

Кафедра хімії та фармації

Навчальна дисципліна «Медична хімія»

Лекція 4

ЕЛЕКТРОДНІ ПРОЦЕСИ, ЇХ БІОЛОГІЧНА РОЛЬ ТА ЗАСТОСУВАННЯ В МЕДИЦИНІ

ПЛАН

1. Електродні потенціали. Класифікація електродів
2. Гальванічний елемент. Окисно – відновні (редокс) системи.
3. Потенціометрія.

I

Електрохімія вивчає взаємозв'язок між електричними і хімічними явищами

Організм людини - це своєрідний паливний елемент, що перетворює хімічну енергію продуктів харчування в електричну і механічну енергії.

Задачі електрохімії:

1. Вивчення руху заряджених частинок у системах під впливом електричного поля.
2. Дослідження електричних явищ, що виникають на межі розділу фаз при переміщенні через неї заряджених частинок чи проходженні окисно-відновних реакцій.

РЕЧОВИНИ, ЩО ПРОВОДЯТЬ ЕЛЕКТРИЧНИЙ СТРУМ



*Провідники **першого** роду*
(метали і їх сплави),
носії електричних зарядів –
електрони.

При $\uparrow t^\circ$ - електронна провідність $\downarrow$

*Провідники **другого** роду*
(розчини і розплави електролітів),
носії електричних зарядів –
йони.

При $\uparrow t^\circ$ - йонна провідність $\uparrow$

Швидкість руху йонів в розчині значно менше швидкості руху електронів в металі, тому електрична провідність металів більше, ніж електрична провідність розчинів електролітів.

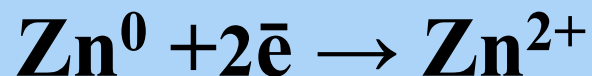
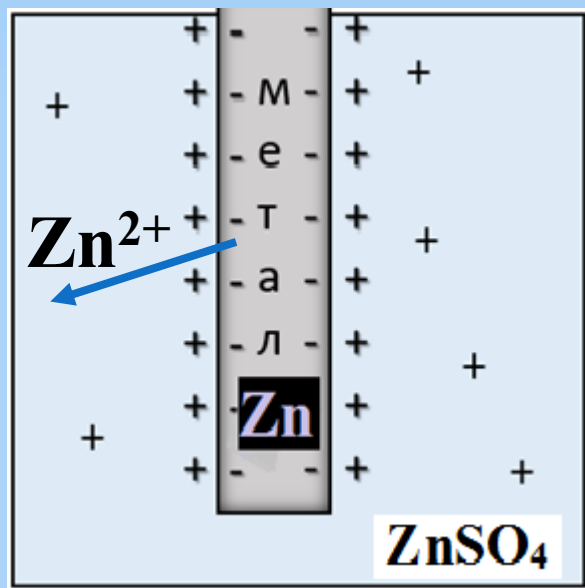
Механізм виникнення електродного потенціалу.

Електрод – це система, в якій метал занурений в розчин власної солі.

При зануренні пластинки металу у розчин своєї солі можливі 2 процеси:

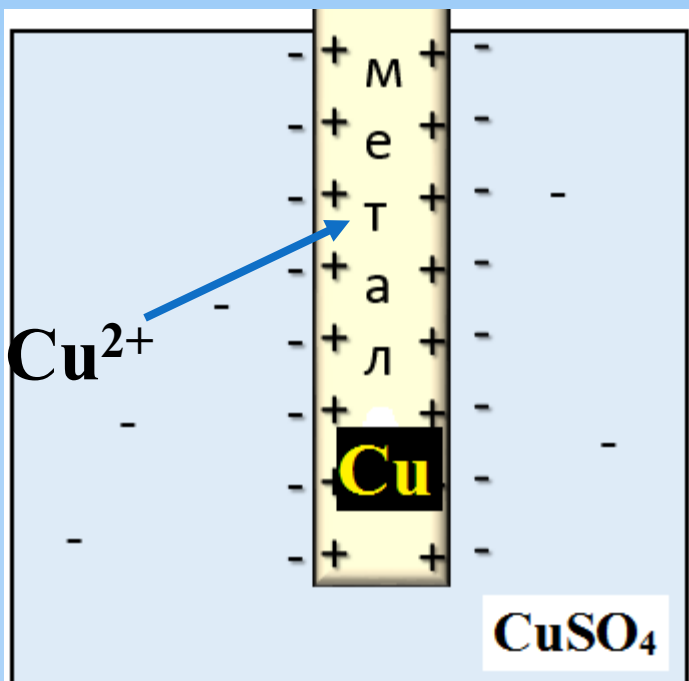
1) Активний метал у розчині своєї солі, напр. Zn.

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

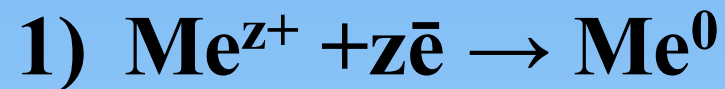


2) Для малоактивних металів, напр. *Cu*:

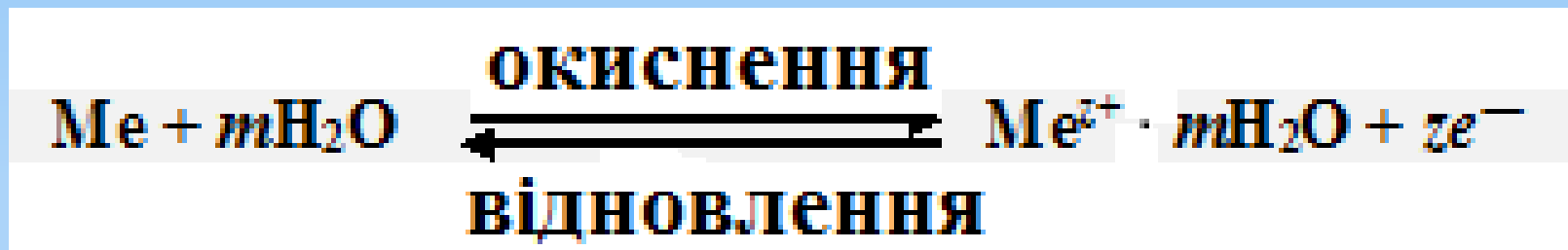
$$\Delta H_{\text{сольв.}} < \Delta H_{\text{крис. реш}}$$



З часом швидкість прямої реакції зменшується, а зростає швидкість зворотної реакції:

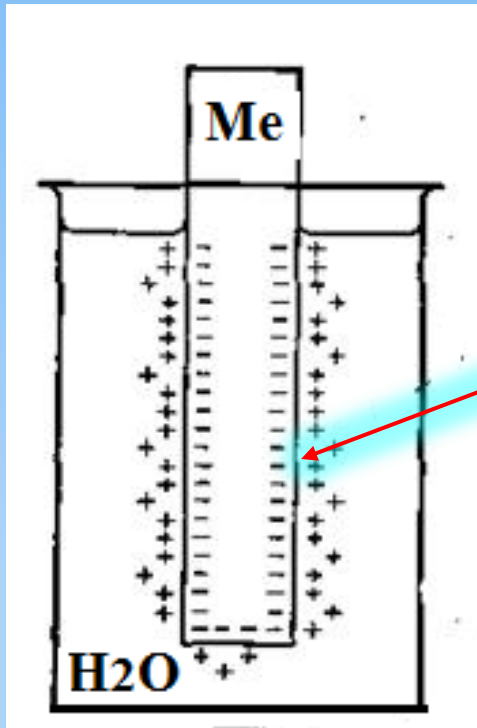


Рухлива рівновага:



Йони Me^{z+} називаються потенціалвизначаючими йонами

Впорядкований розподіл протилежно заряджених частинок на межі двох фаз називається *подвійним електричним шаром* (ПЕШ).



Різниця потенціалів (стрибок потенціалу), що виникає на межі поділу електрод — розчин, називається *електродним потенціалом* - ϕ .
Одиниця виміру - вольт (В).

Величина електродного потенціалу металу характеризує:

1. Його здатність віддавати електрони;
2. Його активність;
3. Положення в ряді напруг.

Величина електродного потенціалу залежить від –

- 1) природи металу;
- 2) ефективної концентрації (активності) потенціалвизначаючих йонів у розчині;
- 3) температури.

РІВНЯННЯ НЕРНСТА:

$$\varphi(\text{Me}^{z+}/\text{Me}) = \varphi^{\circ}(\text{Me}^{z+}/\text{Me}) + \frac{RT}{zF} \ln a(\text{Me}^{z+})$$

де:

φ° - електродний потенціал;

R - універсальна газова постійна, рівна 8,31 Дж / (моль • К);

T - абсолютна температура, К;

z - заряд потенціалвизначаючих йонів металу;

F - число Фарадея = 96500 Кл;

a (Me^{z+}) - активність потенціалвизначаючих йонів металу у розчині, моль / л.

При переході до десяткового логарифму і введенні чисельних значень R і F рівняння Нернста набуває вигляду:

$$\varphi(\text{Me}^{z^+}/\text{Me}) = \varphi^\circ(\text{Me}^{z^+}/\text{Me}) + \frac{2 \cdot 10^{-4} T}{z} \lg a(\text{Me}^{z^+})$$

При стандартній температурі 298 К:

$$\varphi(\text{Me}^{z^+}/\text{Me}) = \varphi^\circ(\text{Me}^{z^+}/\text{Me}) + \frac{0,059}{z} \lg a(\text{Me}^{z^+})$$

Умовне позначення системи метал-розчин



вертикальна риска — межа розділу тверда фаза — розчин.

*Потенціал, що виникає на межі метал - розчин при активності потенціалвизначаючих йонів у розчині 1 моль/л та температурі 298 К (25⁰C), називається **стандартним електродним потенціалом**. Його значення залежить тільки від природи металу.*

КЛАСИФІКАЦІЯ ЕЛЕКТРОДІВ

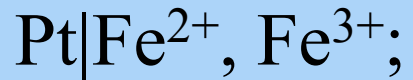
залежно від типу оберненості та числа фаз електроди поділяють на:

1) *електроди першого роду* - складаються з металевої пластинки, зануреної в розчин однойменних катіонів. Вони є двофазними і схематично записуються Me/Me^{n+} ;

2) *електроди другого роду* - складаються з металу, покритого його малорозчинною сполукою і зануреного в розчин добре розчинної сполуки з тим самим аніоном: $Me/MeA, A^{n-}$

КЛАСИФІКАЦІЯ ЕЛЕКТРОДІВ

3) *окисно-відновні електроди* - містять метал, який не бере участі в окисно-відновній реакції, а є тільки переносником електронів. Тобто, це напівелементи, які складаються з інертного провідника, зануреного в розчин, у якому є і окиснена і відновлена форма однієї й тієї ж речовини:



4) *йоноселективні* – електроди, потенціали яких залежать від активності певного виду йонів у розчині.

Залежно від природи контактуючих фаз розрізняють наступні види електричних потенціалів:

1. **Електродний потенціал**, що виникає на межі метал-розчин, який містить катіони цього металу.
2. **Окисно-відновний (редокс) потенціал**, який виникає на межі інертний метал – розчин, що містить спряжену окисно-відновну пару.
3. **Дифузійний потенціал**, що виникає на межі двох розчинів, які містять різні йони або різні концентрації одних і тих же йонів.
4. **Мембранний потенціал**, що виникає по обидві сторони мембрани, яка розділяє розчини різної концентрації і має вибірккову проникність.

Окисно-відновний (редокс) потенціал –

виникає на межі *інертний електричний провідник - розчин* у системі, що складається з інертного провідника першого роду і розчину, що містить спряжену окисно-відновну пару.

редокс потенціал: reductio (відновлення) і oxydatio (окиснення)

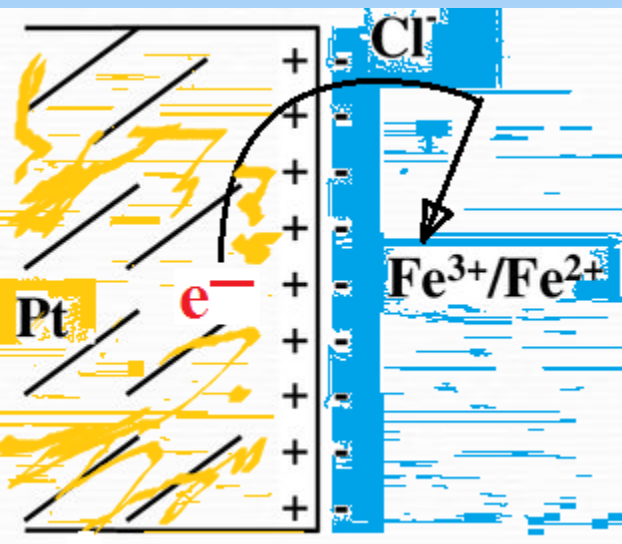
«Окисно-відновні електроди» - метал і розчин обмінюються тільки електронами. Перехід йонів через межу розділу метал-розчин для таких систем неможливий.

Приклад:

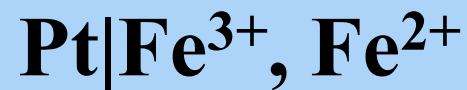
Занурімо платинову пластинку у розчин, що містить йони Fe^{2+} і Fe^{3+} : Fe^{3+} , мають окиснювальну здатність, тому вони віднімають електрони від платини і перетворюються в йони Fe^{2+} :



Pt електрод заряджається позитивно, надлишкові аніони розчину утворюють зовнішню обкладинку ПЕШ



Якщо в розчині знаходиться відновник (Fe^{3+}) – електрод заряджається позитивно, а розчин негативно.



Рівноважне значення окисно-відновного потенціалу можна розрахувати за рівнянням Нернста-Петерса:

$$\varphi_{(\text{ок'відн})} = \varphi^{\circ}_{(\text{ок'відн})} + \frac{2,3 RT}{zF} \lg \frac{a_{\text{ок}}}{a_{\text{відн}}}$$

де:

$\varphi^{\circ}_{\text{ок,відн}}$ - стандартний окисно-відновний потенціал (окисно-відновного електрода при температурі 298 К, тиску 101,325 кПа та активностях окисненої і відновленої форм, рівних 1 моль/л;

z - число електронів, що беруть участь у окисно-відновному процесі;

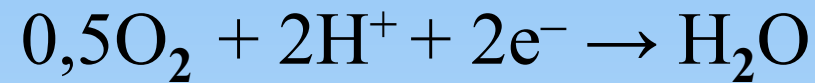
$a_{\text{ок}}$ і $a_{\text{відн}}$ - активності окисненої і відновленої форм у розчині.

Чим більше $\varphi_{(\text{ок'відн})}$, тим сильніше виражена у окисненої форми даної пари здатність приєднувати електрони, тобто здатність відновлюватися.

Чим більш *позитивне* значення $\varphi_{(\text{ок'відн})}$ (чим вище кислотність середовища), тим сильніше виражені *окисні властивості* системи.

Чим більш *негативне* його значення (зменшення кислотності) - тим *сильніше відновні властивості*.

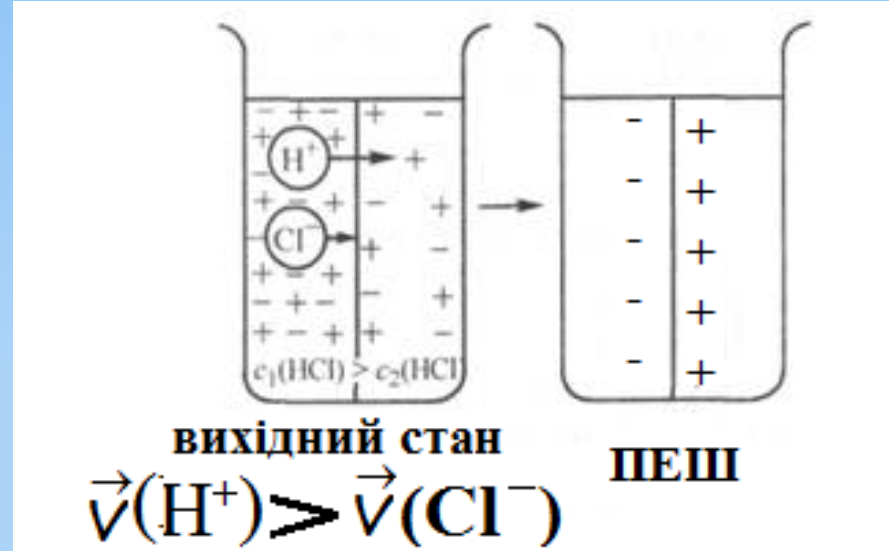
Тканинне дихання - це сукупність окисно-відновних реакцій, що протікають у всіх клітинах живого організму, суть якого полягає у перенесенні електронів та йонів Гідрогену від субстрату на кисень. Сумарний процес біологічного дихання є необоротним і виражається рівнянням:



Якщо акцептором йонів Гідрогену є не кисень, а інший субстрат, то такі реакції називаються *анаеробним окисненням*.

Якщо ж акцептором є кисень, то такі реакції біологічного окиснення називають *тканинним диханням*, або *аеробним окисненням*.

Дифузійним потенціалом називається потенціал, що виникає на межі поділу двох розчинів, які містять один і той же електроліт у різній концентрації, або двох розчинів різних електролітів, які містять йони з різною рухливістю внаслідок спрямованого переходу йонів через межу розділу.



У біологічних системах дифузійний потенціал виникає при механічному пошкодженні клітин, тому його називають *потенціалом пошкодження*.

Мембранним потенціалом називається потенціал, що виникає між сторонами мембрани з вибірковою проникністю, що розділяє два розчини різного складу внаслідок спрямованого переходу йонів через мембрану.

Потенціал спокою – це різниця потенціалів між зовнішньою та внутрішньою сторонами мембрани в умовах, коли клітина не збуджена. Потенціал спокою у різних клітин становить від -200 до -50 мВ.

Потенціал дії - це короткочасне коливання різниці потенціалів мембрани збудливої клітини, що супроводжується зміною її знаку заряду.
Тривалість дії 1мс (10^{-4}сек)

Мембранний потенціал біологічних клітин служить джерелом енергії для всіх видів робіт, характерних живим системам. Його величина є найважливішою характеристикою роботи серця, мозку, м'язів і використовується при діагностиці різних захворювань. Для клітин нервової системи, важливе значення має відмінність в концентраціях йонів K^+ і Na^+ всередині і зовні клітини, тому ці йони є потенціалвизначальними для клітин нервової системи.

II

Пристрій, у якому хімічна енергія окисно-відновної реакції перетворюється в електричну енергію за рахунок просторового розділення процесів окиснення і відновлення називається
гальванічним елементом



АНОД

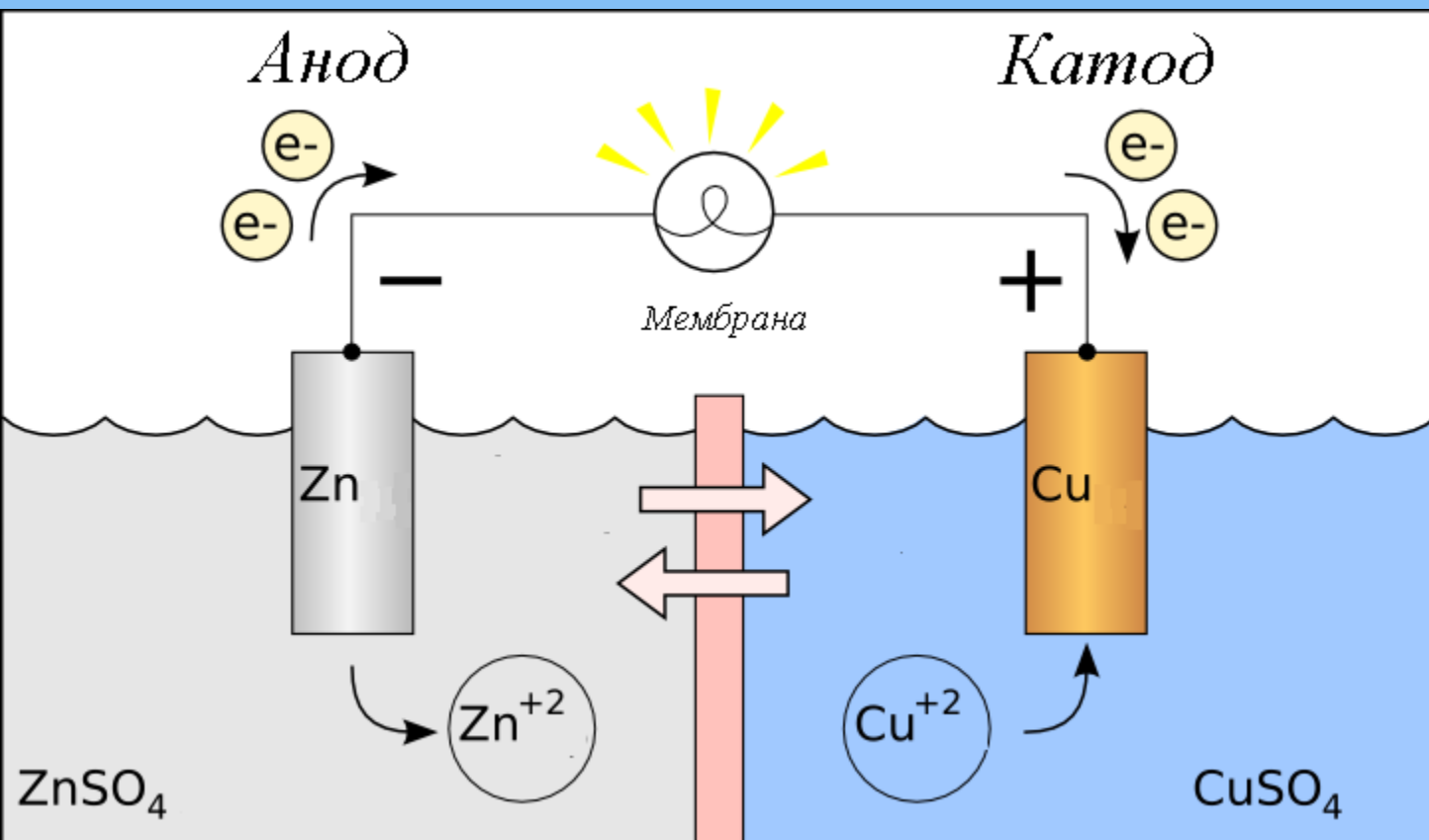
Це електрод, на якому відбувається реакція окиснення (віддача електронів). Заряджений негативно (від нього електрони надходять в зовнішній ланцюг).

КАТОД

Це електрод, на якому відбувається реакція відновлення (приєднання e^-). Заряджений позитивно (електрони із зовнішнього ланцюга).

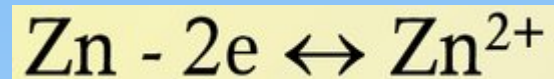
Електроди занурені в розчин електроліту і знаходяться у контакті один з одним

Гальванічний елемент Даніеля -Якобі



Процеси на електродах:

На аноді (негативний електрод)-
реакція окиснення:



На катоді (позитивний електрод)-
реакція відновлення:

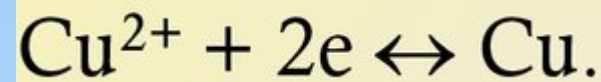
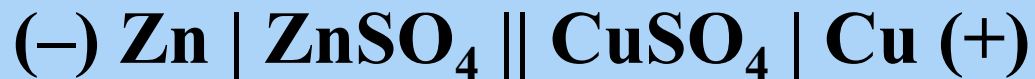


Схема роботи ГЕ



ЕРС гальванічного елементу являє собою різницю потенціалів катоду і аноду:

$$E = \varphi_{\text{катоду}} - \varphi_{\text{аноду}}$$

За рівнянням Нернста:

$$\varphi(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = \varphi^{\circ}(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) + \frac{0,059}{n_1} \lg a(\text{Zn}^{2+})$$

$$\varphi(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) = \varphi^{\circ}(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) + \frac{0,059}{n_2} \lg a(\text{Cu}^{2+})$$

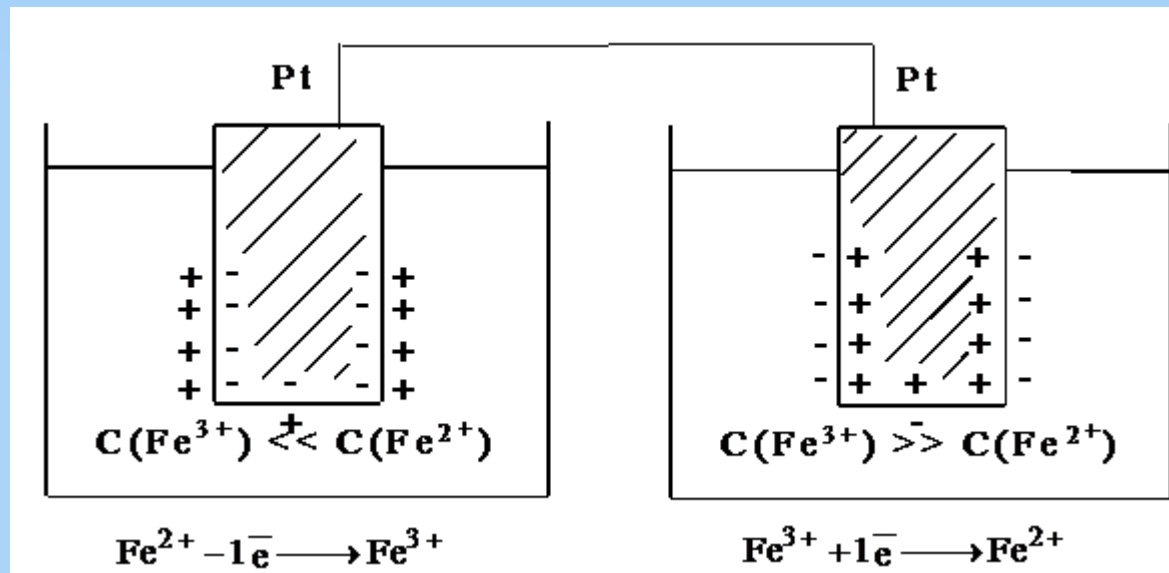
$$E = \varphi(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) - \varphi(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+})$$

n – валентність катіонів.

Окисно-відновний (редокс) елемент складений з двох електродів, на яких протікають різні окисно-відновні реакції.

При зануренні інертного металу в розчин, що містить надлишок окисненої форми $C(Fe^{3+}) \gg C(Fe^{2+})$ металева поверхня заряджається позитивно. При надлишку відновленої форми $C(Fe^{3+}) \ll C(Fe^{2+})$ поверхня платини заряджається негативно.

$$EPC = \varphi_{Ok^2 / Відн^2} - \varphi_{Ok^1 / Відн^1}$$



Рушійною силою окисно-відновної реакції в цілому є різниця потенціалів:

$$EPC = \varphi_{ок} - \varphi_{відн},$$

яка пов'язана з енергією Гіббса реакції співвідношенням:

$$\Delta G = -zFE, \text{ де}$$

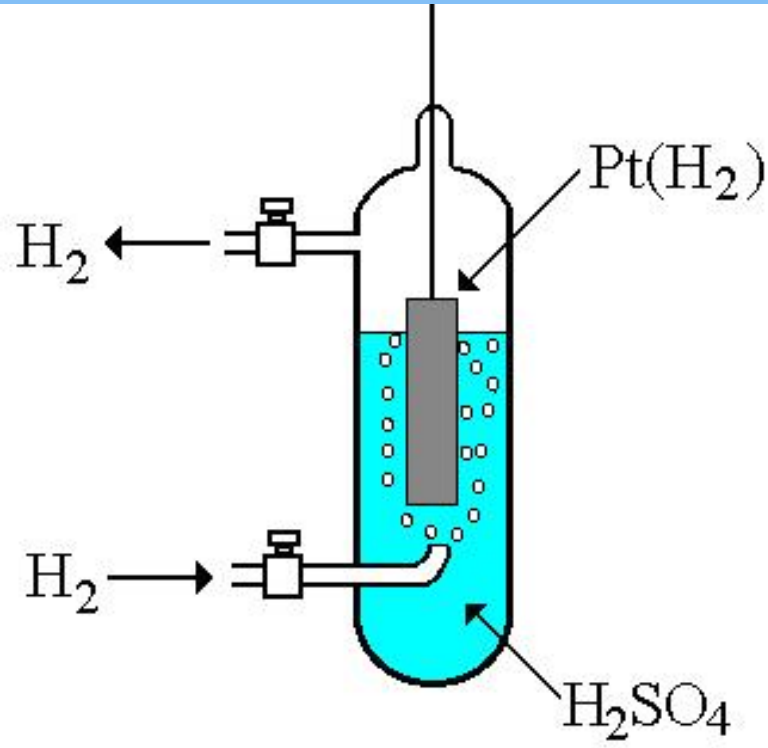
z - число електронів, що переходять від відновника до окиснювача;

F - постійна Фарадея, яка дорівнює 96496 або округлено 96500 Кл;

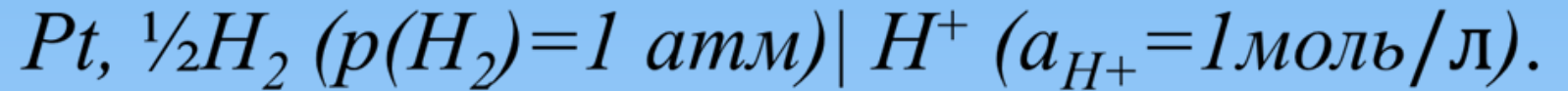
E – електрорушійна сила (EPC).

Самовільно відбувається процес тільки при $\Delta G < 0$, а це можливо при позитивному значенні EPC реакції ($E > 0$). Якщо $E < 0$, реакція може протікати в зворотному напрямку.

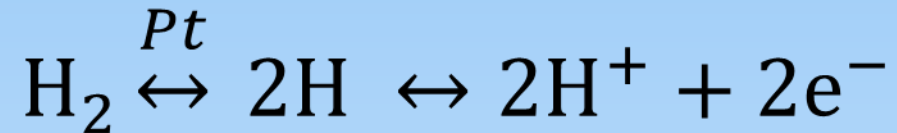
Стандартний водневий електрод



Умовне позначення стандартного водневого електрода:



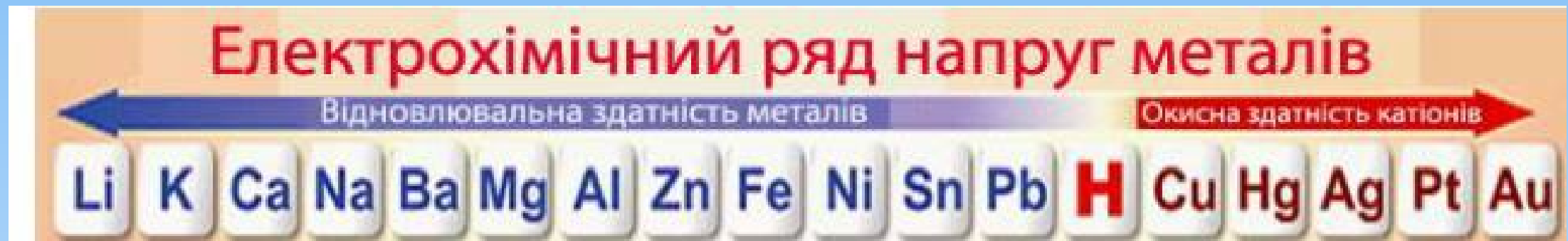
На водневому електроді протікають оборотні процеси, завдяки яким і виникає потенціал цього електрода:



Потенціал стандартного водневого електрода умовно прийнятий за нуль при будь-якій температурі:

$$\phi (H^+ | \frac{1}{2} H_2) = 0 \text{ В}$$

Чим більш негативне значення стандартного електродного потенціалу металу, тим вище його відновна і нижче окиснювальна здатність його катіонів.



Чим менше значення $\varphi(\text{Me}^{Z+}/\text{Me})$, тим активніше метал.

Потенціометрія - фізико-хімічний метод аналізу, заснований на вимірюванні ЕРС гальванічного елемента, що складається з *електроду порівняння* і *електроду визначення*, занурених у досліджуваний розчин.

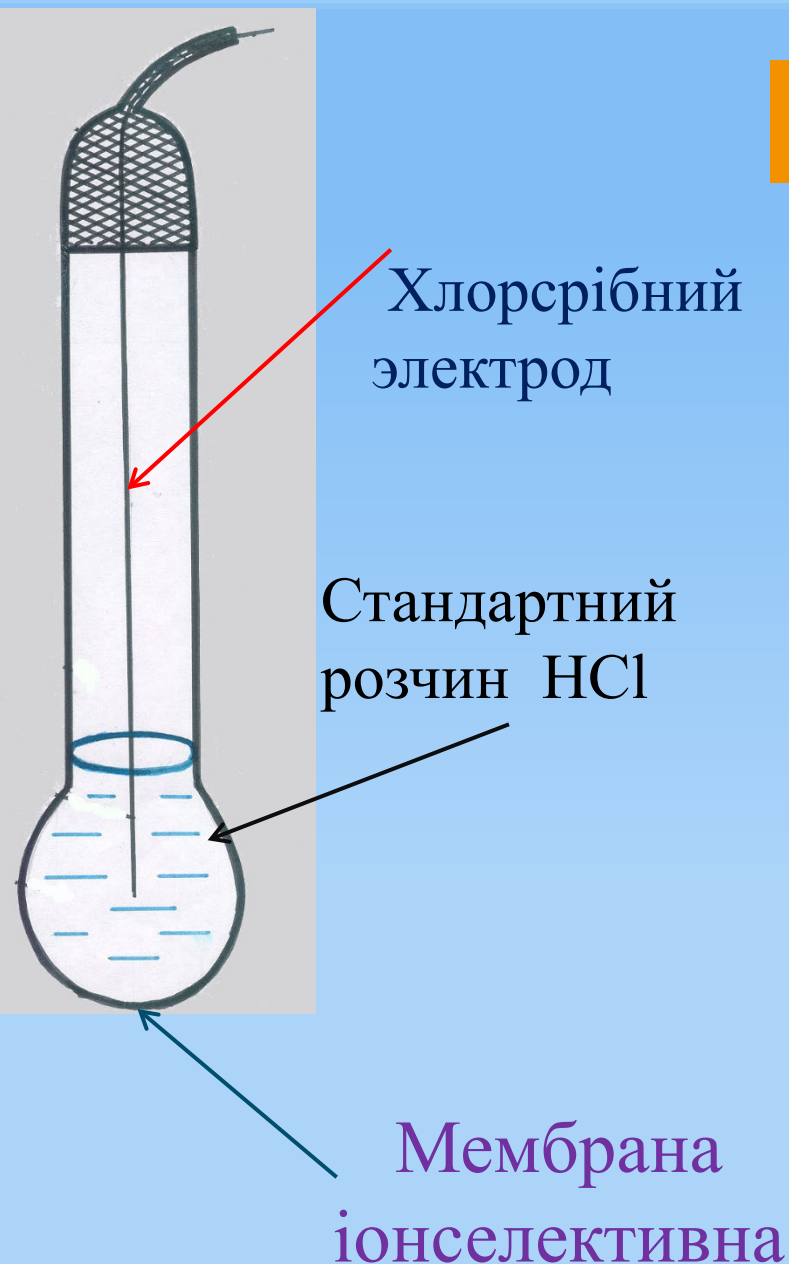
Електрод, потенціал якого залежить від активності (концентрації) йонів, що визначають в розчині, називається *індикаторним або електродом визначення (напр. скляний)*

Електрод, потенціал якого не залежить від концентрації йонів, що визначають називається *електродом порівняння (напр. хлорсрібний)*

У потенціометрії використовують два основні класи індикаторного електрода.

1. Електроди, на міжфазних межах яких протікають реакції за участю електронів, так звані **електронобмінні** (окиснювально-відновні, електроди першого і другого роду);
2. Електроди, на міжфазних контактах яких протікають йонообмінні реакції. Такі електроди називають **мембранними**, або **йонообмінними**, їх називають також **йоноселективні**.

Скляний електрод - індикаторний електрод



На межі скло - розчин відбувається обмін катіонами лужних металів і водню:

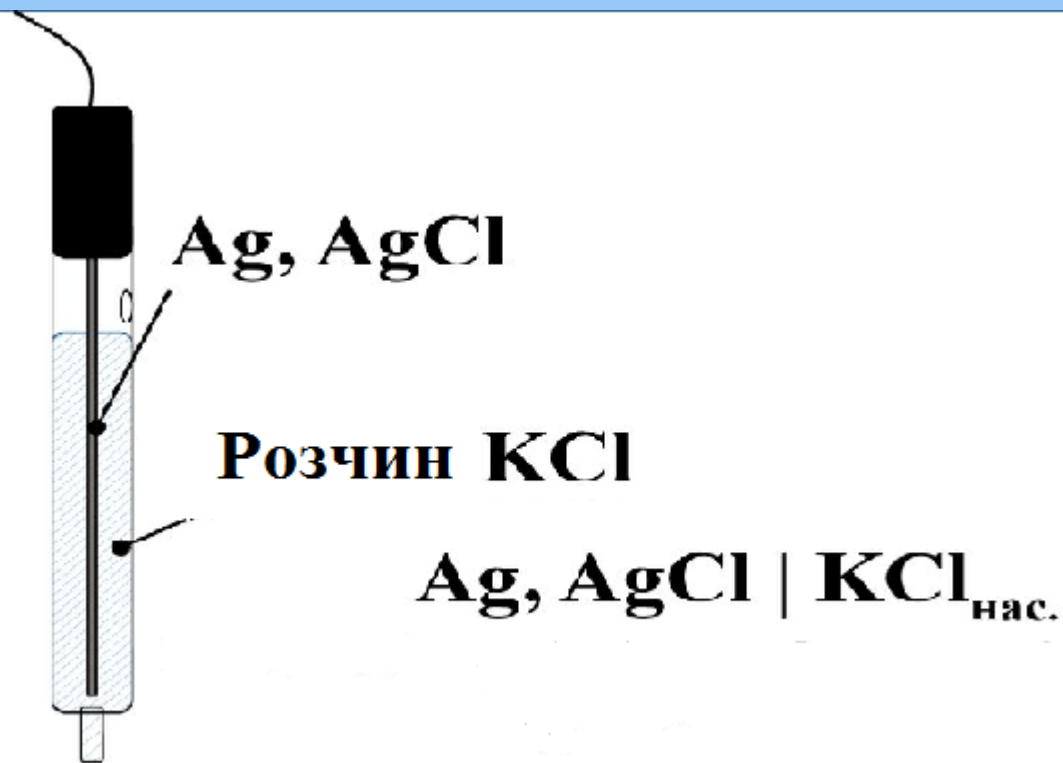
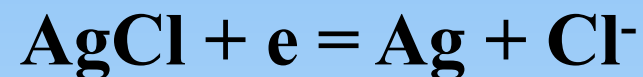


ЕРС гальванічного елемента, складеного зі скляного електрода і електрода порівняння, також є функцією рН:

$$E = \varphi_{\text{ел.порівн.}} - \varphi_{\text{скл.ел.}} = \text{const} + 2 \cdot 10^{-4} T \cdot \text{pH}$$

ХЛОРСРІБНИЙ ЕЛЕКТРОД – електрод порівняння

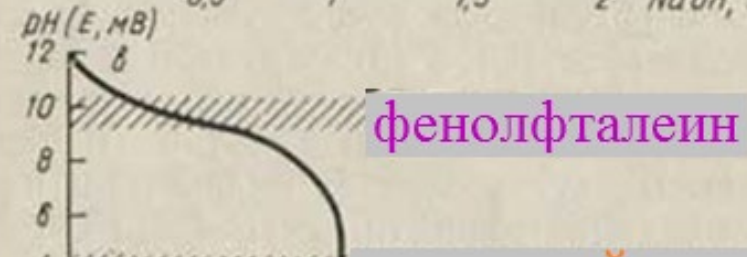
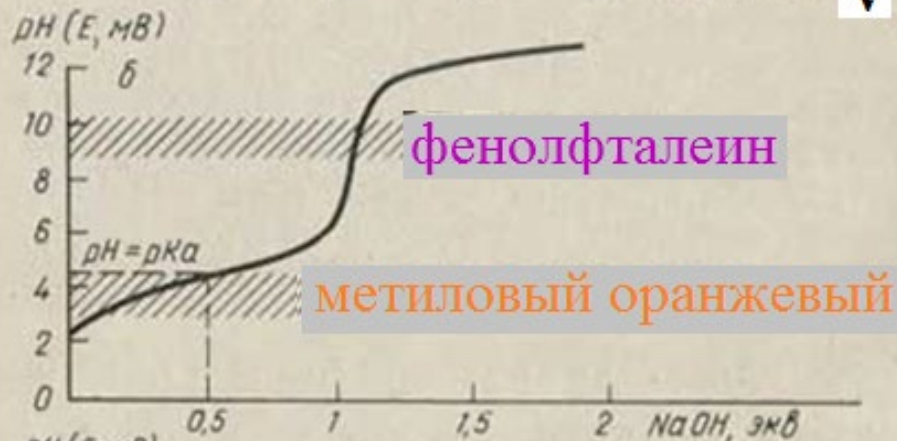
Електрод являє собою срібну дротинку, покриту хлоридом срібла, яка занурена в розчин хлориду калію. Потенціалвизначальним іоном є йон Cl^- наступна реакція:



Потенціометричний метод аналізу має ряд переваг:

- досить точний до 0,02 - 0,05 моль / л;
- потенціал встановлюється швидко;
- невеликі об'єми 0,05-0,1 мл;
- аналіз багатокomпонентних, каламутних та забарвлених розчинів;
- коли хімічні індикатори використовувати не можна або за відсутності відповідного індикатора.

pH (E, мВ)



Потенціометричне титрування може успішно використовуватися для титрування слабких кислот і основ, сумішей кислот або основ, сумішей окиснювачів або відновників в наведених середовищах, для визначення pH досліджуваних розчинів і тощо. Таким чином, метод потенціометричного титрування має ряд істотних переваг у порівнянні з індикаторним методом.