



ФГБОУ ВО НГМУ Минздрава России
Медико-профилактический факультет
Кафедра медицинской химии

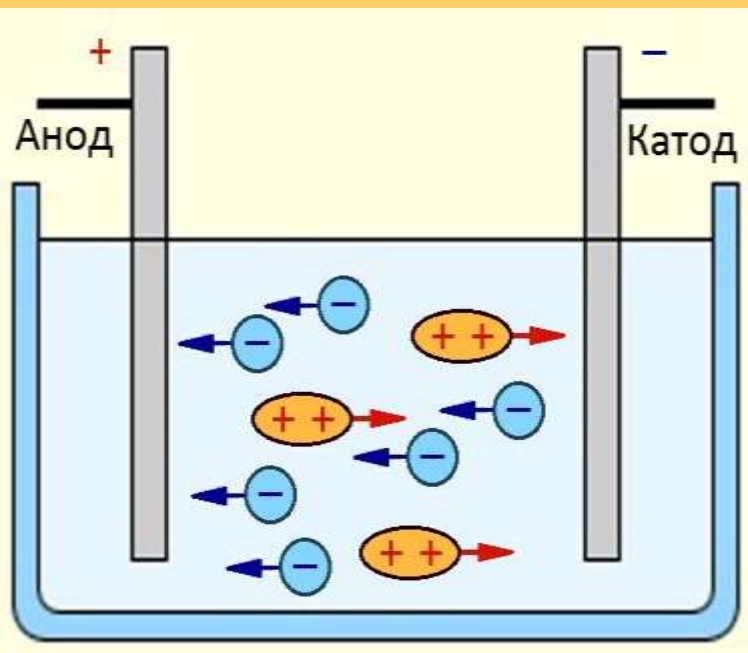
Лекция № 6

по дисциплине «Химия»

для студентов 1 курса медико-профилактического факультета.

Лекция № 6

Окислительно-восстановительные реакции.



Лектор - старш. препод., канд. биол. наук,
Шехирева Татьяна Викторовна,
каб. 452, e-mail: tatiana_sheh@mail.ru.

Цель:

Повторить и расширить знания о окислительно-восстановительных реакциях (ОВР).

Ознакомиться:

- ❖ с методами составления ОВР (метод электронного баланса);
- ❖ с влиянием среды на протекание окислительно-восстановительных процессов;
- ❖ с особенностями биохимических ОВР, протекающих в организме.

Актуальность:

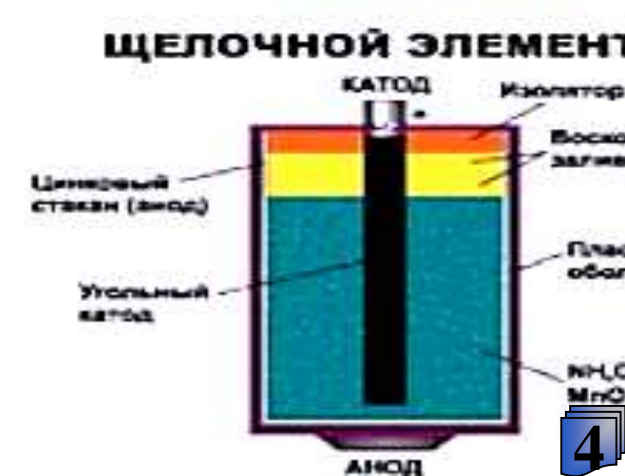
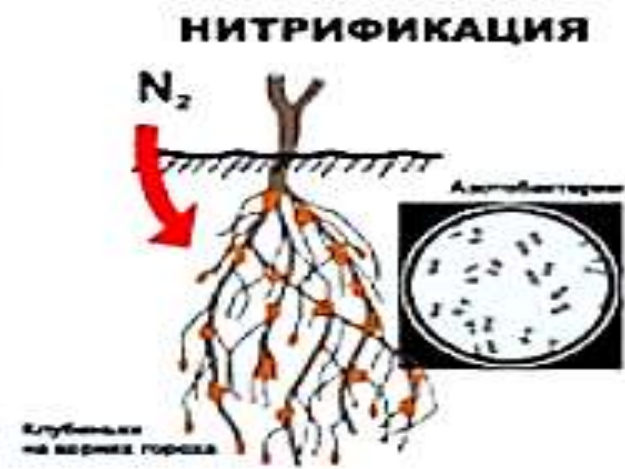
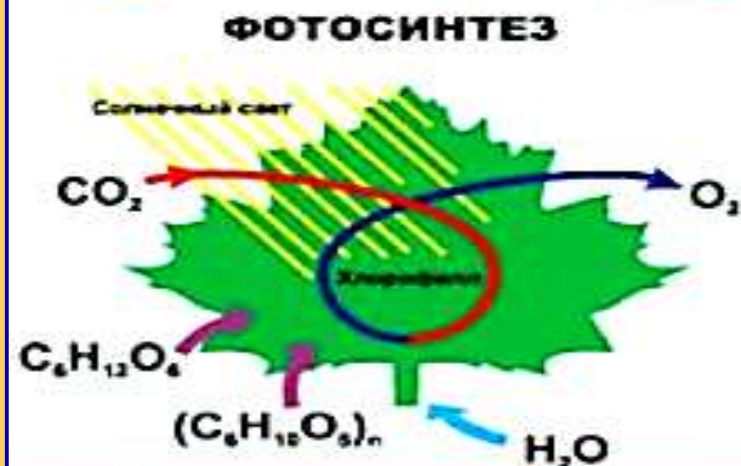
Окислительно-восстановительные процессы сопровождают круговорот веществ в природе и принадлежат к числу наиболее распространенных химических реакций, имеют огромное значение в теории и практике. С ними связаны процессы обмена веществ, протекающие в живых организмах и растениях, такие как: гниение и брожение; фотосинтез.

План лекции:

- 1. Понятие окислительно-восстановительные реакции (ОВР).**
- 2. Понятие электродный (восстановительный) потенциал. Стандартный электродный потенциал.**
- 3. Условия, влияющие на протекание ОВР.**
- 4. Измерение электродного потенциала.**
- 5. Ряд активности металлов. Уравнение Нернста - Петерса.**
- 6. Особенности биохимических ОВР, их типы.**
- 7. Нормальный восстановительный потенциал, его расчет для биохимических ОВР.**
- 8. Примеры записи уравнения Нернста-Петерса для биохимических систем.**

Окислительно-восстановительные реакции (ОВР) – химические реакции, протекающие с изменением степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ.

ОВР сопровождают многие процессы, происходящие в производстве, в быту, играют важную роль в процессах жизнедеятельности организмов.



Восстановитель – элемент, который отдает электроны.

Он окисляется, повышая свою степень окисления.

Окисление – процесс отдачи электронов.

Окислитель – элемент, который присоединяет электроны.

Он восстанавливается, понижая свою степень окисления.

Восстановление – процесс присоединения электронов.

Восстановители	Окислители
Металлы, водород, углерод, CO, H ₂ S, SO ₂ , H ₂ SO ₃ , соли сернистой кислоты.	Галогены; O ₂ , O ₃ , KMnO ₄ , K ₂ MnO ₄ ; соли хромовых кислот: K ₂ Cr ₂ O ₇ и K ₂ CrO ₄ .
Бескислородные кислоты: HI, HBr, HCl, H ₂ S; соли: SnCl ₂ , FeSO ₄ , MnSO ₄ , Cr ₂ (SO ₄) ₃ .	Кислоты: HNO ₃ , H ₂ SO ₄ (конц.), H ₂ SeO ₄ , HClO ₄ , HMnO ₄ .
Соединения азота: HNO ₃ , NH ₃ , N ₂ H ₄ (гидразин), NO.	Оксиды металлов: CuO, Ag ₂ O, PbO ₂ , CrO ₃ , MnO ₂ .
Фосфористая кислота H ₃ PO ₃ .	Ионы благородных металлов: Ag ⁺ , Au ⁺ и др.
Органические соединения: спирты, альдегиды, муравьиная и щавелевая кислоты, глюкоза	FeCl ₃ , гипохлориты, хлораты, перхлораты, «царская водка» (смесь концентрированных азотной и соляной кислот)
Катод при электролизе	Анод при электролизе

Метод электронного баланса:

- используется для расстановки коэффициентов в уравнениях ОВР, при этом количество электронов, отданных восстановителями равно количеству электронов, принятых окислителями.

Алгоритм расстановки коэффициентов в уравнении ОВР:

- 1. Определяем, какие вещества – окислители, а какие – восстановители.**
- 2. Определяем, сколько электронов отдал каждый восстановитель, сколько принял каждый окислитель.**
- 3. Суммируем число отданных электронов и принятых.**
- 4. Находим наименьшее общее кратное, и расставляем коэффициенты так, чтобы количество отданных электронов равнялось количеству принятых (учитываем количество атомов окислителей и восстановителей в веществах).**
- 5. Перенеся коэффициенты в схему реакции, также уравниваем количество атомов тех элементов, которые не меняли степень окисления.**

Метод электронного баланса:

Пример:



1. Здесь железо и сера – **восстановители**,
кислород – **окислитель**.

2. $\text{Fe}^{(+2)} - 1e^- = \text{Fe}^{(+3)}$ (**окисление**),
восстановитель

$\text{S}^{(-2)} - 6e^- = \text{S}^{(+4)}$ (**окисление**),
восстановитель

т.е. железо отдаёт один электрон, сера отдаёт шесть.

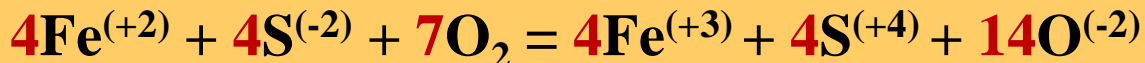
$\text{O}_2 + 4e^- = 2\text{O}^{(-2)}$ (**восстановление**),
окислитель

т.е. кислород принимает четыре электрона.

3. Получаем, что восстановители отдали 7 электронов:

$\text{Fe}^{(+2)} + \text{S}^{(-2)} - 7e^- = \text{Fe}^{(+3)} + \text{S}^{(+4)}$, а окислитель принял 4 электрона.

4. Наименьшее общее кратное для 7 и 4 – это 28,
коэффициенты получаются такими:



5. Уравнение приобретает вид:



Условия, влияющие на протекание ОВР:

1. Температура:

повышение температуры, как правило, повышает скорость реакции, иногда влияет на ход реакции:



2. Концентрация реагентов:

Увеличение концентрации окислителя или восстановителя ускоряет реакцию.

3. Присутствие катализатора:

Катализатор ускоряет реакцию и изменяет её ход:



4. Кислотность среды:

На примере восстановления перманганат-иона:

Состав продуктов восстановления перманганат-иона MnO_4^- зависит от реакции среды. Перманганат калия в разных средах восстанавливается до разных продуктов:

✦ в кислотной среде ($\text{pH} < 7$) – до солей Mn^{2+} – бесцветный раствор:



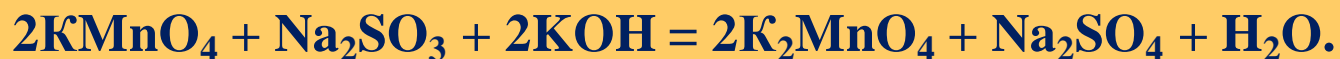
✦ в нейтральной и слабощелочной среде ($\text{pH} 7-8$) – до MnO_2 – осадок бурого цвета:



4. Кислотность среды:

Восстановление перманганат-иона:

в щелочной среде ($\text{pH} > 8$) – до манганата MnO_4^{2-} – раствор изумрудно-зелёного цвета:



На примере уравнения ОВР с участием пероксида водорода при разных значениях pH :

✦ Пероксид в роли окислителя:



✦ Пероксид в роли восстановителя:



Восстановление хромата и бихромата:

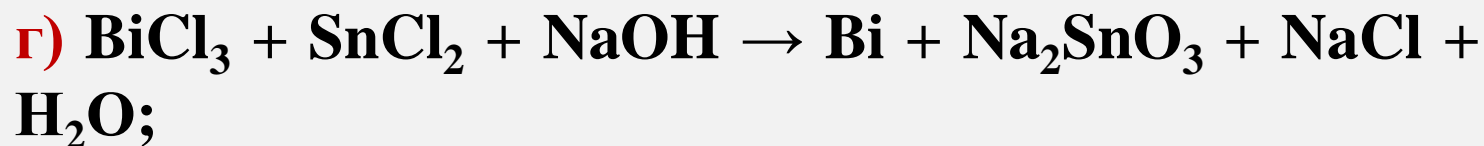
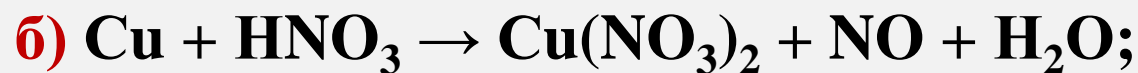
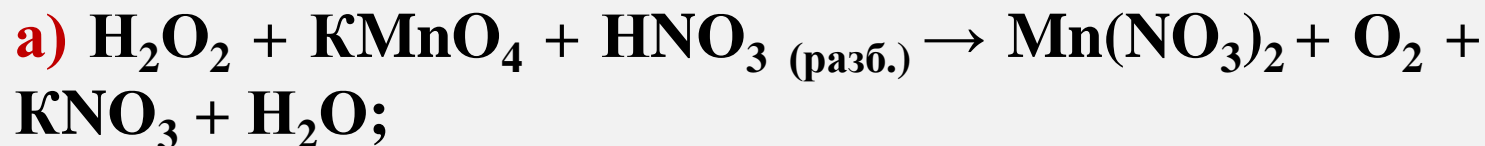


жёлтого тёмно-зелёного цвета.



оранжевого грязно-зелёного цвет.

**Задание для самостоятельной работы -
укажите окислитель и восстановитель в следующих
реакциях, расставьте коэффициенты:**



Электрод – система, состоящая из электрического проводника, имеющего электронную проводимость (металл или полупроводник), контактирующего с ионным проводником (раствором электролита).

Электродные процессы – окислительно-восстановительные реакции, происходящие на электродах.

Электрод I типа –

металл, погруженный в раствор, содержащий ионы данного металла. Обозначение Me^{n+}/Me .

Электродная реакция: $\text{Me}^{n+} + n\text{e}^- \longrightarrow \text{Me}$

Электрод II типа –

электрод, в котором металл покрыт малорастворимой солью этого металла и находится в растворе, содержащем другую растворимую соль с тем же анионом.

Электродный потенциал (E)-

потенциал, возникающий на границе металл/раствор, т. к. при погружении металла в раствор его соли происходит как переход катионов металла в раствор, так и их осаждение на поверхности металла.

Стандартный электродный потенциал, (СЭП) E° или $\phi^\circ(\text{M}^{n+}/\text{M})$ –

потенциал, определенный в стандартных условиях (25°C , $\text{C}(\text{M}^{n+}) = 1$ моль/л.

На границе раздела металл/раствор образуется двойной электрический слой (ДЭС) и возникает разность потенциалов – **электродный потенциал (ЭП) $\varphi(\text{Me}^{n+}/\text{Me})$.**

Электродный потенциал зависит от температуры, природы металла, концентрации его ионов в растворе. Рассчитывается по уравнению Нернста:

$$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = E^{\circ}_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} + \frac{2,3 \cdot RT}{nF} \lg(C_{\text{Me}^{n+}})$$

R – универсальная газовая постоянная, равная $8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$;

F – число Фарадея, $96500 \frac{\text{Кл}}{\text{моль}}$;

$C_{\text{Me}^{n+}}$ – концентрация электролита, моль/л;

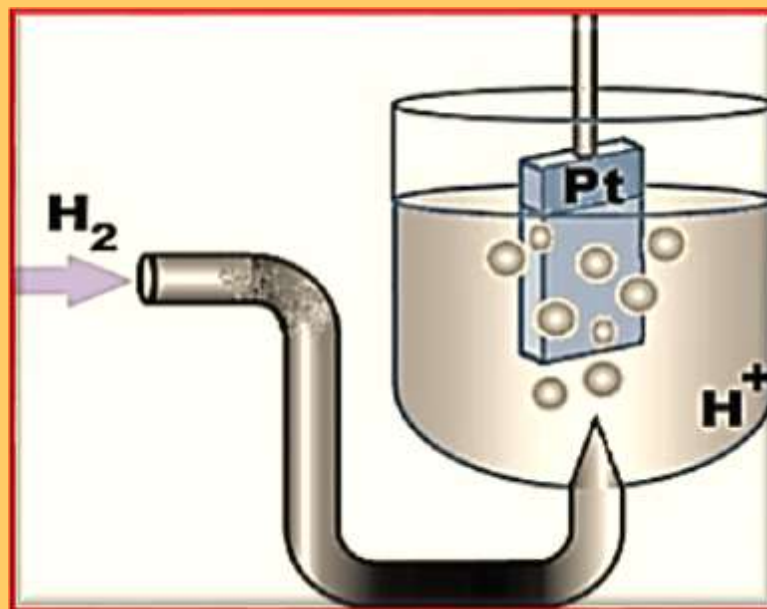
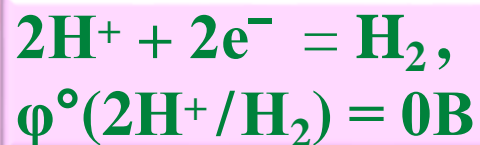
T – абсолютная температура, К;

n – число принятых Me^{n+} электронов;

E° – стандартный электродный потенциал для Me^{n+}/Me .

Абсолютное значение СЭП определить невозможно, измеряют относительное значение потенциала, т.е. разность потенциалов между измеряемым электродом и стандартным водородным электродом (СВП).

Стандартный водородный электрод (СВП) – система, состоящая из платиновой пластинки, покрытой платиновой чернью, на которую подается газообразный водород при $t=25^{\circ}\text{C}$ с давлением в 1 атм. (101 кПа) и погруженную в водный раствор, с концентрацией $C(\text{H}^+) = 1$ моль/л.



Гальваническая цепь,

электрохимическая цепь или химический источник

электрического тока – состоит из 2-х электродов (**катода («-»)** и **анода («+»)**), соединенных внешней цепью (электронным проводником (металлом)) и внутренней цепью (2-ва раствора электролита, соединенные солевым мостиком); принцип действия основан на взаимодействии двух металлов или их оксидов в электролите, энергия ОВР замкнутой цепи переходит в электрический ток. Назван в честь Луиджи Гальвани.

Электродвижущая сила (ЭДС), E или E° – способность гальванической цепи к переносу электрических зарядов. **ЭДС** создает и длительное время поддерживает разность потенциалов между концами проводника (**электрический ток**).

$$E = \varphi_{\text{катод}} - \varphi_{\text{анод}} > 0$$

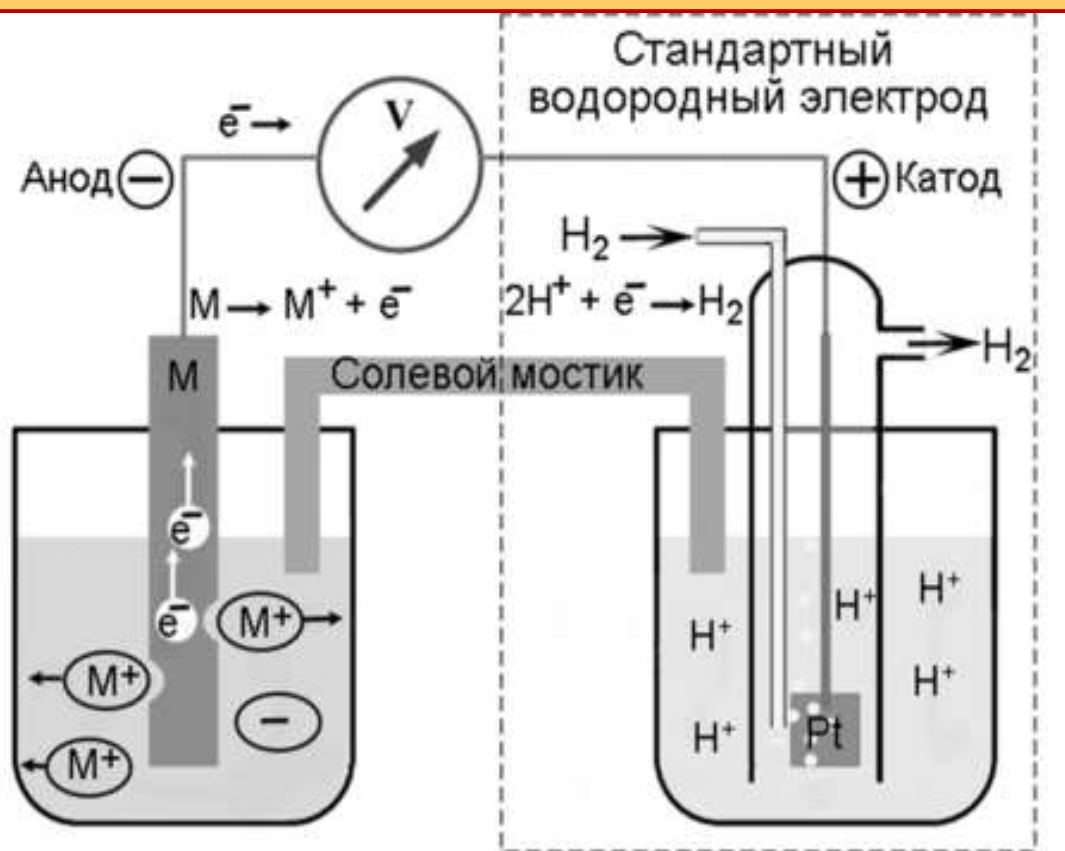
– гальваническая цепь работает самопроизвольно.

Стандартный электродный потенциал (СЭП) (E^0 или φ^0) - значение ЭДС, измеренное в **стандартных условиях** относительно выбранного электрода сравнения. Для водных растворов в качестве электрода сравнения используют водородный электрод, потенциал которого при всех температурах принимается равным нулю.

Ряд напряжений металлов (последовательность, в которой металлы расположены в порядке увеличения их СЭП):

Уравнение электродного процесса	Стандартный электродный потенциал, E^0 , В	Уравнение электродного процесса	Стандартный электродный по- тенциал, E^0 , В
$\text{Li}^+ + e = \text{Li}$	-3,045	$\text{Co}^{2+} + 2e = \text{Co}$	-0,277
$\text{Rb}^+ + e = \text{Rb}$	-2,925	$\text{Ni}^{2+} + 2e = \text{Ni}$	-0,250
$\text{K}^+ + e = \text{K}$	-2,925	$\text{Sn}^{2+} + 2e = \text{Sn}$	-0,136
$\text{Cs}^+ + e = \text{Cs}$	-2,923	$\text{Pb}^{2+} + 2e = \text{Pb}$	-0,126
$\text{Ca}^{2+} + 2e = \text{Ca}$	-2,866	$\text{Fe}^{3+} + 3e = \text{Fe}$	-0,036
$\text{Na}^+ + e = \text{Na}$	-2,714	$2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$	0
$\text{Mg}^{2+} + 2e = \text{Mg}$	-2,363	$\text{Bi}^{3+} + 3e = \text{Bi}$	0,215
$\text{Al}^{3+} + 3e = \text{Al}$	-1,662	$\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$	0,337
$\text{Zn}^{2+} + 2e = \text{Zn}$	-0,763	$\text{Hg}^{2+} + 2e = \text{Hg}$	0,854
$\text{Cr}^{3+} + 3e = \text{Cr}$	-0,744	$\text{Pt}^{2+} + 2e = \text{Pt}$	1,200
$\text{Fe}^{2+} + 2e = \text{Fe}$	-0,440	$\text{Au}^{3+} + 3e = \text{Au}$	1,498
$\text{Cd}^{2+} + 2e = \text{Cd}$	- 0,403		

Схема измерения стандартного электродного потенциала полуэлемента M^+/M :



$$E^\circ = \varphi^\circ(2H^+/H_2) - \varphi^\circ(Zn^{2+}/Zn),$$

$$E^\circ = 0.76 \text{ B}, \varphi^\circ(2H^+/H_2) = 0 \text{ B}$$

$$\varphi^\circ(Zn^{2+}/Zn) = \varphi^\circ(2H^+/H_2) - E^\circ$$

$$\varphi^\circ(Zn^{2+}/Zn) = -E^\circ = -0.76 \text{ B}$$

СЭП металла характеризует его способность отдавать электроны. **Чем меньше значение СЭП, тем активнее металл.**

Электрохимический ряд напряжения металлов (ряд активности) - характеризует сравнительную активность металлов в ОВР водных растворах.

← Восстановительные свойства атомов ($M^0 - n\bar{e} \rightarrow M^{n+}$) возрастают															
Li	K	Ca	Na	Mg	Al	Mn	Zn	Cr	Fe	Pb	H ₂	Cu	Hg	Ag	Au
Li ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Cr ²⁺	Fe ²⁺	Pb ²⁺	H ⁺	Cu ²⁺	Hg ⁺	Ag ⁺	Au ³⁺
→ Окислительные свойства катионов ($M^{n+} + n\bar{e} \rightarrow M^0$) усиливаются															

В этом ряду слева направо восстановительная активность металлов убывает, а окислительные свойства их катионов возрастают.

Расчет электродного потенциала (ЭП) по уравнению Нернста (в нестандартных условиях):

Значение ЭП зависит от:

- природы металла,
- концентрации его ионов в растворе,
- температуры.

$$\varphi(\text{Me}^{n+}/\text{Me}) = \varphi^0(\text{Me}^{n+}/\text{Me}) + \frac{RT}{zF} \ln C(\text{Me}^{n+})$$

φ^0 – стандартный электродный потенциал, В;

R – универсальная газовая постоянная, 8.31 Дж/моль·К;

T – температура, К;

z – число электронов;

F – постоянная Фарадея, 96500 Кл/моль;

$C(\text{M}^{n+})$ – концентрация ионов металла в растворе, моль/л.

Рациональная форма записи уравнения Нернста при 25°C:

$$\varphi(\text{Me}^{n+}/\text{Me}) = \varphi^0(\text{Me}^{n+}/\text{Me}) + \frac{0.06}{z} \lg C(\text{Me}^{n+})$$

Стандартный окислительно-восстановительный (ВП):

- $\varphi^\circ(\text{ок/восст})$ измеряют относительно электрода сравнения в стандартных условиях (25°C , $P = 101 \text{ кПа}$, $pH = 0$, молярные концентрации окислителя и восстановителя в ОВР равны 1 моль/л).
- Чем больше $\varphi^\circ(\text{ок/восст})$, тем выше окислительная способность (способность принимать электроны) у окисленной формы данной редокс-пары.

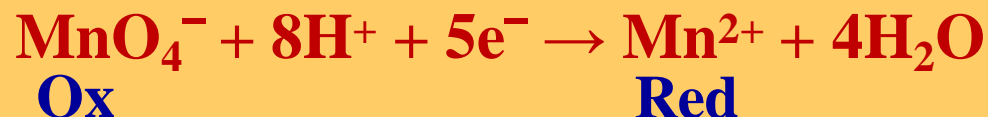
Уравнение Нернста-Петерса – определение ВП в нестандартных условиях.

$$\varphi(\text{ок/восст}) = \varphi^\circ(\text{ок/восст}) + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C(\text{ок})}{C(\text{восст})}$$

Рациональная форма записи уравнения Нернста-Петерса при 25°C :

$$\varphi(\text{ок/восст}) = \varphi^\circ(\text{ок/восст}) + \frac{0.06}{z} \lg \frac{C(\text{ок})}{C(\text{восст})}$$

На значение ВП оказывает кислотность среды (pH),
т.е. концентрация ионов H^+ :



$$\varphi(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = \varphi^0(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) + \frac{RT}{5F} \ln \frac{C(\text{MnO}_4^-) C(H^+)^8}{C(\text{Mn}^{2+})}$$

$$\varphi(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = \varphi^0(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) + \frac{0,06}{5} \lg \frac{C(\text{MnO}_4^-) C(H^+)^8}{C(\text{Mn}^{2+})}$$

упрощенная запись при 25°C

Увеличение концентрации $[H^+]$, т.е. кислотности - усиливает окислительны свойства, уменьшение же кислотности усиливает восстановительные свойства.

Условие самопроизвольного протекания ОВР:

$$\text{ЭДС} > 0, \text{ т. е. } E = \varphi_{\text{окислит.}} - \varphi_{\text{восст.}} > 0$$

В окислительно-восстановительной реакции (ОВР) **окислителем** выступает **окисленная** форма той редокс-пары, чей **восстановительный потенциал (ВП)** имеет большее значение (более положительное значение).



$$E^\circ = \varphi^\circ(\text{I}_2 / 2\text{I}^-) - \varphi^\circ(\text{S} / \text{H}_2\text{S}) = 0.54_{(\text{окисл.})} - 0.17_{(\text{восст.})} = 0.37 > 0$$

Реакция протекает самопроизвольно в стандартных условиях.

Взаимосвязь энергии Гиббса и константы равновесия ОВР:

Стандартная энергия Гиббса, константа химического равновесия и ЭДС связаны следующими уравнениями:

$$\Delta G^{\circ}_r = -RT \ln K_{\text{рав.}}$$

и

$$\Delta G^{\circ}_r = -z F E^{\circ}$$

$$-RT \ln K_{\text{рав.}} = -z F E^{\circ}$$

и

$$\ln K_{\text{рав}} = \frac{z F E^{\circ}}{RT}$$

Данные уравнения подходят для обратимых ОВР, у которых **ЭДС < 0.35 В.**

При более высоких ЭДС реакции считаются **практически необратимыми!**

Особенности ОВР организма (биохимических):

- ❑ Ступенчатый характер, т.е. реакции многостадийны, идут с образованием множества промежуточных метаболитов.
- ❑ Реакции как правило - экзэргонические, т.е. идут с выделением энергии ($\Delta G_r < 0$).
- ❑ Класс ферментов, катализирующие данные ОВР- оксидоредуктазы, в состав которых входят кофакторы (железо, медь, марганец, молибден и др.) или коферменты (органические низкомолекулярные соединения, производные витаминов), способные быть как окислителем, так и восстановителем (ФАД, ФАДН₂, НАД⁺, НАДН·Н⁺).



Типы биохимических ОВР:

1. ОВР атомов углерода – дисмутации.
2. Реакции, протекающие с участием **оксидоредуктаз**:
 - а) **дегидрогеназные** ОВР (с участием коферментов НАД (НАДФ) и ФАД);
 - б) **оксигеназные** ОВР (включение [O] в субстрат с образованием в продукте –ОН-группы;
3. **Свободнорадикальные** ОВР.



Реакции окислительно-восстановительной дисмутации:

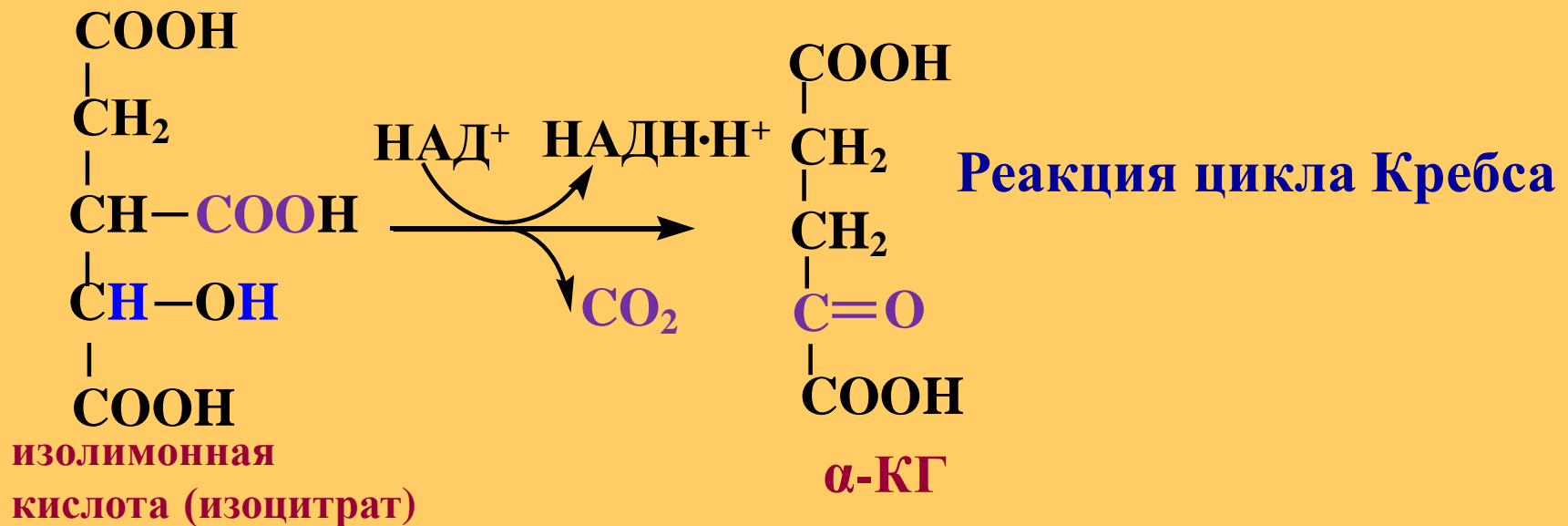
- Содержат в субстрате атомы углерода, которые под влиянием ферментов меняют степень окисления (когда один атом С является окислителем, а другой – восстановителем).
- К реакциям дисмутации относят: гидратацию (+H₂O по = связи), дегидратацию (-H₂O с образованием = связи), аминирование (+ -NH₂ группа) и дезаминирование (отнятие -NH₂ группы в виде NH₃), декарбоксилирование (отнятие -COO⁻ группы в виде CO₂) и др.

Пример:

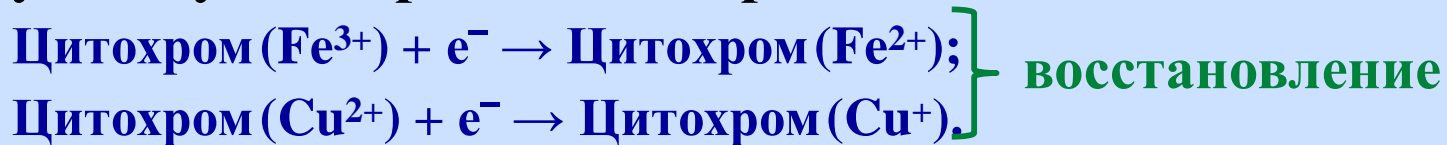


Реакции с участием оксидоредуктаз

Кофакторы и коферменты оксидоредуктаз:



Цитохромы – сложные белки, у которых белковая часть ковалентно связана с катионом меди, железа (кофактором). За счет изменения степени окисления атома металла они участвуют в переносе электронов в дыхательной цепи.

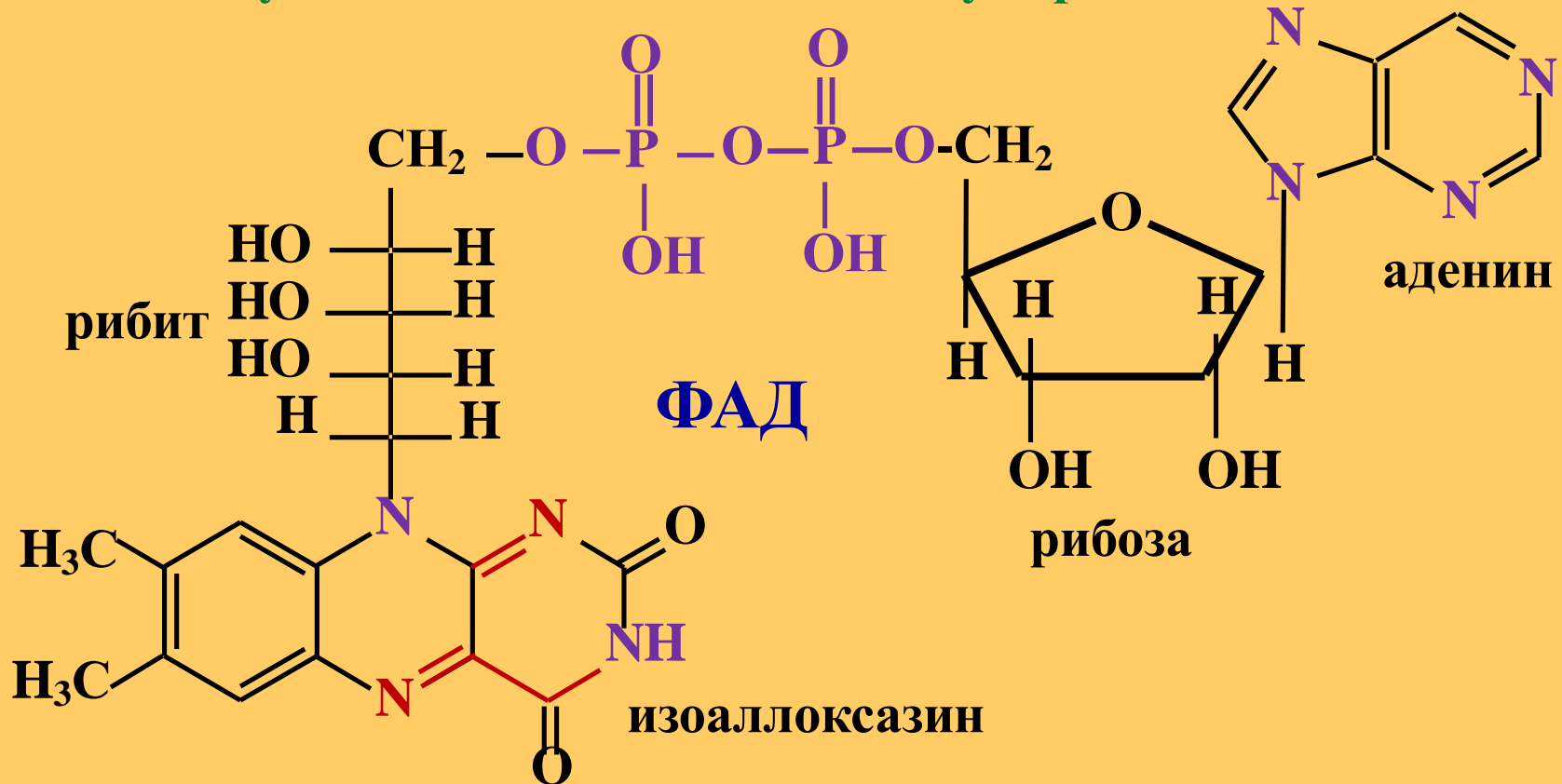
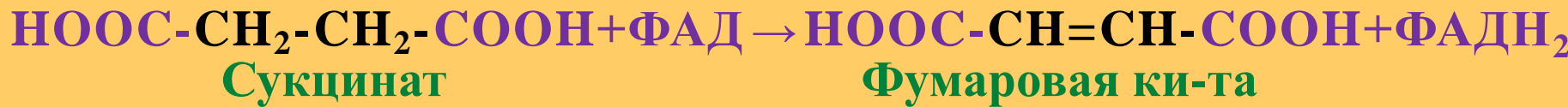


Окисленные формы

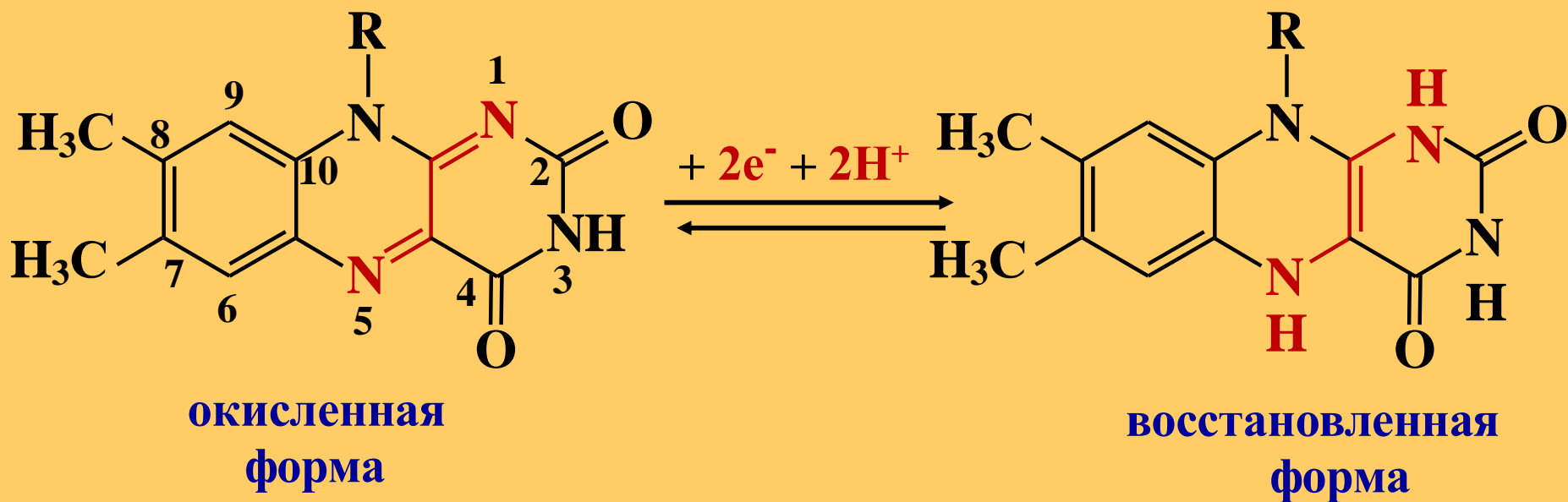
Восстановленные формы

Флавопротеины – ферменты, у которых белковая часть связана с коферментом - **флавинадениндинуклеотидом (ФАД)** или с **флавиномононуклеотидом (ФМН)** [производные вит. В₂].

Сукцинатдегидрогеназа (СДГ)



Механизм действия ФАД и ФМН:



Ферменты, у которых белковая часть связана с коферментом - никотинамидадениндинуклеотидом (НАД⁺) или никотинамидадениндинуклеотидфосфатом (НАДФ⁺) [производные витамина РР]:

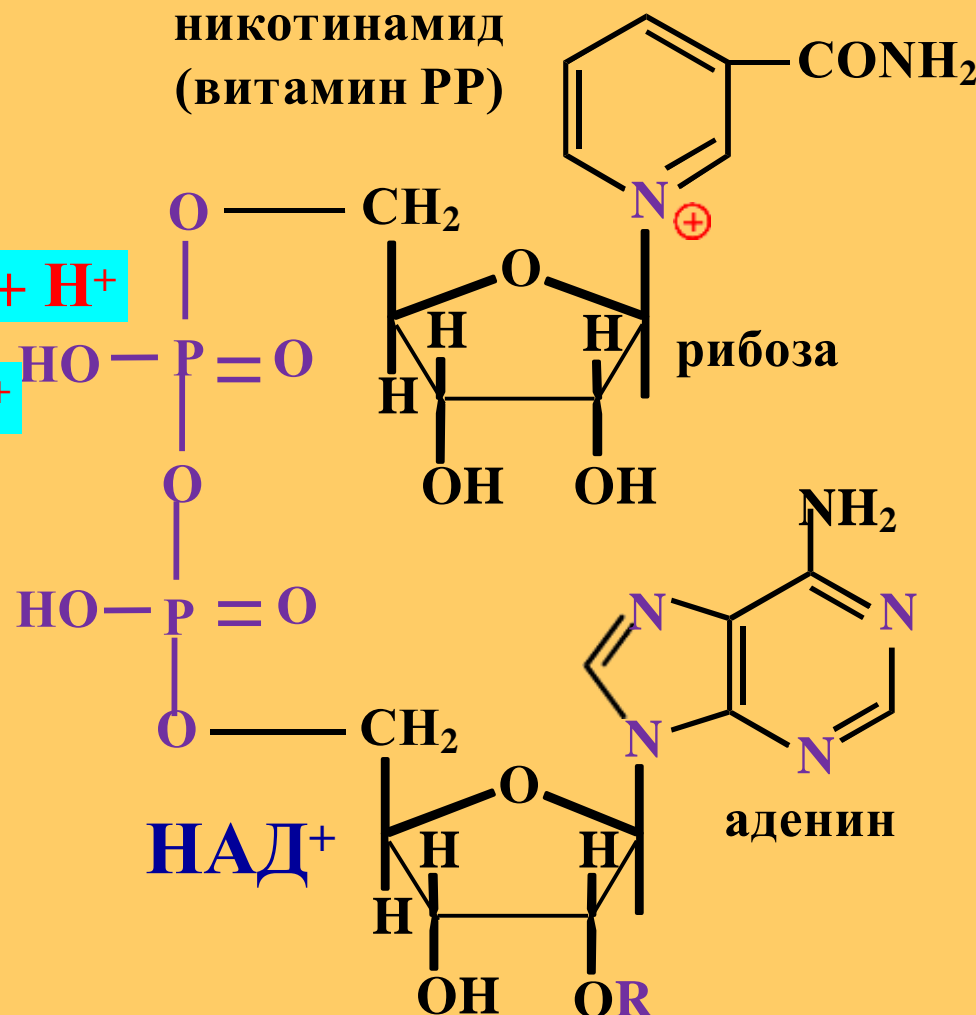


R = H –

никотинамидадениндинуклеотид (НАД⁺)

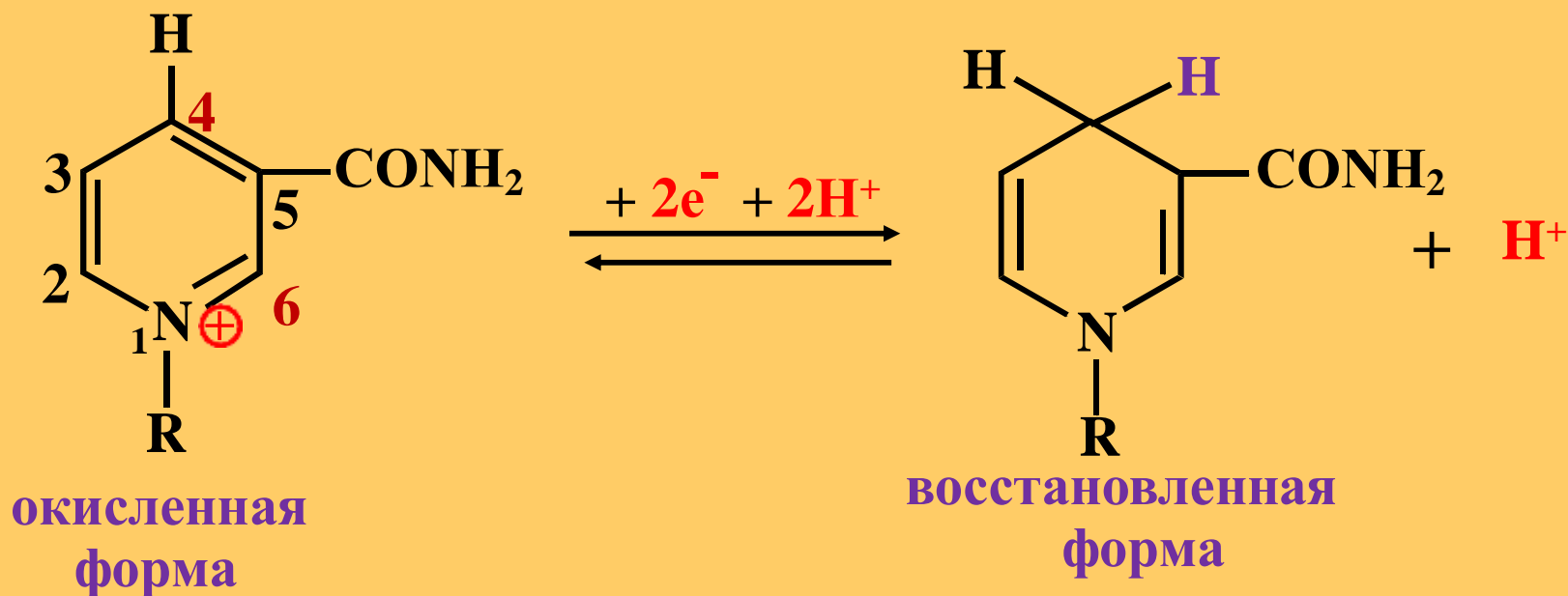
R = PO₃H₂ –

никотинамидадениндинуклеотидфосфат (НАДФ⁺)



Механизм действия НАД⁺ и НАДФ⁺

НАД⁺ и НАДФ⁺ присоединяют два электрона и один протон к **4** и **6** атомам углерода пиридинового цикла, а еще один протон посылается в водную среду.



ВОССТАНОВЛЕНИЯ:



Оксигеназные ОВР (гидроксилирования):

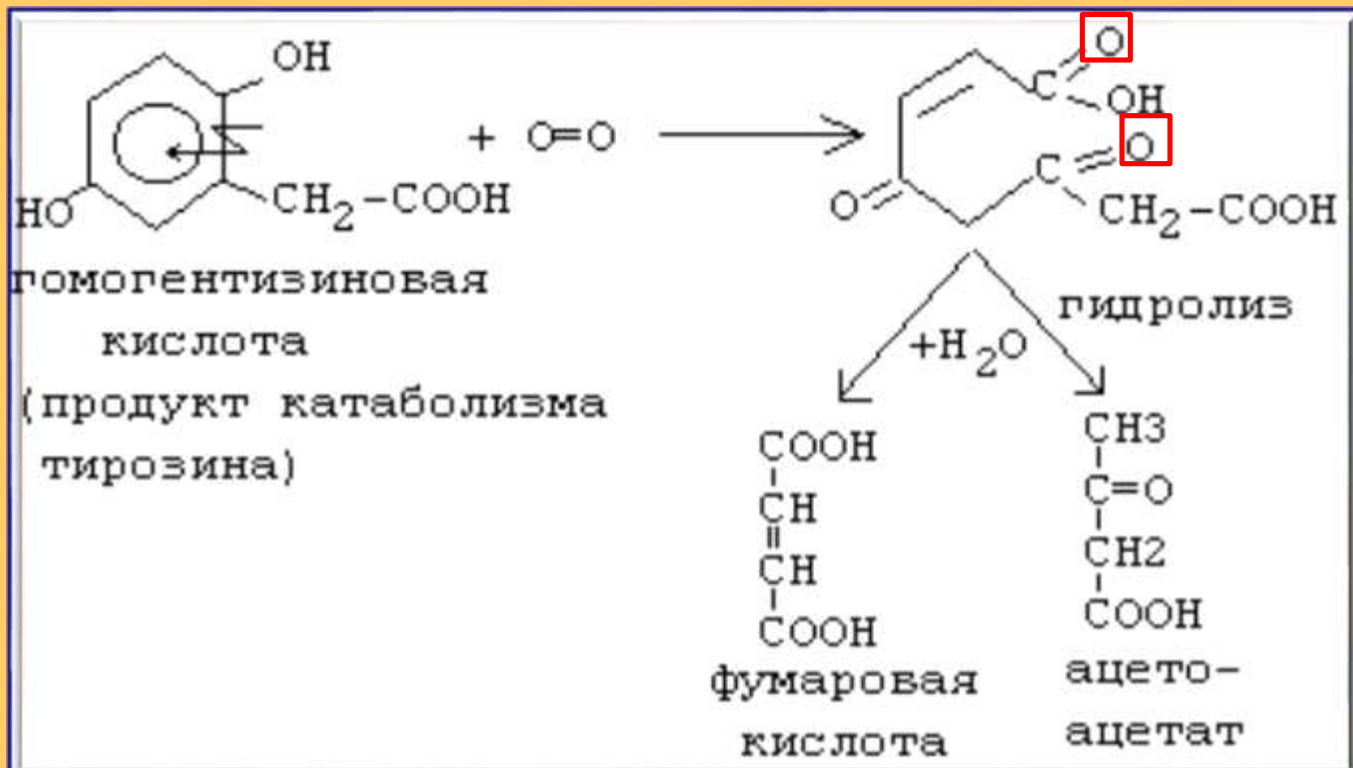
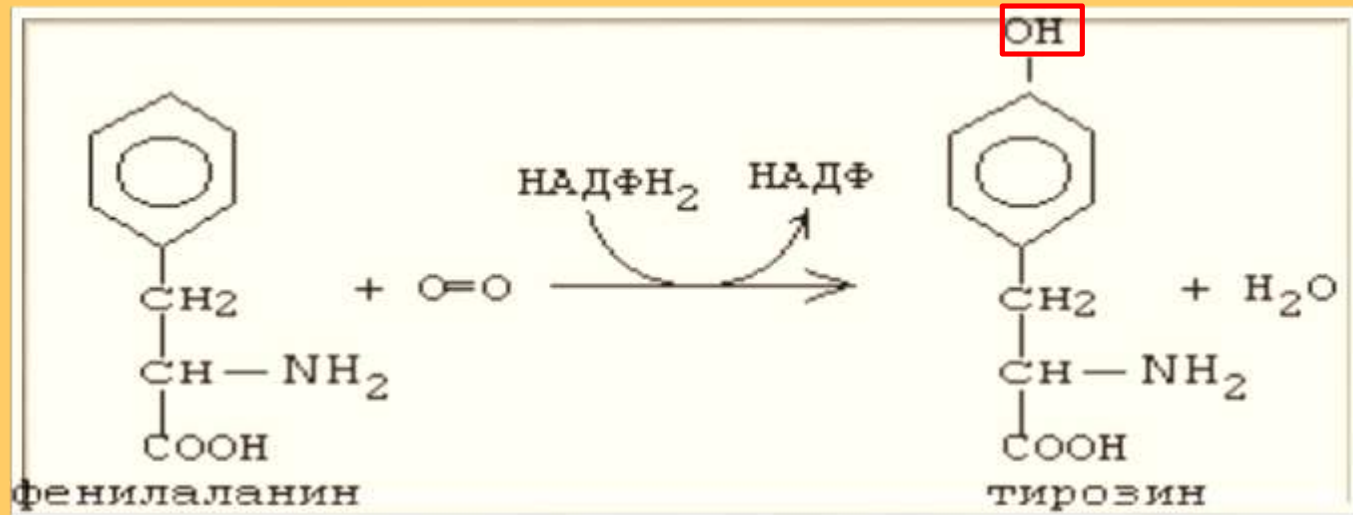
- Окисление кислородом при участии ферментов **оксигеназ (гидроксилаз)**, содержащих цитохром P450, НАДФН·Н⁺ и др.
- Включение одного атома [O] в субстрат с образованием -ОН группы в продукте, второй атом кислорода образует молекулу H₂O.

- **Биологическая роль:**

Обезвреживание природных (стероиды, адреналин и др.) и неприродных субстратов (**ксенобиотиков**), повышая их гидрофильность, что способствует их выведению из организма почками с мочей.

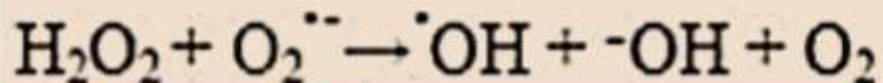
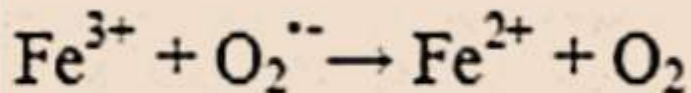
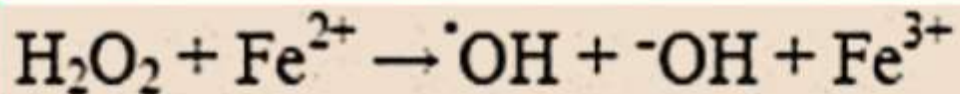
- **Моноксигеназы** – включают в субстрат один атом кислорода.
- **Диоксигеназы** – включают в субстрат два атома кислорода.

Примеры реакций оксигеназного окисления-восстановления:



Свободный радикал – это молекулярная частица, имеющая на внешней электронной оболочке один (несколько) неспаренных e^- -ов. Обладают высокой реакционной способностью, т.к. стремятся вернуть себе недостающий e^- -он (отнять у окружающих молекул) или избавиться от него (отдать др. молекулам).

Радикалы, образующиеся в организме: - HO^\bullet , радикал пероксида водорода - HOO^\bullet , радикал супероксида - OO^\bullet - или $\text{O}_2^{\bullet-}$. С реакциями свободно-радикального окисления в организме мы познакомимся позже при изучении курса биоорганической химии.



Нормальный восстановительный потенциал:

★ Для характеристики биохимических ОВР вместо стандартных значений потенциалов (ϕ°), соответствующих $\text{pH} = 0$ или $\text{pH} = 14$ ($\text{pOH} = 0$), используют нормальные значения восстановительных потенциалов, обозначают $\phi^{\circ'}(\text{ок/восст})$, определенные при концентрации компонентов 1 моль/л и $\text{pH} = 7$.

★ Все природные сопряженные окислительно-восстановительные пары имеют потенциалы в области значений $-0,42 + \dots + 0,82 \text{ В}$, характеризующих электрохимическую устойчивость воды. При потенциале ниже $-0,42 \text{ В}$ начинается восстановление воды с образованием молекулярного водорода, а при потенциале выше $+0,82 \text{ В}$ происходит окисление воды с образованием молекулярного кислорода.

Стандартные φ^0 и нормальные восстановительные $\varphi^{0'}$ потенциалы некоторых соединений (25°C):

Ox	Red	φ^0 (В)	$\varphi^{0'}$ (В)
НАДФ⁺ + Н⁺ + 2e⁻	НАДФН	-0.114	-0.324
НАД⁺ + Н⁺ + 2e⁻	НАДН	-0.11	-0.32
ФАД + 2Н⁺ + 2e⁻	ФАДН₂	+0.2	-0.22
глутатион (ГSSГ) + 2Н⁺ + 2e⁻	2Г-SH	...	-0.23
ацетальдегид + 2Н⁺ + 2e⁻	этанол	+0.22	-0.20
формальдегид + 2Н⁺ + 2e⁻	метанол	+0.20	-0.22
пируват + 2Н⁺ + 2e⁻	лактат	+0.23	-0.19
оксалоацетат + 2Н⁺ + 2e⁻	малат	+0.25	-0.17
фумарат + 2Н⁺ + 2e⁻	сукцинат	+0.45	+0.03

Уравнения Нернста-Петерса для биохимических ОВР:



$$\varphi(\text{НАД}^+/\text{НАДН}) = \varphi^\circ(\text{НАД}^+/\text{H}) + \frac{0.06}{2} \lg \frac{C(\text{НАД}^+) \cdot C(\text{H}^+)}{C(\text{НАДН})}$$



$$\varphi(\text{пируват/лактат}) = \varphi^\circ(\text{пируват/лактат}) + \frac{0.06}{2} \lg \frac{C(\text{пируват}) \cdot C^2(\text{H}^+)}{C(\text{лактат})}$$

- Восстановительный потенциал зависит от концентрации окисленной и восстановленной форм, рН среды.
- При увеличении концентрации окисленной формы усиливается окислительная способность биохимической системы.

Пример расчета нормального восстановительного потенциала для редокс-пар НАД⁺/НАДН и ФАД/ФАДН₂ биохимических ОВР:

Пример:

Пусть: pH = 7, C(H⁺) = 10⁻⁷ моль/л;

t=25°C, C_(ок) = C_(восст) = 1 моль/л;

φ°(НАД⁺/НАДН) = -0,11 В и φ°(ФАД/ФАДН₂) = 0,2 В (спр. знач., слайд 37).

Рассчитать нормальный восстановительный потенциал.

Решение:



$$\begin{aligned}\varphi'(\text{НАД}^+/\text{НАДН}) &= \varphi^\circ(\text{НАД}^+/\text{НАДН}) + \frac{0.06}{2} \lg \frac{C(\text{НАД}^+) \cdot C(\text{H}^+)}{C(\text{НАДН})} = \\ &= -0,11 + 0,03 \cdot \lg(10^{-7}) = -0,32 \text{ В.}\end{aligned}$$



$$\begin{aligned}\varphi'(\text{ФАД}/\text{ФАДН}_2) &= \varphi^\circ(\text{ФАД}/\text{ФАДН}_2) + \frac{0.06}{2} \lg \frac{C(\text{ФАД}) \cdot C^2(\text{H}^+)}{C(\text{ФАДН}_2)} = \\ &= 0,2 + 0,03 \cdot \lg((10^{-7})^2) = -0,22 \text{ В.}\end{aligned}$$

Выводы:

1. Окислительно-восстановительные реакции играют огромную роль в природе и технике. Без них невозможна жизнь, т.к. дыхание, обмен веществ в организме, синтез растениями клетчатки из углекислого газа и воды – окислительно-восстановительные процессы.
2. ОВР реакция возможна, если $\Delta E > 0$ (при этом $\Delta G < 0$) и не возможна при $\Delta E < 0$ ($\Delta G > 0$).;
3. ОВР реакция протекает тем глубже, т.е. с большей константой равновесия, чем больше значение ΔE ;
4. Для очень большого числа окислительно-восстановительных полуреакций определены стандартные электродные потенциалы *(измерены при концентрациях 1 моль/л для всех участников полуреакции, $T=298\text{ K}$, парциальном давлении газообразных компонентов 101 кПа, $(pH = 0)$ и сведены в справочные таблицы.*
5. Направление процесса определяется **изменением свободной энергии ΔG** , связанной с разностью электродных потенциалов окислителя и восстановителя **$\Delta E = \varphi_{\text{ок}} - \varphi_{\text{восс}}$** уравнением **$\Delta G = -zF\Delta E$** , с константой равновесия (K)
 $\Delta G = -RT \ln K$; $\Delta E = RT / nF \ln K$.

Список использованной литературы:

- 1. Методическое пособие по курсу общей химии для студентов 1 курса всех факультетов: учебно-методич. пособие для вузов / О.Н. Потеряева, О.И. Гимаутдинова, И.М. Сычева, Е.Э. Тюрина. – Новосибирск, НГМУ, 2012. – 87 с.**
- 2. Неорганическая химия: в 3 т. / Под ред. Ю.Д. Третьякова. Т. 1: Физико-химические основы неорганической химии. Учебник для студ. высших учеб. заведений. – М.: Академия, 2004. – 240 с.**
- 3. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учебник для студентов вузов / А.С. Берлянд, Ю.А. Ершов, В.А. Попков; под ред. Ю.А. Ершова. – М.: Высшая школа, 2009. – 559 с.**
- 4. Слесарев В.И. Химия: Основы химии живого: учебник для вузов. – СПб: Химиздат, 2009. – 784 с.**
- 5. Физическая химия. Принципы и применение в биологических науках / И. Тинокко, К. Зауэр, Д. Вэнг, Д. Паглиси. – Москва: Техносфера, 2005. – 744 с.**
- 6. Попков В.А. Общая химия: учебник / В.А. Попков, С.А. Пузаков. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2010. – 976 с.**
- 7. Пузаков, С.А. Химия: учебник / Пузаков С.А. – М.: ГЭОТАРМедиа, 2006 – 640 с.**