

Министерство здравоохранения Республики Беларусь
Учреждение образования
«Гомельский государственный медицинский университет»

Кафедра общей и биоорганической химии

Авторы:

А.К. Довнар, старший преподаватель кафедры;
Ж.Н. Громько, старший преподаватель кафедры;
М.В. Одинцова, старший преподаватель кафедры;
А.А. Шихалова, преподаватель кафедры.

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ

для проведения лабораторного занятия
по учебной дисциплине «Медицинская химия»
для студентов
I курса лечебного факультета,
обучающихся по специальности 7-07-0911-01 «Лечебное дело»

Тема 7: Электродные и окислительно-восстановительные потенциалы

Время: 2 часа

Утверждено на заседании кафедры
общей и биоорганической химии
(протокол от 31.08.2024 № 9)

УЧЕБНАЯ И ВОСПИТАТЕЛЬНАЯ ЦЕЛЬ, ЗАДАЧИ, МОТИВАЦИЯ ДЛЯ УСВОЕНИЯ ТЕМЫ

Учебная цель:

- формирование у студентов базовой профессиональной компетенции для решения диагностических, научно-исследовательских и иных задач профессиональной деятельности на основе знаний об электрохимии;
- ознакомление с использованием электрохимических методов, в частности, потенциометрии, в медико-биологических исследованиях;
- обучение экспериментальному определению рН растворов и потенциометрическому титрованию растворов.

Воспитательная цель:

- развить свой целостно-личностный, духовный потенциал;
- сформировать качества патриота и гражданина, готового к активному участию в экономической, производственной, социально-культурной и общественной жизни страны;
- научиться соблюдать учебную и трудовую дисциплину, нормы медицинской этики и деонтологии;
- осознать социальную значимость своей будущей профессиональной деятельности.

Задачи:

В результате проведения учебного занятия студент должен

знать:

- окислительно-восстановительные потенциалы (ОВП), их зависимость от различных факторов; уравнение Нернста; расчет электродвижущей силы (ЭДС);
- устройство и принцип действия гальванических элементов;
- механизмы возникновения электродных, окислительно-восстановительных, диффузионных и мембранных потенциалов;
- классификацию электродов и их устройство;
- сущность прямой потенциометрии и потенциометрического титрования;

уметь:

- составлять схемы гальванических элементов;
- прогнозировать направление протекания ОВ реакций;
- рассчитывать окислительно-восстановительные потенциалы, ЭДС гальванического элемента.
- определять направление протекания ОВ реакций;

владеть:

- навыками определения концентрации растворов слабых кислот и констант диссоциации потенциометрическим методом.

Мотивация для усвоения темы:

Методы потенциометрии используются в клиническом анализе и в практике санитарно-гигиенических исследований. С помощью потенциометрических методов возможно определение концентрации физиологически активных ионов (H_3O^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , NH_4^+ , Cl^- , Br^- , I^-) в биологических жидкостях и тканях. При применении ферментных электродов возможно определение глюкозы, мочевины, аминокислот и

других метаболитов, а с помощью газовых электродов вести контроль состояния воздушной среды.

МАТЕРИАЛЬНОЕ ОСНАЩЕНИЕ

1. Методические рекомендации для студентов по теме «Электродные и окислительно-восстановительные потенциалы».
2. Учебные таблицы:
 - а) периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева;
 - б) таблица растворимости кислот, оснований и солей.
3. Справочные материалы по основным физико-химическим величинам.
4. Химические реактивы и оборудование, необходимые для проведения лабораторной работы.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ПО ТЕМЕ ЗАНЯТИЯ

1. Окислительно-восстановительные потенциалы (ОВП). Уравнение Нернста. Электродвижущая сила (ЭДС). Направление протекания ОВР.
2. Гальванический элемент: устройство и принцип действия. Электродный, диффузионный и мембранный потенциалы.
3. Потенциометрия: прямая и косвенная. Типы электродов, применяемых в потенциометрии.

ХОД ЗАНЯТИЯ

Теоретическая часть

1. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ (ОВП). УРАВНЕНИЕ НЕРНСТА. ЭЛЕКТРОДВИЖУЩАЯ СИЛА (ЭДС). НАПРАВЛЕНИЕ ПРОТЕКАНИЯ ОВР

Электрохимическими называются процессы:

- а) протекающие в растворе под воздействием электрического тока (электролиз);
- б) протекающие в растворе и приводящие к возникновению электрического тока во внешней цепи (гальванический элемент).

Большинство электрохимических процессов являются окислительно-восстановительными.

Схема межмолекулярной ОВР:



$\text{Ок}_1/\text{Вос}_1$ и $\text{Ок}_2/\text{Вос}_2$ – сопряженные пары.

Если ОВР протекает в водном растворе, то количественной характеристикой каждой сопряженной пары является ее **окислительно-восстановительный потенциал (ОВП)**, ($\varphi_{\text{ок/вос}}$, В).

В справочниках приводят значения ОВП ($\varphi_{\text{ок/вос}}^0$), измеренные при стандартных условиях ($T = 298 \text{ K}$ и $C = 1 \text{ M}$) относительно стандартного водородного электрода. Чем меньше ОВП, тем сильнее восстановитель и слабее сопряженный с ним окислитель; чем больше ОВП, тем сильнее окислитель и слабее сопряженный с ним восстановитель.

Сила окислителей и восстановителей зависит от их природы, концентрации, температуры, иногда от pH.

Влияние температуры и концентрации на ОВ свойства веществ описывается уравнением Нернста (1889):

$$\varphi_{ок/вос} = \varphi_{ок/вос}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ок]}{[вос]},$$

где

n – число отданных или принятых электронов,

F – число Фарадея, равное 96500 Кл/моль.

При $T = 298 \text{ K}$ $2,3 \frac{RT}{F} = 0,0592$, тогда

$$\varphi_{ок/вос} = \varphi_{ок/вос}^0 + \frac{0,0592}{n} \lg \frac{[ок]}{[вос]}$$

Характеристикой ОВР является ее электродвижущая сила (ЭДС или E , В):

$$E = \varphi_{Ок1/Вос1} - \varphi_{Ок2/Вос2}$$

Рассчитав ЭДС ОВР, можно определить ее характер (само- или несамопроизвольный). Для этого необходимо установить взаимосвязь между ЭДС и $\Delta_r G$:

$$A_{эл} = n \cdot F \cdot E; \quad A_{эл} = -\Delta_r G; \quad \Delta_r G = -n \cdot F \cdot E$$

Большинство ОВР имеют обратимый характер, поэтому их важной характеристикой является константа равновесия (K):

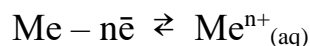
$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K; \quad \Delta_r G^0 = -nFE^0; \quad nFE^0 = RT \ln K;$$

отсюда $K = e^{\frac{nFE^0}{RT}}; \quad K = 10^{\frac{nE^0}{0,0592}}$

2. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ: УСТРОЙСТВО И ПРИНЦИП ДЕЙСТВИЯ. ЭЛЕКТРОДНЫЙ, ДИФФУЗИОННЫЙ И МЕМБРАННЫЙ ПОТЕНЦИАЛЫ

Гальванический элемент – это устройство для превращения химической энергии ОВР в электрическую энергию. Причиной возникновения и протекания электротока в ГЭ является разность ОВ (электродных) потенциалов.

ОВ потенциал возникает на границе раздел металл-раствор электролита вследствие того, что металл и раствор становятся разноименно заряженными.



Для активных металлов равновесие смещено вправо, для малоактивных – влево.

ГЭ состоит из двух электродов (полуэлементов). Пример ГЭ – элемент Якоби–Даниэля (рисунок 1).

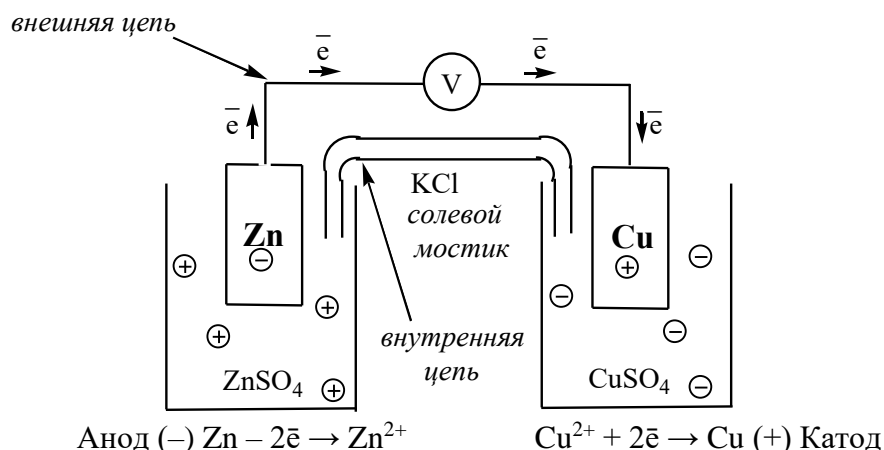


Рисунок 1 – Схема медно-цинкового гальванического элемента

Медный и цинковый электроды соединены металлическим проводником, образующим внешнюю цепь гальванического элемента. Растворы солей $CuSO_4$ и $ZnSO_4$ соединены между собой солевым мостиком, образующим внутреннюю цепь гальванического элемента. Солевым мостиком (электролитический ключ) – стеклянная трубка, заполненная раствором электролита.

Цинковый электрод является *анодом*; на нем протекает процесс окисления. Электроны, отданные цинком, поступают во внешнюю цепь и мигрируют к меди. Катионы Zn^{2+} переходят в раствор, вследствие чего раствор приобретает положительный заряд, а электрод – отрицательный.

Медный электрод является *катодом*; на нем протекает процесс восстановления: катионы Cu^{2+} принимают электроны, поступающие из внешней цепи, и, восстанавливаясь, осаждаются на медном электроде. В результате раствор приобретает отрицательный заряд, а электрод – положительный.

ЭДС гальванического элемента рассчитывают: $E = \varphi_{\text{катод}} - \varphi_{\text{анод}}$

СХЕМА МЕДНО-ЦИНКОВОГО ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ЭЛЕМЕНТА



/ обозначает поверхность раздела металл/раствор, а также *ОВ потенциал* (электродный потенциал), возникающий на поверхности электрода из-за того, что металл и раствор имеют разноименные заряды;

// обозначают границу раздела двух растворов, а также *диффузионный потенциал*, возникающий из-за их разноименных зарядов.

Кроме ОВ и диффузионных потенциалов существуют *мембранные потенциалы*, возникновение которых обусловлено неравномерным распределением заряженных частиц (ионов) по обе стороны мембраны. Именно такое распределение ионов характерно для клеток человека.

Для каждого иона мембранный потенциал рассчитывают по уравнению Нернста:

$$\varphi = \frac{RT}{nF} \ln \frac{[X]_{\text{среда}}}{[X]_{\text{внутри}}}$$

Мембранные потенциалы клеток называют *биопотенциалами*. Измерение биопотенциалов лежит в основе электрокардиографии (ЭКГ) и электроэнцефалографии, представляющих большую ценность для диагностики.

3. ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ: ПРЯМАЯ И КОСВЕННАЯ. ТИПЫ ЭЛЕКТРОДОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В ПОТЕНЦИОМЕТРИИ

Потенциометрия – физико-химический метод анализа, основанный на измерении ЭДС специально составленных гальванических элементов.

ГЭ включает два электрода:

– *индикаторный (измерительный)*, потенциал которого зависит от концентрации определяемого иона в растворе (рассчитывается по уравнению Нернста);

– *электрод сравнения (вспомогательный)*, потенциал которого постоянен, не зависит от концентрации ионов в растворе.

Типы электродов, применяемых в потенциометрии:

▪ *электроды 1-го рода* – металл, опущенный в раствор своей соли: $\text{Cu} / \text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$; $\text{Zn} / \text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$. Такие электроды применяются как индикаторные электроды. Потенциал электрода рассчитывается по формуле:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,0592}{n} \lg [\text{Me}^{n+}] ,$$

где Me^{n+} – потенциалопределяющий ион;

▪ *газовые электроды (водородный, кислородный)* – металлом служит Pt, которая является адсорбентом газа и катализатором электродной реакции;

▪ *электроды 2-го рода* – металл, покрытый слоем своего труднорастворимого соединения и опущенный в раствор соли. В потенциометрии используют в качестве электродов сравнения, например, *хлорсеребряный электрод*: $\text{Ag}, \text{AgCl} / \text{KCl}_{(\text{нас.})}$. При его работе протекает ОВ полуреакция: $\text{AgCl} + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$. Потенциал хлорсеребряного электрода рассчитывается по формуле:

$$\varphi = \varphi^0 - 0,0592 \lg [\text{Cl}^-];$$

▪ *окислительно-восстановительные, редокс-электроды* – инертные электроды, помещенные в окислительно-восстановительную среду: $\text{Pt} / \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$; $\text{Pt} / \text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}$;

▪ *ионоселективные электроды (индикаторные)* позволяют определять содержание определенного иона в исследуемом растворе, в присутствии других ионов. В настоящее время выпускается более 30 ионоселективных электродов, при помощи которых можно определить более 50 различных катионов и анионов: F^- , Cl^- , CN^- , S^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} и др.

Среди ионоселективных электродов большое распространение получил *стеклянный электрод* (рисунок 2), применяемый для определения рН растворов.

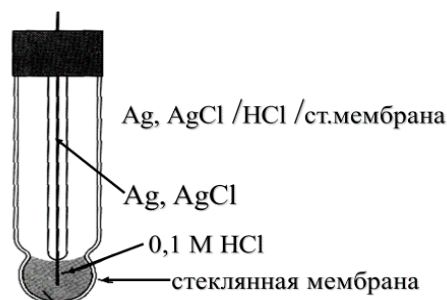
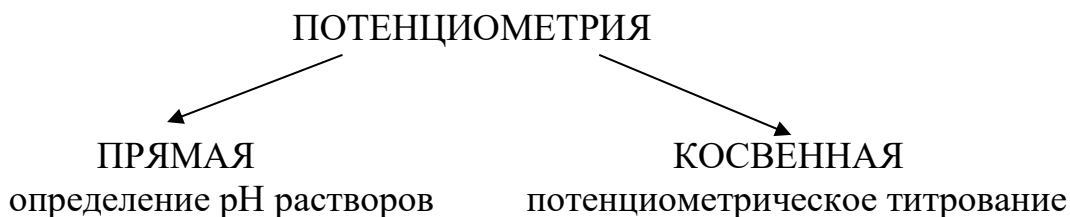


Рисунок 2 – Стеклоый электрод с водородной функцией

Из-за различного содержания H^+ во внутреннем и исследуемом растворах на поверхности мембраны возникает потенциал, равный:

$$\varphi_{ст} = \varphi^{\circ} + 0,0592 \lg[H^+]; \quad \varphi_{ст} = \varphi^{\circ} - 0,0592 \text{pH}$$

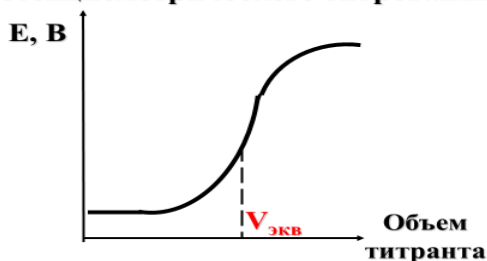


Прямая потенциометрия – определение концентрации иона по измеренной ЭДС электрохимической цепи. Зависимость величины потенциала индикаторного электрода от концентрации иона в растворе выражается уравнением Нернста; потенциал электрода сравнения является величиной постоянной.

Важнейшее применение прямой потенциометрии – определение pH растворов. ГЭ элемент состоит из стеклянного электрода (измерительного) и хлорсеребряного электрода (вспомогательного).

При **потенциометрическом титровании** анализируемый раствор, находящийся в электрохимической ячейке, титруют подходящим титрантом, фиксируя точку эквивалентности по резкому изменению ЭДС гальванического элемента, содержащего индикаторный электрод. Объем израсходованного титранта в точке эквивалентности определяют графическим способом по кривой титрования: интегральной или дифференциальной (рисунок 3).

Интегральная кривая потенциометрического титрования



Дифференциальная кривая потенциометрического титрования

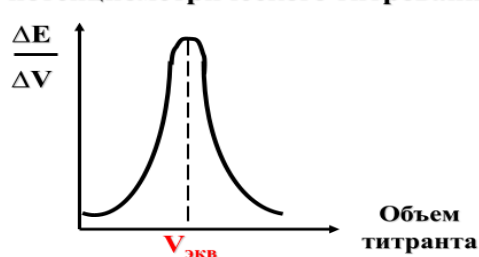


Рисунок 3 – Интегральная и дифференциальная кривые потенциометрического титрования

Потенциометрические методы анализа позволяют:

- 1) анализировать окрашенные растворы, растворы с осадком и гели;
- 2) получать точные результаты исследуемых образцов в короткое время (экспресс-анализ);
- 3) анализировать состав биологических жидкостей человека без их разрушения путем введения электродов в пораженные органы и ткани;
- 4) определять содержание как основных макрокомпонентов, так и фиксировать микропримеси с достаточной надёжностью.

Практическая часть

Инструктаж по правилам техники безопасности перед проведением лабораторной работы.

Лабораторная работа № 1

Определение концентрации слабой кислоты методом потенциометрического титрования.

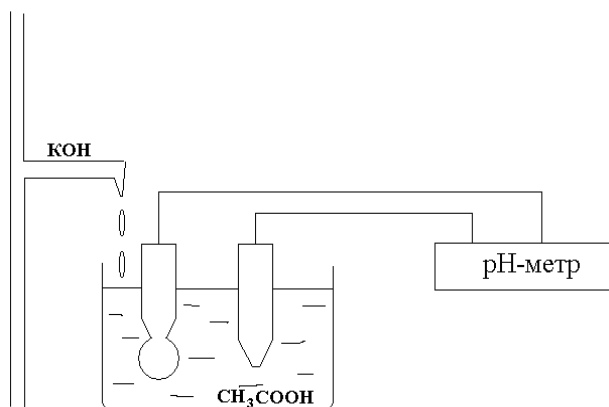
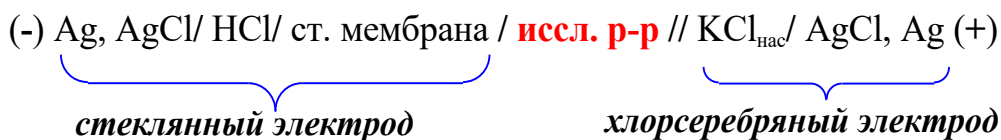


Рисунок 4 – Схема установки для потенциометрического титрования

Схема ГЭ для определения pH:



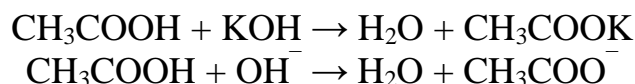
Выполнение опыта: в стакан для титрования с помощью аналитической пипетки внесите 10 мл раствора уксусной кислоты. Опустите в раствор стеклянный и хлорсеребряный электроды и измерьте исходное значение pH раствора.

Проведите титрование раствора CH_3COOH , добавляя калий гидроксид из бюретки порциями, объем которых указан в таблице 1. После добавления каждой порции титранта, раствор тщательно перемешивайте круговыми движениями и измеряйте величину pH раствора. Результаты измерений запишите в таблицу 1.

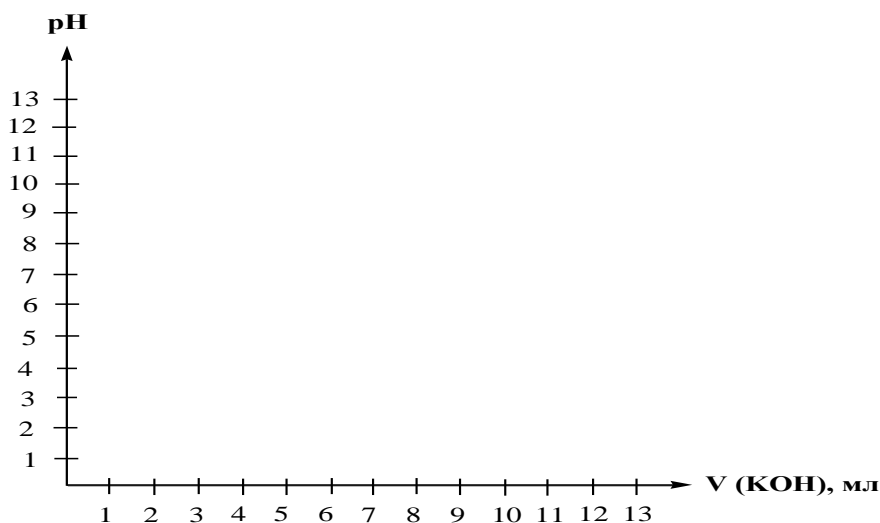
Таблица 1 – Потенциометрическое определение концентрации уксусной кислоты

№ п/п	Общий объем титранта, мл	Объем добавляемого титранта, мл	pH раствора
1.	0	0	
2.	1	1	
3.	2	1	
4.	3	1	
5.	4	1	
6.	5	1	
7.	6	1	
8.	7	1	
9.	8	1	
10.	9	1	

При титровании раствора уксусной кислоты щелочью протекает реакция:



Окончание реакции определяют по резкому изменению рН раствора (скачку титрования). Объем титранта, израсходованный в точке эквивалентности, находят по кривой потенциометрического титрования, построенной по данным измерения рН в ходе титрования в координатах рН – V(KOH):



При построении интегральной кривой потенциометрического титрования (рисунок 5), выражающей графическую зависимость рН раствора от объема приливаемой щелочи, скачок титрования отображается в виде почти вертикальной линии. Из середины скачка титрования (точка эквивалентности) опускают перпендикуляр на ось абсцисс и получают эквивалентный объем титранта.

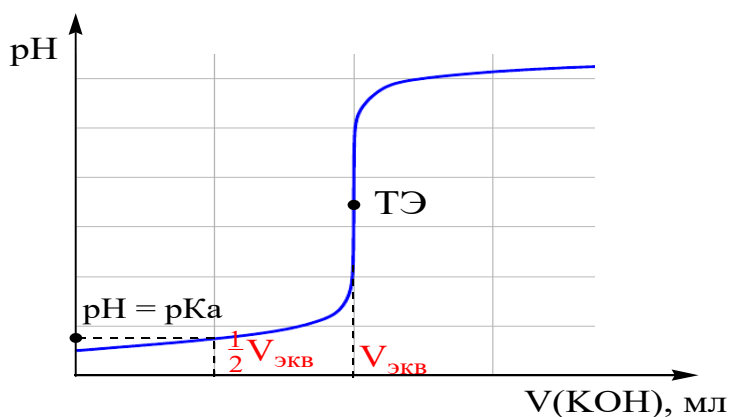
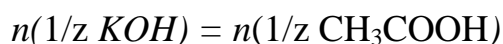


Рисунок 5 – Интегральная кривая потенциометрического титрования уксусной кислоты раствором калий гидроксида

По закону эквивалентов в точке эквивалентности:



$$V(KOH) \cdot C(1/z KOH) = V(CH_3COOH) \cdot C(1/z CH_3COOH)$$

Концентрацию кислоты рассчитайте по формуле:

$$C\left(\frac{1}{z} CH_3COOH\right) = \frac{C\left(\frac{1}{z} KOH\right) \cdot V(KOH)}{V(CH_3COOH)}$$

где

$C(1/2 \text{ KOH})$ – молярная концентрация эквивалента щелочи, моль/л;

$V(\text{KOH})$ – эквивалентный объем щелочи, мл;

$V(\text{CH}_3\text{COOH})$ – объем взятой кислоты.

Лабораторная работа № 2

Определение константы кислотности уксусной кислоты (K_a)

1. Потенциометрическим методом. В стакан с помощью аналитической пипетки внесите 10 мл раствора уксусной кислоты и добавьте из бюретки половину эквивалентного объема калий гидроксида. Поскольку в этом случае кислота нейтрализована на 50 %, то концентрация кислоты равна концентрации соли, т.е. $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$.

Опустите электроды в раствор и измерьте рН раствора, значение которого равно pK_a . По значению pK_a рассчитайте константу кислотности.

Уравнение диссоциации уксусной кислоты:



Выражение константы диссоциации уксусной кислоты:

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Из выражения константы кислотности следует: $K_a = [\text{H}^+]$. Прологарифмировав обе части выражения: $-\lg K_a = -\lg[\text{H}^+]$, получаем $pK_a = \text{pH}$.

$$pK_{a(\text{эксн.})} =$$

Определите константу кислотности уксусной кислоты по формуле:

$$K_{a(\text{эксн.})} = 10^{-pK_a}$$

Используя справочные данные, найдите $pK_{a(\text{теор.})}$ уксусной кислоты. Определите абсолютную и относительную ошибки эксперимента для $pK_{a(\text{эксн.})}$.

$$D = pK_{a(\text{эксн.})} - pK_{a(\text{теор.})}$$

$$D_0 = \frac{D}{pK_{a(\text{теор.})}} \cdot 100\%$$

2. По кривой потенциометрического титрования (рисунок 5):

а) найдите на оси X значение, соответствующее половине эквивалентного объема калий гидроксида;

б) восстановите из данной точки перпендикуляр к графику;

в) проведите из полученной точки перпендикуляр к оси Y и определите значение рН, соответствующее $pK_{a(\text{граф.})}$ уксусной кислоты.

ФОРМА ОТЧЕТА:

1. Приведите уравнения реакций, протекающих при титровании.

2. Заполните таблицы, представленные в методической разработке.

3. Постройте кривую потенциометрического титрования и изобразите на ней нахождение точки эквивалентности, эквивалентного объема щелочи, pK_a .

4. Представьте все необходимые расчеты.

Контроль усвоения темы

Проводится в форме устного опроса студентов.

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ОРГАНИЗАЦИИ И ВЫПОЛНЕНИЮ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ СТУДЕНТА (СРС)

Время, отведенное на самостоятельную работу, может использоваться студентами на:

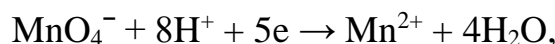
- подготовку к лабораторным занятиям;
- конспектирование учебной литературы;
- выполнение заданий для самоконтроля знаний;
- подготовку тематических докладов, рефератов, презентаций.

Основные методы организации самостоятельной работы:

- изучение тем и проблем, не освещаемых на учебных занятиях;
- написание реферата и оформление презентации;
- выполнение заданий для самоконтроля знаний.

Перечень заданий СРС:

1. Вычислите окислительно-восстановительный потенциал для системы:



если $C(\text{MnO}_4^-) = 10^{-5}$ моль/л; $C(\text{Mn}^{2+}) = 10^{-2}$ моль/л; $C(\text{H}^+) = 0,2$ моль/л

Ответ: 1,41 В

2. Расставьте коэффициенты в следующей ОВР методом полуреакций:



Возможно ли самопроизвольное протекание данной реакции при стандартных условиях, если $\varphi^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / 2\text{Cr}^{3+}) = 1,33$ В; $\varphi^\circ(\text{I}_2 / 2\text{I}^-) = 0,54$ В?

3. Определите ЭДС гальванического элемента $\text{Al}/\text{Al}^{3+} // \text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$, если

$$C(\text{Al}^{3+}) = 10^{-3} \text{ моль/л}$$

$$\varphi^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1,66 \text{ В}$$

$$C(\text{Cu}^{2+}) = 10^{-2} \text{ моль/л}$$

$$\varphi^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,337 \text{ В}$$

Ответ: 1,996 В

Контроль СРС осуществляется в виде:

- оценки устного ответа на вопрос, сообщения, доклада или презентации;
- индивидуальной беседы.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Ткачев, С.В. Общая химия : учебное пособие / С.В. Ткачев, В.В. Хрусталеv. – Минск : Вышэйшая школа, 2020. – 495 с.

2. Калибабчук, В.А. Медицинская химия: учебник / В.А. Калибабчук, Л.И. Грищенко, В.И. Галинская и др.; под ред. В.А. Калибабчук. – 3-е изд., испр. – К.: ВСИ «Медицина», 2017. – С. 195-216.

3. Ершов, Ю.А. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: Учеб. для мед. спец. вузов /Ю.А. Ершов, В.А. Попков, А.С. Берлянд и др.; под ред. Ю.А. Ершова. – М.: Высш. шк., 2005. – С.131-139/

4. Зеленин, К.Н. Химия / К.Н. Зеленин. – Санкт-Петербург: Специальная литература, 1997. – С. 184-225.

5. Пузаков, С.А. Сборник задач и упражнений по общей химии: учеб. пособие для академического бакалавриата / С.А. Пузаков, В.А. Попков, А.А. Филиппова. – 5-е изд., перераб. и доп. – М.: Юрайт, 2018. – Серия: Бакалавр. Академический курс. – С. 145-178.