

МІНІСТЕРСТВО ОХОРОНИ ЗДОРОВ'Я УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ МЕДИЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

**ОКИСНЮВАЛЬНО-ВІДНОВНІ РЕАКЦІЇ.
ЕЛЕКТРОДНІ ПОТЕНЦІАЛИ ТА МЕХАНІЗМИ ЇХ ВИНИКНЕННЯ.
РОЛЬ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ ЯВИЩ У БІОЛОГІЧНИХ ПРОЦЕСАХ.
ПОТЕНЦІОМЕТРІЯ.**

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

Затверджено
Вченою радою ХНМУ
Протокол №9 від 21.09.2017 р.

Харків 2017

Окиснювально-відновні реакції. Електродні потенціали та механізми їх виникнення. Роль електрохімічних явищ у біологічних процесах. Потенціометрія: Метод. вказ. для студентів 1-го курсу / уклад. Г.О. Сирова, С.М. Козуб, В.О. Макаров та ін. – Харків: ХНМУ, 2017. – 36 с.

Укладачі:

Г.О. Сирова

С.М. Козуб

В.О. Макаров

В.М. Петюніна

С.В. Андрєєва

Л.В. Лук'янова

Т.С. Тішакова

О.Л. Левашова

Н.М. Чаленко

О.В. Савельєва

Н.В. Копотєва

О.С. Каліненко

О.О. Завада

М.О. Водолаженко

**ТЕМА ЗАНЯТТЯ «ОКИСНЮВАЛЬНО-ВІДНОВНІ РЕАКЦІЇ.
ЕЛЕКТРОДНІ ПОТЕНЦІАЛИ ТА МЕХАНІЗМИ ЇХ ВИНИКНЕННЯ.
РОЛЬ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ ЯВИЩ У БІОЛОГІЧНИХ ПРОЦЕСАХ.
ПОТЕНЦІОМЕТРІЯ»**

1. **Кількість годин** 4

2. **Матеріальне та методичне забезпечення теми.**

Мультимедійне забезпечення (презентації, науковий фільм)

Таблиці:

1. ОВР. Іонно-електронний метод: лужне середовище
2. ОВР. Іонно-електронний метод: кисле середовище
3. ОВР. Іонно-електронний метод: нейтральне середовище
4. Окисно-відновні властивості пероксиду водню
5. Направлення окисно-відновного процесу
6. ОВР у біологічних системах
7. Рівняння Нернста для розрахунків електродних потенціалів
8. Схема гальванічного елемента (елемент Якобі-Даніеля)
9. Стандартні електродні потенціали
10. Стандартні редокс-потенціали
11. Електрохімічні ланцюги
12. Схеми індикаторних електродів та електродів порівняння
13. 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. Робочий зошит для самостійної роботи студентів з курсу «Медична хімія» Харків, ХНМУ, 2017. – 68 с.

4. Методичні вказівки для самостійної роботи студентів з курсу «Медична хімія» за темою «Окиснювально-відновні реакції. Електродні потенціали та механізми їх виникнення. Роль електрохімічних явищ у біологічних процесах. Потенціометрія».

5. Конспект лекції.

3. Обґрунтування теми. Біологічні рідини і тканини містять у своєму складі певну кількість електролітів, внаслідок чого мають високу електропровідність. Електроліти приймають участь у процесах підтримування кислотно-основного стану, нормалізації водно-сольового обміну і осмотичного тиску. Вивчення електролітичних порушень і їх своєчасна корекція є важливим фактором для ефективного лікування захворювань. Електрохімічні процеси широко використовуються у медичній практиці та медико-біологічних дослідженнях. Потенціометричний метод визначення рН застосовується у медицині, біології, біохімії, що дозволяє визначити рН біологічних рідин і тканин без змін їх складу і властивостей. Дані зміни величин біопотенціалів залежать від фізіологічного стану клітин і органів, тому використовується в методах електрографії та енцефалографії.

4. Мета заняття:

- загальна: з'ясувати роль окисно-відновних процесів в життєдіяльності організму, а також їх застосування в медико-біологічних дослідженнях; розрахувати потенціали електродів, складати схеми електродів і гальванічних елементів;

- конкретна: уміти складати ОВР і підбирати коефіцієнти за допомогою іонно-електроного методу (метод напівреакцій), визначати еквівалент, фактор еквівалентності і молярну масу еквіваленту окисника і відновника в ОВР

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.

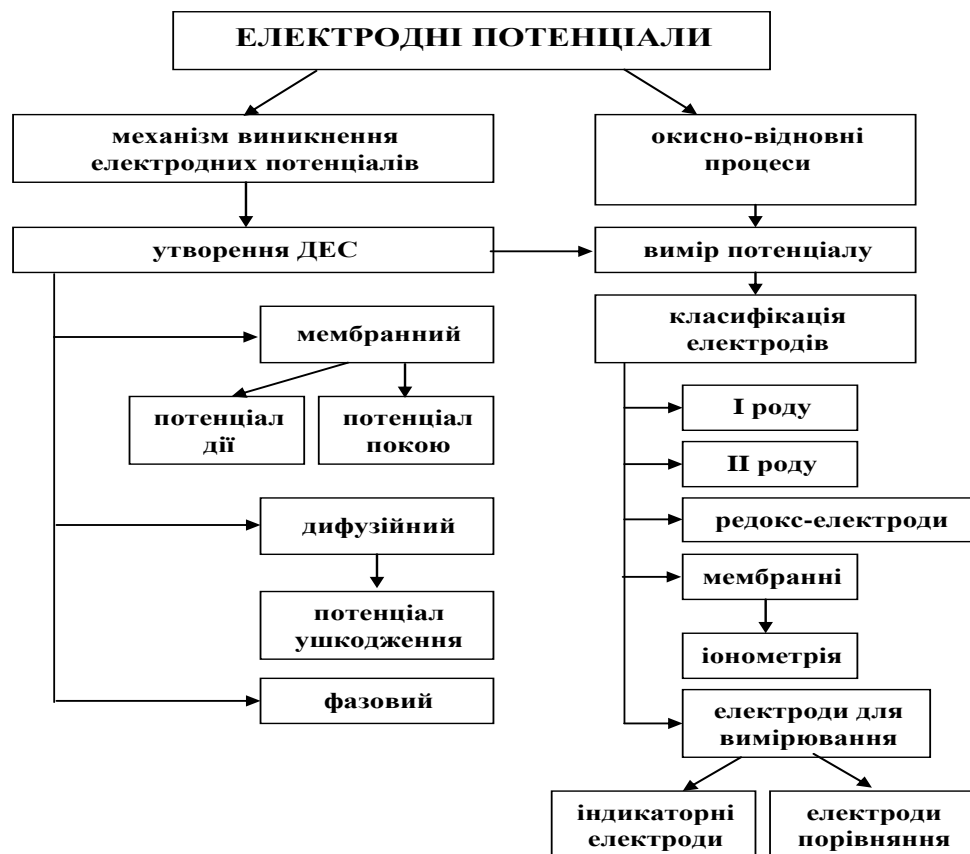
а) **знати:** роль окисно-відновних процесів в організмі; роль окисно-відновних потенціалів;

б) **вміти:** складати рівняння ОВР іонно-електронним методом, розрахувати еквівалент, фактор еквівалентності, молярну масу еквівалента окисника та відновника в ОВР, визначати напрямок ОВР за значеннями стандартних окисно-відновних потенціалів, визначати значення електродних потенціалів, складати схеми електродів та гальванічних елементів.

в) **практичні навички**

- складати рівняння ОВР іонно-електронним методом,
- розрахувати еквівалент, фактор еквівалентності, молярну масу еквівалента окисника та відновника в ОВР,
- визначати напрямок ОВР за значеннями стандартних окисно-відновних потенціалів,
- 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.

№ п.п	Етапи	Час у хв.	Навчальні й наочні засоби	Місце проведення
1.	Вступ. Мотиваційна характеристика та план теми. Відповіді на питання студентів	25	Навчальний посібник (робочий зошит)	Навчальна кімната
2.	Вхідний контроль	20		
3.	Самостійна робота студентів з методичною літературою, рішення навчальних завдань	35	Методичні вказівки для студентів, тексти лекцій, навчальний посібник для самостійної роботи студентів, довідкові дані, таблиці	
4.	Обговорення порядку виконання лабораторної роботи	10		
5.	Виконання лабораторної роботи й оформлення протоколу	40		
6.	Захист лабораторної роботи	15		
7.	Контроль знань	25		
8.	Аналіз і підведення підсумків заняття. Домашнє завдання	10		

7. Завдання для самостійної роботи:

- перелік питань, що підлягають вивченню:

1. Окисно-відновні реакції (ОВР). Типи ОВР.
2. Складання рівнянь реакцій електронно-іонним методом.
3. Визначення еквіваленту і відновника в ОВР.
4. Окисно-відновний потенціал, як міра окисної та відновної здатності системи. Напрямок ОВР.

5. Роль ОВР в життєдіяльності організму.
6. Використання ОВР в медико-біологічних дослідженнях.
7. Електродні потенціали й механізм їх виникнення.
8. Вимір електродних потенціалів. Нормальний (стандартний) електродний потенціал. Рівняння Нернсту.
9. Класифікація електродів:
 - а) електроди I роду;
 - б) електроди II роду;
 - в) електроди III роду;
 - г) мембранні електроди.
10. Гальванічні елементи.
11. Потенціометрія. Потенціометричне визначення рН, активності іонів. Потенціометричне титрування.
12. Дифузійний, мембранний потенціал. Біопотенціали.

1. Окисно-відновні реакції (ОВР). Типи ОВР

Реакції, у результаті яких змінюються ступені окиснення елементів, називаються *окисно-відновними реакціями (ОВР)*.

Для розуміння хімії окисно-відновних явищ, пригадаємо правило розрахунку в молекулі *ступеня окиснення* елементів:

1. Ступінь окиснення атома будь-якого елемента у вільному (незв'язаному) стані дорівнює нулю; так, атоми в молекулах простих речовин H_2 , O_2 , Fe, Cl, Na мають нульовий ступінь окиснення.

2. Ступінь окиснення будь-якого простого одноатомного іону дорівнює його заряду; наприклад, ступінь окиснення $Na^+ +1$, $Ca^{2+} +2$, а $Cl^- -1$.

3. Ступінь окиснення водню в більшості неіонних сполуках дорівнює +1. Це правило дійсне для сполук водню, таких, як H_2O , NH_3 або CH_4 . Для повних гідридів металів, наприклад, NaN ступінь окиснення водню -1.

4. Ступінь окиснення кисню дорівнює -2 в оксидах, де атоми кисню не утворюють ковалентного зв'язку між собою. Так, ступінь окиснення кисню

дорівнює -2 в H_2O , H_2SO_4 , NO , CO_2 і CH_3OH , але у пероксиді водню, H_2O_2 , вона дорівнює -1 . Іншим виключенням із правила є OF_2 , де ступінь окиснення кисню $+2$, а фтору -1 .

5. У сполуках неметалів, що не містять водень і кисень, неметал з більшою електронегативністю вважається негативно зарядженим. Ступінь окиснення такого неметалу рівним заряду його найпоширенішого негативного іона. Наприклад, в CCl_4 ступінь окиснення хлору -1 , а вуглецю $+4$. В CH_4 ступінь окиснення водню $+1$, а вуглецю -4 . В SF_2 ступінь окиснення фтору -1 , а сірки $+6$, але в CS_2 ступінь окиснення сірки -2 , а ступінь окиснення вуглецю $+4$. У молекулах типа N_4S_4 з ковалентними зв'язками (де, атоми що з'єднуються, близькі за електронегативністю) поняття ступеня окиснення втрачає зміст.

6. Алгебраїчна сума ступенів окиснення всіх атомів в молекулі сполуки повинна дорівнювати нулю. Отже, в NH_4Cl сума ступенів окиснення всіх атомів водню становить $4 \cdot (+1)$, а ступінь окиснення хлору -1 , тому ступінь окиснення N дорівнює -3 .

7. Алгебраїчна сума ступенів окиснення всіх атомів у комплексному іоні повинна дорівнювати його загальному заряду. Так, в іоні NH_4^+ ступінь окиснення N повинна бути -3 і, отже, $-3+4=+1$. В іоні SO_4^{2-} сума ступенів окиснення чотирьох атомів кисню дорівнює -8 , тому сірка має ступінь окиснення $+6$.

8. В хімічних реакціях повинне виконуватися правило збереження алгебраїчної суми ступенів окиснення всіх атомів. Якщо в ході хімічної реакції ступінь окиснення атома підвищується, говорять, що він *окиснюється*, якщо ж ступінь окиснення атома знижується, говорять, що він *відновлюється*. В повному рівнянні хімічної реакції *окисні* й *відновні* процеси повинні точно компенсують один одного.

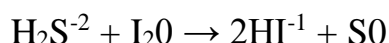
Користуючись викладеними вище правилами, обчислюють ступінь окиснення атомів у більшості молекул і комплексних іонів. При цьому виявляється, що для кожного елемента характерні певні ступені окиснення, які пов'язані з його положенням у періодичній системі.

Зміна ступеню окиснення обумовлена віддачею та приєднанням електронів. Віддача електронів супроводжується підвищенням ступеню окиснення елементу та називається окисненням.

Приєднання електронів супроводжується зниженням ступеню окиснення елементу та називається відновленням.

Речовина, до складу якого входить елемент, що відновлюється, є окисником.

Наприклад:



ступінь окиснення сірки зростає, вона окиснюється. Ступінь окиснення йоду зменшується, він відновлюється. Окисник – йод, відновник – H_2S .

Сполуки, які містять даний елемент у найвищому ступені окиснення, можуть бути *тільки окисниками*. Сполуки з найнижчим ступенем окиснення елементу можуть бути *тільки відновниками*. Якщо ж елемент перебуває в проміжному ступені окиснення, то залежно від умов він може виконувати роль як окисника, так і відновника.

Наприклад: $\text{H}_2\text{S} + 6\text{O}_4$ – тільки окисник, H_2SO_3 – залежно від умов або окисник, або відновник, H_2S^{-2} – тільки відновник.

Найважливіші окисники:

- прості речовини, що складаються з атомів електронегативних елементів (F_2 , O_2 , Cl_2 і т.д.);
- кисневі кислоти з вищим ступенем окиснення неметалу (H_2SO_4 , HNO_3 , HMnO_4) і їх солі (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ і т.д.)
- іони металів (особливо багатовалентних) з найвищим ступенем окиснення (Fe^{+3} , Cu^{+2} і т.д.)
- оксиди неметалів та перехідні елементи з найвищим ступенем окиснення (SO_3 , MnO_2 і т.д.) та всі пероксиди (H_2O_2 , Na_2O_2 і т.д.)

Найважливіші відновники:

- метали;
- водень, вуглець, CO ;

– безкисневі кислоти та їх солі (H₂S, HI і т.д.).

Всі окисно-відновні реакції класифікують на три типи: внутрішньо молекулярні реакції окиснення-відновлення, міжмолекулярні й реакції диспропорціонування (самоокиснення – самовідновлення). До першого типу реакцій відносять реакції в яких відбувається зміна ступеня окиснення різних атомів в одній і тій же молекулі.



Міжмолекулярні реакції окиснення – відновлення супроводжуються зміною ступеня окиснення атомів у різних молекулах. Ці реакції протікають у розчинах і крім окисника та відновника в рівняння реакції вводяться кислоти, луг, вода. Прикладом є реакції за участю перманганату калію в різних середовищах. Реакції диспропорціонування властиві речовинам, що містять атоми елементів у проміжних ступенях окиснення. У цих реакціях один і той самий елемент приймає та віддає електрони. Ці реакції особливо типові для сполук галогенів.



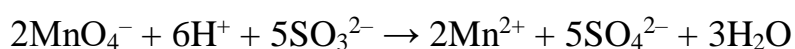
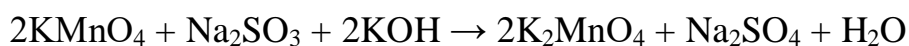
2. Складання рівняння реакції електронно-іонним методом

Для складання рівнянь реакцій окиснення - відновлення використовують 2 методи: електронний (метод електронного балансу) і електронно-іонний (метод напівреакцій). В першому методі складають рівняння внутрішньомолекулярних реакцій і реакцій диспропорціонування.

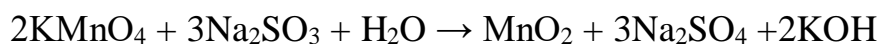
Електронно-іонний метод застосовують для складання рівнянь міжмолекулярних реакцій, що протікають у розчинах. Метод заснований на складанні напівреакцій для процесів окиснення та відновлення з наступним підсумовуванням їх у загальне рівняння. Розглянемо електронно-іонні схеми на прикладі окиснення сульфіту натрію перманганатом калію у різних середовищах.

Кисле средовище:

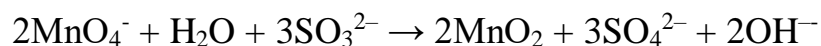
$\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} - 2\bar{e} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$	5
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{e} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	2
$2\text{MnO}_4^- + 16\text{H}^+ + 5\text{SO}_3^{2-} + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O} + 5\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+$	

**Лужне средовище:**

$\text{MnO}_4^- + \bar{e} \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$	2
$\text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^- - 2\bar{e} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	1
$2\text{MnO}_4^- + \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{MnO}_4^{2-} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	

Нейтралне средовище:

$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	2
$\text{SO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} - 2\bar{e} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$	3
$2\text{MnO}_4^- + 7\text{H}_2\text{O} + 3\text{SO}_3^{2-} \rightarrow 2\text{MnO}_2 + 3\text{SO}_4^{2-} + 8\text{OH}^- + 6\text{H}^+$	

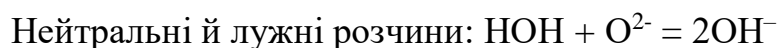
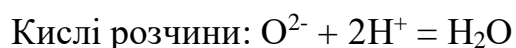


При складанні окисно-відновних реакцій цим методом розглядають іони або молекули окисника та відновника і продуктів реакції у тому вигляді, як вони існують у розчині. Слабкі електроліти та малорозчинні речовини записують у молекулярному виді. Далі враховують, що:

1. В окисно-відновних реакціях відбувається тільки еквівалентний обмін електронів між окисником та відновником.

2. Загальне число однойменних атомів у лівій частині рівняння повинне дорівнювати їхньому числу в правій.

3. Якщо у реакції окиснення-відновлення звільняється з вихідних сполук кисень у формі O^{2-} , то в кислих розчинах він зв'язується іонами H^+ у воду (на 1 зайвий кисень додають $2H^+$) у нейтральних і лужні розчинах (O^{2-}) реагує з H_2O , утворюючи іони OH^- .

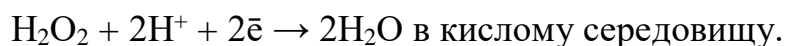


4. Якщо ж вихідні сполуки сумарно містять менше атомів кисню, аніж сполука, що утвориться, то недолік поповнюється в кислих і нейтральних розчинах за рахунок відповідної кількості атомів кисню молекул води, а в лужних за рахунок іонів OH^- .

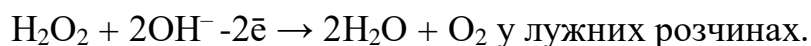
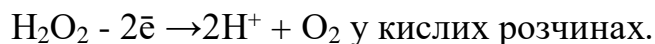


Реакції за участю пероксиду водню: як уже було показано, H_2O_2 може бути як окисником так і відновником. Залежно від характеру середовища можливі наступні перетворення пероксиду водню:

H_2O_2 – окисник:



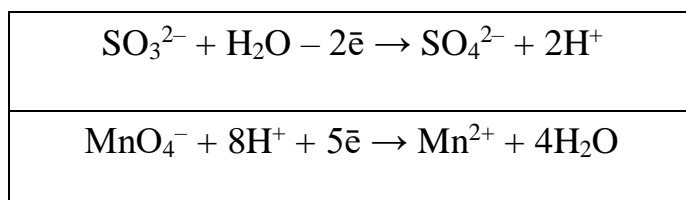
H_2O_2 — відновник:



3. Визначення еквіваленту і відновника в ОВР

Еквівалент окисника та відновника в ОВР не є величиною постійною та може змінюватись залежно від умов реакції. Щоб визначити молярну масу еквіваленту окисника, треба молекулярну масу окисника розділити на число електронів, приєднаних однією молекулою окисника.

Наприклад,



Еквівалентом відновника називається така його кількість, що відповідає одному відданому електрону в даній ОВР. Для визначення молярної маси еквіваленту відновника треба молекулярну масу відновника розділити на число електронів, відданих однією молекулою відновника.

$$E_{\text{FeSO}_4(\text{відн.})} = 152/1 = 152 \text{ г/моль}$$

За величиною стандартного редокс-потенціалу можна визначити напрямок і можливість протікання ОВР.

Для цього використовується ЕРС, що являє собою різницю редокс-потенціалів пара окисника та відновника. $ЕРС = e_{\text{окис}} - e_{\text{відн}}$

Якщо $ЕРС > 0$, реакція відбувається, при $ЕРС < 0$ реакція не протікає.

Наприклад, чи піде реакція $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{NaI}$?

$$e_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}^{3+}}^0 = 0,77 \text{ В}, e_{\text{I}_2|\text{I}^-}^0 = 0,53 \text{ В}.$$

$$ЕРС = e_{\text{окис}} - e_{\text{відн}} = 0,77 - 0,53 = 0,24 \text{ В}.$$

Дана реакція можлива, оскільки ЕРС величина позитивна:



Стандартний окисно – відновний потенціал у біохімії відрізняється від електрохімічного. Його визначають для умов:

$$a = 1, T = 298 \text{ К и } pH = 7.$$

Стандартні окисно – відновні біохімічні потенціали e^0 вимірюються у вольтах і зв'язані зі стандартним електрохімічним потенціалом:

$$e^0 = e^0 - 0,059 \cdot pH = e^0 - 0,059 \cdot 7 = e^0 - 0,41 \text{ В.}$$

При біологічному окисненні перенос водню від молекули субстрату до кисню здійснюється у кілька етапів. Весь шлях біологічного окиснення характеризується зміною потенціалу від $-0,42$ до $+0,81$ В.

4. Окисно-відновний потенціал, як міра окисної та відновної здатності системи. Напрямок ОВР

Кількісною мірою системи окисників та відновників є нормальний окисно-відновний потенціал e^0 , що відноситься до двох станів елементу. У парі того самого елемента більший ступінь окиснення визначає окисну форму, менший ступінь окиснення - відновну форму.

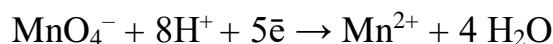
Наприклад:

$$e^0_{\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}} = +0,77 \text{ В}$$

Fe^{3+} – окисна форма; Fe^{2+} – відновна форма.

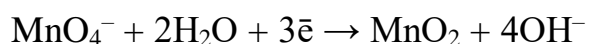
Нормальні окисно-відновні потенціали – це енергія яка виділяється (+) або поглинається (–) при приєднанні електронів до окисної форми для переходу у відновну форму, якщо активність (концентрація) цих форм дорівнює 1 моль/л (або 1 г-іон/л). Всі нормальні окисно – відновні потенціали вимірюють щодо величини водневого потенціалу умовно прийнятого за 0, $e^0_{\text{H}_2|2\text{H}^+} = 0$, тобто ці величини відносні, та їх можна знайти в хімічних довідниках. У багатьох випадках перехід елементу з окисної форми у відновну вимагає певного середовища (кислого, нейтрального, лужного). Часто середовище бере участь у процесі. У цьому випадку до окисної форми окисника додають відповідні іони й молекули, що визначають середовище. Тільки при їх участі може бути здійснений зазначений перехід. Так KMnO_4 , є окисником, відновлюється (переходить у відновну форму) по-різному, залежно від середовища. Середовище визначає й силу цього окисника. У кислому середовищі іон MnO_4^- може перейти

в Mn^{2+} (при наявності відновника), якщо кисень зв'яжеться з іонами водню з утворенням води (на 4 атоми кисню потрібно 8 іонів водню).

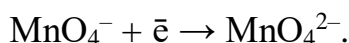


потенціал e^0 цього процесу = 1,56 В.

У нейтральному середовищі: $e^0 = 0,6$ В.



У лужному середовищі: $e^0 = 0,56$ В.



У цьому випадку лужне середовище не бере участь в утворенні кінцевого іона, але визначає перехід в іон MnO_4^{2-} . Якщо більше величина e^0 , то система має більші окисні властивості. Якщо менше ця величина, то система має більші відновні властивості.

Облік величини нормальних окисно-відновних потенціалів дозволяє скласти рівняння ОВР по двох напівреакціях, які можуть бути практично здійснені. Реакція між двома окисно-відновними системами може протікати в тому випадку, якщо різниця потенціалів Δe^0 ($e^0_1 - e^0_2$) більше 0,2 В. Чим більше різниця, тим швидше й до кінця протікає реакція.

Для розрахунку окисно-відновного потенціалу використовують рівняння Нернста:

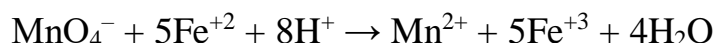
$$e = e^0_{ок} + (0.059/n) \lg(C_{ок.ф.}/C_{в.ф.})$$

Розглядаємо залежність \lg від співвідношення концентрацій окисної форми до відновної форми. Застосування $\lg^0_{ок/відн}$ можливо для оцінки різних систем:

а) окисно-відновних властивостей систем на прикладі:

$F_2 + 2e^- \rightarrow 2F^-$	$H_2 + 2e^- \rightarrow 2H^+$
$e^0_{ок/відн} = +2,85$ В	$e^0_{ок/відн} = -2,23$ В
ОКИСНИК	ВІДНОВНИК

б) напрямом протікання окисно-відновного процесу:



окислена форма:

$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{e} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	$e^0_{\text{ок/відн}} = +1,63 \text{ В}$
$\text{Fe}^{+3} + \bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{+2}$	$e^0_{\text{ок/відн}} = +0,77 \text{ В}$

так як $\lg^0_{\text{ок/восст}}$ першої системи вище, чим другої, то при контакті перша буде виступати в ролі окисника, друга – у ролі відновника.

5. Роль ОВР у життєдіяльності організму

Окисно-відновні процеси мають велику роль у життєдіяльності живих організмів: у здійсненні процесів, сукупність яких становить обмін речовин, а отже, і в життєдіяльності організму. Більшу роль грають окисно-відновні реакції. За сучасними поданнями суть біологічного окиснення полягає в приєднанні до субстрату кисню або у відриві водню або електрону та перенос їх від однієї молекули до іншої. В організмі процеси окиснення й відновлення взаємозалежні. Вони каталізуються специфічними ферментами: оксиредуктазами, дегідрогеназами та ін. Завдяки процесам біологічного окиснення та відновлення виділяється енергія, необхідна для протікання життєво важливих процесів, утворюються низькомолекулярні органічні речовини, що використовуються організмом для біосинтезу його специфічних складових, відбувається руйнування й знешкодження продуктів метаболізму й т.д. Слід зазначити, що біологічні окисно-відновні процеси мають ряд своїх особливостей: по-перше, вони протікають через ряд проміжних стадій і енергія при цьому звільняється невеликими порціями, що дозволяє клітці використати її найбільше повно. По-друге, виділена в процесі біохімічного окиснення енергія запасується у зв'язках АТФ і ін. макроергічних сполук (процес окисного

фосфорилування).

До окисно-відновних реакцій організму відносяться:

– реакції циклу трикарбонових кислот (цикл Кребсу);

– тканинне дихання;

– реакції фотосинтезу;

– реакції бродіння та гліколізу;

– реакції окиснення й синтезу жирних кислот і багато інших процесів, що протікають у будь-якій живій клітині.

Порушення окисно-відновних процесів в організмі часто є причиною патології. Зокрема, при недостатньому насиченні крові киснем в організмі розвивається гіпоксія. Важкі форми гіпоксії можуть викликати повне припинення доставки кисню тканинам – аноксію. При цьому настає втрата свідомості, що при несвоєчасній допомозі може призвести до летального (від лат. сл. *letalis* – смертельний) наслідку. Найчастіше ці патологічні явища спостерігаються при отруєнні чадним газом, промисловими газами, що містять анілін, нітробензол та інші кров'яні отрути.

6. Використання ОВР у медико-біологічних дослідженнях

Окисно-відновні реакції використовуються в аналітичній практиці, у якісному й кількісному аналізі (оксидиметрія або редоксометрія). Основні методи оксидиметрії залежно від типу реакцій та застосованих робочих розчинів – перманганатометрія, йодометрія, хроматометрія й ін. Цими методами користуються в клінічних дослідженнях для визначення в крові сечової кислоти, кальцію, ферменту каталази та ін. (перманганатометрія); визначення цукру в крові, окисного ферменту пероксидази (йодометрія); у санітарно-гігієнічній практиці ці методи використовують при дослідженні питних і стічних вод; в аналізі хлорного вапна; у фармації – для аналізу лікарських препаратів.

- перелік практичних навичок, якими необхідно оволодіти.

Після розгляду теми треба вміти складати рівняння ОВР іонно-електронним методом, розраховувати еквівалент, фактор еквівалентності,

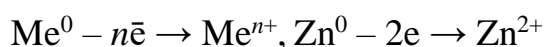
молярну масу еквівалента окисника та відновника в ОВР, визначати напрямок ОВР за значеннями стандартних окисно-відновних потенціалів.

7. 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:

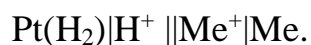
$$\Delta H_{\text{розч.}} = \Delta H_{\text{крис. реш}} + \Delta H_{\text{сольв.}}$$

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*.

8. 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:



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

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

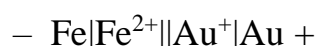
$$\text{Так як } e^0_{\text{H}^+|1/2 \text{H}_2} = 0, \text{ тоді } E = e^0_{\text{Me}^+|\text{Me}}.$$

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);

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

9. Класифікація електродів

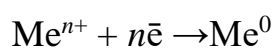
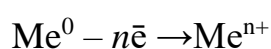
Залежно від будови та електродної реакції, електроди поділяють на:

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:

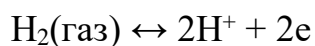
– металеві електроди: пластина, занурена в розчин власної солі: Me/Me^{n+} .

На електродах відбувається реакція:

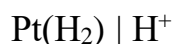


Електродний потенціал розраховується за рівнянням Нернста.

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 $P_{\text{H}_2} = 101,3 \text{ кПа}$; $\alpha_{\text{H}^+} = 1 \text{ моль/л}$; $e_{\text{H}^+/1/2\text{H}_2} = -0,059\text{pH}$

$e^0 = 0$, 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:

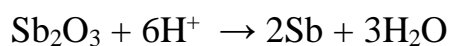
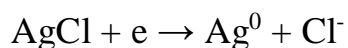
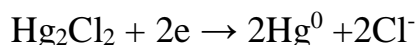


До них відносяться: Каломельний: $\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{KCl} (\text{нас})$

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

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

На електродах відбуваються реакції (відповідно):



Тому для них можна записати:

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

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

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

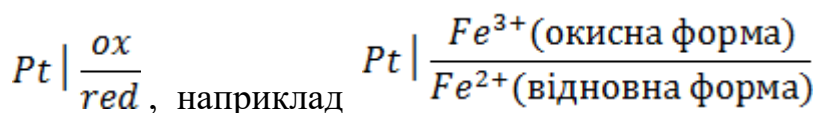
Для сурм'яного електрода по цій же причині (Sb_2O_3 , Sb перебуває в кристалічному стані) потенціал залежить тільки від H^+ .

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:



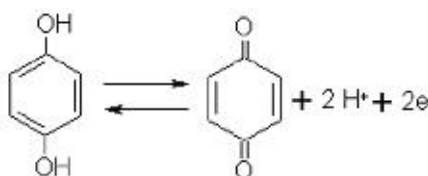
Інертний метал в цьому випадку виконує роль переносника електронів.

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.

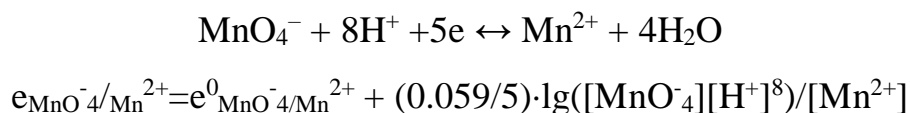
Схема електроду: Pt_{хг}|H⁺.

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.

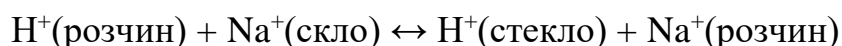
3) Характерний широкий діапазон вимірів. Інтервал визначення активності іонів у різних природних і промислових об'єктах, може бути від декількох моль/л до 10^{-6} моль/л. Об'єм розчину необхідний для аналізу від 0,05-0,1 мл.

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

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

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.

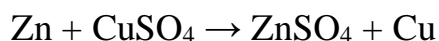
Електроди з рідкою мембраною являють собою діафрагму, пори якої заповнені розчином електродно-активної речовини в органічному розчиннику. У якості електродно-активних речовин використовують іонообмінні смоли (рідкі катіоніти або аніоніти) або нейтральні молекули – мембраноактивні комплекси, здатні до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

10. 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:

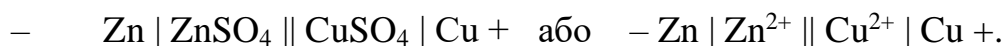


Реакція складається з процесу окиснення та процесу відновлення:

(–) 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.

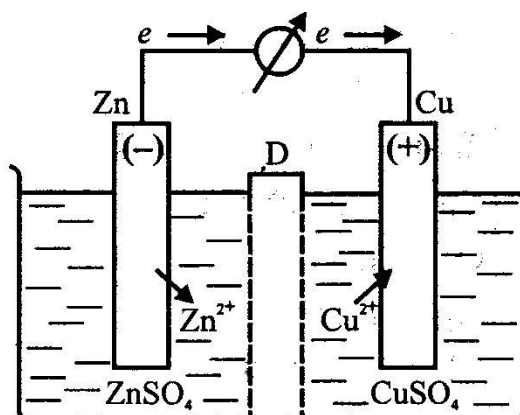


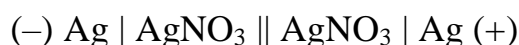
Рис. 1. Схема гальванічного елемента (елемент Якоби - Даніеля).

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.

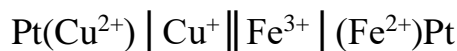


$$c_1 = 0,001 \text{ моль/л} \quad c_2 = 0,1 \text{ моль/л}$$

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:



11. 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.

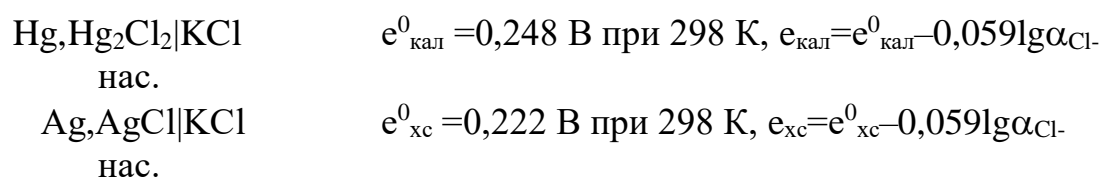
Для виміру рН потенціометричним методом необхідно скласти гальванічний ланцюг з електрода, потенціал якого оборотний до іонів водню, тобто залежить від рН. Такі електроди називаються електродами визначення або індикаторними електродами.

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

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

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.

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

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

2) Хінгідронно — хлорсрібний:



нас. х.г.

$$E = e^+ - e^- = e_{\text{х.г.}} - 0,059\text{pH} - e_{\text{х.с.}}$$

$$\text{pH} = (e_{\text{х.г.}}^0 - e_{\text{х.с.}} - E) / 0,059$$

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

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.

12. 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:

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

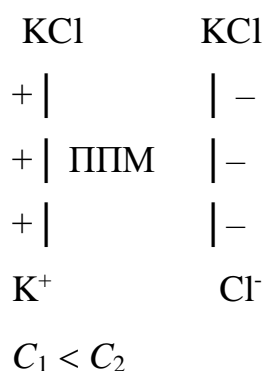
де U – рухливість катіонів; V – рухливість аніонів.

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 напрямки 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.

Лабораторна робота. Визначення концентрації розчину хлоридної кислоти методом потенціометричного титрування розчином гідроксиду натрію.

Методика проведення експерименту.

В хімічній стакан відмірюють 10 мл розчину HCl. Над стаканом прилаштовують бюретку, заповнену 0,1 М розчином NaOH. Потенціометричне титрування проводять, занурюючи в стакан з досліджуваним розчином два електроди: індикаторний електрод (скляний) та електрод порівняння (хлоросрібний), після чого вмикають рН-метр та вимірюють рН розчину до введення титранту. До кожної порції (10 мл розчину HCl) додають по 0,5 мл стандартного розчину NaOH і результати вимірювання заносять до таблиці.

№з/п	Об'єм титранту NaOH, мл	рН
1	0,5	
2	1,0	
3	1,5	
4	2,0	
5	2,5	
6	3,0	
7	3,5	

За результатами вимірювання будують графік – потенціометричну криву титрування. На осі абсцис відкладають об'єм титранту (NaOH), а на осі ординат – відповідні значення рН. Знайшовши за графіком еквівалентну точку, встановлюють об'єм лугу, який витрачено на титрування 10 мл досліджуваного розчину кислоти. Закінчення титрування можна визначити ще по різкій зміні потенціалу індикаторного електроду поблизу точки еквівалентності.

Користуючись даними співвідношеннями $S_{кVк}$ та $S_{лугуVлугу}$ – можна визначити концентрацію кислоти і зробити висновок по лабораторній роботі.

Зробити висновки.

8. Ситуаційні задачі для визначення кінцевого рівня знань.

1. Окисно-відновна реакція може протікати, якщо $e^0_{\text{ок}} - e^0_{\text{відн}}$
 - А. Дорівнює 0 В
 - Б. Менше 0 В
 - В. Більше 0 В
 2. Окиснення – це процес
 - А. Віддачі електронів
 - Б. Приєднання електронів
 - В. Віддача протонів H^+
 - Г. Приєднання OH^- групи
 3. Чи впливає середовище (кисле, нейтральне, лужне) на перехід елемента з окисненої форми до відновної?
 - А. Ні
 - Б. Так
 - В. В деяких випадках
 - Г. Рідко
 4. Розрахуйте електродний потенціал магнієвого електроду, якщо активна концентрація іонів магнію дорівнює 1 моль/л, $T=298 \text{ K}$.
 - А. $e = -2,37 \text{ В}$
 - Б. $e = +2,37 \text{ В}$
 - В. $e = 0 \text{ В}$
 5. Розрахуйте рН розчину мурашиної кислоти, якщо потенціал хінгидронного електроду в цьому розчині дорівнює 0,48 В при $T=298 \text{ K}$.
 - А. $\text{pH} = 7,15$
 - Б. $\text{pH} = 3,73$
 - В. $\text{pH} = 10,35$
 6. Розрахуйте ЕРС електрохімічного ланцюга, який містить каломельний та хінгидронний електроди, які знаходяться у розчині соляної кислоти з $\text{pH}=2,15$ при $T=298 \text{ K}$, $e_{\text{кал}}^0 = +0,248 \text{ В}$, $e_{\text{х.г.}}^0 = +0,7 \text{ В}$.
 - А. $\text{ЕРС} = 0,33 \text{ В}$
 - Б. $\text{ЕРС} = 0,63 \text{ В}$
 - В. $\text{ЕРС} = 0,93 \text{ В}$
- Еталони відповідей: 1 – Б; 2 – А; 3 – Б; 4 – А; 5 – Б; 6 – А.

9. Рекомендації до оформлення результатів роботи

Алгоритми вирішення навчальних питань аудиторної та самостійної роботи і результати 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»).

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.

б) допоміжна:

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

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

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

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

Навчальне видання

Окиснювально-відновні реакції. Електродні потенціали та механізми їх виникнення. Роль електрохімічних явищ у біологічних процесах.

Потенціометрія

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

Укладачі:

Сирова Ганна Олегівна

Козуб Світлана Миколаївна

Макаров Володимир Олександрович

Петюніна Валентина Миколаївна

Андрєєва Світлана Вікторівна

Лук'янова Лариса Володимирівна

Тішакова Тетяна Станіславівна

Левашова Ольга Леонідівна

Чаленко Наталія Миколаївна

Савельєва Олена Валеріївна

Копотева Наталія Василівна

Каліненко Ольга Сергіївна

Завада Оксана Олександрівна

Водолаженко Марія Олександрівна

Відповідальний за випуск: Козуб С.М.