

З А Н Я Т И Е №17

ТЕМА: ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ И ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ.

Медико-биологическое значение: 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, цитологии и др. предметов.

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

Цель занятия: Формирование представлений о механизме возникновения окислительно-восстановительного потенциала; формирование умений применять значения стандартных ОВ-потенциалов для определения направления ОВ-реакций; формирование практических навыков определения редокс-потенциала.

К занятию необходимо:

1. ИЗУЧИТЬ следующие программные вопросы: Электродные и окислительно-восстановительные (ОВ) потенциалы. Механизм возникновения электродного потенциала. Уравнение Нернста. Водородный электрод. Измерение электродных потенциалов. Электроды сравнения. Хлор-серебряный электрод. Ионоселективные электроды: стеклянный электрод. Гальванические элементы (химические и концентрационные). Расчеты ЭДС. Окислительно-восстановительный потенциал. Уравнение Петерса. Прогнозирование направления окислительно-восстановительных процессов по стандартной энергии Гиббса и по величинам окислительно-восстановительных потенциалов.

2. ПОВТОРИТЬ следующие вопросы:

а) Энергия Гиббса. Критерии направления самопроизвольных процессов;

б) Окислительно-восстановительные реакции. Основные понятия: окислитель, восстановитель, окисление, восстановление.

3. РЕШИТЬ задачи: см. Вопросы для самоконтроля №7, 8, 9.

Литература: /2/ гл. 3 (3.11, 3.12), гл. 11 (11.4); /3/ гл. 7 (7.2); /8/ гл. IX (99); /5/ гл. III (17, 18).

Учебно-исследовательская работа (УИРС):

"Измерение окислительно-восстановительных потенциалов на примере редокс - электрода с разным соотношением окисленной $K_3[Fe(CN)_6]$ и восстановленной $K_4[Fe(CN)_6]$ форм в электролите"

Цель. Приобрести навыки потенциометрических измерений.

Оборудование. Ионмер ЭВ-74, электроды платиновый и сереброхлоридный, химический стакан вместимостью 25 мл, колбы конические вместимостью 50 мл, стеклянная палочка.

Реактивы. Раствор калия хлорида, $c(KCl) = 2$ моль/л; раствор калия гексацианоферрата (II), $c(K_4[Fe(CN)_6]) = 0,01$ моль/л; раствор калия гексацианоферрата (III), $c(K_3[Fe(CN)_6]) = 0,01$ моль/л.

Выполнение эксперимента. В лабораторном журнале запишите таблицу по форме:

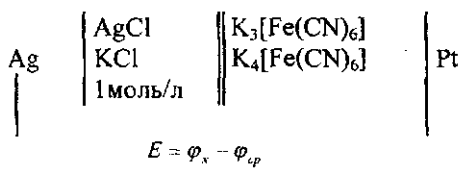
Редокс-система	Объем, мл			E, мВ	φ, мВ	
	$K_4[Fe(CN)_6]$, с = 0,01 моль/л	$K_3[Fe(CN)_6]$, с = 0,01 моль/л	KCl, с = 2 моль/л		Рассчи- танное на основе измере- ния E	Рассчи- танное из справоч- ных дан- ных

Приготовьте иономер ЭВ-74 к работе. Рассчитайте, какие требуются объемы растворов $K_4[Fe(CN)_6]$ и $K_3[Fe(CN)_6]$ с концентрациями 0,01 моль/л для приготовления трех систем объемом по 11 мл с соотношением окисленной и восстановленной форм, равным: 1) 10 : 1, 2) 1 : 10, 3) 1 : 1. Найденные значения запишите в таблицу.

В конические колбы вместимостью 50 мл отберите из бюреток по 5,0 мл раствора калия хлорида с концентрацией 2 моль/л и рассчитанные объемы растворов $K_4[Fe(CN)_6]$ и $K_3[Fe(CN)_6]$.

В химический стакан вместимостью 50 мл перенесите из конической колбы одну из приготовленных редокс-систем, опустите в него платиновый и сереброхлоридный электроды, которые, в свою очередь, подсоедините к иономеру.

Схема составленного гальванического элемента:



Измерьте ЭДС гальванического элемента, полученный результат запишите в таблицу. Аналогичные измерения проведите с двумя другими редокс-системами.

Одну из трех редокс – систем разбавьте вдвое дистиллированной водой, для чего в один из приготовленных растворов (например, в третий) добавьте 16 мл воды. Измерьте ЭДС этой системы. По окончании работы прибор выключите, электроды поместите в стакан с дистиллированной водой.

Обработка результатов эксперимента. Рассчитайте значения φ_r и запишите в таблицу.

Рассчитайте значения редокс – потенциала для изученных систем по уравнению Петерса. Значение φ_r см. справочные материалы (/3/, приложение, табл. 18). Учитывая, что в уравнении Петерса R и F – постоянные, а n = 1, для расчетов при 298 К можно применить более простое уравнение:

$$\varphi_r = \varphi_r^\circ + 0,0591 \lg \frac{a(Ox)}{a(Red)}$$

В выводах отметьте зависимость редокс – потенциала от отношения концентраций окисленной и восстановленной форм и от разведения редокс – системы. Объясните причины отклонений экспериментально найденных значений потенциалов от рассчитанных.

Вопросы для самоконтроля подготовленности к занятию и защиты работы:

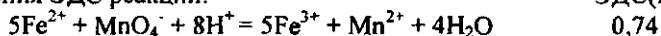
1. Приведите примеры окислительно-восстановительных систем первого и второго типов.

2.Опишите механизм возникновения электродного и окислительно-восстановительного потенциалов.

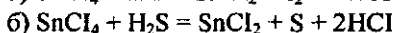
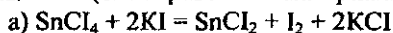
3.Что собой представляет окислительно-восстановительный электрод?

4.Каким образом можно прогнозировать направление самопроизвольного протекания редокс-процессов?

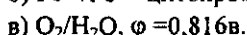
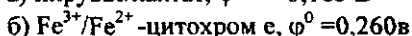
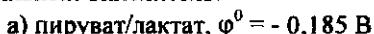
5. Для какой из реакций величина ΔG^0 более отрицательна. Даны значения ЭДС реакций:



6. Определите направление следующих окислительно-восстановительных реакций, используя значения стандартных редокс-потенциалов (см. справочные материалы /3/ таблица 22 (приложение)):



7. В составе какой из медьсодержащих редокс-систем находится более сильный окислитель:



8. Рассчитайте потенциал биологической О-В системы, в которой может протекать реакция:



при 298 К, pH=7, $[\text{CH}_3\text{CHO}] = 0,01 \text{ моль/л}$, $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,1 \text{ моль/л}$.

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

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

регистрации биопотенциалов (электрокардиография, электроэнцефалограмма и др.).

Потенциометрическое титрование применяется для определения концентрации биологически активных веществ в жидкостях и тканях. В фармации - для определения концентрации действующего компонента в лекарственном препарате.

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

К занятию необходимо:

1. ИЗУЧИТЬ следующие программные вопросы: Потенциометрия. Потенциометрическое титрование, его сущность и использование в количественном анализе и медико-биологических исследованиях.

2. ПОДГОТОВИТЬСЯ к выполнению учебно-исследовательской работы.

3. РЕШИТЬ задачи: см. Вопросы для самоконтроля №5,6, 8.

Литература: /2/ гл. 11 (11.5); /3/ гл.7 (7.2); /4/ гл. 11; /5/ гл. 3 (11,12,13).

Учебно-исследовательская работа (УИРС):

"Измерение pH. Индикация точки эквивалентности потенциометрическим методом".

Ознакомиться с измерением pH растворов с помощью стеклянного электрода. См./3/, работа 7.4, стр.186-187.

1. Подключите pH-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 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 pH. Когда общий объем прилитой щелочи достигает 6-7мл, щелочь надо добавлять *по* 0,5 мл.
5. При приближении к эквивалентной точке (pH=7) титрование проводят, добавляя по 0,2 - 0,1 мл NaOH.
6. О конце титрования можно судить по значительному возрастанию pH 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 титранта (0,1 М NaOH), V, мл	pH