

МІНІСТЕРСТВО ОХОРОНИ ЗДОРОВ'Я УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ МЕДИЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

**ЕЛЕКТРОДНІ ПОТЕНЦІАЛИ І МЕХАНІЗМ ЇХ ВИНИКНЕННЯ.
РОЛЬ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ ЯВИЩ В БІОЛОГІЧНИХ ПРОЦЕСАХ**

Методичні вказівки для самостійної роботи студентів I курсу з дисципліни
«Медична хімія»

«Затверджено»
Вченою радою Харківського
національного медичного
університету
Протокол №11
від 27 листопада 2014 р.

Харків 2014

Електродні потенціали і механізм їх виникнення. Роль електрохімічних явищ в біологічних процесах: Метод. вказ. для студентів 1-го курсу / уклад. Г.О. Сирова, В.О. Макаров, С.М. Козуб, В.М. Петюніна, С.В. Андрєєва, Є.Р. Грабовецька, Л.Г. Шаповал, Т.С. Тішакова, О.Л. Левашова, С.А. Наконечна Р.О. Бачинський,, О.В. Савельєва, Л.В. Лук'янова, Н.В. Копотєва, Н.М. Чаленко. – Харків: ХНМУ, 2014. – 23 с.

Укладачі:

Г.О. Сирова

В.О. Макаров

С.М. Козуб

В.М. Петюніна

С.В. Андрєєва

Є.Р. Грабовецька

Л.Г. Шаповал

Т.С. Тішакова

О.Л. Левашова

С.А. Наконечна

Р.О. Бачинський

О.В. Савельєва

Л.В. Лук'янова

Н.В. Копотєва

Н.М. Чаленко

ТЕМА ЗАНЯТТЯ «ЕЛЕКТРОДНІ ПОТЕНЦІАЛИ І МЕХАНІЗМ ЇХ ВИНИКНЕННЯ. РОЛЬ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ ЯВИЩ В БІОЛОГІЧНИХ ПРОЦЕСАХ»

1. Кількість годин 4

2. Матеріальне та методичне забезпечення теми.

Мультимедійне забезпечення (презентації, науковий фільм).

Таблиці:

1. Рівняння Нернста для розрахунків електродних потенціалів
2. Схема гальванічного елемента (елемент Якобі-Даніеля)
3. Стандартні електродні потенціали
4. Стандартні редокс-потенціали
5. Електрохімічні ланцюги
6. Схеми індикаторних електродів та електродів порівняння
7. рН-метри

Навчально-методична література:

1. Медична хімія : підручник / В.О. Калібабчук, І.С. Чекман, Г.О. Сирова, В.І. Галинська та ін.; за ред. проф. В.О. Калібабчук. – К.: ВСВ «Медицина», 2013. – 336 с. (Затверджено Міністерством освіти і науки України (лист МОН України №1/11-1152 від 05.02.13) та Міністерством охорони здоров'я України як базовий підручник для студентів вищих навчальних закладів IV рівня акредитації (напрями «Лікувальна справа» та «Стоматологія»).

2. Завгородній І.В., Сирова Г.О., Ткачук Н.М. та ін. Медична хімія. Навчальний посібник рекомендований МОЗ та МОН України як навчальний посібник для самостійної роботи студентів вищих медичних навчальних закладів IV рівня акредитації, Харків, ХНМУ, 2010. – 268 с.

3. Завгородній І.В., Ткачук Н.М., Петюніна В.М. та ін. Навчальний посібник для самостійної роботи студентів медичного факультету по курсу «Медична хімія» Модуль 2: «Рівновага в біологічних системах на межі розподілу фаз», Харків, ХНМУ, 2008. – 116 с.

4. Робочий зошит для самостійної роботи студентів з курсу «Медична хімія» Харків, ХНМУ, 2013. – 72 с.

5. Методичні вказівки для самостійної роботи студентів з курсу «Медична хімія» за темою «Електродні потенціали і механізм їх виникнення. Роль електрохімічних явищ в біологічних процесах».

6. Конспект лекції.

3. **Обґрунтування теми.** Електрохімічні процеси широко використовують у медичній практиці та у медико-біологічних дослідженнях. Методика потенціометричного визначення рН використовується в медицині, біології, біохімії. Дифузійні та мембранні потенціали відіграють важливу роль в дослідженнях біологічних об'єктів. Біопотенціали чутливі до фізіологічних змін у клітинах та органах. На цьому базується використання методів електрокардіографії та енцефалографії.

4. **Мета заняття:**

- загальна: розрахувати потенціали електродів, складати схеми електродів і гальванічних елементів;

- конкретна: пояснювати механізм утворення електродних потенціалів, аналізувати принципи методу потенціометрії та робити висновки щодо його використання в медико-біологічних дослідженнях, вимірювати окисно-відновні потенціали та прогнозувати напрямок окисно-відновних реакцій;

а) **знати:** роль окисно-відновних потенціалів;

б) **вміти:** визначати значення електродних потенціалів, складати схеми електродів та гальванічних елементів;

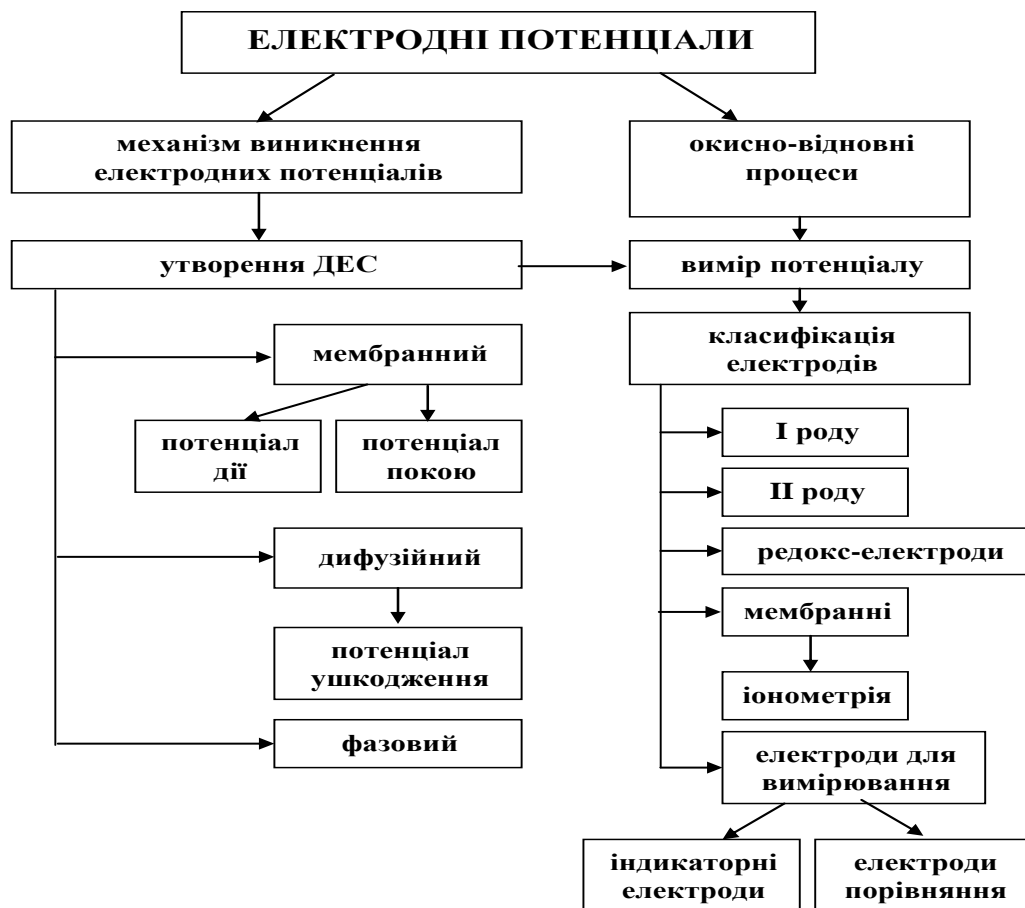
в) **практичні навички**

- визначати значення електродних потенціалів,

- складати схеми електродів та гальванічних елементів;

- визначати рН біологічних рідин потенціометричним методом.

5. Графологічна структура теми



6. Орієнтована карта роботи студентів.

Заняття 1.

№ п.п	Етапи	Час у хв.	Навчальні й наочні засоби	Місце проведення
1.	Мотиваційна характеристика та план теми. Відповіді на питання студентів	5	Навчальний посібник (робочий зошит)	Навчальна кімната
2.	Самостійна робота студентів з методичною літературою, рішення навчальних завдань	5	Методичні вказівки для студентів, тексти лекцій, навчальний посібник для самостійної роботи студентів, довідкові дані, таблиці	
3.	Контроль знань	5		
4.	Аналіз і підведення підсумків заняття			
5.	Домашнє завдання			

Заняття 2.

№ п.п	Етапи	Час у хв.	Навчальні й наочні засоби	Місце проведення
1.	Мотиваційна характеристика та план теми. Відповіді на питання студентів	0	Навчальний посібник, робочий зошит	Навчальна кімната
2.	Самостійна робота студентів з методичною літературою, рішення навчальних завдань	5	Методичні вказівки для студентів, тексти лекцій, навчальний посібник для самостійної роботи студентів, довідкові дані, таблиці	
3.	Лабораторна робота	5	Навчальний посібник, робочий зошит, електроди, рН-метр	
3.	Контроль знань	5		
4.	Аналіз і підведення підсумків заняття			
5.	Домашнє завдання			

7. Завдання для самостійної роботи:

На практичному занятті слід розглянути наступні теоретичні питання:

1. Електродні потенціали й механізм їх виникнення.

2. Вимір електродних потенціалів. Нормальний (стандартний) електродний потенціал. Рівняння Нернсту.

3. Класифікація електродів:

- а) електроди I роду;
- б) електроди II роду;
- в) електроди III роду;
- г) мембранні електроди.

4. Гальванічні елементи.

5. Потенціометрія. Потенціометричне визначення рН, активності іонів. Потенціометричне титрування.

6. Дифузійний, мембранний потенціал. Біопотенціали.

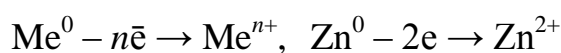
Заняття 1.

1. Електродний потенціал та механізм його виникнення

Якщо занурити металеву пластину в розчин солі цього ж металу, то згідно сольватаційної теорії електродних потенціалів Писаржевського-Ізгаришева, при знаходженні металу в розчині своєї солі можливі два процеси:

Перший (для активних металів, наприклад, Zn):

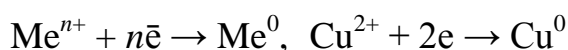
іони металу в результаті дії полярних молекул води (сольватація), відриваючись від металу, переходять у розчин, якщо $\Delta H_{\text{сольв.}} > \Delta H_{\text{крис. реш}}$



Другий (для малоактивних металів, наприклад, Cu):

іони металу з розчину осаджуються на поверхні пластинки, якщо

$$\Delta H_{\text{сольв.}} < \Delta H_{\text{крис. реш}}$$



Відомо, що процес розчинення характеризується рівнянням:

$$\Delta H_{\text{розч.}} = \Delta H_{\text{крис. реш}} + \Delta H_{\text{сольв.}}$$

Якщо енергія кристалічної решітки менше енергії сольватації, то має місце перший процес, якщо ж енергія кристалічної решітки більше енергії сольватації, протікає другий процес. Заряджена пластина металу притягає до себе з розчину протилежно заряджені іони. Хімічно активні метали (наприклад, цинк, алюміній) при зануренні в розчин своєї солі будь-якої концентрації частково переходять у розчин, і пластини заряджаються негативно. Для малоактивних металів (мідь, срібло, золото) спостерігається зворотне явище: при будь-якій концентрації розчину відбувається осадження іонів металу на пластинці, яка при цьому заряджається позитивно. У такий спосіб на границі метал – розчин виникають подвійний електрохімічний шар (ПЕШ). При утворенні подвійного електричного шару на границі метал – розчин біля самої поверхні металу, виникає абсолютний електродний потенціал.

Система, у якій метал контактує з розчином електроліту, що характеризується виникненням подвійного електричного шару (ПЕШ) з деяким потенціалом e називається *електродом*.

2. Нормальний (стандартний) електродний потенціал. Нормальний водневий електрод. Вимір електродних потенціалів. Рівняння Нернста

Абсолютне значення електродного потенціалу виміряти неможливо, тому вимірюють різницю потенціалів між даним електродом і електродом порівняння, потенціал якого умовно приймають рівним нулю. В якості електроду порівняння використовують стандартний водневий електрод. Електродним потенціалом (відносним потенціалом) називається величина Е.Р.С. гальванічного елемента, що складається з індикаторного електроду й електроду порівняння - стандартного водневого електроду:



$$\alpha_{\text{H}^+} = 1 \quad \alpha_{\text{Me}^+} = 1$$

$$\text{Е. Р. С. цього ланцюга: } E = e^0_{\text{Me}^+|\text{Me}} - e^0_{\text{H}^+|1/2 \text{H}_2}.$$

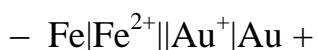
$$\text{Так як } e^0_{\text{H}^+|1/2 \text{H}_2} = 0, \text{ тоді } E = e^0_{\text{Me}^+|\text{Me}}.$$

Розташовуючи метали у порядку зростання їх стандартних електродних потенціалів, одержують електрохімічний ряд напруг металів або ряд стандартних електродних потенціалів.

Значення стандартних електродних потенціалів (e^0) для електродів – табличні величини, вони дають можливість визначити який елемент у гальванічному елементі буде катодом, а який – анодом: у катода потенціал більше, а в анода – менше.

Наприклад, у ланцюзі, що складається із золотого й залізного електродів, ліворуч необхідно записати залізний електрод, тому що його

$$e^0_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}} = -0,44 \text{ В}, \text{ а праворуч золотий } e^0_{\text{Au}^+|\text{Au}} = +1,498 \text{ В}.$$



У даному ланцюзі буде з'являтися електричний струм. Цей приклад показує, що в стоматології не можна застосовувати метали й сплави різної електрохімічної активності при протезуванні одного хворого.

В умовах, відмінних від стандартних значення e можна розрахувати за рівнянням Нернста (у загальному випадку):

$$e = e^0 \pm \frac{2,3RT}{nF} \ln \alpha_{\text{иона}}$$

Після перетворень:

$$e = e^0 + \frac{0,059}{n} \lg \alpha_{\text{катиона}}$$

$$e = e^0 - \frac{0,059}{n} \lg \alpha_{\text{аниона}}$$

де $R = 8,314$ Дж/К· моль; F – число Фарадея, $9,65 \cdot 10^4$ Кл/моль;

$T = 298$ К; n – кількість електронів;

e^0 – стандартний електродний потенціал;

α – активність іонів (моль/л);

$$2,3 \ln = \lg; \frac{2,3 RT}{F} = 0,059.$$

3. Класифікація електродів

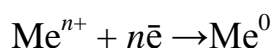
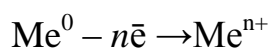
Залежно від будови та електродної реакції, електроди поділяють на:

1. *I-го роду*, потенціал яких визначається концентрацією або аніону, або катіону;
2. *II-го роду*, потенціал яких визначається концентрацією аніону і катіону;
3. *Окисно-відновні (III-роду)* – редокс-електроди у вузькому змісті цього слова, тому що власне кажучи всі електроди є окисно-відновними;
4. *Мембранні електроди.*

а) Електроди I-го роду:

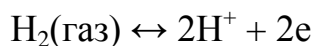
– металеві електроди: пластина, занурена в розчин власної солі: Me/Me^{n+} .

На електродах відбувається реакція:

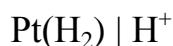


Електродний потенціал розраховується за рівнянням Нернста.

До електродів I-го роду відноситься *водневий електрод*. Це платинова пластина, покрита платиновою черню (кристалічний стан, відмінний від металевої платини). Така платинована пластина здатна поглинати (адсорбувати) більші об'єми молекулярного водню, які розпадаючись переходять у розчин у вигляді іонів:



Стандартний водневий електрод записується наступним чином:



при $P_{\text{H}_2} = 101,3$ кПа; $\alpha_{\text{H}^+} = 1$ моль/л; $e_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059\text{pH}$

$e^0 = 0$, тоді за рівнянням Нернста в умовах, відмінних від стандартних:

$$e = e^0 + 0.059/n \cdot \lg[\text{H}^+], e_{\text{H}_2/\text{H}^+} = -0.059\text{pH}$$

б) Електроди II-го роду

Це як правило метал, вкритий важко розчинною сіллю цього металу та занурений у розчин солі з однойменним аніоном:

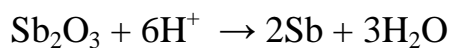
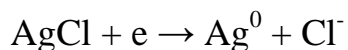
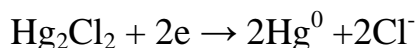


До них відносяться: Каломельний: $\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{KCl}$ (нас)

Хлорсрібний: $\text{Ag}, \text{AgCl} | \text{KCl}$ (нас)

Сурм'яний: $\text{Sb}, \text{Sb}_2\text{O}_3 | \text{H}^+$

На електродах відбуваються реакції (відповідно):



Тому для них можна записати:

$$e_{\text{кал}} = e_{\text{кал}}^0 - 0.059/n \cdot \lg[\text{Cl}^-]$$

$$e_{\text{х.с.}} = e_{\text{х.с.}}^0 - 0.059/n \cdot \lg[\text{Cl}^-]$$

Якщо врахувати, що електроди занурені в насичений розчин KCl, тобто $[Cl^-] = \text{const}$, то $e_{\text{кат.}} = \text{const} = 0,248 \text{ В}$, $e_{\text{кс.}} = 0,222 \text{ В}$.

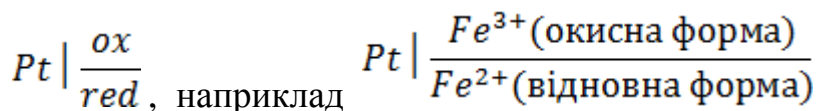
Для сурм'яного електрода по цій же причині (Sb_2O_3 , Sb перебуває в кристалічному стані) потенціал залежить тільки від H^+ .

в) Електроди III роду (редокс - електроди).

Назва окисно-відновних електродів (редокс-електродів) походить від reduction – відновлення або oxidation – окислення.

Окисно-відновні електроди - це електроди, що складаються з інертного металу (як правило Pt, Au) зануреного у розчин, що містить окиснену й відновну форми однієї речовини.

Схема:



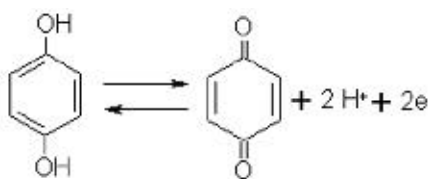
Інертний метал в цьому випадку виконує роль переносника електронів.

Потенціал такого електрода розраховується за рівнянням Нернста-Петерса:

$$e_{\text{ox/red}} = e_{\text{ox/red}}^0 + 0.059/n \cdot \lg[\alpha_{\text{ox}}/\alpha_{\text{red}}]$$

e_0 – таблична величина, її фізичний зміст у тому, що це потенціал редокс-електрода, коли $\alpha_{\text{ox}} = \alpha_{\text{red}}$.

До цього класу електродів відноситься також хінгидронний електрод – складний окисно-відновний електрод. В насиченому розчині утворюється еквімолярна суміш хінону та гідрохінону, в якому відбувається дисоціація:



Хінон і гідрохінон беруть участь в окисно-відновній рівновазі, від якого залежить потенціал Pt пластини, опущеної в розчин.

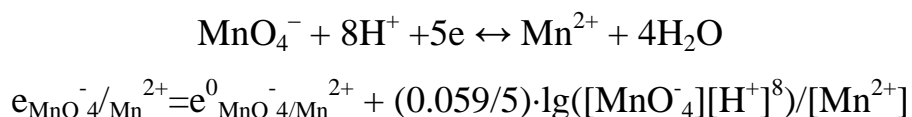
Схема електроду: Pt_{хг}|H⁺.

Для розчинів з рН<8 можна прийняти: $\alpha_{\text{хін}} = \alpha_{\text{гідрохін}}$, після перетворення рівняння має такий вигляд:

$$e_{\text{хг}} = e_{\text{хг}}^0 - 0,059\text{pH}, e_{\text{хг}}^0 = 0,7 \text{ В.}$$

Варто помітити, що хінонні й гідрохінонні структури дуже часто зустрічаються в живій клітині (вітамін Е, К, кофермент Q).

Часто окисно-відновні реакції протікають за участю іонів H⁺, тоді в рівнянні для розрахунку потенціалу обов'язково враховують їхню концентрацію:



г) Мембранні електроди

Якщо напівпроникну мембрану помістити між двома розчинами різних концентрацій, то через деякий час по одну сторону мембрани виникає надлишок негативних іонів, а по іншу - позитивних. У такому випадку виникає електрохімічна різниця потенціалів, названа мембранним потенціалом.

До електродів з мембранним потенціалом відносяться *іоноселективні електроди* (ISE), які залежно від електродного матеріалу бувають: скляними, твердо- і рідиннофазними й т.д.

У цей час випускаються близько 30 типів іоноселективних електродів, за допомогою яких можна визначити більше 50 катіонів і аніонів, а також молекулярних сполук. Основою ISE є напівпроникна мембрана, що володіє селективною іонною провідністю. З їх допомогою можна визначити вміст Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Cl⁻, Cu²⁺ і інших іонів. Іонометрія має переваги в порівнянні з іншими методами:

1) Специфічна особливість іонометрії полягає у тому, що цей метод дозволяє визначити активну концентрацію іонів на тлі його загальної концентрації.

2) Проводити виміри в непрозорих, мутних і пофарбованих середовищах, навіть у грузлих пастах. При цьому виключаються тривалі, трудомісткі операції фільтрування, дистиляції й екстрагування.

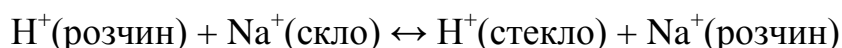
3) Характерний широкий діапазон вимірів. Інтервал визначення активності іонів у різних природних і промислових об'єктах, може бути від декількох моль/л до 10^{-6} моль/л. Об'єм розчину необхідний для аналізу від 0,05-0,1 мл.

Перелічені переваги методу дозволяють широко використовувати його для медико-біологічних досліджень.

Інтенсивне впровадження іонометричних методів у медико-біологічні дослідження обумовлено, по-перше, важливістю контролю водно-електролітичного балансу й кислотно-лужного стану організму і його окремих органів і, по-друге, необхідністю визначення лікарських препаратів, ферментів, фізрозчинів, продуктів харчування й т.д. Найбільш важливими для рішення екологічних проблем є електроди, селективні до поверхово-активних речовин (визначення забруднень мийних засобів), а також до ацетилхоліну (визначення забруднень фосфорорганічними отрутохімікатами).

Найпоширенішим видом електродів цього типу є скляний електрод. Потенціал цього електроду залежить від концентрації (активності) іонів H^+ у розчині.

Мембрана виготовлена з натрієвого ($Si_2 - Na_2O - Ca$) або літєвого ($Si_2 - Li_2O - Ca$) скла, володіє катіонообмінними властивостями, тому що у водному розчині іони лужного металу (Na або Li), гідратуючись, можуть обмінюватися тільки з іонами водню внутрішнього й зовнішнього розчину:



Скляний електрод являє собою трубку зі спеціального сорту скла, що закінчується кулькою з дуже тонкою стінкою. Усередину електрода заливають буферний розчин (частіше розчин HCl, pH =1) і поміщують хлорсрібний електрод для струмоводу. Потенціал цього електроду постійний і не впливає на потенціал, що виникає між поверхнею скла та досліджуваним розчином.

Виникнення електропотенціалу у випадку цього електроду засновано на здатності іонів Na^+ або K^+ скла обмінювати їх на H^+ з розчину.

$$e_{\text{ск}} = e_{\text{ск}}^{0'} + 0,059 \lg \alpha_{\text{H}^+} = e^{0'} - 0,059 \text{ рН}.$$

Скляні електроди мають ряд переваг при зміні рН біологічних рідин:

- не чутливі до ОВР;
- не адсорбують білки;
- індиферентні до ПАВ.

Мембрану твердофазних електродів створюють із моно- або полікристалів важкорозчинних у воді солей. Тому електроди з твердою мембраною використовуються для визначення тих іонів, які входять до складу мембрани.

Електроди з рідкою мембраною являють собою діафрагму, пори якої заповнені розчином електродно-активної речовини в органічному розчиннику. У якості електродно-активних речовин використовують іонообмінні смоли (рідкі катіоніти або аніоніти) або нейтральні молекули – мембраноактивні комплекси, здатні до утворення хелатів.

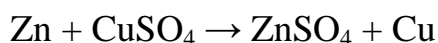
Заняття 2.

4. Гальванічні елементи

Гальванічний елемент – це система, що складається з 2-х електродів, у якому енергія хімічної реакції перетворюється в електричну енергію. В основі всякого електрохімічного елемента лежать ОВР, що протікають роздільно на аноді – окиснення, на катоді – відновлення.

Прикладом гальванічного елемента є елемент Якобі - Даніеля.

Електрична енергія утворюється у хімічній реакції:

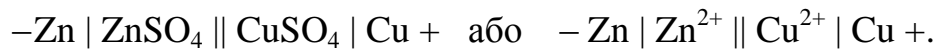


Реакція складається з процесу окиснення та процесу відновлення:

(–) електрод: $\text{Zn}^0 - 2e \rightarrow \text{Zn}^{2+}$ – процес окиснення;

(+) електрод: $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}^0$ – процес відновлення.

Схема гальванічного ланцюга записується за правилом «правого плюса», тобто праворуч завжди повинен бути записаний позитивний електрод (катод, не плутати з електролізом, там значення навпаки) (рис.1).



| – границя розподілу між металом і розчином в електроді.

|| – границя розподілу між електродами.

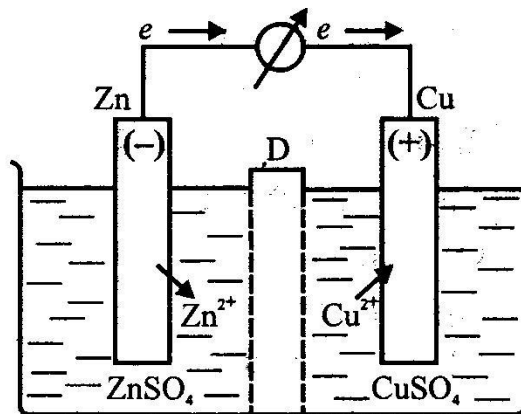


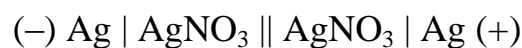
Рис. 1. Схема гальванічного елементу (елемент Якоби - Даніеля).

У гальванічному елементі виникає ЕРС рівна різниці двох електродних потенціалів:

$$E_{PC} = e^+ - e^-$$

Концентраційний гальванічний елемент - у якому електрична енергія утворюється за рахунок вирівнювання різниці концентрацій розчинів.

Особливості концентраційного гальванічного елемента полягають у тому, що він складається з двох однакових електродів, занурених у розчин власних солей, але з різною молярною концентрацією електроліту.

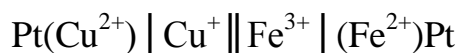


$$c_1 = 0,001 \text{ моль/л} \quad c_2 = 0,1 \text{ моль/л}$$

Зі схеми концентраційного гальванічного елемента видно, що електрод занурений у розчин з більшою концентрацією (C_2), заряджається позитивно (катод), а електрод, занурений у розчин з меншою концентрацією (C_1) – заряджається негативно (анод).

$$E_k = \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_1}{C_2}$$

Окисно-відновні ланцюги складаються із двох редокс-електродів:



5. Потенціометрія. Потенціометричне визначення рН, активності іонів. Потенціометричне титрування

Потенціометрія – це метод аналізу, заснований на вимірюванні електродних потенціалів і електрорушійних сил гальванічних елементів. Потенціометричні методи аналізу мають ряд переваг: метод, у порівнянні з калориметричним, є більше точним: до 0,02-0,05 моль/л, що важливо для біологічних досліджень. Оскільки рівноважне значення потенціалу встановлюється швидко, то потенціометричні виміри не вимагають значних витрат часу. Цей метод можна використати в багатокомпонентних системах, мутних і пофарбованих розчинах, в'язких середовищах і т.ін.

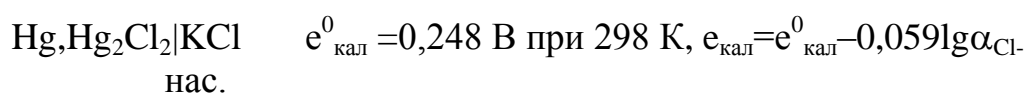
Для виміру рН потенціометричним методом необхідно скласти гальванічний ланцюг з електрода, потенціал якого оборотний до іонів водню, тобто залежить від рН. Такі електроди називаються електродами визначення або індикаторними електродами.

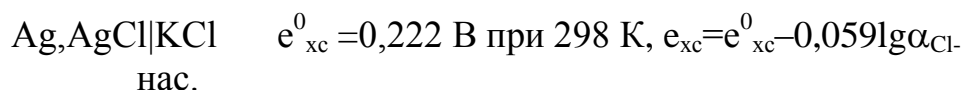
В якості індикаторних можуть бути використані *водневий* електрод, *хінгідронний*, *сурм'яній* і *скляний* електроди:

- 1) $\text{Pt}(\text{H}_2) \mid \text{H}^+$, $e = -0,059\text{pH}$;
- 2) $\text{Pt} \mid \text{H}^+_{\text{х.г.}}$, $e = 0,7 - 0,059\text{pH}$;
- 3) $\text{Sb}, \text{Sb}_2\text{O}_3 \mid \text{H}^+$, $e = e^0 - 0,059\text{pH}$;
- 4) ск. ел. $\mid \text{H}^+$, $e = e^0_{\text{ск.}} - 0,059\text{pH}$.

Другим електродом у гальванічному ланцюзі для виміру рН повинен бути електрод порівняння, що у цих умовах має постійне значення електродного потенціалу.

В якості електродів порівняння можуть бути використані *каломельний* і *хлорсрібний* електроди.





У цей час в якості електроду порівняння найбільш часто використовують хлорсрібний електрод (більше зручний по конструкції).

Приклади електрохімічних ланцюгів для виміру рН:

1) Воднево – хлорсрібний:



нас.

$$E = e^+ - e^- = e_{\text{x.c.}} - (-0,059 \text{pH}) = e_{\text{x.c.}} + 0,059 \text{pH}$$

$$\text{pH} = (E - e_{\text{x.c.}}) / 0,059$$

2) Хінгідронно — хлорсрібний:



нас. х.г.

$$E = e^+ - e^- = e_{\text{x.g.}} - 0,059 \text{pH} - e_{\text{x.c.}}$$

$$\text{pH} = (e_{\text{x.g.}}^0 - e_{\text{x.c.}} - E) / 0,059$$

3) Зонд Лінара — $\text{Sb,Sb}_2\text{O}_3\text{|H}^+\text{||KCl|Hg}_2\text{Cl}_2\text{,Hg}$

нас.

$$\text{pH} = \frac{e_{\text{кал}} - e_{\text{сурм}} - E}{0,059}$$

Останній ланцюг використовується у медицині для внутрішлункового визначення рН за допомогою двоканального зонду Лінара. Використовуючи цей зонд можна визначити рН у тілі шлунка, де середовище кисле, та в астральному відділі, де залози виділяють лужний секрет.

Потенціометричне титрування проводять у тих випадках, коли хімічні індикатори використати не можна або за відсутності належного індикатору.

У потенціометричному титруванні в якості індикатору використовують електроди потенціометра, занурені у розчин, що титрується. У процесі титрування змінюється концентрація іонів, що реєструється на шкалі вимірювального приладу потенціометра. Записавши показання потенціометра в одиницях рН або мВ, будують графік їхньої залежності від об'єму титранту

(криву титрування), визначають точку еквівалентності та об'єм титранту, витрачений на титрування.

6. Дифузійний мембранний потенціал. Біопотенціали

Дифузійний потенціал – це різниця потенціалів на границі зіткнення двох розчинів електролітів різної концентрації або різної сполуки, обумовлена різними рухливостями іонів.

Величина дифузійного потенціалу може бути розрахована по рівнянню Гендерсону:

$$e = \frac{U - V}{U + V} \cdot \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{C_1}{C_2}$$

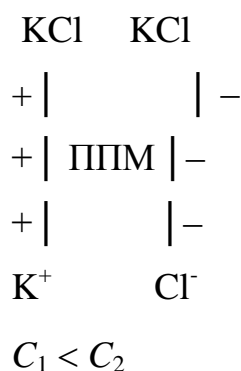
де U – рухливість катіонів; V – рухливість аніонів.

Дифузійні потенціали можуть виникнути в біологічних об'єктах при ушкодженні, наприклад оболонки кліток.

Електроліти дифундують із місця ушкодження в неушкоджені ділянки.

Причому ушкоджена тканина заряджається негативно стосовно неушкодженого, тобто виникає дифузійний потенціал ушкодження. Величина потенціалу ушкодження досягає порядку 30-40 мВ.

Мембранний потенціал – утворюється на межі між двома розчинами, якщо є напівпроникна перегородка, що пропускає катіони й затримує аніони. Тому одна сторона мембрани заряджається позитивно, а інша – негативно,



де C_1 і C_2 – концентрація катіонів по різні сторони мембрани, при чому $C_2 > C_1$.

Напівпрониклива мембрана пропускає катіони K^+ , а аніони Cl^- затримуються, тому зовнішня поверхня мембрани заряджена позитивно, а

внутрішня поверхня мембрани заряджена негативно, в результаті чого виникає мембранний потенціал.

Співвідношення концентрацій іонів K^+ в клітині та поза клітиною складає 20:1, тому можна розрахувати мембранний потенціал:

$$e_{\text{мембр}} = 0,059 \cdot \lg 20 = 0,059 \cdot 1,3 = 0,077 \text{ В}$$

Зміни мембранного потенціалу, що супроводжують передачу нервових імпульсів або м'язове скорочення, викликані потоком катіонів калію із клітини й катіонів натрію усередину неї. Це приводить до падіння потенціалу, що можна реєструвати за допомогою мікроелектродів, поміщених зовні й усередині клітини.

Біопотенціали

Різниця потенціалів, визначену в стані фізіологічного спокою клітини, називають потенціалом спокою.

Потенціал спокою в різних кліток може мати значення 50-100 мВ.

Причиною виникнення біопотенціалів є нерівномірний розподіл іонів K^+ і Na^+ . Іонів K^+ у внутрішньоклітинній рідині в 20–40 разів більше, ніж у позаклітинній, тоді як Na^+ в 10–20 разів більше в позаклітинній.

Протилежними стосовно них є аніони органічних кислот, які важко проникають через мембрану. У стані спокою іони K^+ переходять із внутрішньоклітинної рідини в позаклітинну.

Таким чином, внутрішня поверхня клітки заряджається негативно, а зовнішня – позитивно.

Величину потенціалу спокою можна визначити за рівнянням Нернста:

$$e_{\text{п}} = (RT/nF) \ln([K^+]_{\text{кл}}/[K^+]_{\text{зн}}),$$

де індекси «кл» та «зн» означають: в клітині та зовні.

Виникнення потенціалу дії пояснюється збільшенням проникності клітинної мембрани для іонів Na^+ у момент порушення, при цьому швидкість іонів K^+ залишається незмінною.

У перший момент виникнення потенціалу дії, що називається *деполяризацією*, відбувається зменшення потенціалу спокою, тобто потік іонів

Na⁺ усередину клітки призводить до зменшення негативного заряду мембрани на внутрішньої поверхні, а потім до її перезарядження.

Величина потенціалу дії розраховується за формулою:

$$e_d = \frac{RT}{F} \cdot \left[\ln \frac{[K^+]_{\text{кл}}}{[K^+]_{\text{вн}}} + \ln \frac{[Na^+]_{\text{вн}}}{[Na^+]_{\text{кл}}} \right]$$

Період деполяризації мембрани триває менше секунди, слідом за цим потік іонів K⁺ із клітки назовні зростає, а зустрічний потік іонів Na⁺ зменшується. Це триває доти, поки не відбудеться відновлення потенціалу до величини потенціалу спокою. Після цього дифузія іонів K⁺ також падає до вихідної величини. Цю фазу називають *реполяризацією*.

Реєстрація біострумів застосовується в медичній діагностиці, зокрема, в електрокардіографії. Електрокардіографією називається метод дослідження фізіологічного стану серця шляхом реєстрації електричних потенціалів, що виникають при роботі серцевого м'яза.

Електроенцефалографією називається метод дослідження діяльності головного мозку, заснований на реєстрації потенціалів, що виникають у нервових клітках мозку.

- перелік практичних навичок, якими необхідно оволодіти.

Після розгляду теми треба вміти складати рівняння ОВР іонно-електронним методом, розраховувати еквівалент, фактор еквівалентності, молярну масу еквівалента окисника та відновника в ОВР, визначати напрямок ОВР за значеннями стандартних окисно-відновних потенціалів; вміти визначати значення електродних потенціалів, вміти складати схеми електродів та гальванічних елементів, визначати рН біологічних рідин потенціометричним методом.

АЛГОРИТМ ЛАБОРАТОРНОЇ РОБОТИ «ВИВЧЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ БУФЕРНИХ РОЗЧИНІВ ЗА ДОПОМОГОЮ ПОТЕНЦІОМЕТРІЇ».

1. Розрахувати об'єми еквімолярних розчинів кислот та їх солей для готування ацетатного і фосфатного буферів із заданим значенням рН.
2. Приготувати буферні розчини, виходячи з розрахованих об'ємів кислот і її солей.
3. За допомогою рН-метра виміряти рН приготованих буферних розчинів. Для виміру рН розчинів, найчастіше використовуються: скляний електрод (електрод визначення) та хлорсрібний (електрод порівняння).
4. Виміряти рН приготованих буферних розчинів після додавання розчинів електролітів (HCl або NaOH), а також після розведення.
5. Дані вимірів записуємо в таблицю 1.
6. Після проведення експериментальної частини роботи Ви обробляєте дані, оформляєте лабораторну роботу, робити висновки.

Таблиця 1.

Найменування розчинів	Значення рН	
	Розраховане	Обмірюване
Вихідний буферний розчин		
Розведений розчин		
Після додавання HCl		
Після додавання NaOH		

Висновки:

8. Ситуаційні задачі для визначення кінцевого рівня знань.

Заняття 1.

1. Розрахуйте електродний потенціал магнієвого електроду, якщо активна концентрація іонів магнію дорівнює 1 моль/л, $T=298\text{ K}$.

A. $e = -2,37\text{ V}$

Б. $e = +2,37\text{ V}$

В. $e = 0\text{ V}$

2. Розрахуйте рН розчину мурашиної кислоти, якщо потенціал хінгидронного електроду в цьому розчині дорівнює 0,48 В при $T=298\text{ K}$.

A. $\text{pH} = 7,15$

Б. $\text{pH} = 3,73$

В. $\text{pH} = 10,35$

3. Розрахуйте ЕРС електрохімічного ланцюга, який містить каломельний та хінгидронний електроди, які знаходяться у розчині соляної кислоти з $\text{pH}=2,15$ при $T=298\text{ K}$, $e_{\text{кал}}^0=+0,248\text{ V}$, $e_{\text{х.г.}}^0=+0,7\text{ V}$.

A. $\text{ЕРС} = 0,33\text{ V}$

Б. $\text{ЕРС} = 0,63\text{ V}$

В. $\text{ЕРС} = 0,93\text{ V}$

Еталони відповідей: 1 – А; 2 – Б; 3 – А.

Заняття 2.

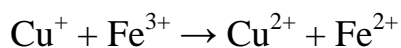
1. Розрахуйте електродний потенціал цинкового електрода, якщо активна концентрація іонів цинку дорівнює 1 моль/л, $T=298\text{ K}$.

A. 0,45 В В. 0,76 В С. 0,85 В.

2. Розрахуйте ЕРС гальванічного елемента, що складається з двох срібних електродів, занурених у розчин нітрату срібла з активною концентрацією іонів срібла 0,1 моль/л і 0,01 моль/л, $T=298\text{ K}$.

A. $E = 0,049\text{ V}$ В. $E = 0,059\text{ V}$ $E=0,069\text{ V}$

3. У якому напрямку протікає окисно-відновна реакція:



A. ліворуч В. праворуч С. реакція не йде.

Еталони відповідей: 1 – В; 2 – В; 3 – В.

9. Рекомендації до оформлення результатів роботи.

Алгоритми вирішення навчальних питань аудиторної та самостійної роботи і результати лабораторної роботи необхідно занести у робочий зошит.

10. Література

а) основна:

1. Медична хімія : підручник / В.О. Калібабчук, І.С. Чекман, Г.О. Сирова, В.І. Галинська та ін.; за ред. проф. В.О. Калібабчук. – К.: ВСВ «Медицина», 2013. – 336 с. (Затверджено Міністерством освіти і науки України (лист МОН України №1/11-1152 від 05.02.13) та Міністерством охорони здоров'я України як базовий підручник для студентів вищих навчальних закладів IV рівня акредитації (напрями «Лікувальна справа» та «Стоматологія»).

1. Завгородній І.В., Сирова Г.О., Ткачук Н.М. та ін. Медична хімія. Навчальний посібник рекомендований МОЗ та МОН України як навчальний посібник для самостійної роботи студентів вищих медичних навчальних закладів IV рівня акредитації, Харків, ХНМУ, 2010. – 268 с.

2. Завгородній І.В., Ткачук Н.М., Петюніна В.М. та ін. Навчальний посібник для самостійної роботи студентів медичного факультету по курсу «Медична хімія» Модуль 2: «Рівновага в біологічних системах на межі розподілу фаз», Харків, ХНМУ, 2008. – 116 с.

2. Садовничая Л.П., Хухрянский В.Г., Цыганенко А.Я. Биофизическая химия. – Киев: «Вища школа», 1986. – 272с.

б) допоміжна:

1. Левітін Є.Я., Бризицька А.М., Ключова Р.Г. Загальна та неорганічна хімія. – Вінниця: Нова книга, 2003. – 464с.

2. Зеленин К.Н. Химия. – Санкт-Петербург: «Специальная Литература», 1997. – 688с.

3. Чанг Р. Физическая химия с приложениями к биологическим системам. – Москва, «Мир», 1980.