

Лекция № 6

Тема: «Растворы электролитов, проводники второго рода. Окислительно-восстановительные равновесия»

ОВР. Понятия: степень окисления, окислитель, восстановитель, процессы окисления и восстановления.

В организме человека постоянно происходит синтез, распад, окисление, выделение тех или иных веществ, благодаря чему организм живет, так как одним из признаков живого является постоянный обмен веществ и энергии с окружающей средой. Огромное место в этих процессах отведено окислительно-восстановительным реакциям.

Окислительно-восстановительными называются реакции, протекающие с изменением степени окисления двух или более элементов.

Степень окисления – это условный заряд на атоме, если считать, что молекула создана по ионному механизму (или – это количество принятых или отданных электронов).

Восстановители – атомы, молекулы, ионы – отдающие электроны.

Окислители - атомы, молекулы, ионы – принимающие электроны.

Восстановители участвуют в **процессе окисления**, повышая свою степень окисления.

Окислители - участвуют в **процессе восстановления**, понижая свою степень окисления.

Особенности биохимических окислительно-восстановительных процессов в организмах

Все биохимические окислительно-восстановительные процессы, скорость и глубина которых контролируется организмом, совершаются в присутствии ферментов с общим названием *оксидоредуктазы*. В состав оксидоредуктаз входят *кофакторы* или *коферменты*. Кофакторами являются катионы переходных металлов, коферменты – сложные органические соединения. Основная особенность кофакторов и коферментов заключается в их способности быть и окислителем и восстановителем, т.е. находится в двух сопряженных формах: окисленной и восстановленной.

Классификация биохимических окислительно-восстановительных процессов:

1. **Реакция внутри- и межмолекулярной окислительно-восстановительной дисмутации за счет атомов углерода.**

Реакции внутри- и межмолекулярной дисмутации протекают в субстрат-ферментных комплексах, если молекулы субстратов содержат атомы углерода с различной степенью окисления, способные под влиянием фермента к дисмутации, когда один является окислителем, понижая степень

окисления, а другой – восстановителем, повышая степень окисления.

фумаровая кислота + вода = яблочная кислота

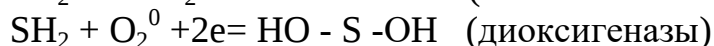
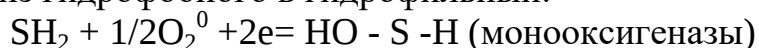
Е: фумаратгидратаза

пировиноградная кислота = уксусный альдегид + CO₂

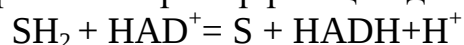
Е: пируватдекарбоксилаза

2. Реакции, протекающие с участием оксигеназ, дегидрогеназ и цитохромов.

Моноксигеназное окисление субстрата (*гидроксилирование*) осуществляется с помощью ансамбля ферментов, который локализован в эндоплазматических мембранах клеток печени и надпочечников, и поэтому оно часто называется *микросомальным окислением*. Оксигеназы осуществляют присоединение кислорода к субстрату, чтобы превратить субстрат из гидрофобного в гидрофильный:



Дегидрогеназы – осуществляют перенос протонов от субстрата на коферменты. Пример реакции дегидрирования:



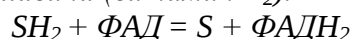
Коферменты дегидрогеназ- транспортеры протонов водорода

Убихиноны, или коферменты Q (КоQ)

Убихиноны – это группа жирорастворимых витаминов Q, являющихся производными бензохинона, содержащими гидрофобный заместитель R, который способствует их соединению с белком с образованием убихинон-протеинов.



Флавопротеины (ФП) – соединения, содержащие изоаллоксазиновый фрагмент. К ним прежде всего относятся соединения флавинаденинмононуклеотида (ФМН) или флавинадениндинуклеотида (ФАД) с белком, которые являются производными рибофлавина (витамин В₂).

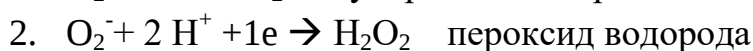
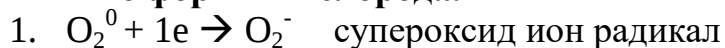


Пиридинпротеины – соединения, содержащие никотинамидадениндинуклеотид (НАД⁺) или никотинамидадениндинуклеотидфосфат (НАДФ⁺) – производные никотинамида (витамина РР или В₃)

ЭЛЕКТРОНОТРАНСПОРТНЫЕ ЦЕПИ

В живых системах перенос электронов от сильного восстановителя к сильному окислителю всегда происходит ступенчато, для чего используется электронотранспортная цепь. Электронотранспортная цепь – это ансамбль из нескольких оксидоредуктаз, который локализован во внутриклеточных мембранах или на их поверхности. В митохондриях клеток локализован ферментный ансамбль цепи переноса электронов ЦПЭ.

3. Свободно-радикальное окисление-восстановление. Оксидазы. Активные формы кислорода.



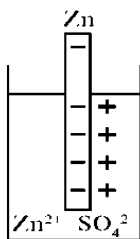
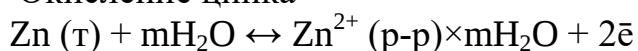


Механизм возникновения электродного и редокс-потенциалов. Уравнения Нернста-Петерса

Мерой окислительно-восстановительной способности веществ служат окислительно-восстановительные потенциалы. Рассмотрим механизм возникновения потенциала. При погружении химически активного металла (Zn, Al) в раствор его соли, например Zn в раствор ZnSO_4 , происходят дополнительное растворение металла в результате процесса окисления, образование пары, двойного электрического слоя на поверхности металла и возникновение потенциала пары $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^\circ$.

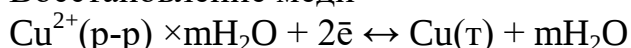
Металл, погруженный в раствор своей соли, например цинк в растворе сульфата цинка, называют электродом первого рода. Это двухфазный электрод, который заряжается отрицательно. Потенциал образуется в результате реакции окисления.

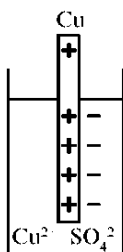
Окисление цинка



При погружении в раствор своей соли малоактивных металлов (Cu) наблюдается противоположный процесс. На границе металла с раствором соли происходит осаждение металла в результате процесса восстановления иона, обладающего высокой акцепторной способностью к электрону, что обусловлено высоким зарядом ядра и малым радиусом иона. Электрод заряжается положительно, в приэлектродном пространстве избыточные анионы соли формируют второй слой, возникает электродный потенциал пары $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^\circ$. Потенциал образуется в результате процесса восстановления. Механизм, величина и знак электродного потенциала определяются строением атомов участников электродного процесса.

Восстановление меди

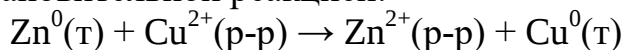




Итак, потенциал, который возникает на границе раздела металла с раствором в результате окислительного и восстановительного процессов, протекающих с участием металла (электрода) и образованием двойного электрического слоя называют электродным потенциалом.

Если отводить электроны с цинковой пластины на медную, то равновесие на пластинках нарушается. Для этого соединим цинковую и медную пластины, погруженные в растворы их солей, металлическим проводником, приэлектродные растворы - электролитным мостиком (трубка с раствором K_2SO_4), чтобы замкнуть цепь. На цинковом электроде протекает полуреакция окисления: $Zn^0(т) - 2\bar{e} \rightarrow Zn^{2+}(р-р)$, а на медном - полуреакция восстановления: $Cu^{2+}(р-р) + 2\bar{e} \rightarrow Cu^0(т)$

Электрический ток обусловлен суммарной окислительно-восстановительной реакцией:



В-ль ок-ль

Окислительно-восстановительные потенциалы пары зависят от природы участников электродного процесса и соотношения равновесных концентраций окисленной и восстановленной форм участников электродного процесса в растворе, температуры раствора и описываются уравнением Нернста.

Количественной характеристикой окислительно-восстановительной системы является редокс-потенциал, возникающий на границе раздела фаз платина - водный раствор. Величина потенциала в единицах СИ измеряется в вольтах (В) и рассчитывается по уравнению Нернста-Петерса:

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(Ox)}{a(Red)} a^m(H^+),$$

где $a(Ox)$ и $a(Red)$ - активность окисленной и восстановленной форм соответственно; R - универсальная газовая постоянная; T - термодинамическая температура, К; F - постоянная Фарадея (96500 Кл/моль); n - число электронов, принимающих участие в элементарном редокс-процессе; a - активность ионов гидроксония; m - стехиометрический коэффициент перед ионом водорода в полуреакции. Величина φ° - стандартный редокс-потенциал, т.е. потенциал, измеренный при условиях $a(Ox) = a(Red) = a(H^+) = 1$ и данной температуре.

Стандартный потенциал системы $2H^+/H_2$ принят равным 0 В.

Стандартные потенциалы являются справочными величинами, табулируются при температуре 298K. Сильнокислая среда не характерна для биологических систем, поэтому для характеристики процессов, протекающих в живых системах, чаще используют формальный потенциал, определяемый при условии $a(\text{Ox}) = a(\text{Red})$, pH 7,4 и температуре 310K (физиологический уровень). При записи потенциала пара указывается в виде дроби, причем окислитель записывается в числителе, а восстановитель в знаменателе.

Для 25°C (298K) после подстановки постоянных величин ($R = 8,31$ Дж/моль×град; $F = 96500$ Кл/моль) уравнение Нернста принимает следующий вид:

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{0,059}{n} \lg \frac{c_{\text{о.ф.}}^x}{c_{\text{в.ф.}}^y},$$

где φ° - стандартный окислительно-восстановительный потенциал пары, В; Со.ф. и Св.ф. - произведение равновесных концентраций окисленной и восстановленной форм соответственно; x и y - стехиометрические коэффициенты в уравнении полуреакций.

Редокс-системы делят на два типа:

- в системе осуществляется только перенос электронов: $\text{Fe}^{3+} + \bar{e} = \text{Fe}^{2+}$, $\text{Sn}^{2+} - 2\bar{e} = \text{Sn}^{4+}$. Это изолированное окислительно-восстановительное равновесие;

- системы, когда перенос электронов дополняется переносом протонов, т.е. наблюдается совмещенное равновесие разных типов: протолитическое (кисотно-основное) и окислительно-восстановительное с возможной конкуренцией двух частиц протонов и электронов. В биологических системах важные редокс-системы относятся к этому типу.

Примером системы второго типа является процесс утилизации перекиси водорода в организме: $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$, а также восстановление в кислой среде многих окислителей, содержащих кислород: CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MnO_4^- . Например, $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{e} = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$. В данной полуреакции участвуют электроны и протоны.

Итак, окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) – это потенциал системы, в которой активности окислительной и восстановительной форм данного вещества равны единице. ОВП измеряется с помощью окислительно-восстановительных электродов в сочетании со стандартными электродами сравнения.

В каждой окислительно-восстановительной реакции есть своя редокс-пара – эта пара имеет вещество в окисленной и восстановленной форме ($\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$).

Количественной мерой активности редокс-пары является величина ее ОВП.

ОВПпары >>> окислитель

ОВПпары <<< восстановитель

ОВП зависит от:

- Природы редокс-пары,
- Концентрации
- Температуры

Сравнительная сила окислителей и восстановителей. Прогнозирование направления редокс-процессов по величинам редокс-потенциалов

Окислительно-восстановительный потенциал является мерой окислительно-восстановительной способности веществ. Значение стандартных потенциалов пар указаны в справочных таблицах.

Стандартные потенциалы электродов (E°), выступающих как восстановители по отношению к водороду, имеют знак «-», а знак «+» имеют стандартные потенциалы электродов, являющихся окислителями.

Металлы, расположенные в порядке возрастания их стандартных электродных потенциалов, образуют **электрохимический ряд напряжений металлов**: Li, Rb, K, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, H, Sb, Bi, Cu, Hg, Ag, Pd, Pt, Au.

В ряду редокс-потенциалов отмечают следующие закономерности.

1. Если стандартный редокс-потенциал пары отрицателен, например, $\varphi^\circ(\text{Zn}^{2+}(\text{p})/\text{Zn}(\text{т})) = -0,76 \text{ В}$, то по отношению к водородной паре, потенциал которой выше, данная пара выступает в качестве восстановителя (**реакции окисления**).

2. Если потенциал пары положителен, например, $\varphi^\circ(\text{Cu}^{2+}(\text{p})/\text{Cu}(\text{т})) = +0,345 \text{ В}$ по отношению к водородной или другой сопряженной паре, потенциал которой ниже, данная пара является окислителем (**реакции восстановления**).

3. Чем выше алгебраическая величина стандартного потенциала пары, тем выше окислительная способность окисленной формы и ниже восстановительная способность восстановленной формы этой пары. Снижение величины положительного потенциала и возрастание отрицательного соответствует падению окислительной и росту восстановительной активности. Например:

$\text{F}_2^\circ + 2\text{e}^- = 2\text{F}^-$; $\varphi^\circ(\text{F}_2^\circ/2\text{F}^-) = +2,87 \text{ В}$ — выражена окислительная тенденция;

$\text{H}_2^\circ + 2\text{e}^- = 2\text{H}$; $\varphi^\circ(\text{H}_2^\circ/2\text{H}) = -2,23 \text{ В}$ — выражена восстановительная тенденция.

Сопоставление значений стандартных окислительно-восстановительных потенциалов позволяет ответить на вопрос: протекает ли та или иная окислительно-восстановительная реакция?

Разность между стандартными окислительными потенциалами окисленной и восстановленной полупар называют электродвижущей силой (ЭДС).

$$E^0 = E_{\text{ок}} - E_{\text{восст}}$$

Количественным критерием оценки возможности протекания той или иной окислительно-восстановительной реакции является положительное значение разности стандартных окислительно-восстановительных потенциалов полуреакций окисления и восстановления.

Для установления возможности самопроизвольного протекания в стандартных условиях ОВР необходимо:

1. Рассчитать ЭДС реакции согласно уравнению Нернста

$$E = E^0 + 0,0592/n \lg C_{\text{ок}}/C_{\text{вос}}$$

2. Рассчитать энергию Гиббса

$$\Delta G^0 = -n \times F \times E^0$$

Если:

$E > 0$, $\Delta G < 0$ - реакция протекает самопроизвольно

$E < 0$, $\Delta G > 0$ - реакция протекает в обратном направлении

$E = 0$ $\Delta G = 0$ - химическое равновесие

Электрическая проводимость растворов. Жидкости и ткани организма, как проводники электричества второго рода

Под прохождением электрического тока через вещество подразумевают, направленное движение (перенос) электрических зарядов. В зависимости, от природы их носителя различают, проводники первого и второго рода.

В проводниках первого рода перенос электрического заряда осуществляется за счет направленного движения электронов. К ним относятся главным образом сплавы металлов, металлы и их расплавы.

В проводниках второго рода перенос электрического заряда осуществляется за счет направленного движения ионов. Типичные проводники второго рода – это растворы кислот и оснований, расплавы и растворы солей. Причем в большинстве случаев используются растворы или расплавы данных соединений, так как именно в таких системах за счет действия растворителя или высокой температуры образуются в достаточных количествах свободные ионы, способные перемещаться под действием внешнего электрического поля.

Способность вещества проводить электрический ток количественно характеризуется электропроводностью (L), которую можно предсказать как величину, обратную сопротивлению проводника R :

$$R = \rho \frac{l}{S}, \quad L = \frac{1}{R} [L] = [\text{Ом}^{-1}] = [\text{сименс}]$$

где ρ – удельное сопротивление; S – площадь сечения проводника; l – длина проводника.

Электрическая проводимость в растворах электролита зависит от числа ионов в объёме раствора между электродами и скорости их

движения. Электропроводность тканей и органов зависит от их функционального состояния, и следовательно, может быть использована как диагностический показатель.

Для оценки проводимости растворов и влияния на неё различных факторов применяют две величины: удельную (κ) и молярную (λ) электрическую проводимость.

Удельной электрической проводимостью (κ) называют электропроводность раствора, находящегося между параллельными электродами площадью 1 см², расположенными на расстоянии 1 см (измеряется в См×см⁻¹ или См×м⁻¹). Удельная электрическая проводимость раствора электролита зависит от природы электролита, концентрации раствора и температуры.

Молярная электрическая проводимость λ – это удельная электропроводность объема раствора электролита, содержащего 1 моль растворенного вещества:

$$\lambda = \frac{\kappa}{C} = \kappa \cdot V \quad \text{См} \cdot \text{м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$$

где V – разведение (объем раствора, в котором содержится 1 моль электролита).

Если молярная концентрация C выражена в моль/дм^3 , то:

$$\lambda = \frac{1000 \cdot \kappa}{C} ; [\text{См} \cdot \text{дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1}].$$

Молярная электрическая проводимость слабых электролитов меньше, чем сильных; так как даже при низких концентрациях степень диссоциации слабых электролитов мала ($\alpha < 1$).

Следовательно, несмотря на то, что в объеме раствора, заключенного между электродами, содержится 1 моль электролита, переносчиков электрического тока – ионов в данном объеме меньше, чем в растворе сильного электролита. Повышение молярной электрической проводимости слабых электролитов при разбавлении растворов связано с увеличением степени диссоциации.

Для слабых электролитов отношение молярной электропроводности раствора при данном разбавлении (λ) к молярной электропроводности при бесконечно большом разбавлении (λ°) характеризует истинную степень электролитической диссоциации. Степень диссоциации электролита в растворе заданной концентрации можно рассчитать, измерив молярную электрическую проводимость этого раствора и зная λ° .

У слабых электролитов с разбавлением раствора увеличивается степень электролитической диссоциации и молярная электропроводность; константа же диссоциации при неизменной температуре остаётся постоянной величиной (закон разбавления Оствальда).

Уменьшение молярной электрической проводимости при переходе от бесконечно разбавленного раствора к растворам конечных концентраций у сильных электролитов связано только с уменьшением скоростей движения ионов. Сильные электролиты не подчиняются закону разбавления.

Так как все биологические жидкости и ткани организма содержат растворы электролитов, следовательно, они обладают ионной проводимостью и являются проводниками II рода.

При прохождении постоянного тока через тело человека возникает постоянное электрическое поле, т.е. человеческий организм становится сложным электрическим проводником. Величина электропроводности зависит от содержания в тканях жидкости.

Электропроводность биологических систем — это количественная характеристика способности тканей проводить электрический ток. Электропроводность обратно пропорциональна величине электрического сопротивления системы.

Измерение электропроводимости биологических систем используют для получения информации о функциональном состоянии биологических тканей, для выявления воспалительных процессов, изменения проницаемости клеточных мембран и стенок сосудов при патологии или действии на организм физических, химических и других факторов.

Величина электропроводности зависит от количества свободных электрических зарядов и их подвижности. Чем больше количество зарядов и их подвижность, тем больше электропроводность. В клетке основными свободными зарядами являются ионы калия и органические анионы, а снаружи клетки, в межклеточных пространствах и тканевых жидкостях — ионы натрия и хлора. В биологических жидкостях (кровь, спинномозговая жидкость, моча и т. д.) электропроводность пропорциональна содержанию в них свободных ионов. Связанные заряды (ионогенные группы белков, липидов, углеводов), перемещение которых ограничено, и крупные ионы с малой подвижностью не оказывают существенного влияния на величину электропроводности.

Жидкие среды организма: кровь, лимфа, моча, спинномозговая жидкость - обладают наибольшей электропроводностью.

К хорошим проводникам также относятся внутренние органы и мышечная ткань, а к плохим - кость, жировая ткань. Большим сопротивлением проводимости обладает кожа, особенно ее роговой слой. В коже ток проходит в основном через протоки потовых и сальных желез, межклеточные пространства эпидермиса.

