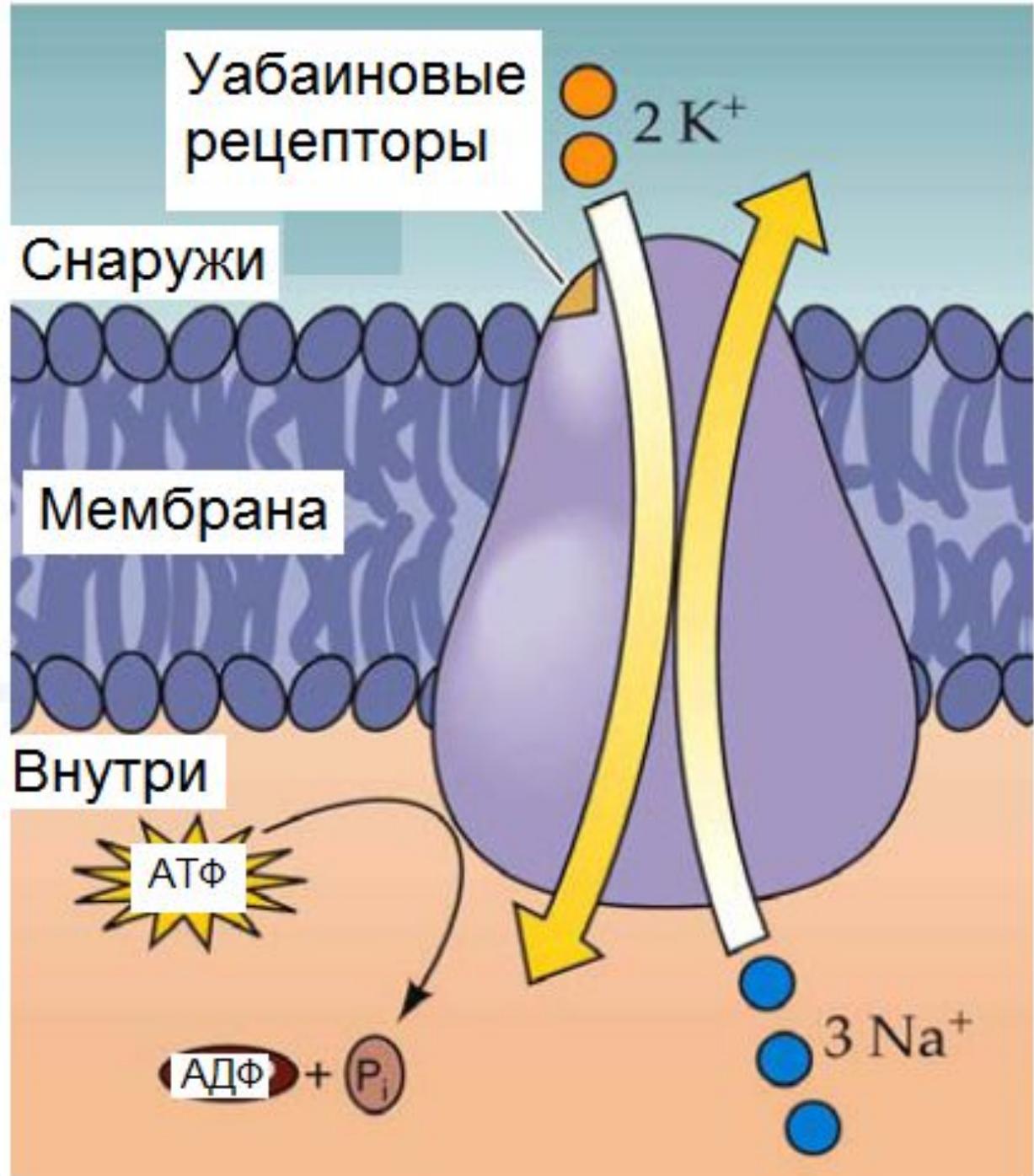


- 1. Na^+/K^+ транспортер (АТФ зависимый насос) – активный транспорт (против градиента).
 - □ Два иона K^+ поступают в клетку
 - □ Три иона Na^+ выходят из клетки
 - □ Результат: потеря положительного заряда в клетке
 - 2. Некоторые калиевые каналы (не закрывающиеся) в плазматической мембране пропускают,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

Натрий-калиевый насос



Na^+/K^+ насос



Мембранный потенциал
(разность потенциалов
между двумя сторонами мембраны)



Потенциал действия

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

E_{Na}

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

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

При возбуждении участок поверхности приобретает отрицательный заряд.

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

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

~~Формирование потенциала действия~~

обусловлено двумя ионными потоками через мембрану:

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

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

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

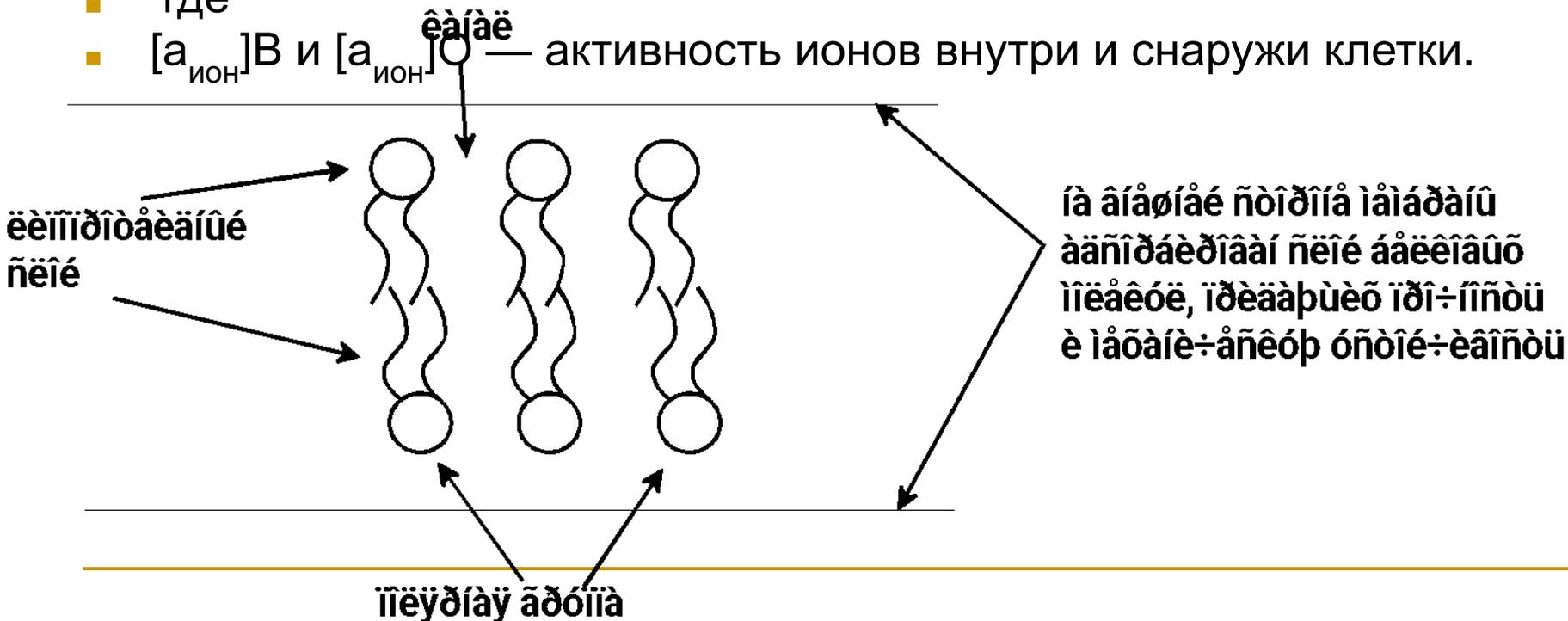
Перенос веществ против градиента концентрации — за счет энергии гидролиза АТФ.

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

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

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

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



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

***Значение редокс и
мембранных
потенциалов в
медицине***

Биопотенциалы различных органов

- ЭКГ -

электрокардиография

- ЭЭГ-

электроэнцефалография

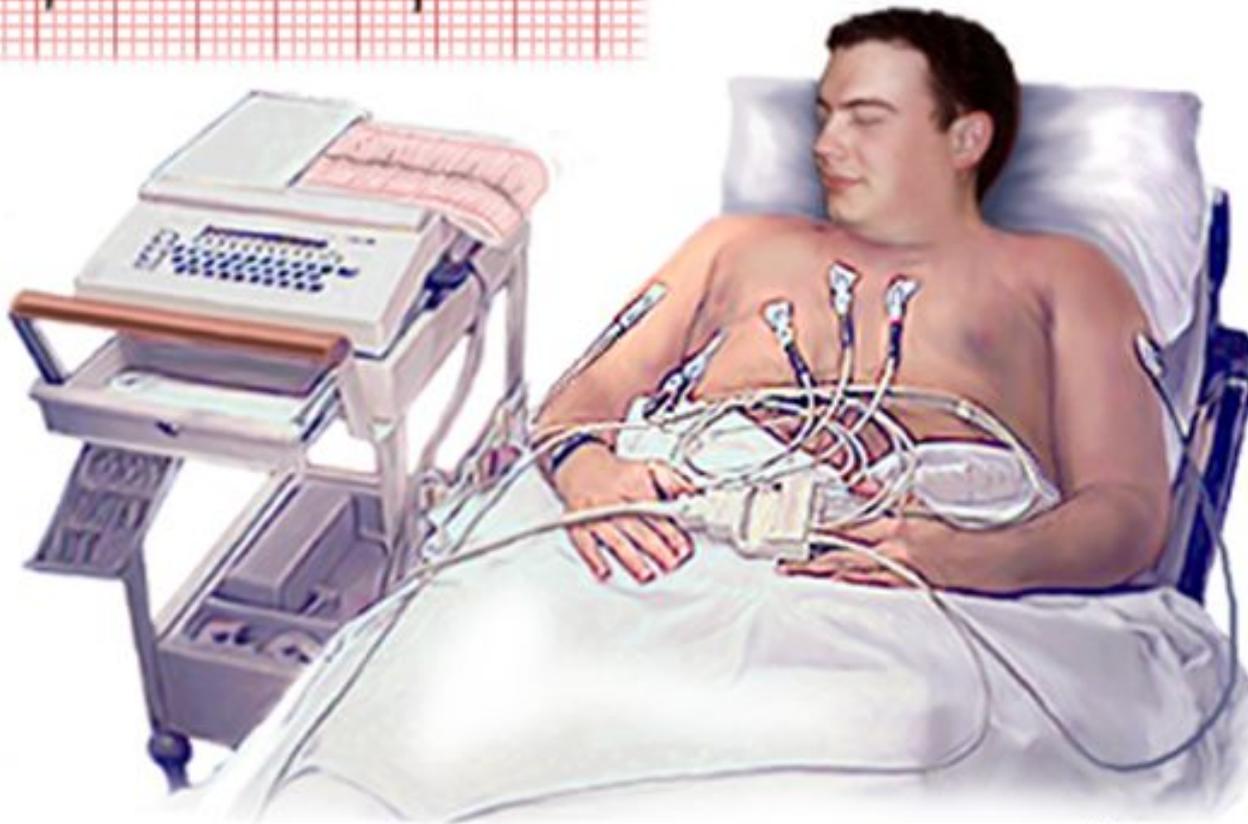
- ЭМГ - электромиография

- ЭОГ - электроокулография

ЭКГ



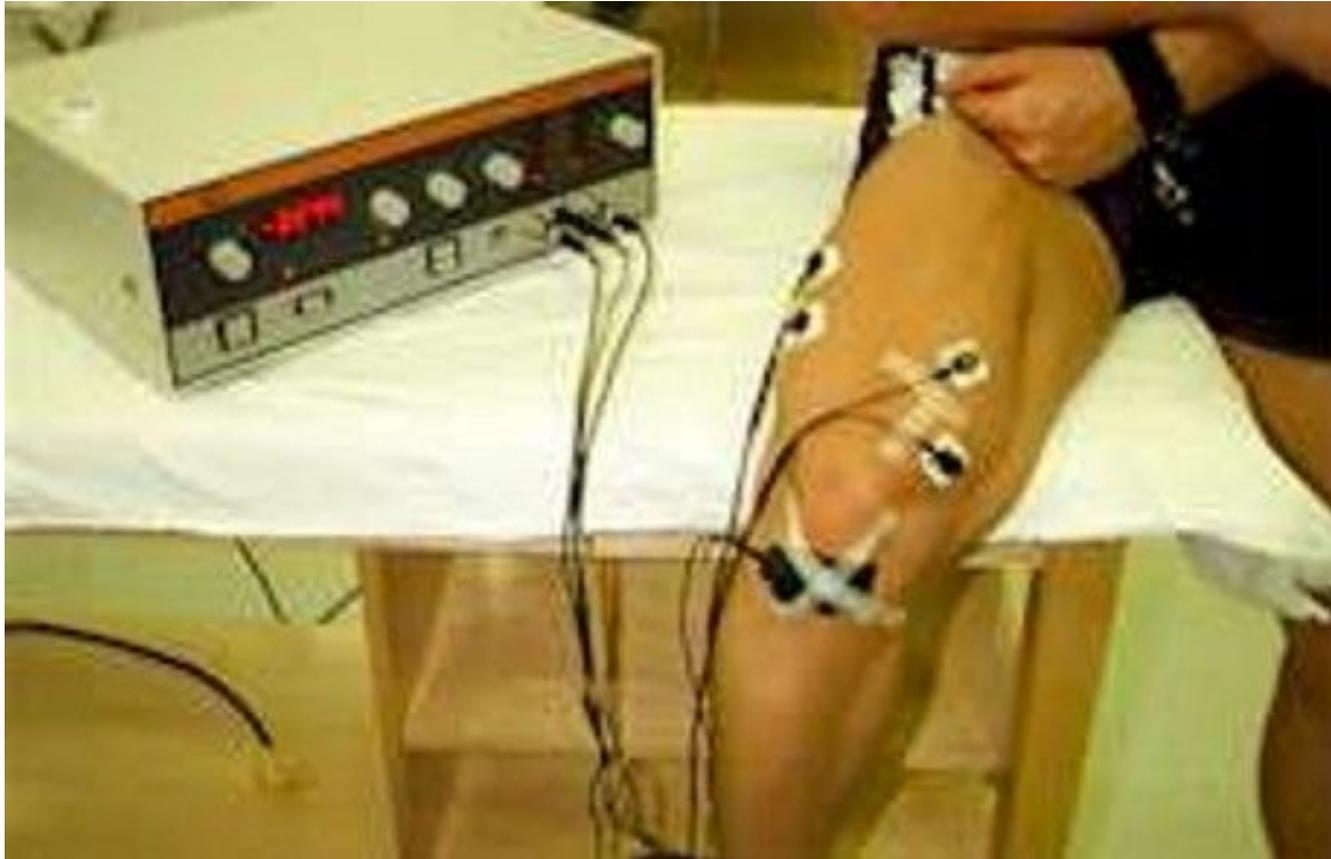
запись ЭКГ



ЭЭГ



ЭМГ



ЭОГ

