

Електроодні процеси, їх біологічна роль та застосування в медицині

План

1. Роль електрохімічних явищ в біологічних процесах.
2. Електроодні потенціали та механізм їх виникнення.
3. Рівняння Нернста.
4. Нормальний (стандартний) електроодний потенціал.
5. Нормальний водневий електрод.
6. Електрооди визначення та електрооди порівняння.
7. Гальванічний елементи.
8. Дифузійний потенціал. Мембранний потенціал.
9. Роль окисно-відновних реакцій в процесах життєдіяльності.
10. Рівняння Петерса. Нормальний окисно-відновний потенціал.
11. Прогнозування напрямку окисно-відновних реакцій за величинами окисно-відновних потенціалів.
12. Потенціометрія. Потенціометричне визначення рН, активності йонів.

Роль електрохімічних явищ в біологічних процесах. Електрохімічні методи аналізу (полярографія, потенціометричне та амперометричне титрування) знайшли широке застосування у медико-біологічних дослідженнях, а вивчення механізму виникнення електродного, дифузійного, мембранного та окисно-відновного потенціалів та їх залежності від різних чинників дає змогу зрозуміти закономірності перебігу більшості біохімічних реакцій. Вимірювання біопотенціалів покладене в основу таких важливих діагностичних методів, як електрокардіографія, електроенцефалографія тощо, а за величиною ЕРС визначають вміст фізіологічно-активних йонів (H^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Cl^- , NO_3^- тощо) у біологічних рідинах та тканинах організму людини. Саме тому знання основ електрохімії необхідне лікарю для повноцінної практичної діяльності.

Електродні потенціали та механізм їх виникнення.

Якщо металевий електрод занурити в воду, то під дією полярних молекул води катіони металу будуть відриватися від поверхні металу і переходити в розчин (рис. 1, а). Подібне явище спостерігається якщо занурити металеву пластинку занурити у розчин кислоти, тобто розчин заряджається позитивно, а пластинка негативно (рис. 1, б).

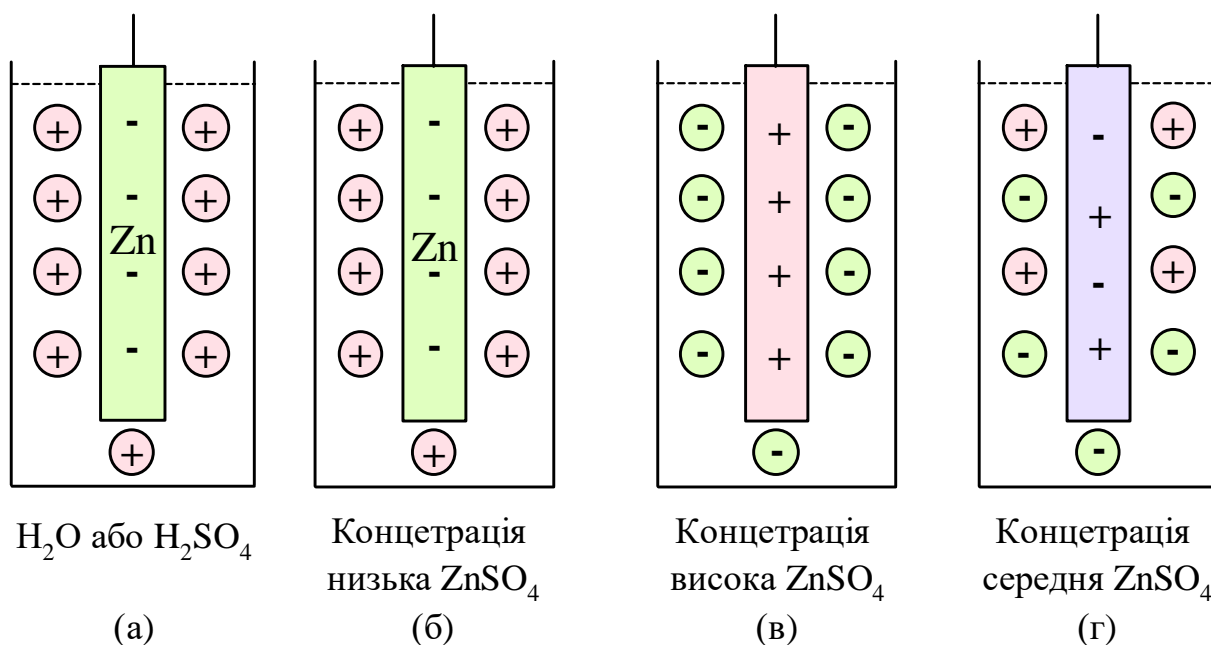


Рис 1. Виникнення електродного потенціалу

Якщо металеву пластинку занурити у водний розчин його солі, тоді під дією полярних молекул води частина іонів металу із металічної ґратки відривається і проникає у розчин, а електрони залишаються на поверхні металу, метал стає негативно зарядженим, а розчин поблизу поверхні металу – позитивно зарядженим так виникає **подвійний електричний шар**. Легкість відщеплення йонів залежить від будови кристалічної ґратки та ступеня гідратації іонів. Чим міцніша кристалічна ґратка, тим важче відщеплюються йони. Чим більший ступень гідратації, тим легше відщеплюються йони.

Між металевою пластинкою і розчином виникає стрибок потенціалу, який називають електродним потенціалом, а систему, що складається з металевої пластинки і розчину електроліту – **електродом**. Система, що складається з електрода, зануреного в розчин його електроліту, називається **напівелемент**, схему якого можна записати так: **Me | електроліт**.

Варто зазначити, що одночасно з переходом йонів з металевої пластинки в розчин відбувається і зворотний процес – перехід дегідратованих йонів з розчину на металеву пластинку.

На практиці використовують систему з електрода, зануреного в розчин його солі, наприклад, мідний електрод, занурений в розчин солі цинк сульфату. У цьому випадку можна спостерігати три різних явища.

Якщо концентрація солі низька, то катіони металу переходять з поверхні металу в розчин. На металі скупчуються електрони, а прилеглий шар розчину заряджається позитивно. Таким чином, знову виникає подвійний електричний шар і негативний потенціал на електроді (Рис. 1, б).

Якщо концентрація солі висока, то катіони металу переходять з розчину на поверхню металу. На металі накопичуються катіони і виникає позитивний потенціал на електроді, а розчин у цьому випадку заряджається негативно і виникає подвійний електричний шар (Рис. 1, в).

Якщо концентрація солі буде середня, то кількість катіонів, які перейшли в розчин, буде дорівнює кількості катіонів, які осідають на поверхні металу. У цьому випадку потенціал електрода буде рівним нулю (Рис. 1, г).

Таким чином, принцип роботи електрода в тому, що він повинен обмінюватися своїми йонами з розчином.

Потенціал, що виникає на металевому електроді, зануреному в розчин власної солі, називається електродним.

Кожний метал має власний електродний потенціал, величина якого залежить від природи металу та концентрації розчину його солі.

Рівняння Нернста. Величину електродного потенціалу можна розрахувати за рівнянням Нернста (1888р):

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \alpha_{\text{Me}^{n+}}$$

де:

E – електродний потенціал (В);

E^0 – нормальний (стандартний) електродний потенціал (В); це потенціал, що виникає на електроді, зануреному в розчин солі цього металу з концентрацією 1 моль/л;

R – універсальна газова постійна 8,313 Дж/К · моль;

T – температура за Кельвіном ($0^\circ\text{C} = 273\text{K}$);

n – заряд іона;

F – число Фарадея 96500 Кл/моль;

α – активність іонів металу.

Щоб спростити розрахунок замість активності іонів можна використовувати концентрацію.

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln C_{\text{Me}^{n+}}$$

З рівняння видно, що величина електродного потенціалу залежить від природи металу, з якого виготовлений електрод (E^0) і концентрації іонів в розчині (а також від температури).

Для того, щоб перейти від натуральних логарифмів до десяткових необхідно використати перерахунковий коефіцієнт і отримаємо:

$$E = E^0 + 2,303 \frac{RT}{nF} \lg C_{Me^{n+}}$$

Якщо у формулу Нернста підставити числові значення констант R та F , то при $T = 298 \text{ K}$ отримаємо:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg C_{Me^{n+}}$$

Нормальний водневий електрод. Вимірювання електродних потенціалів. Стрибок потенціалу на межі метал – розчин, як і різницю потенціалів між двома точками, які перебувають у різних фазах, експериментально виміряти неможливо. Дослідним шляхом вимірюють лише ЕРС кола, що складається з досліджуваного та стандартного електрода, потенціал якого умовно приймають рівним нулю. Таким електродом за міжнародною угодою є стандартний водневий електрод (Рис 2.).

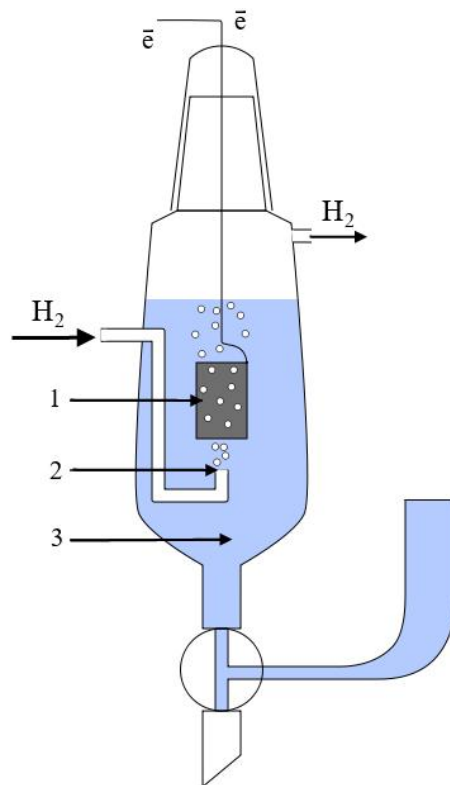
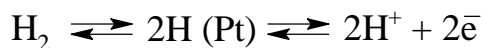


Рис. 2. Стандартний водневий електрод

Нормальному водневому електродному потенціалу – тобто потенціалу, який утворюється на платиновій пластинці (1), зануреній в 0,5 М розчин сульфатної

кислоти (3) (концентрація іонів водню становить 1 моль/л). Через розчин пропускають газоподібний водень (2) під тиском 1 атм (101325 Па). Молекули водню адсорбуються на поверхні платини, завдяки дії адсорбційних сил дисоціюють на атоми, атоми окислюються, і гідратовані іони переходять в розчин:



Схематично стандартний водневий електрод записують так:



Рівняння Нернста для водневого електрода за стандартних умов має такий вигляд:

$$E(\text{H}_2/2\text{H}^+) = E^0(\text{H}_2/2\text{H}^+) + 0,059 \lg a(\text{H}^+)$$

Враховуючи, що $E^0(\text{H}_2/2\text{H}^+)$ дорівнює нулю, остаточно одержуємо:

$$E(\text{H}_2/2\text{H}^+) = E^0(\text{H}_2/2\text{H}^+) + 0,059 \lg a(\text{H}^+) = -0,059 \text{ рН.}$$

Для визначення стандартних електродних потенціалів складають таке гальванічне коло:



$$\alpha(\text{H}^+) = 1 \text{ моль/л та } \alpha(\text{Me}^{n+}) = 1 \text{ моль/л}$$

$$E_{PC} = E^0(\text{Me}^{n+} | \text{Me}) - E(\text{H}_2/2\text{H}^+)$$

$$\text{оскільки } E(\text{H}_2/2\text{H}^+) = 0, \text{ тому } E_{PC} = E^0(\text{Me}^{n+} | \text{Me})$$

Вимірюючи E_{PC} гальванічного елемента, складеного з будь-якого електрода і стандартного водневого, одержують значення потенціалу електрода. Згідно з прийнятою системою знаків негативний стандартний потенціал мають електроди, які по відношенню до стандартного водневого електрода заряджаються негативно, і навпаки (табл. 1).

Ряд стандартних електродних потенціалів деяких металів

Рівняння електродного процесу	Стандартний потенціал E^0 при 25°C, В
$\text{Li}^+ + e = \text{Li}$	-3,05
$\text{K}^+ + e = \text{K}$	-2,92
$\text{Zn}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Zn}$	-0,76
$\text{Fe}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Fe}$	-0,44
$2\text{H}^+ + 2e \leftrightarrow \text{H}_2$	0,00
$\text{Cu}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Cu}$	+0,34
$\text{Ag}^+ + e \leftrightarrow \text{Ag}$	+0,80

За величиною електродного потенціалу можна встановити напрямок перебігу електродної реакції. Будь-який електрод, розміщений нижче в ряді стандартних електродних потенціалів, знаходиться в більш окисненому стані, ніж розміщений вище. Якщо з двох таких електродів зібрати гальванічний елемент, то на першому буде відбуватися реакція **відновлення**, на другому – **окиснення**.

Переваги та недоліки водневого електроду. Великою перевагою водневого електрода є надійність та відтворюваність значень його потенціалу в різних розчинниках і при різних температурах. Але для отримання точних і відтворюваних значень ЕРС водневий електрод треба ретельно підготувати для роботи, а також довге встановлення рівноважного значення потенціалу, особливо в органічних розчинниках. В зв'язку з експериментальними труднощами, які виникають при використанні водневого електрода, на практиці для вимірювання рН застосовують інші електроди, оборотні до іонів водню, найчастіше – скляний електрод.

Електроди визначення та електроди порівняння. Іонселективні електроди. В останні роки широкого розповсюдження набув принципово новий тип електродів, в електродній реакції яких електрони участі не беруть, а їх потенціали визначаються процесами розподілу іонів між мембраною і розчином. Такі електроди дають змогу селективно визначати певні іони вприсутності інших іонів, їх називають іонселективними електродами (ІСЕ). Першим ІСЕ був – скляний електрод. Нині створені ІСЕ на основі рідких та твердих іонітів, моно- і полікристалів, елементоорганічних сполук,

мембраноактивних комплексонів. Широко застосовуються електроди, селективні до іонів K^+ , Na^+ , Tl^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_2^- , CN^- , BF_4^- , SCN^- , ClO_4^- , CO_3^{2-} . Створені рідинні лектроди для органічних іонів, ферментні та субстратні, а також газочутливі.

Найбільш розповсюдженим ІСЕ є **скляний електрод** (рис. 3). Стекла, що містять оксиди кремнію, натрію і кальцію, мають різко виражену специфічну спорідненість до іонів H^+ . Внаслідок цього при контакті з кислими розчинами іони натрію в поверхневому шарі скла майже повністю заміщуються на іони H^+ . Це тонкостінна кулька з електродного скла (1), заповнена розчином HCl (2), в яку занурений хлорсрібний електрод (3).

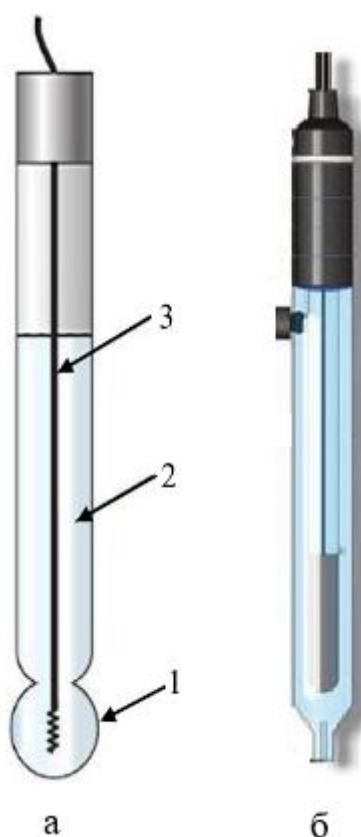


Рис. 3. Скляний електрод (а), стибієвий електрод (б)

Перед використанням скляний електрод вимочують протягом декількох годин в 0,1 М розчині HCl , а потім перевіряють його водневу функцію. В зв'язку з тим, що скляний електрод має великий опір, для вимірювань з цим електродом використовують рН-метри, або іономіри. рН-метр або іономір, стандартизують за допомогою буферних розчинів з відомим значенням рН, а потім вимірюють рН в досліджуваному розчині. Потенціал скляного електрода

змінюється з часом, тому прилад необхідно налаштовувати кожного дня. Вказана обставина належить до числа недоліків скляного електрода, як і те, що з ним не можна працювати в сильно лужних розчинах. Однак скляний електрод практично витиснув усі інші електроди з водневою функцією в зв'язку з цілим рядом переваг: швидкість встановлення потенціалу, простота конструкції, можливість використання в присутності окислювачів та відновників, в органічних розчинниках, в мутних та забарвлених розчинах. Введення до складу скла оксидів барію, цезію, лантану і заміна оксиду натрію на оксид літію значно розширює область водневої функції скляного електрода. Зараз є H^+ -скляні електроди, які працюють в інтервалі рН від -2 до 14 і при температурах до $100-150\text{ }^\circ\text{C}$.

Стибієвий – $Sb | Sb_2O_3, OH^-$. Потенціал цього електрода залежить від концентрації йонів H^+ і тому їх можна застосовувати для вимірювання рН розчинів. Зокрема стибієвий електрод використовується для внутрішньо шлункової рН-метрії.

Хлорсрібний електрод та **Каломельний електрод** — електроди, що використовуються як електроди порівняння в гальванічних елементах. Відноситься до електродів другого роду, що складається з металу, покритого шаром його важкорозчинної солі і зануреного в розчин, який містить аніони цієї солі (Рис. 4). **Хлорсрібний електрод** можна представити у вигляді схеми: $Cl^- | AgCl, Ag$. Будова електрода наступна: срібний дріт (1) покритий шаром хлориду срібла (2) і занурений в розчин хлориду калію (3), електролітичний контакт здійснюється через азбестову нитку, впаяну в скло (4). У присутності калій хлориду розчинність $AgCl$ зменшується. Таким чином, при заданих концентрації KCl і температурі концентрація йонів Ag^+ є величиною сталою, чим власне й забезпечується необхідна постійність потенціалу хлорсрібного електрода, ЕРС хлорсрібного електрода становить $0,222\text{В}$. **Каломельний електрод** складається з платиного дроту, зануреного в краплю ртуті, поміщеної в насичений каломеллю розчин хлориду калію певної концентрації. Схематично його записують наступним чином: $Pt|Hg|Hg_2Cl_2|Cl^-$. ЕРС каломельного електрода становить $0,25\text{В}$

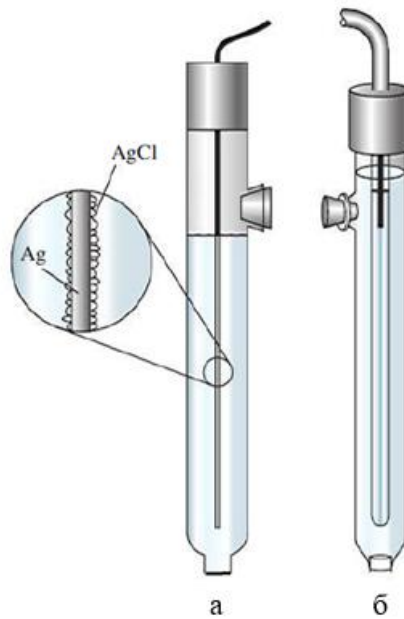


Рис. 4. Хлорсрібний електрод (а) та каломельний електрод (б).

Гальванічний (електрохімічний) елемент – система, в якій хімічна енергія окислювально-відновного процесу перетворюється в електричну. При цьому процеси окислення та відновлення в системі просторово розділені. Прикладом гальванічної системи може слугувати елемент Данієля-Якобі, що складається із цинкового і мідного електродів, занурених в розчини солей цих металів – $ZnSO_4$ і $CuSO_4$ (Рис. 5).

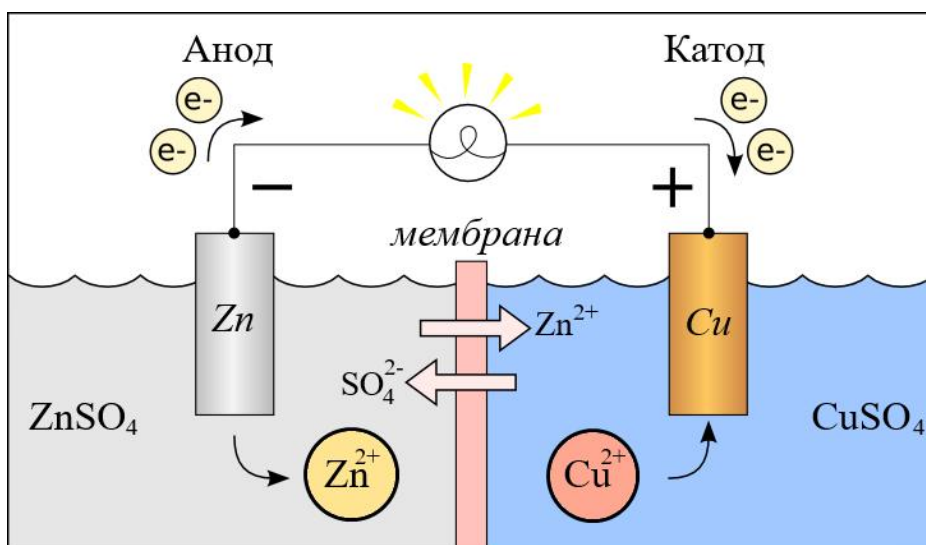
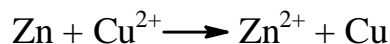
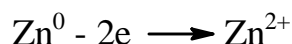


Рис. 5. Схема гальванічного елемента Данієля-Якобі

Ці електроди з'єднані між собою дротом. Електричний струм в цьому гальванічному ланцюзі виникає в результаті окислення цинку і відновлення іонів міді:



На цинковому електроді відбувається процес окислення:



На мідному - процес відновлення:



В цілому (Cu - окисник, Zn - відновник):

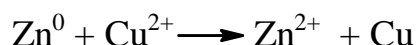
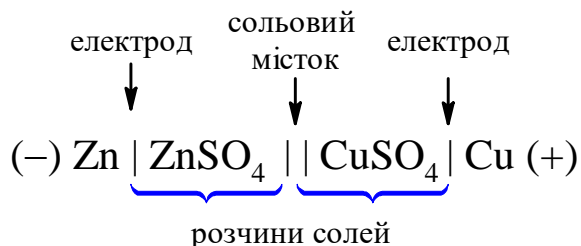


Схема елемента:



Електрони накопичуються на цинковому електроді заряджуючи його **негативно (катод)**. По зовнішньому ланцюгу електрони переходять на мідний (**позитивний**) електрод (**анод**), де вони відновлюють іони міді, що знаходяться у розчині, до атомів. При цьому катод розчиняється, а анод – нарощується. В посудині з цинковим електродом утворюється надлишок іонів Zn^{2+} , а в посудині з мідним електродом - надлишок сульфатіонів. Щоб рух електронів був безперервним, посудини з'єднують містком (трубка, з електролітом), через який рухаються іони Zn^{2+} , та сульфат-іони.

Кількісною характеристикою гальванічного елемента є його електрорушійна сила ЕРС, що дорівнює різниці електродних потенціалів:

$$\text{ЕРС} = E_{\text{кат}} - E_{\text{анод}}$$

Для елемента Даніеля-Якобі:

$$E_{PC} = E_{Cu} - E_{Zn},$$

Тобто для обчислення E_{PC} необхідно від потенціалу позитивного електрода відняти потенціал негативного електрода.

Рівняння E_{PC} гальванічного елемента в загальному вигляді при 25°C:

$$E_{PC} = E^0_{\text{катод}} - E^0_{\text{анод}} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[Me^{n+}]_{\text{катод}}}{[Me^{n+}]_{\text{анод}}}$$

де:

$E^0_{\text{катод}}$ – нормальний потенціал позитивного електрода;

$E^0_{\text{анод}}$ – нормальний потенціал негативного електрода;

$[Me^{n+}]_{\text{катод}}$ – концентрація іонів метала в одному напівелементі;

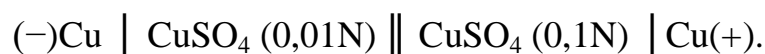
$[Me^{n+}]_{\text{анод}}$ – концентрація іонів метала в другому напівелементі.

При 25°C рівняння Нернста для гальванічного елемента Даніеля-Якобі має вигляд:

$$E_{PC} = E^0_{Cu} - E^0_{Zn} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[Cu^{2+}]}{[Zn^{2+}]}$$

Таким чином, E_{PC} гальванічного елемента залежить від природи металу, з якого виготовлені електроди (E^0) і співвідношення концентрацій розчинів в напівелементах.

Концентраційний елемент (англ. concentration cell) — гальванічний елемент (Рис. 6.), в якому перетворення хімічної енергії в електричну досягається внаслідок різниці концентрацій речовини біля двох електродів елемента. Електрична робота в такому електроді виконується завдяки вирівнюванню концентрацій електроліту, складу металевих електродів або тисків газів, що є складовими частинами електродів.



$$E_{PC} = \frac{0,059}{2} \lg \frac{[C_{N1}]}{[C_{N2}]}$$

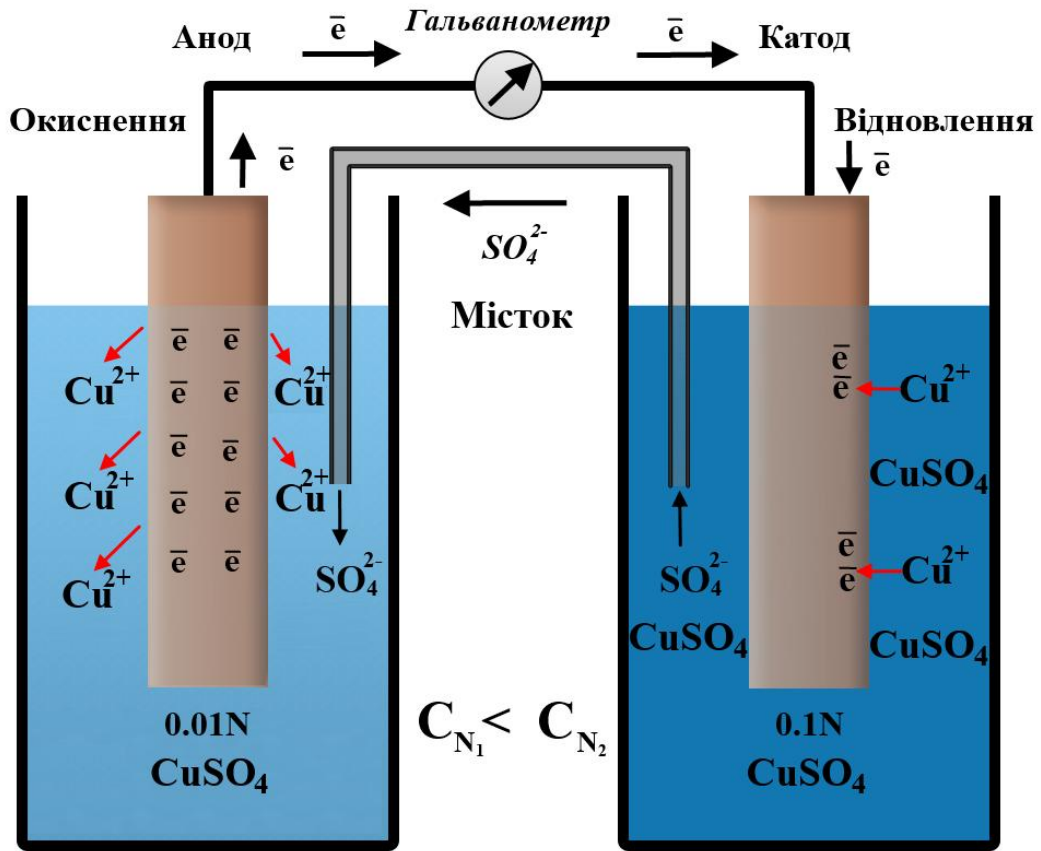


Рис. 6. Концентраційний гальванічний елемент.

Дифузійний потенціал, виникає на межі між розчинами двох різних електролітів або розчинів різної концентрації одного електроліту. Виникнення дифузійного потенціалу обумовлено нерівномірним розподілом катіонів та аніонів уздовж границі розділу розчинів внаслідок розходження у швидкостях дифузії іонів через поверхню розділу.

Розглянемо процес, що протікає на межі двох розчинів соляної кислоти різної концентрації (рис. 7). При контакті розчинів іони H^+ і Cl^- з більш концентрованого розчину завдяки дифузії будуть рухатись в розведений розчин. Оскільки рухливість іонів H^+ значно більша, ніж іонів Cl^- , то в розведений розчин в одиницю часу іонів H^+ переміститься більше, ніж іонів Cl^- .

В результаті цього розведений розчин у поверхні розділу зарядиться позитивно за рахунок більш швидких іонів (H^+), а концентрований - негативно

за рахунок повільних іонів (Cl⁻). Таким чином на межі поділу двох розчинів HCl утворюється подвійний електричний шар, який поступово рухається в бік розведеного розчину і існує до тих пір, поки концентрації іонів не вирівнюються у всьому об'ємі. На практиці дифузійний потенціал прагнуть усунути за допомогою так названого сольового містка.

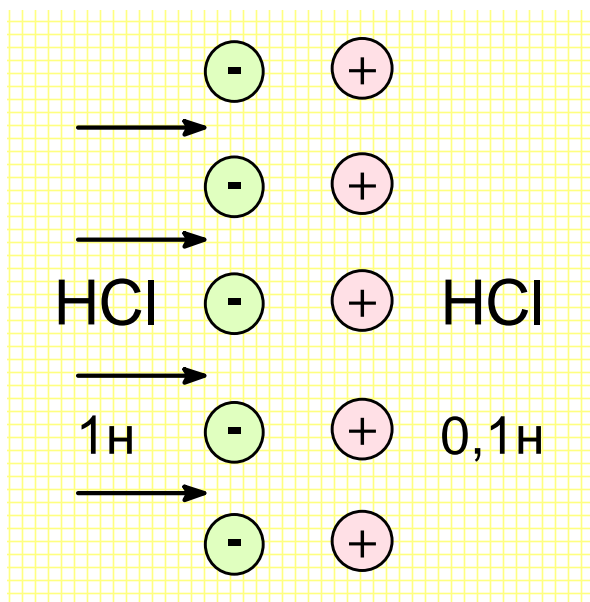


Рис. 7. Дифузійний потенціал.

У живих організмах дифузійний потенціал може виникати у випадках механічного пошкодження оболонок клітин. При цьому порушується вибірковість їх проникності і електроліти починають дифундувати з пошкоджених клітин у непошкоджені, що є причиною так званого **потенціалу пошкодження**, який може досягати величин порядку 30-40мВ. Причому пошкоджена тканина заряджається від'ємно по відношенню до не пошкодженої. Рівняння Гендерсона:

$$E_{PC_d} = \frac{U_{Kt} - U_{An}}{U_{Kt} + U_{An}} \times \frac{RT}{n} \ln \frac{\alpha_1}{\alpha_2}$$

U_{Kt} – рухливість катіонів; U_{An} – рухливість аніонів.

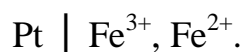
Відмінності в концентраціях йонів на протилежних сторонах клітинної мембрани призводять до напруги, яка називається **мембранним потенціалом**.

Потенціал спокою – це різниця потенціалів між зовнішньою та внутрішньою сторонами мембрани в умовах, коли клітина не збуджена. Цитоплазма клітини заряджена негативно до позаклітинної рідини через нерівномірний розподіл аніонів та катіонів по дві сторони мембрани. Потенціал спокою у різних клітин становить від -200 до -50 мВ. Встановлено, що цитоплазма клітини в стані спокою завжди має від'ємний потенціал відносно потенціалу міжклітинної рідини (мінус означає, що всередині клітина більш негативно заряджена, ніж зовні). Мембранний потенціал спокою виникає на мембранах всіх клітин – збудливих (нервів, м'язів, секреторних клітин) і незбудливих. Він є необхідним для підтримання збудливості таких клітин, як м'язові та нервові. Також він впливає на транспорт всіх заряджених частинок у будь-якому типі клітин: він сприяє пасивному транспорту аніонів із клітини та катіонів у клітину.

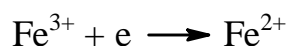
Утворення та підтримання мембранного потенціалу забезпечують різні типи іонних насосів (зокрема натрій-калієвий насос або натрій-калієва АТФаза) та іонних каналів (калієві, натрієві, хлорні іонні канали). Якщо нервову тканину збуджувати електрично, хімічно чи механічно, то мембрана клітини стає більш проникною для йонів Na^+ , ніж для йонів K^+ . Йони Na^+ починають проникати всередину клітини, що призводить до зміни мембранного потенціалу від -75 до $+50$ мВ. Таке раптове підвищення та падіння мембранного потенціалу називають **потенціалом дії**.

Потенціали дії створюють струм (біопотенціали та біоструми), тому два електроди, прикладені до різних ділянок тіла, реєструють різницю потенціалів. Це покладено в основу електрокардіографічних, електроенцефалографічних, електроміографічних методів діагностики.

Оскільки кожна електродна реакція, по суті, є процесом окиснення-відновлення, то теоретично будь-який електрод можна назвати окисно-відновним. Проте **окисно-відновними** називають такі електроди, метал яких не бере участі в окисно-відновній реакції, а є тільки переносником електронів, процес же окиснення-відновлення відбувається між речовинами, що знаходяться у розчині, в який занурено цей електрод. Отже, окисно-відновні, або редокс-електроди – це напівелементи, які складаються з інертного провідника (платина, золото, графіт тощо), зануреного в розчин, де є окиснена та відновлена форми однієї і тієї самої речовини, наприклад,



Реакцію, що відбувається на цьому електроді, можна записати так:



Йони Fe^{3+} відновлюються до йонів Fe^{2+} за рахунок електронів, одержаних від платини. У результаті цього електрод набуває позитивного заряду. На межі поділуфаз утворюється подвійний електричний шар з певним значенням потенціалу, величина якого залежить від активності йонів Fe^{3+} та Fe^{2+} і визначається рівнянням Нернста-Петерса:

$$E_{PC}(\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}) = E^0(\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}) + \frac{RT}{F} \ln \frac{\alpha[\text{Fe}^{3+}]}{\alpha[\text{Fe}^{2+}]}$$

Потенціал окисно-відновного електрода залежить від величини його стандартного потенціалу та співвідношення активностей окисненої та відновленої форм речовини.

$$E_{PC}(\text{ок}|\text{від}) = E^0(\text{ок}|\text{від}) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha[\text{окисник}]}{\alpha[\text{відновник}]}$$

де: $\alpha(\text{ок})$ і $\alpha(\text{відн})$ – активності відповідно окисненої та відновленої форм; n – кількість електронів, що беруть участь в електродному процесі.

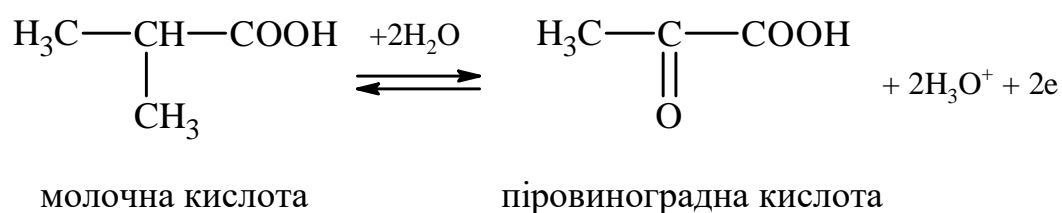
Потенціал окисно-відновного електрода залежить від величини його стандартного потенціалу та співвідношення активностей окисненої та відновленої форм речовини. Він дорівнює стандартному потенціалу $E^0_{(ок|від)}$ тоді, коли це співвідношення дорівнює одиниці ($\alpha_{ок}/\alpha_{відн}=1$). Стандартні окисно-відновні потенціали визначають, порівнюючи їх зі стандартним водневим електродом. Вони характеризують здатність системи функціонувати як окисник чи відновник.

Величина окисно-відновного біохімічного потенціалу дає змогу передбачити напрямок потоку електронів під час біологічного окиснення та розрахувати зміну енергії при перенесенні від однієї редокс-пари до іншої.

Чим більш додатне значення окисно-відновного потенціалу, тим сильнішим окисником є система. Уявлення про окисно-відновні потенціали необхідні при вивченні окисно-відновних процесів в організмі.

Як уже зазначалось, біологічне окиснення є основним джерелом енергії в організмі. Цей процес має багатовступінчастий характер і може відбуватися шляхом перенесення електронів або протонів. У багатьох випадках точно не відомо, що саме переноситься: протон і електрон разом у вигляді атома H, чи окремо – H^+ та e^- .

Проте більшість біохімічних окисно-відновних реакцій відбувається за участю йонів Гідрогену, наприклад, окиснення молочної кислоти до піровиноградної:



Окисно-відновний потенціал цієї системи залежить не тільки від співвідношення концентрацій піровиноградної (окиснена форма) та молочної (відновлена форма) кислот, але й від активності йонів H_3O^+ :

$$E_{PC}(\text{ПВК}|_{\text{мол}}) = E^0_{(\text{ПВК}|_{\text{мол}})} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{\alpha[\text{ПВК}]\alpha^2(\text{H}_3\text{O})^2}{\alpha[\text{мол}]}$$

Величину окисно-відновних потенціалів у біохімії завжди наводять за таких умов: $\alpha = 1$ моль/л; $T = 298$ К, $pH = 7$. Їх позначають і вимірюють у вольтах. Стандартний редокс-потенціал системи піруват/лактат у біохімічних системах дорівнює $-0,421$ В. Від'ємне значення потенціал напівреакції свідчить про відновні властивості системи, бо чим більше від'ємне значення редокс-потенціалу, тим сильнішою є здатність даної редокс-пари віддавати електрони, і навпаки.

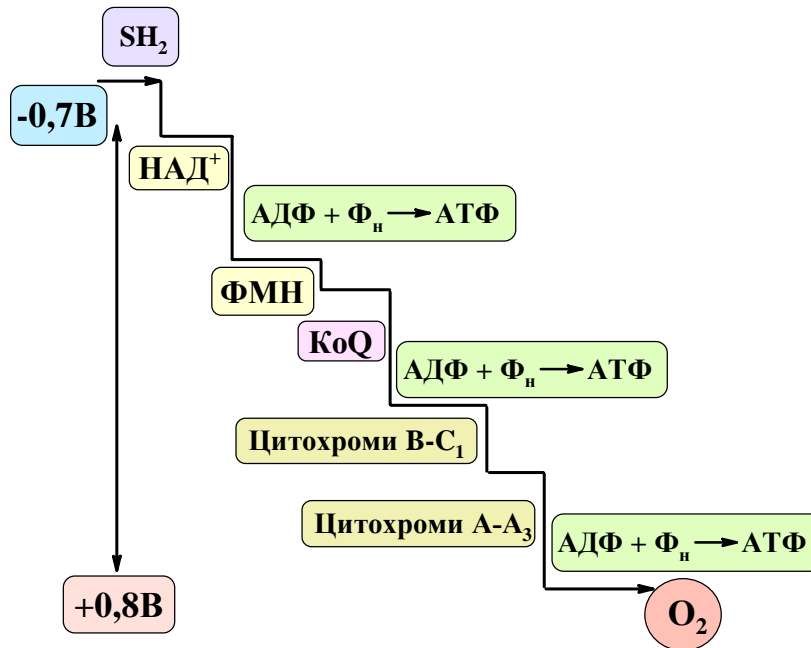
Величина окисно-відновного біохімічного потенціалу дає змогу передбачити напрямок потоку електронів під час біологічного окиснення та розраховувати зміну енергії при перенесенні електронів від однієї редокс-пари до іншої (Табл. 2).

Таблиця 2.

Стандартні окисно-відновні потенціали деяких біологічних систем

Рівняння електродного процесу	Стандартний потенціал E^0 при 25°C , В
$\text{H}_2/\text{H}_3\text{O}^+$	-0,421
НАДФН/НАДФ ⁺	-0,0324
НАДН/НАД ⁺	-0,32
Лактат/Піруват	-0,185
$2\text{H}^+ + 2e \leftrightarrow \text{H}_2$	0,00
Гемоглобін	+0,17
$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	+0,81

Структура мітохондріального дихального ланцюга. Дихальний ланцюг (ДЛ) – це система ферментів та коферментів, які транспортують e^- та H^+ від субстрату, що окиснюється, на O_2 .



Біологічне значення: 1) визначає послідовність розташування компонентів у дихальному ланцюгу, які розміщуються в порядку збільшення їх РП. Так, на початку дихального ланцюга розташовується субстрат (РП становить $-0,7\text{V}$), а в кінці – кисень (його РП дорівнює $0,8\text{V}$). 2) визначає напрямок руху електронів по дихальному ланцюгу. Транспорт електронів відбувається від сполук з меншим РП до сполук, які мають більший РП. Оскільки в дихальному ланцюгу є багато проміжних компонентів, тому рух електронів супроводжується поступовим виділенням енергії, яка може бути використана для синтезу АТФ; 3) в ділянках дихального ланцюга, де перепади РП становлять $0,22\text{V}$ та більше, рух електронів супроводжується виділенням енергії, достатньої для синтезу молекули АТФ. Такими ділянками дихального ланцюга є: 1) НАДН_2 – КоQ (комплекс I, зміна РП складає $0,27\text{V}$); 2) цитохром b – цитохром c (комплекс III, зміна РП складає $0,22\text{V}$); 3) цитохром a_3 – O_2 (комплекс IV, зміна РП складає $0,53\text{V}$). Зазначені ділянки електронотранспортного ланцюга називаються пунктами спряження дихання з окисним фосфорилуванням.

Потенціометричне титрування ґрунтується на визначенні точки еквівалентності за даними потенціометричних вимірювань. Поблизу цієї точки відбувається різка зміна (стрибок) потенціалу індикаторного електрода. Це

спостерігається лише в тому разі, якщо хоча б один з учасників реакції титрування бере участь в електродному процесі. Потенціометричне титрування застосовують для визначення концентрації розчинів електролітів, констант дисоціації та комплексоутворення. Концентрація досліджуваних іонів змінюється в залежності від об'єму доданого розчину нерівномірно: спочатку ця зміна невелика, потім стає помітною і, нарешті, у точці еквівалентності досягає найбільшого значення. За кривою титрування, побудованою в системі координат E (мВ) – V титранта (мл) або pH – V титранта (мл), названою інтегральною потенціометричною кривою, можна установити точку еквівалентності як точку перегину кривої. Потенціометричні методи аналізу класифікують так, як і звичайні об'ємні методи титрування. В основу покладено різні типи хімічних реакцій (табл. 3): нейтралізації, осадження, комплексоутворення, окиснення-відновлення та ін.

Таблиця 3.

Вибір електродів для різних видів титрування

Вид титрування	Пара електродів		Комбінований електрод
	Індикаторний	Електрод порівняння	
Кислотно-основне	Скляний	Хлорсрібний	Скляний/хлорсрібний
Осадження	Йонселективний (Ag/AgCl, Ag/Ag ₂ S)	Хлорсрібний Або скляний	Йонселективний /скляний (Ag/AgCl/ скляний)
Окиснювально-відновне	Інертний (Pt, Au)	Хлорсрібний або інертний	Інертний/хлорсрібний (Pt/хлорсрібний)
Комплексонометричне	Йонселективний	Хлорсрібний	Йонселективний /хлорсрібний

Кардіостимулятор (електрокардіостимулятор, ЕКС) або штучний водій ритму - медичний прилад, призначений для підтримки ритму серця (рис. 8). Основним завданням кардіостимуляторів є підтримання або нав'язування частоти серцевих скорочень пацієнту, у якого серце б'ється недостатньо часто (брадикардія), або є блокада проведення між передсерддями і шлуночками

(атріовентрикулярна блокада). Кардіостимулятор містить невеликий, тривалий акумулятор, який генерує електричний імпульс шляхом окисно-відновної реакції. Більшість кардіостимуляторів, що використовуються сьогодні, містять літій-йодний акумулятор, оскільки має тривалий термін служби і може працювати без заміни до 10 років.

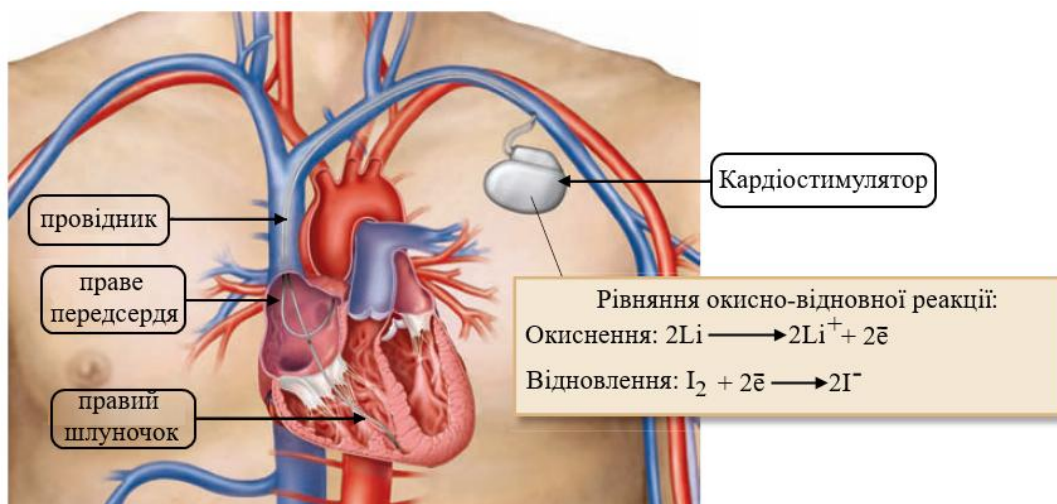


Рис. 8. Кардіостимулятор