

ТЕМА 11. Учение о растворах (продолжение). Электродные и окислительно-восстановительные потенциалы. Гальванические элементы. Потенциометрия.

Цель занятия:

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

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,
- расчет электродных потенциалов по уравнению Нернста- Петерса,
- применять значения стандартных ОВ-потенциалов для определения направления ОВ-реакций,
- определять редокс-потенциал.

2) Сформировать умения:

- записывать электрохимические схемы электродов и гальванических элементов,
- уравнения химических реакций на аноде и катоде,
- строить график зависимости рН от количества добавленного титранта, находить эквивалентный объём и рассчитывать концентрацию исследуемых растворов кислот.

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.

Вопросы для самоподготовки:

Решить задачи:

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

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. Электронно-ионный метод уравнения окислительно-восстановительных реакций. Общая характеристика методов окислительно-восстановительного титрования.

Химические и концентрационные гальванические элементы. Расчеты электродвижущей силы. Прогнозирование направления окислительно-восстановительных процессов по стандартной энергии Гиббса и по величинам окислительно-восстановительных потенциалов. Возникновение электродных потенциалов в полости рта при использовании металл-содержащих протезов: гальваноз полости рта.

Электроды сравнения и определения. Хлорсеребряный электрод. Ионоселективные электроды: стеклянный электрод. Устройство рН-метра. Потенциометрическое титрование, его сущность и использование в количественном анализе и медико-биологических исследованиях.

Тесты 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 $\varphi^{\circ}(\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}^0) = 0,34$ В и концентрации CuSO_4 в растворе 0,01 моль/л:
1. а) -0,399 В б) 0,3999 В в) -0,281 В г) 0,281 В
5. ЭДС элемента, составленного из водородного и хлорсеребряного электрода, равна 0,440 В при $t = 25^{\circ}\text{C}$. Найти рН раствора. ($\varphi^{\circ}_{\text{хлорсеребряного}} = 0,222$ В).
а) 3,7 б) 3,91 в) 3,85 г) 2,9

Тесты для проверки уровня знаний :

1. В составе какой ОВ-системы находится более сильный окислитель:
а) гемоглобин, $\varphi^{\circ} = 0,170$ В; б) цитохром C_2 , $\varphi^{\circ} = 0,320$ В;
в) пероксидаза хрена, $\varphi^{\circ} = -0,170$ В; г) гемоцианин, $\varphi^{\circ} = 0,540$ В.
2. В каком направлении будет преимущественно протекать в стандартных условиях и при рН = 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 $\varphi^{\circ}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}\text{-гемоглобин}) = 0,17$ В; $\varphi^{\circ}(\text{O}_2 + 4\text{H}^+/2\text{H}_2\text{O}) = 0,816$ В?
Определите знак ΔG° процесса.
а) обратном, $\Delta G^{\circ} < 0$ б) прямом, $\Delta G^{\circ} > 0$
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 рН = 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 рН растворов с помощью стеклянного электрода. Индикация точки эквивалентности потенциометрическим методом».

Цель работы: Ознакомиться с измерением рН растворов с помощью стеклянного электрода.

Задание 1. Измерение рН раствора с помощью стеклянного электрода.

Выполнение работы:

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

Шифр исследуемого раствора	Точное значение рН

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 рН.

Для этого:

4. Нажмите клавиши «рХ»
5. Снимите показания рН и запишите результат в таблицу.
6. Сверьте у преподавателя результат измерения рН.
7. Электроды опустите в стакан с дистиллированной водой.

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

1. Подключите рН-метр к сети переменного тока и прогрейте ≈ 15 мин.
2. В стаканчик налейте 10 мл исследуемой кислоты и погрузите электроды (электрод сравнения и индикаторный электрод) и измерьте рН.
3. Прилейте из бюретки в стаканчик с кислотой 1 мл 0,1 М раствора NaOH и перемешайте раствор. Измерьте рН.
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:

Исследуемый раствор	Объем мл 0,1 М р-ра NaOH	pH
HCl, 10 мл		

9. На основании полученных данных постройте кривую потенциометрического титрования кислоты, откладывая на оси ординат pH, а на оси абсцисс - объем щелочи, мл.
10. Определите эквивалентную точку и по закону эквивалентов вычислите нормальность кислоты (молярную концентрацию эквивалентов).

Задания для самостоятельной работы:

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

- 18.Опишите механизм возникновения окислительно-восстановительного потенциала.
- 19.Что собой представляет окислительно-восстановительный электрод?
- 20.Каким образом можно прогнозировать направление самопроизвольного протекания редокс-процессов?
- 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 , $\varphi^0 = 0,260 \text{ В}$;
- в) $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, $\varphi^0 = 0,816 \text{ В}$.
- 24.Рассчитайте потенциал биологической О-В системы, в которой может протекать реакция:
 $\text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$ ($\varphi^0 = -0,581 \text{ В}$) при 298 К,
 $\text{pH} = 7$, $[\text{CH}_3\text{CHO}] = 0,01 \text{ моль/л}$, $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,1 \text{ моль/л}$.
- 25.Рассчитайте ЭДС гальванического элемента при 298 К и $\text{pH}=7$, состоящего из О-В системы $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ - гемоглобин ($\varphi^0 = 0,046 \text{ В}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-3}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-2} \text{ моль/л}$) и стандартного серебряного электрода ($\varphi^0 = 0,80 \text{ В}$).
- 26.Рассчитайте соотношение $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ в растворе ферредоксина
27. ($\varphi^0 = -0,432 \text{ В}$), 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.Ткачѳв, В.В.Хрусталѳв. – Минск: Вышѳйшая школа, 2020. – гл.11
- 2.Ершов, Ю. А. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учеб. для студентов мед., биол., агроп., 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. – 576 с.