

ТЕМА 12. Учение о растворах (продолжение). Электродные и окислительно-восстановительные потенциалы. Потенциометрия.

Цель занятия:

1.) Формирование представлений о потенциометрическом методе исследования веществ и его использовании в медико-биологических исследованиях; практическое освоение метода потенциометрического определения рН растворов и потенциометрического титрования.

2.) Формирование представлений о механизме возникновения окислительно-восстановительного потенциала; формирование умений применять значения стандартных ОВ-потенциалов для определения направления ОВ-реакций.

Задачи занятия:

1) Сформировать знания:

- механизм возникновения электродных потенциалов и их роль в генезе биоэлектрических потенциалов,
- как измеряют и вычисляют электродные потенциалы и ЭДС,
- электроды I и II рода, их устройство и назначение,
- сущность потенциометрии, и для каких целей используется данный метод в медико-биологических исследованиях,
- механизм возникновения окислительно-восстановительного потенциала.

2) Сформировать умения:

- записывать электрохимические схемы электродов и гальванических элементов,
- записывать уравнения химических реакций на аноде и катоде,
- строить график зависимости рН от количества добавленного титранта, находить эквивалентный объём и рассчитывать концентрацию исследуемых растворов кислот,
- рассчитывать электродные потенциалы по уравнению Нернста-Петерса,
- применять значения стандартных ОВ-потенциалов для определения направления ОВ-реакций,
- определять редокс-потенциал.

3) Развить практические умения обращаться с лабораторным оборудованием, измерительными приборами, проводить химический эксперимент, соблюдая правила техники безопасности.

4) Воспитать ценностное отношение к химическим объектам.

Мотивационная характеристика необходимости изучения темы:

Потенциометрия – это электрохимический метод исследования, основанный на измерении электродвижущих сил гальванических элементов. Потенциометрический метод измерения рН получил широкое распространение в лабораториях вследствие большой его точности в

сравнении с колориметрическим методом и возможностью измерения рН мутных и окрашенных жидкостей, содержащих сильные окислители или восстановители (агрессивные по отношению к индикатору). Потенциометрия широко используется для определения рН биологических жидкостей, например, крови, плазмы крови, спинно-мозговой жидкости, желудочного сока, растворов лекарственных веществ и др.; при изучении проницаемости биологических мембран по отношению к электролитам; для измерения окислительно-восстановительных потенциалов различного рода биологических систем, что является важным условием при установлении направления, последовательности и энергетики окислительно-восстановительных процессов, протекающих в организме. Потенциометрия – незаменимый во многих случаях метод определения концентраций физиологически активных ионов (H^+ , K^+ , Ca^{2+} , NH_4^+ , Cl^- , J^- и др.) в биосредах организма. Потенциометрическое титрование широко применяется при определении концентрации различного рода биологических активных веществ в биологических объектах, а также при анализе лекарственных веществ, когда применение обычных индикаторов затруднено.

Окислительно-восстановительные процессы в организме осуществляются путем переноса электронов или протонов в присутствии ферментов - оксидаз.

Каждый компонент окислительно-восстановительного процесса, протекающего в организме, характеризуется определенным значением окислительно-восстановительного (редокс) потенциала, а сама ОВ реакция характеризуется определенным значением разности потенциалов. Зная значения редокс потенциалов компонентов, участвующих в биохимических ОВ-реакциях, можно определить направление и глубину протекания этих процессов. Поэтому знание этого материала необходимо для изучения биохимии, физиологии и клинических дисциплин.

Электрохимические представления используются также для изучения коррозионной стойкости металлических материалов и явления гальванизма в полости рта.

Вопросы для самоподготовки:

1) Механизм возникновения электродных потенциалов, (рассмотреть явления, наблюдаемые при погружении Zn и Cu пластинок в воду и раствор собственных солей).

Понимать:

а) когда и почему возникает двойной электрический слой,

б) что такое электрод, электродный потенциал и от чего зависит его величина.

2) Классификация электродов: а) по их устройству и протекающим на электродах электрохимическим процессам, б) по назначению.

3) Измерение электродных потенциалов.

Необходимо уяснить:

- ◆ что нельзя измерить непосредственно электродный потенциал, а измеряется ЭДС (E) как разность потенциалов (φ) $E = \varphi_2 - \varphi_1$;
 - ◆ назначение стандартных электродов: примеры таких электродов, устройство их (электрохимические схемы, реакции при работе электродов);
 - ◆ вычисление электродных потенциалов (уравнение Нернста для электродов I рода, обратимых относительно катиона и аниона и для электродов II рода при $T = 298 \text{ K}$);
 - ◆ потенциометрический метод измерения pH (сущность метода, преимущества метода, электроды сравнения и индикаторные, измерение pH с помощью водородного и стеклянного электрода, уравнения для расчёта pH);
 - ◆ ионоселективные электроды: устройство, значение для исследований в медицине и физиологии;
 - ◆ потенциометрическое титрование: сущность метода, определение точки эквивалентности, преимущества сравнительно с титрованием в присутствии индикатора и роль в медицинских исследованиях.
- 4) Привести примеры окислительно-восстановительных систем первого и второго типов.
 - 5) Механизм возникновения окислительно-восстановительного потенциала.
 - 6) Что собой представляет окислительно-восстановительный электрод?
 - 7) Каким образом можно прогнозировать направление самопроизвольного протекания редокс-процессов?
 - 8) Энергия Гиббса. Критерии направления самопроизвольных процессов;
 - 9) Окислительно-восстановительные реакции. Основные понятия: окислитель, восстановитель, окисление, восстановление.

Решить задачи:

- а) Вычислить потенциал цинкового электрода при температуре равной 25°C , если $\varphi^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 \text{ В}$, а концентрация раствора ZnSO_4 равна $0,05 \text{ моль/л}$;
- б) Вычислить потенциал хлорсеребряного электрода при температуре 25°C , если $\varphi^\circ_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, $\text{Cl}^- = 0,222 \text{ В}$, $C_{\text{KCl}} = 0,001 \text{ моль/л}$.
- в) Вычислить ЭДС элемента, состоящего из двух водородных электродов, опущенных: один в раствор с $\text{pH} = 3$, а второй – с $\text{pH} = 8$, при температуре 25°C .
- г) Рассчитайте потенциал биологической О-В системы, в которой может протекать реакция:

$$\text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{O} \quad (\varphi^0 = -0,581 \text{ В}) \text{ при } 298 \text{ К},$$

$$\text{pH} = 7, [\text{CH}_3\text{CHO}] = 0,01 \text{ моль/л}, \quad [\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,1 \text{ моль/л}.$$

д) Рассчитайте ЭДС гальванического элемента при 298 К и pH=7, состоящего из О-В системы $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ -гемоглобин ($\varphi^0 = 0,046\text{В}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-3}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-2}$ моль/л) и стандартного серебряного электрода ($\varphi^0 = 0,80\text{В}$).

Вопросы для аудиторного контроля знаний:

Электродные и окислительно-восстановительные потенциалы. Механизм возникновения электродного потенциала. Уравнение Нернста. Уравнение Нернста-Петерса. Стандартный водородный электрод. Измерение электродных потенциалов. Химические и концентрационные гальванические элементы. Расчеты электродвижущей силы. Прогнозирование направления окислительно-восстановительных процессов по стандартной энергии Гиббса и по величинам окислительно-восстановительных потенциалов.

Тест №1 для проверки уровня знаний:

1. От чего зависит величина возникающего мембранного потенциала:
 - а) от разности концентраций электролита по обе стороны мембраны
 - б) от вида ионов примесей в растворе
 - в) от разности вязкости растворов по обе стороны мембраны
 - г) от разности электропроводности ионов в растворе
2. Какой из электродов относится к ион-селективным электродам?
 - а) стеклянный б) хлорсеребряный
 - в) водородный г) серебряный
3. Что можно определить методом потенциометрического титрования?
 - а) концентрацию раствора
 - б) величину электропроводности раствора
 - в) вязкость раствора
 - г) скорость диффузии ионов
4. Рассчитать потенциал медного электрода, если $t = 25^\circ\text{C}$, а $\varphi^0(\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}^0) = 0,34\text{ В}$ и концентрации CuSO_4 в растворе $0,01$ моль/л:
 - а) $-0,399\text{ В}$ б) $0,3999\text{ В}$ в) $-0,281\text{ В}$ г) $0,281\text{ В}$
5. ЭДС элемента, составленного из водородного и хлорсеребряного электрода, равна $0,440\text{ В}$ при $t = 25^\circ\text{C}$. Найти pH раствора. (φ^0 хлорсеребряного электрода $= 0,222\text{ В}$).
 - а) $3,7$ б) $3,91$ в) $3,85$ г) $2,9$

Тест №2 для проверки уровня знаний:

1. В составе какой ОВ-системы находится более сильный окислитель:
 - а) гемоглобин, $\varphi^0 = 0,170\text{ В}$; б) цитохром C_2 , $\varphi^0 = 0,320\text{ В}$;
 - в) пероксидаза хрена, $\varphi^0 = -0,170\text{ В}$; г) гемоцианин, $\varphi^0 = 0,540\text{ В}$.
2. В каком направлении будет преимущественно протекать в стандартных условиях и при pH = 7 реакция:
 $4\text{Fe}^{3+}\text{-гемоглобин} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}\text{-гемоглобин} + \text{O}_2 + 4\text{H}^+$,
если $\varphi^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}\text{-гемоглобин}) = 0,17\text{ В}$; $\varphi^0(\text{O}_2 + 4\text{H}^+/2\text{H}_2\text{O}) = 0,816\text{ В}$?
Определите знак ΔG^0 процесса.
 - а) обратном, $\Delta G^0 < 0$ б) прямом, $\Delta G^0 > 0$

в) прямом, $\Delta G^\circ < 0$ г) обратном, $\Delta G^\circ > 0$

3. Рассчитайте величину потенциала ОВ-системы $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ при 298К, $[\text{MnO}_4^-] = 0,01$ моль/л; $[\text{Mn}^{2+}] = 0,01$ моль/л и $\text{pH} = 5$, если $\varphi^\circ = 1,51$ в.

а) 1,451 В б) 1,038 В в) 1,982 В г) 1,569 В

4. Рассчитайте $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ в растворе ферредоксина ($\varphi^\circ = -0,432$ В), если ЭДС гальванического элемента, состоящего из этой ОВ-системы и нормального водородного электрода равна -0,491 В.

а) 10 б) $2,5 \cdot 10^{15}$ в) 1 г) 0,1

Учебно-исследовательская работа (УИРС):

"Измерение pH растворов с помощью стеклянного электрода.

Индикация точки эквивалентности потенциометрическим методом"

Цель работы. Научиться определять pH жидкостей и их концентрацию потенциометрическим методом.

Задание 1. Измерение pH раствора с помощью стеклянного электрода.

Выполнение работы:

1. В лабораторном журнале заготовьте таблицу для результатов измерений по форме:

Шифр раствора	исследуемого	Точное значение pH

2. Подготовьте прибор (иономер) к работе. Включите его в сеть и прогрейте ≈ 15 минут.

3. В таблицу запишите шифр исследуемого раствора, заполните им стакан, опустите в него нужные электроды и измерьте значение pH.

Для этого:

4. Нажмите клавиши «рХ»

5. Снимите показания pH и запишите результат в таблицу.

6. Сверьте у преподавателя результат измерения pH.

7. Электроды опустите в стакан с дистиллированной водой.

Задание 2. Индикация точки эквивалентности потенциометрическим методом (потенциометрическое титрование).

1. Подключите pH-метр к сети переменного тока и прогрейте ≈ 15 мин.

2. В стаканчик налейте 10 мл раствора исследуемой кислоты и погрузите электроды (электрод сравнения и индикаторный электрод) и измерьте pH.

3. Прилейте из бюретки в стаканчик с кислотой 1 мл 0,1 М раствора NaOH и перемешайте раствор. Измерьте pH.

4. Прибавляйте таким же образом по 1 мл щелочи и определяйте рН. Когда общий объем прилитой щелочи достигает 6-7мл, щелочь надо добавлять по 0,5 мл.

5. При приближении к эквивалентной точке ($\text{pH} = 7$) титрование проводят, добавляя по 0,2- 0,1 мл NaOH.

6. О конце титрования можно судить по *значительному возрастанию рН* при прибавлении небольшого количества щелочи (0,2-0,1 мл).

7. После окончания работы электроды тщательно промойте дистиллированной водой и оставьте погруженными в воду.

8. Данные занесите в таблицу.

9. На основании полученных данных постройте *кривую потенциометрического титрования* кислоты, откладывая на оси ординат рН, а на оси абсцисс - объем щелочи, мл.

10. Определите эквивалентную точку и по закону эквивалентов вычислите нормальность кислоты (молярную концентрацию эквивалент).

Задания для самостоятельной работы:

- 1) Какие электроды используются для определения рН потенциометрическим методом?
- 2) Опишите устройство стеклянного электрода.
- 3) Запишите схему гальванического элемента, составленного для измерения рН.
- 4) В чем заключается преимущество потенциометрического титрования по сравнению с другими методами анализа?
- 5) Изобразите кривую потенциометрического титрования сильной кислоты сильным основанием. Как с помощью кривой титрования определить точку эквивалентности?
- 6) Вычислите электродный потенциал медного электрода, опущенного в 0,02М раствор соли меди (II) при 30°C. $\varphi^\circ \text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^\circ = 0,345 \text{ В}$.
- 7) Вычислите рН мочи, если потенциал водородного электрода, опущенного в нее равен -0,342 В при 25°C.
- 8) Вычислить рН крови, если ЭДС цепи, составленной из водородного и каломельного электродов при 25°C равна 0,686 В. φ° каломельного электрода равен 0,25В.
- 9) Приведите примеры ионоселективных электродов.
- 10) Какие измерительные электроды можно использовать для измерения рН?
- 11) Что собой представляет внутренний электрод сравнения?
- 12) На какой границе раздела в стеклянном электроде возникает потенциал, зависящий от рН раствора?
- 13) Почему стеклянный электрод должен обязательно находиться в воде?
- 14) В связи с чем перед измерением рН прибор приходится настраивать по стандартному буферному раствору?
- 15) Почему перед измерением рН прибор необходимо настроить на определенную температуру?

- 16) Для определения кислотности желудочного сока провели потенциометрическое титрование 5 мл его 0,01М раствором щелочи. По точке эквивалентности найдено, что израсходовано 10 мл раствора щелочи. Рассчитать общую кислотность анализируемого сока.
- 17) ЭДС концентрационной цепи, один водородный электрод которой погружен в ацетатную буферную смесь с $\text{pH} = 3$, а другой в исследуемую жидкость, при 25°C равна 232 мВ. Вычислить pH исследуемой жидкости.
- 18) Вычислить ЭДС цепи $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+} // \text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ при 25°C , если концентрация ионов Cu^{2+} — однонормальная, а концентрация ионов Zn^{2+} — сантинормальная. Стандартные потенциалы цинка (-760) и меди (+340) мВ.
- 19) Найти pH крови, если ЭДС каломельно-водородной цепи в ней при 25°C равна 676,4 мВ (каломельного электрода равна 0,25 В).
- 20) Для определения кислотности желудочного сока провели потенциометрическое титрование 5 мл его 0,01 н раствором щелочи. По точке эквивалентности найдено, что израсходовано 10 мл раствора щелочи. Рассчитать общую кислотность анализируемого сока.
- 21) Для какой из реакций величина ΔG^0 более отрицательна. Даны значения ЭДС реакций:

	ЭДС (В)
$5\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ = 5\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,74
$\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	0,45

- 22) Определите направление следующих окислительно-восстановительных реакций, используя значения стандартных редокс-потенциалов (см. справочные материалы /2/ таблица 22 (приложение)):
- а) $\text{SnCl}_4 + 2\text{KI} = \text{SnCl}_2 + \text{I}_2 + 2\text{KCl}$;
- б) $\text{SnCl}_4 + \text{H}_2\text{S} = \text{SnCl}_2 + \text{S} + 2\text{HCl}$.
- 23) В составе какой из медьсодержащих редокс-систем находится более сильный окислитель:
- а) пируват/лактат, $\varphi^0 = -0,185 \text{ В}$;
- б) $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ - цитохром c , $\varphi^0 = 0,260 \text{ В}$;
- 24) Рассчитайте соотношение $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ в растворе ферредоксина ($\varphi^0 = -0,432 \text{ В}$), если ЭДС гальванического элемента, состоящего из этой окислительно-восстановительной системы и нормального водородного электрода равна 0,491 В.

Список литературы:

Основная:

1. Общая химия: учебное пособие / С.В.Ткачёв, В.В.Хрусталёв. – Минск: Вышэйшая школа, 2020. – гл.11
2. Ершов, Ю. А. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учеб. для студентов мед., биол., агрон., ветеринар., экол. вузов / Ю. А. Ершов, В. А. Попков, А. С. Берлянд; под ред. Ю. А. Ершова. – 10-е изд., перераб. и доп. - Москва: Юрайт, 2014.-гл.3 (3.11, 3.12), гл. 11 (11.4,11.5)

Дополнительная:

1. Болтromeюк, В.В. Общая химия: пособие для студентов обучающихся по специальностям 1-79 01 01 «Лечебное дело», 1-79 01 02 «Педиатрия», 1-79 01 04 «Медико-диагностическое дело», 1-79 01 05 «Медико-психологическое дело», 1-79 01 06 «Сестринское дело» / В.В. Болтromeюк. – Гродно: ГрГМУ, 2020. – С.323-330, 344-347.