

7.

seminář LC

© Biochemický ústav LF MU (V.P.) 2010

Oxidační čísla uhlíku :

O ^{-II}

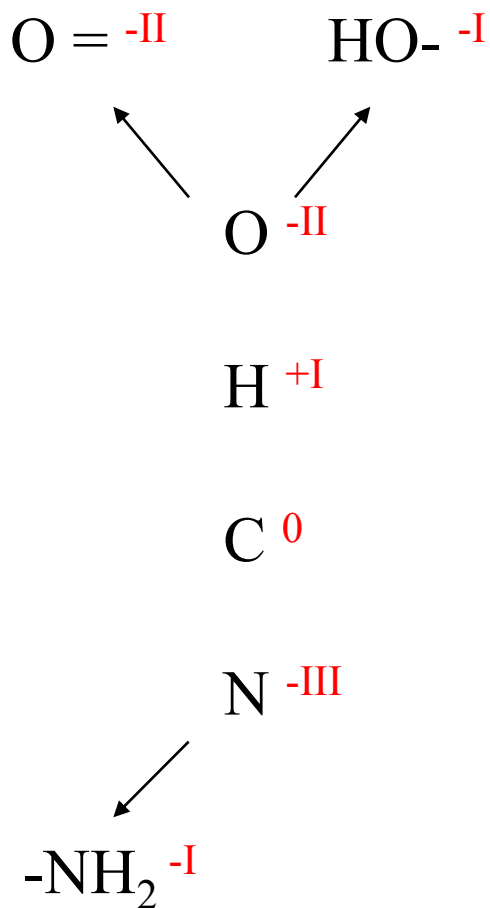
H ^{+I}

C ⁰

N ^{-III}

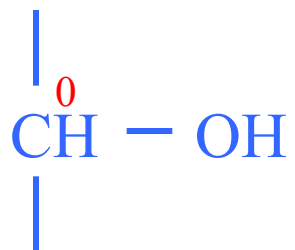
hodnocený uhlík má
oxidační číslo s opačným
znaménkem
(ev. součet oxidačních čísel
s opačným znaménkem)

Oxidační čísla uhlíku :

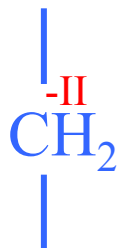


hodnocený uhlík má
oxidační číslo s opačným
znaménkem
(ev. součet oxidačních čísel
s opačným znaménkem)

Oxidační čísla uhlíku :



cukr



tuk

Nernstova rovnice :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[A_{\text{ox}}]^x}{[A_{\text{red}}]^y}$$



$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[A_{\text{OX}}]^x}{[A_{\text{RED}}]^y}$$


$$E = E^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{[A_{\text{OX}}]^x}{[A_{\text{RED}}]^y}$$

Nernstova rovnice a rovnovážný stav :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[A_{\text{ox}}]^x}{[A_{\text{red}}]^y}$$

↓
0

↓
rovnovážné
koncentrace

$$\Delta E^0 = E_2^0 - E_1^0 = \frac{0,06}{n} \log K_{\text{eq}}$$

↓
konečný
stav

↓
počáteční
stav

Gibbsova rovnice

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \cdot \ln \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]}$$

celkový
stav

=

standardní
stav

+

odchylka od
standardního stavu

$$\Delta E = \Delta E^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{[A_{\text{ox}}]^x}{[A_{\text{red}}]^y}$$

Nernstova rovnice

	ΔG	ΔE
spontánní reakce	záporné	kladné
rovnovážný stav	0	0
nespontanní reakce	kladné	záporné

VZTAH E° a K_{eq}

Elektrická práce je úměrná
náboji a rozdílu potenciálů

$$\Delta G^{\circ} = - \underbrace{n \cdot F}_{\text{el. náboj (coulomby)}} \cdot \underbrace{E^{\circ}}_{\text{el. potenciál (volty)}}$$

el. potenciál (volty)
el. náboj (coulomby)

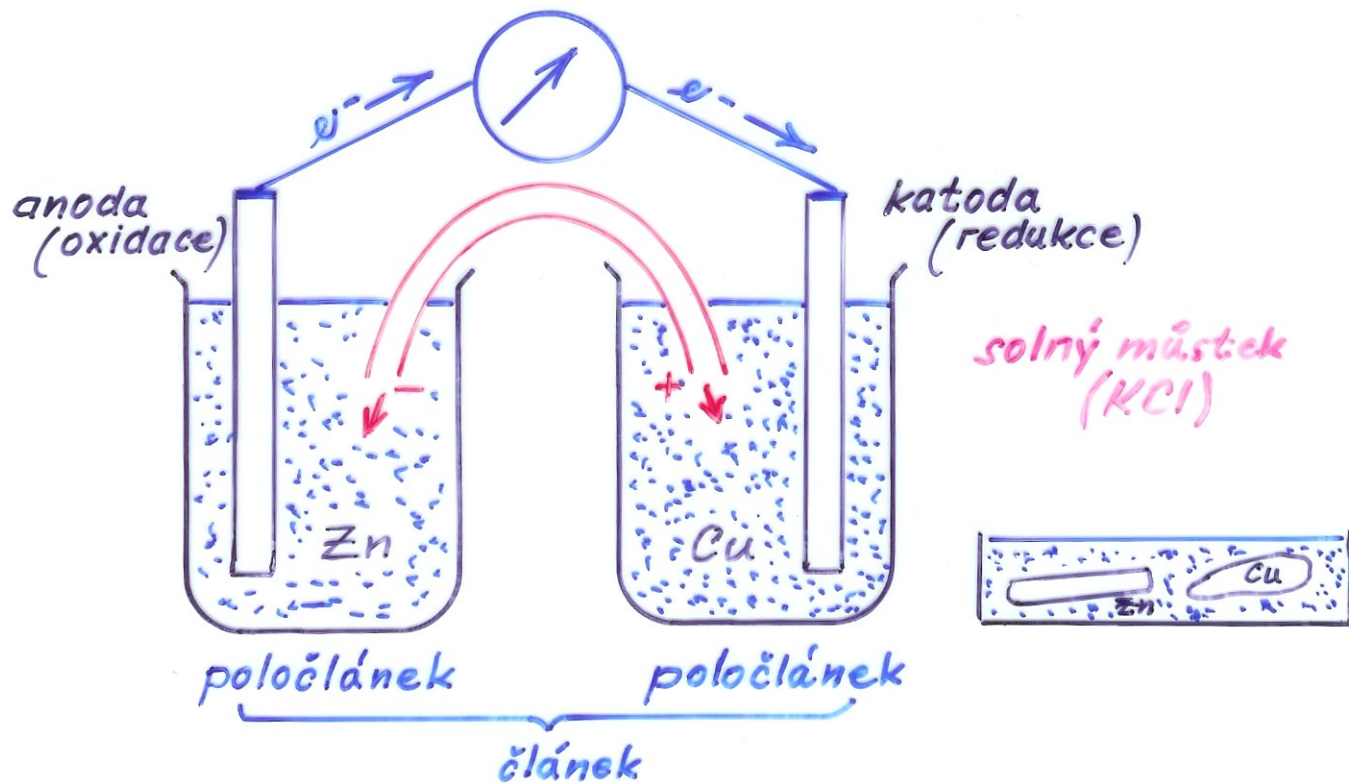
za rovnováhy: $\Delta G^{\circ} = \Delta G^{\circ} + RT \cdot \ln K_{eq}$

$$\Delta G^{\circ} = - RT \cdot \ln K_{eq}$$

$$- n F \cdot E^{\circ} = - RT \cdot \ln K_{eq}$$

$$E^{\circ}_{\text{čláňku}} = \frac{RT}{nF} \cdot \ln K_{eq}$$

$$= \frac{0.059}{n} \cdot \log K_{eq}$$



měření relativního rozdílu potenciálů
 = elektromotorické síly = E

$$\Delta E_{\text{článku}} = E_{\text{red}} + E_{\text{ox}}$$



$$\Delta E_{\text{článku}}^{\circ} = \Delta E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} + \Delta E_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^{\circ}$$

$$= +0,34 \text{ V} + 0,76 \text{ V}$$

$$= +1,10 \text{ V}$$

spontánní reakce

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} = -0,76 \text{ V}$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = +0,34 \text{ V}$$

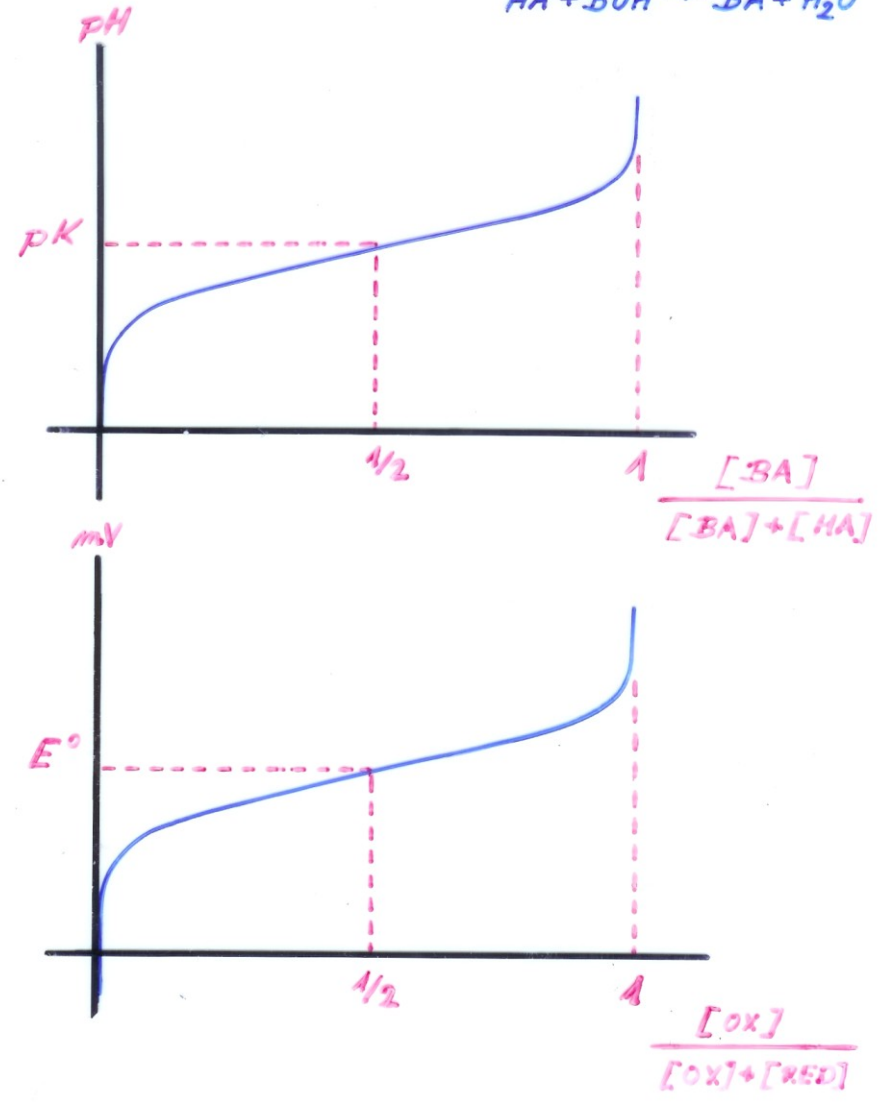
$$E_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^{\circ} = +0,76 \text{ V}$$

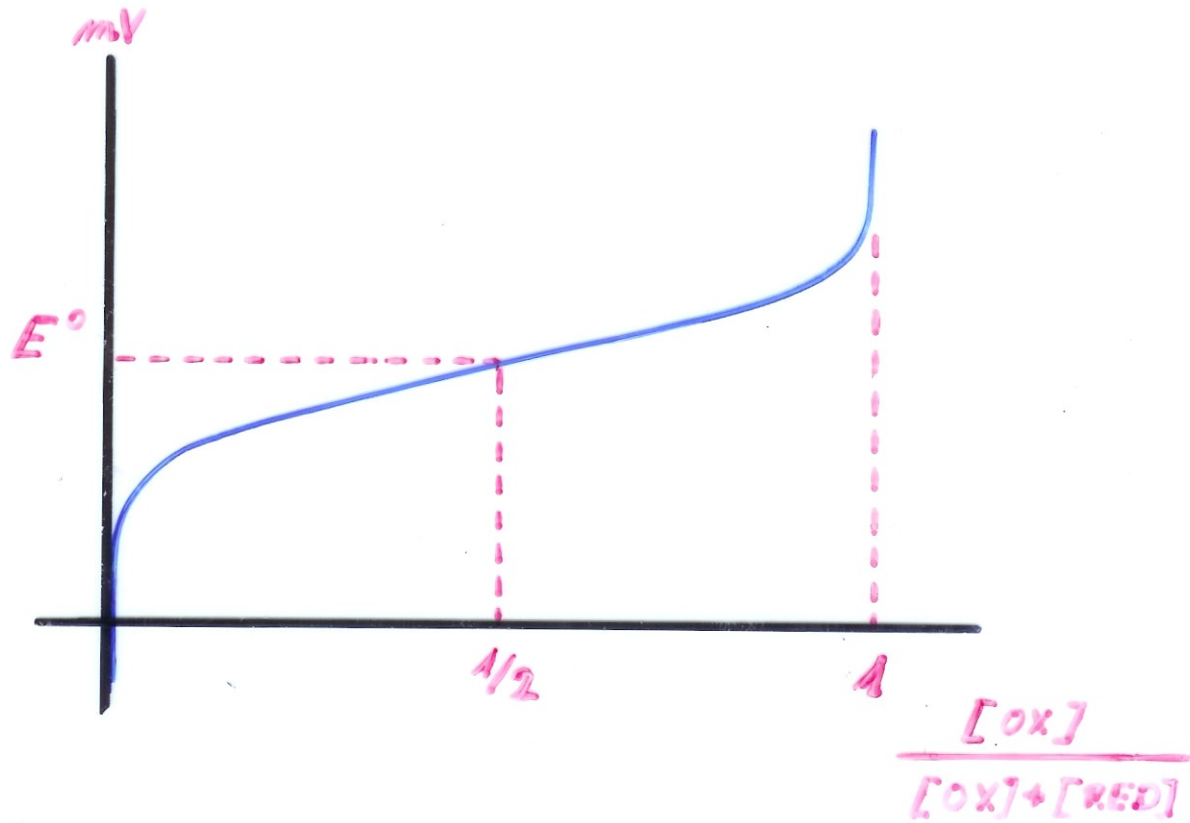
↓
standardní oxidační
potenciál Zn
(+ hodnota !)

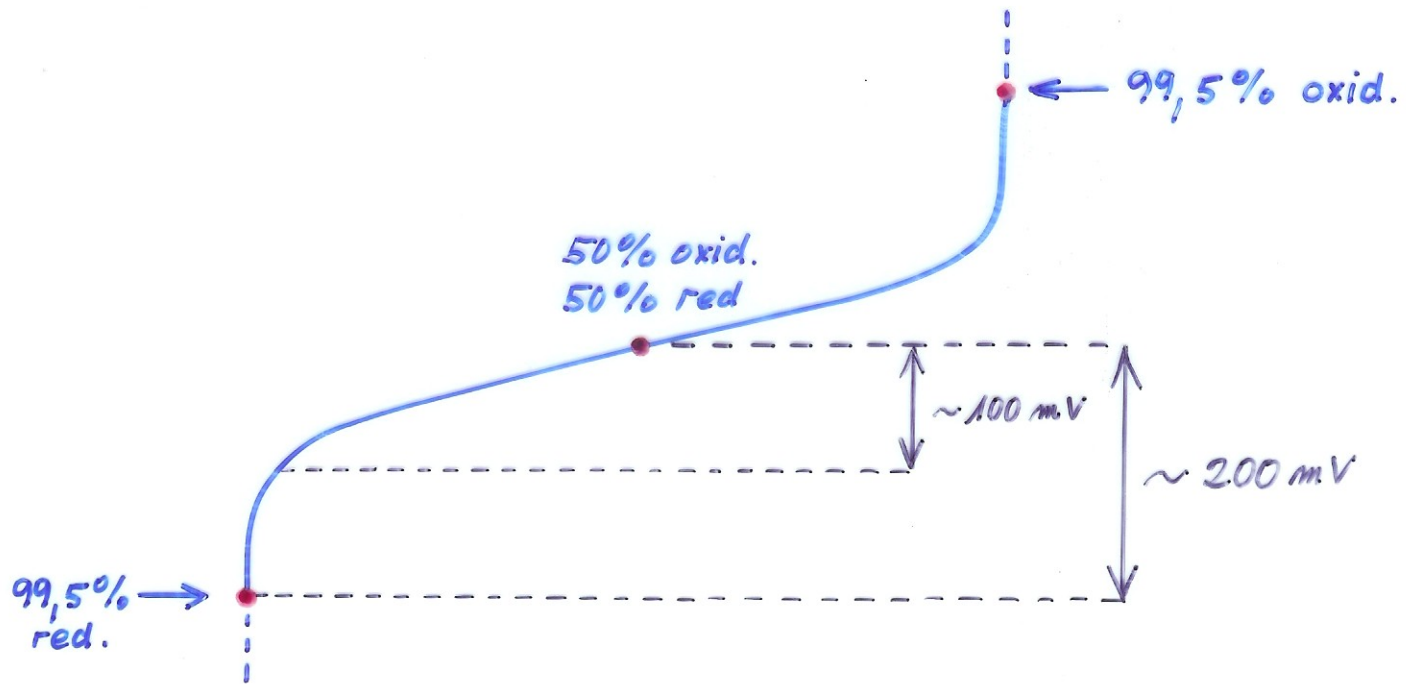
↓
standardní redukční
potenciál Zn
(- hodnota !)

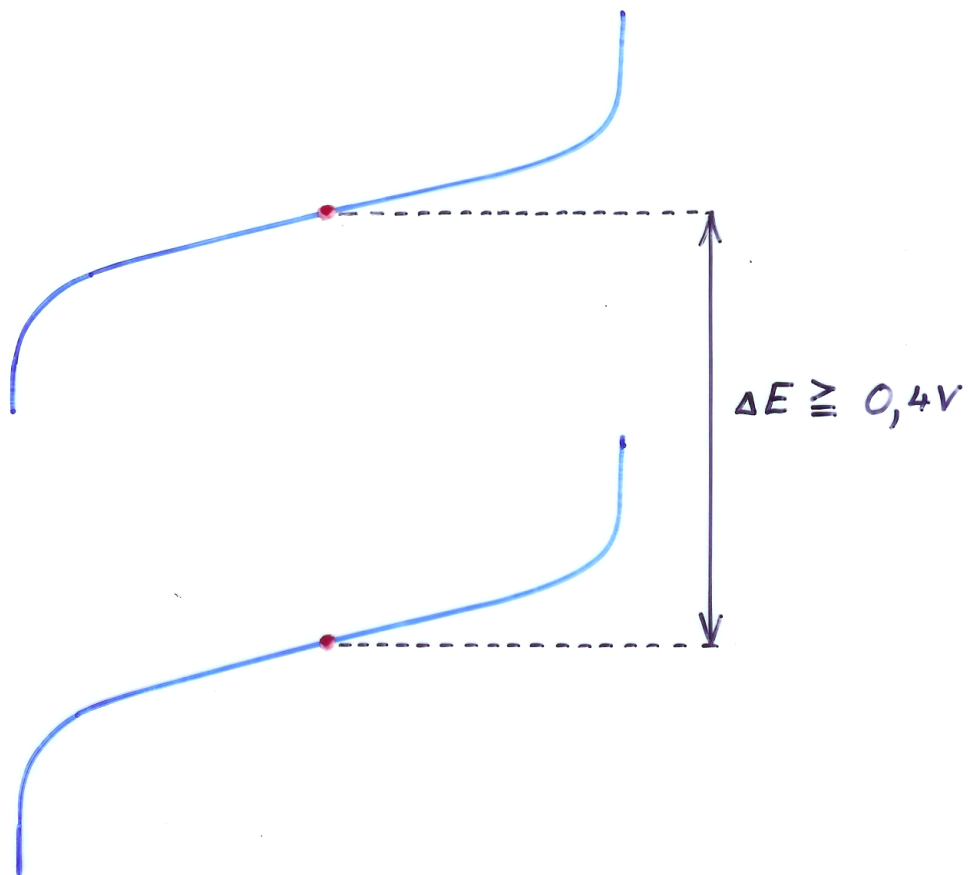
Konvence u oxidoredukci :

- Poměr OX / RED se zachovává :
 - 1/ v tabelovaných hodnotách redox potenciálů
 - jsou uváděny tzv. „redukční“ potenciály – viz dále
 - 2/ v Nernstově rovnici
- Názvy potenciálů podle konečného stavu
např. „redukční“ potenciál $E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$
- Oddělené oxidoredukční rovnice zpravidla se zapisují ve směru k redukci (příjem elektronu)
- Koncentrace kovu je ve výpočtech jednotková (elementární kov, nikoliv kation kovu!)
např. $[\text{Cu}] = 1 \text{ mol} / \text{l}$



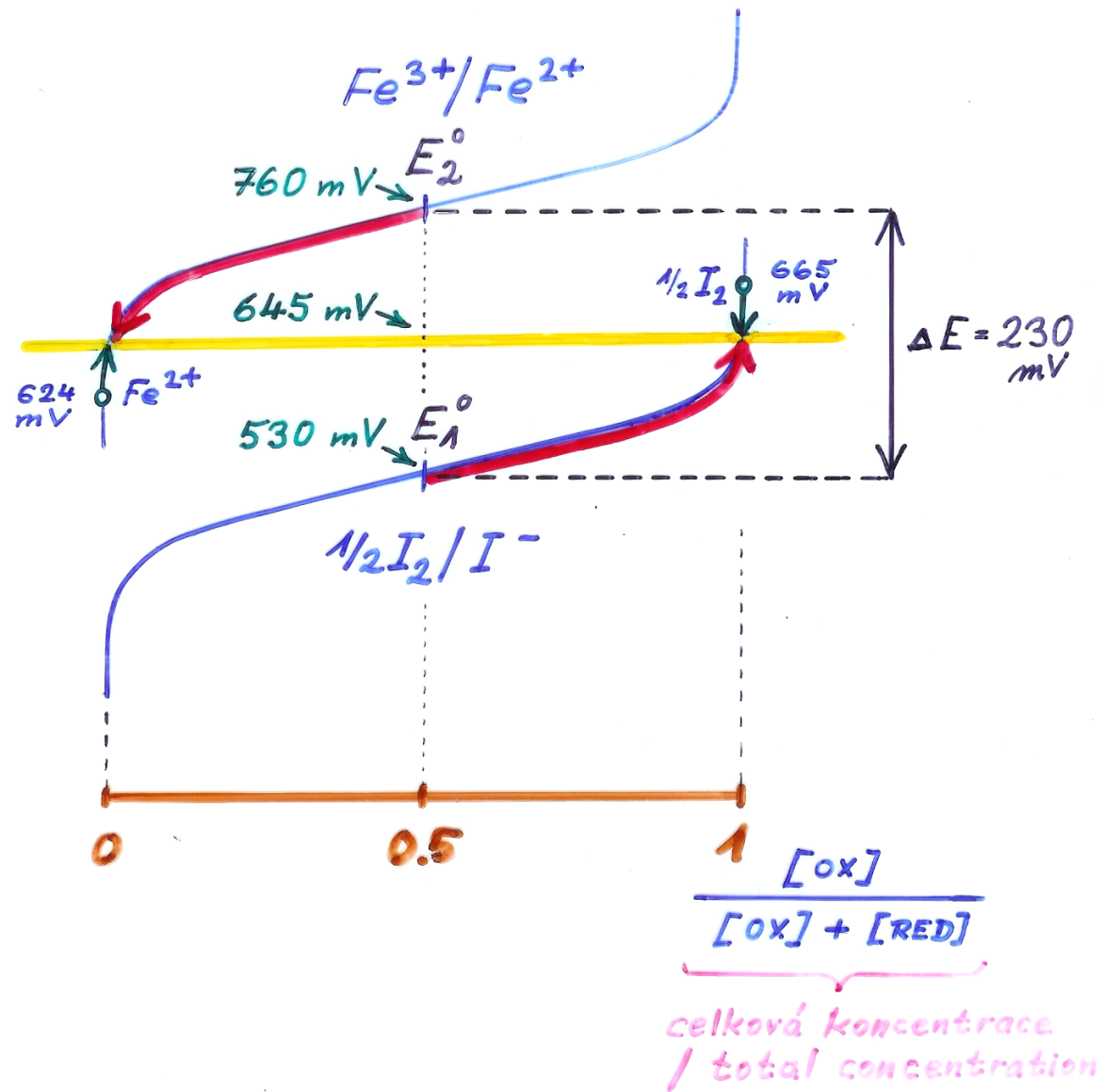
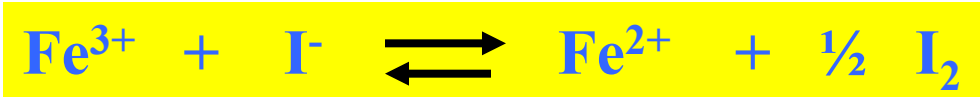






pokud je rozdíl std potenciálů ΔE^0 kolem 100 mV, je reakce blízká rovnovážnému stavu, ovlivnitelná změnou koncentrací

$\Delta E^0 > 400$ mV reakce proběhne, aniž se dá zvrátit změnami koncentrací



System s kladnějším E^0 :

- oxiduje systém se zápornějším E^0
- má větší afinitu k elektronu

Posouzení vhodnosti oxidačního neb
redukčního činidla v dané reakci :

1) tabulkově $E_{\text{OX/RED}}^{\circ}$

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} \text{ (redukční potenciál)} = -0,76 \text{ V}$$

$$E_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^{\circ} \text{ (oxidační potenciál)} = +0,76 \text{ V}$$

(náznaky podle „konečného stavu“)

2) redukční činidlo

(oxiduje se = jsou mu odnímány e^{-}
tj. zde vycházíme od Zn)

HLEDÁN NEJVÍCE ZÁPORNÝ POTENCIÁL

oxidační činidlo

(redukuje se = přijímá e^{-}
tj. zde vycházíme od Zn^{2+})

HLEDÁN NEJVÍCE Kladný POTENCIÁL

$$3) E = E_{\text{OX/RED}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{[\text{OX}]}{[\text{RED}]}$$

Je-li rozdíl standardních potenciálů (E°)
 $\geq 0,5 \text{ V}$, pak reakce proběhne, aniž je
zvrátitelná změnou koncentrací.



zadáno:

upraveno:

$$E^\circ_{I_2/I^-} = 0,54V$$

$$E^\circ_{I^-/I_2} = \underline{-0,54V}$$

Cl⁻ ?

$$E^\circ_{Cl_2/Cl^-} = 1,36V$$

$$E^\circ_{Cl^-/Cl_2} = -1,36V$$

H₂O₂ ?

$$E^\circ_{H_2O_2/H_2O} = \underline{\underline{1,77V}} \checkmark$$

Cu²⁺ ?

$$E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} = 0,34V \checkmark$$

Al ?

$$E^\circ_{Al^{3+}/Al} = -1,66V \quad E^\circ_{Al/Al^{3+}} = 1,66V$$

žádné
z uvedených ?

maximální oxidační schopnosti
má látka s největší kladnou
hodnotou E°

= je oxidace prostřednictvím H₂O₂ vůbec možná ?

$$\begin{aligned} \Delta E^\circ &= E_{red} + E_{oxid} \\ &= \underline{-0,54V} + \underline{\underline{1,77V}} \\ &= +1,23V \end{aligned}$$

kladná hodnota $\Delta E^\circ \rightarrow$ „spontánní
reakce“

$$\Delta G^{\circ} = -nF\Delta E^{\circ} = 96,4 \cdot n \cdot \Delta E^{\circ} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Oxidoredukční přenašeče v respiračním

<u>řetězcí</u>	<u>(redukční potenciály)</u>		
	$E^{\circ}(\text{V})$	ΔE°	ΔG°
$2\text{H}^+/\text{H}_2$	-0,42		
$\text{NAD}^+/\text{NADH}+\text{H}^+$	-0,32		
FMN/FMNH_2	-0,12		
cytochrom b $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	+0,08		
ubichinon Q/QH ₂	+0,10		
cytochrom c ₁ $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	+0,22		
cytochrom c $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	+0,25		
cytochrom a $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	+0,29		
$1/2 \text{O}_2/\text{O}^{2-}$	+0,82		

\uparrow $1,14\text{V}$ \uparrow
 \downarrow $-220 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ \downarrow

$$E^{\circ}(\text{NAD}^+/\text{NADH}+\text{H}^+) = -0,32$$

$$E^{\circ}(1/2 \text{O}_2/\text{O}^{2-}) = +0,82$$

$$\begin{aligned} \Delta G^{\circ} &= -96,4 \cdot 2 \cdot [0,82 - (-0,32)] = \\ &= -219,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Substrát	Produkt	Obecné schéma dehydrogenace
alkan	alken	$R-CH_2-CH_2-R \rightarrow R-CH=CH-R$
alkanoyl-CoA	2,3-alkenoyl-CoA	$R-CH_2-CH_2-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-S-CoA \longrightarrow R-CH=CH-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-S-CoA$
prim. alkohol	aldehyd	$R-CH_2-OH \longrightarrow R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-H$
sek. alkohol	keton	$R-\underset{\underset{OH}{ }}{CH}-R \longrightarrow R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-R$
endiol	diketon	$\begin{array}{ccc} R & & R \\ & \diagdown & / \\ & C=C & \\ & / & \diagdown \\ HO & & OH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{ccc} R & & R \\ & \diagdown & / \\ & C-C & \\ & / & \diagdown \\ O & & O \end{array}$
aldehyd-hydrát	karboxylová kys.	$R-\underset{\underset{OH}{ }}{\overset{\overset{OH}{ }}{CH}} \longrightarrow R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OH$

