

Βιοχημικές Οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις

Χρήστος Κρούπης, MSc, PhD

Καθηγητής Κλινικής Βιοχημείας

Αττικόν Πανεπιστημιακό Γενικό Νοσοκομείο

Ιατρική Σχολή, Εθνικό και Καποδιστριακό

Πανεπιστήμιο Αθηνών

Υψηλή Οξειδοαναγωγή

- «*Principles of Chemistry: a Molecular Approach*” by *N.J. Tro*
 - Κεφάλαιο 18 (εκτός 18.7-18.9), 4.9 (για αριθμό οξείδωσης)
- “*Lehninger’s Principles of Biochemistry*” by *D.L. Nelson and Michael Cox*
 - Κεφάλαιο 13.4
- [«Βασικές αρχές Ανόργανης Χημείας» από *Γ. Πνευματικάκη, Χ. Μητσοπούλου και Κ. Μεθενίτη*]
 - Κεφάλαιο 9 (εκτός 9.8-9.13)
- “*Color atlas of Biochemistry*” by *J. Koolman, K.H. Roehm* (σελ. 18-19, 32-33, 104-105, 366-367)

Σύνοψη ύλης

Οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις - Αριθμός οξείδωσης –
Ισοστάθμιση οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων

Γαλβανικά στοιχεία – Ημιαντιδράσεις

Ηλεκτρεγερτική Δύναμη Στοιχείων

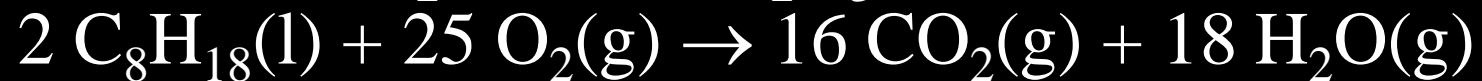
Σχέση ΔG και πρότυπου δυναμικού στοιχείου

Εξίσωση Nernst

Βιοχημικές οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις με τη βοήθεια
οξειδοαναγωγικών συνενζύμων (NAD^+/NADH , $\text{NADP}^+/\text{NADPH}$,
 $\text{FMN}/\text{FMNH}/\text{FMNH}_2$ και $\text{FAD}/\text{FADH}/\text{FADH}_2$)

Οξείδωση-αναγωγή (παλαιός ορισμός) oxidation-reduction (redox) reactions

Οξείδωση: αντίδραση με Οξυγόνο



Αναγωγή: αντίδραση με υδρογόνο



Οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις

Αντιδράσεις μεταφοράς ηλεκτρονίων

Πλήρης μεταφορά σε αντιδράσεις μετάλλου - αμετάλλου



ημιαντιδράσεις

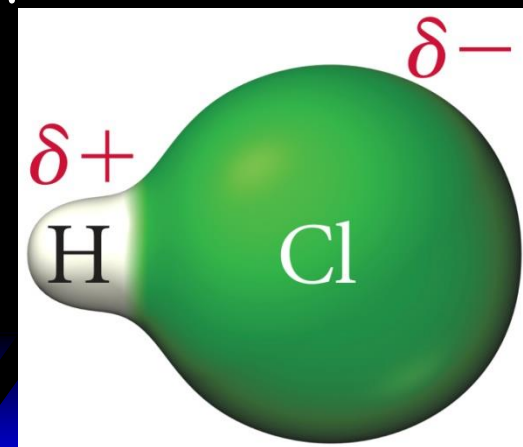


δέκτης ηλεκτρονίων

Δεν είναι πλήρης όμως π.χ. σε αντιδράσεις αμετάλλων:

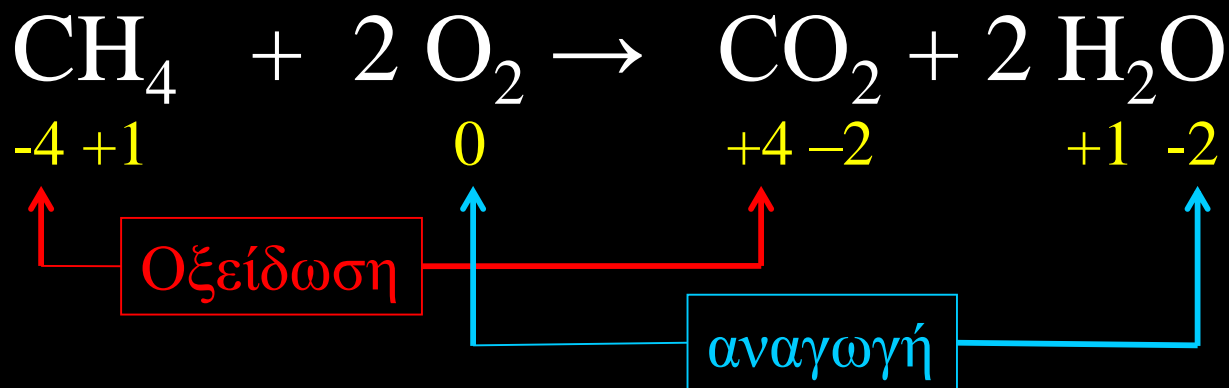


Έννοια **Αριθμού οξείδωσης**: το φορτίο που θα είχε ένα άτομο εάν όλα τα κοινά ηλεκτρόνια αποδίδονταν στο άτομο που ασκεί τη μεγαλύτερη έλξη (στο πιο **ηλεκτραρνητικό**)



Οξείδωση και αναγωγή: νέος ορισμός

- ◆ **Οξείδωση:** αύξηση αριθμού οξείδωσης
- ◆ **Αναγωγή:** μείωση αριθμού οξείδωσης



Οξείδωση και αναγωγή

◆ Οξείδωση:

- Αύξηση Α.Ο.
- Αποβολή ηλεκτρονίων
- Πρόσληψη οξυγόνου
- Απώλεια υδρογόνου
- Η ημιαντίδραση περιλαμβάνει ηλεκτρόνια στα προϊόντα

◆ Αναγωγή:

- Μείωση Α.Ο.
- Πρόσληψη ηλεκτρονίων
- Απώλεια οξυγόνου
- Πρόσληψη υδρογόνου
- Η ημιαντίδραση περιλαμβάνει ηλεκτρόνια στα αντιδρώντα

Κανόνες αριθμού οξείδωσης (Α.Ο.)

- ◆ Οι κανόνες ακολουθούν σειρά προτεραιότητας:
 1. Ελεύθερα στοιχεία και διατομικά μόρια, έχουν Α.Ο. = 0
 - Na = 0 and Cl₂ = 0 στα **Na** και **Cl₂**
 2. Μονοατομικά ιόντα έχουν Α.Ο. ίσο με το φορτίο τους
 - Na = +1 και Cl = -1 στα **Na⁺** και **Cl⁻**
 3. (α) το άθροισμα των Α.Ο. όλων των ατόμων σε μια μοριακή ένωση είναι 0
 - Na = +1 και Cl = -1 στο **NaCl**, (+1) + (-1) = 0(β) το άθροισμα των Α.Ο. όλων των ατόμων σε ένα πολυατομικό ιόν ισούται με το φορτίο του ιόντος
 - N = +5 και O = -2 στο **NO₃⁻**, (+5) + 3(-2) = -1

Κανόνες αριθμού οξείδωσης (Α.Ο.) #2

4. (α) Τα μέταλλα της ομάδας I (αλκάλια) έχουν Α.Ο. +1 σε όλες τους τις ενώσεις

– Na = +1 στο **NaCl**

(β) Τα μέταλλα της ομάδας II (αλκαλικές γαίες) έχουν Α.Ο. +2 σε όλες τους τις ενώσεις

– Mg = +2 στο **MgCl₂**

Κανόνες αριθμού οξείδωσης (Α.Ο.) #3

5. Στις ενώσεις τους, τα αμέταλλα έχουν Α.Ο. σύμφωνα με τον παρακάτω πίνακα:

- Αμέταλλα σε υψηλότερο σημείο του πίνακα προηγούνται στην απόδοση Α.Ο.
- Το Η έχει Α.Ο. +1 [εκτός από τα μεταλλικά υδρίδια όπου είναι -1]
- Το Ο έχει Α.Ο. -2 [εκτός από τα υπεροξείδια (Α.Ο. -1) και στην ένωση με το F (Α.Ο. +2)]

Αμέταλλο	Αριθμός οξείδωσης	Παράδειγμα
F	-1	CF ₄
H	+1	CH ₄
O	-2	CO ₂
Ομάδα 7A	-1	CCl ₄
Ομάδα 6A	-2	CS ₂
Ομάδα 5A	-3	NH ₃

Παραδείγματα Α.Ο.

Br_2 , K^+ , LiF , NaH , SO_4^{2-} , Na_2O_2 , KO_2 , HCN , ICl_4^-

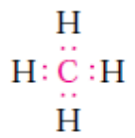
- ◆ Br_2 $\text{Br} = 0$ (Κανόνας 1)
- ◆ K^+ $\text{K} = +1$ (Κανόνας 2)
- ◆ LiF $\text{Li} = +1$ (Κανόνας 4α) και $\text{F} = -1$ (Κανόνας 5)
- ◆ NaH $\text{Na} = +1$ (Κανόνας 4α) και $\text{H} = -1$ (Κανόνας 5)
- ◆ SO_4^{2-} $\text{O} = -2$ (Κανόνας 5) και $\text{S} = +6$ (Κανόνας 3β)
- ◆ Na_2O_2 $\text{Na} = +1$ (Κανόνας 4α) και $\text{O} = -1$ (Κανόνας 3α)
- ◆ KO_2 $\text{K} = +1$ (Κανόνας 4α) \Rightarrow $\text{O} = -1/2$ (Κανόνας 3α)
- ◆ HCN $\text{H} = +1$, $\text{N} = -3$ (Κανόνας 5) και $\text{C} = +2$ (Κανόνας 3α)
- ◆ ICl_4^- $\text{Cl} = -1$ (Κανόνας 5- υπερτερεί το ηλεκτραρνητικότερο και κανόνας 3β) \Rightarrow $\text{I} = +3$)

Α.Ο. άνθρακα στα βιομόρια

>1 C, Α.Ο. Ανάλογα με την σειρά ηλεκτραρνητικότητας των συνδεόμενων ατόμων $H < C < S < N < O$

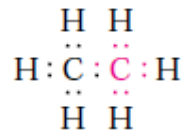
Αριθμός e⁻

Μεθάνιο



8

Αιθάνιο



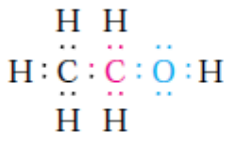
7

Αιθένιο



6

Αιθανόλη



5

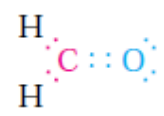
Μυρμηκικό Οξύ

Αιθίνιο



5

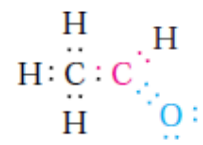
Φορμαλδεΰδη



4

Μονοξειδίο

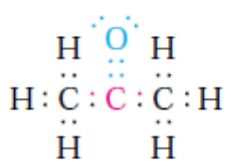
Ακεταλδεΰδη



3

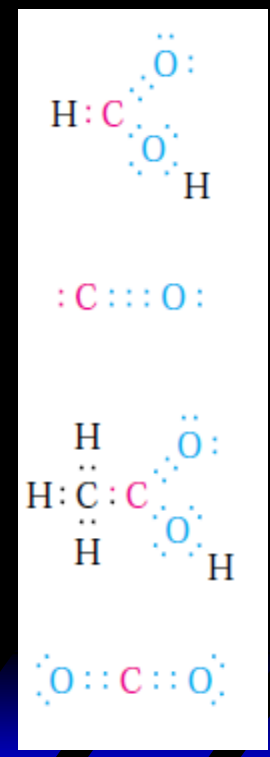
Οξικό οξύ

Ακετόνη



2

Διοξείδιο



2

CH₃CH₂CH₂OH

CH₃- A.O. -3

CH₂- A.O. -2

CH₂OH- A.O. -1

2

M.O. -2

1

0

A.O. C = 4 - x

Οξειδοαναγωγική αντίδραση

- ◆ Αντιδράσεις με μεταβολή αριθμού οξείδωσης:
 - Όλες οι απλής αντικατάστασης και καύσης
 - Μερικές σύνθεσης και διάσπασης, πολύπλοκες
- ◆ Πάντα γίνεται ταυτόχρονα οξείδωση και αναγωγή
 - Μπορούν σε χωριστούν σε μια ημιαντίδραση οξείδωσης και μια ημιαντίδραση αναγωγής (καθεμία ζεύγος οξειδωτικών καταστάσεων: ανηγμένη/οξειδωμένη μορφή)
- ◆ Γίνεται μεταφορά ηλεκτρονίων
 - Στις ημιαντιδράσεις γράφουμε και τα ηλεκτρόνια
- ◆ **Οξειδωτικό μέσο** είναι αντιδρών που προκαλεί οξείδωση
 - Περιέχει στοιχείο που ανάγεται
- ◆ **Αναγωγικό μέσο** είναι αντιδρών που προκαλεί αναγωγή
 - Περιέχει στοιχείο που οξειδώνεται

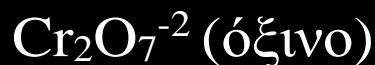
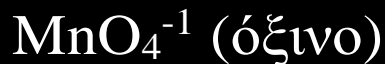
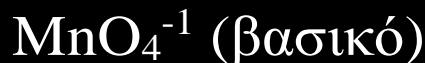
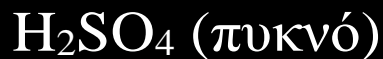
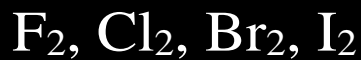


Na οξειδώνεται, Cl ανάγεται

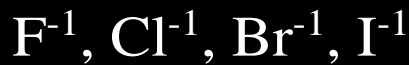
Na είναι αναγωγικό μέσο, Cl₂ είναι οξειδωτικό μέσο

Συνήθη οξειδωτικά μέσα

Οξειδωτικό μέσο



Ανηχθέν προϊόν



Σειρά οξειδωτικής ισχύος (ηλεκτραρνητικότητας): $F_2, O_3, Cl_2, Br_2, O_2, I_2, S$

Συνήθη αναγωγικά μέσα

Αναγωγικό μέσο



μέταλλα

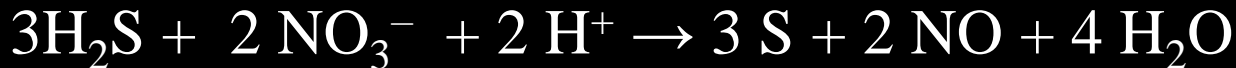
Οξειδωμένο προϊόν



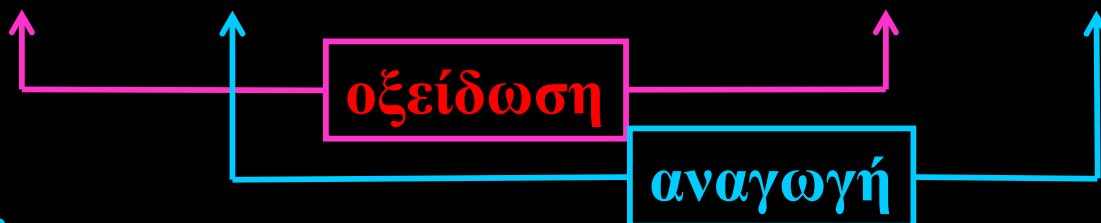
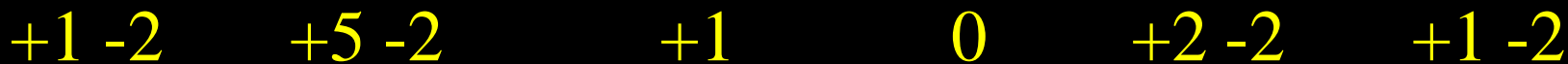
Ιόντα μετάλλων

Σειρά αναγωγικής ισχύος (ηλεκτροθετικότητας): *K, Ba, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Co, Ni, Sn, Pb, H₂, Bi, Cu, Hg, Ag, Pt, Au*

Παραδείγματα: Αναγωγικά-οξειδωτικά μέσα

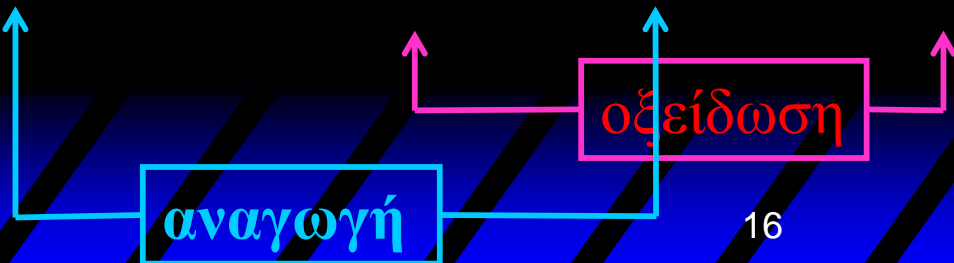


αναγωγ *οξειδ*



οξειδ

αναγωγ

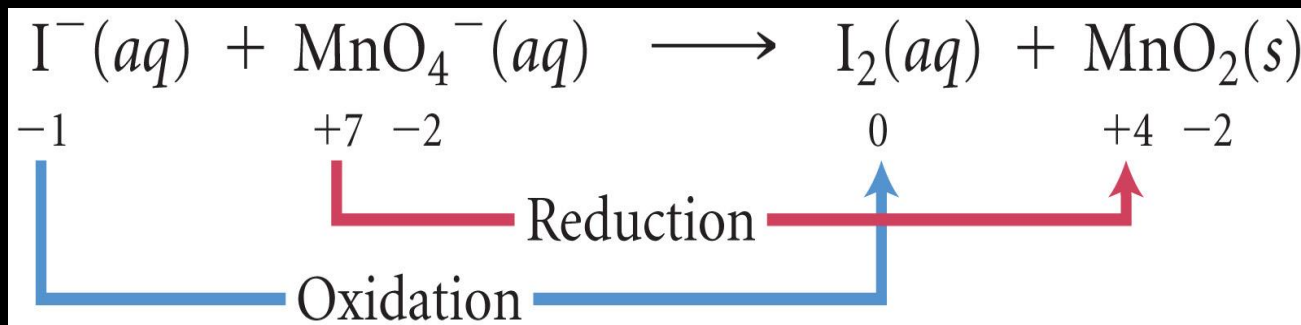
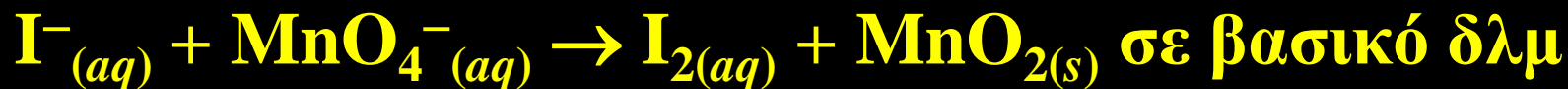


Ισοστάθμιση οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων

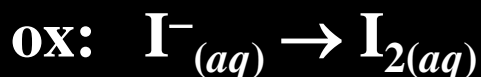
Μέθοδος ημιαντιδράσεων

- ❖ Απόδοση αριθμών οξείδωσης
 - ❖ Εύρεση στοιχείου που οξειδώνεται και στοιχείου που ανάγεται
- ❖ Αναγραφή **ημιαντιδράσεων** χωρίς e^-
- ❖ Ισοστάθμιση **μάζας** για ημιαντιδράσεις
 - ❖ Πρώτα ισοστάθμιση άλλων στοιχείων εκτός O και H
 - ❖ προσθήκη H_2O όπου απαιτείται O
 - ❖ προσθήκη H^+ όπου απαιτείται H
 - ❖ [Εξουδετέρωση H^+ με OH^- (σε βασικό περιβάλλον)]
- ❖ Ισοστάθμιση **φορτίου** για ημιαντιδράσεις
 - ❖ Προσθήκη e^- στην οξείδωση στα δεξιά, στην αναγωγή στα αριστερά (αντιδρώντα)
 - ❖ Ισοστάθμιση ηλεκτρονίων
- ❖ Πρόσθεση ημιαντιδράσεων
- ❖ Έλεγχος

Παράδειγμα ισοστάθμισης οξειδοαναγωγικής αντίδρασης:



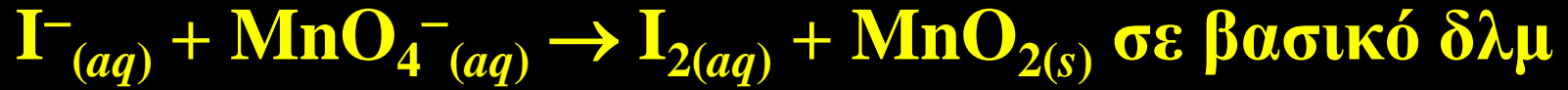
Αναγραφή ημιαντιδράσεων:



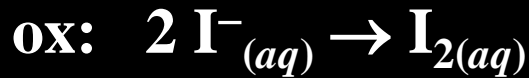
Πρώτα ισοστάθμιση άλλων στοιχείων εκτός Η και Ο:



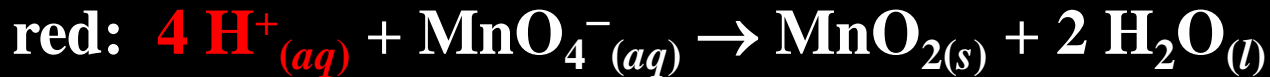
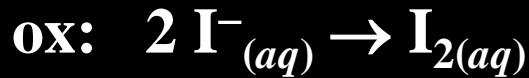
Ισοσταθμίστε:



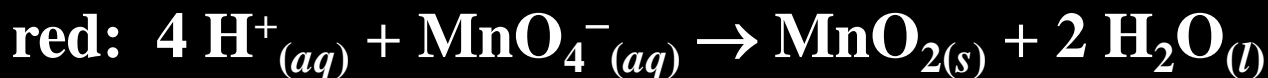
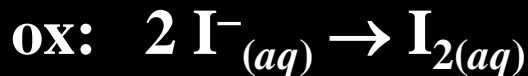
Προσθήκη H_2O όπου απαιτείται O :



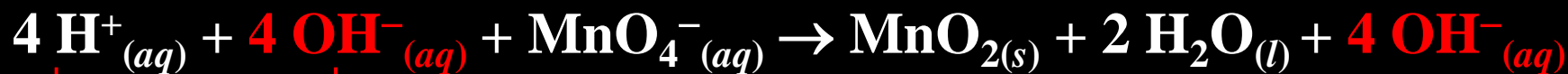
Προσθήκη H^+ όπου απαιτείται H :



Ισοστάθμιση μάζας σε βάση, εξουδετέρωση H^+ με OH^-

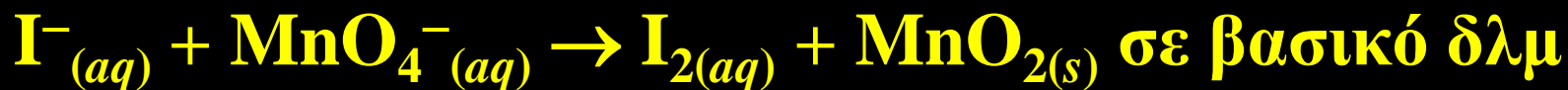


Προσθήκη ίδιου αριθμού OH^- και στις δύο πλευρές μιας ημιαντίδρασης



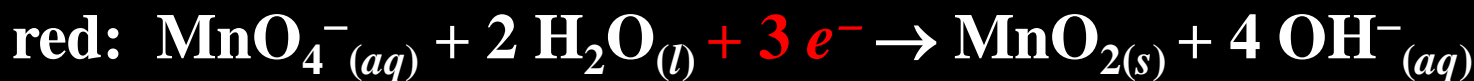
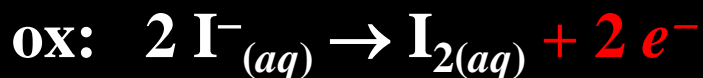
και απάλειψη μορίων νερού:



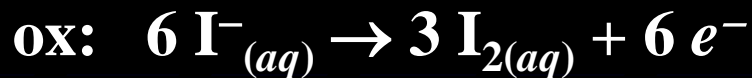
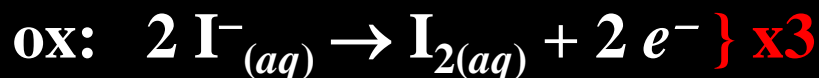


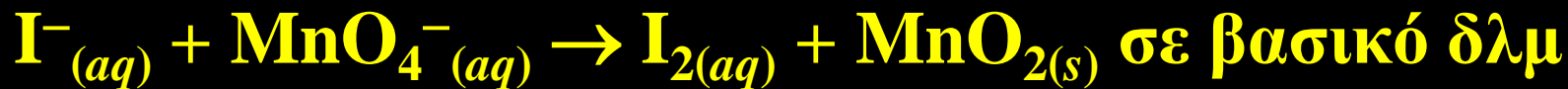
Ισοστάθμιση φορτίου σε κάθε ημιαντίδραση:

Προσθήκη ηλεκτρονίων στις ημιαντιδράσεις

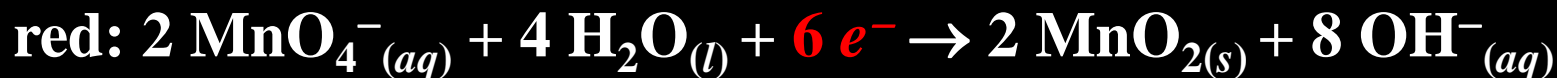
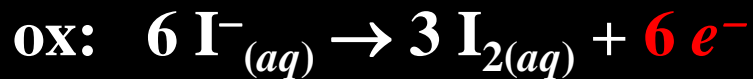


Ισοστάθμιση ηλεκτρονίων στις δύο ημιαντιδράσεις:





Πρόσθεση ημιαντιδράσεων:



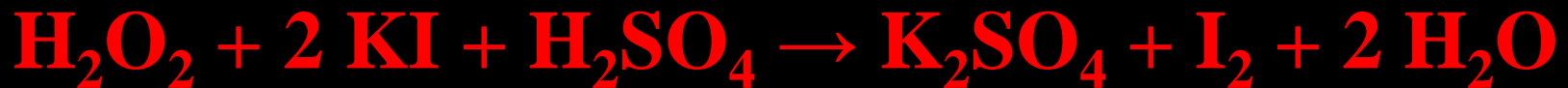
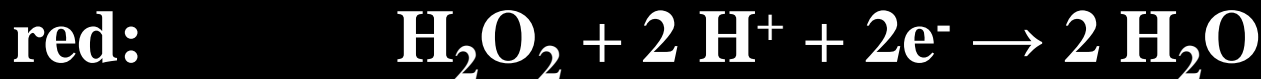
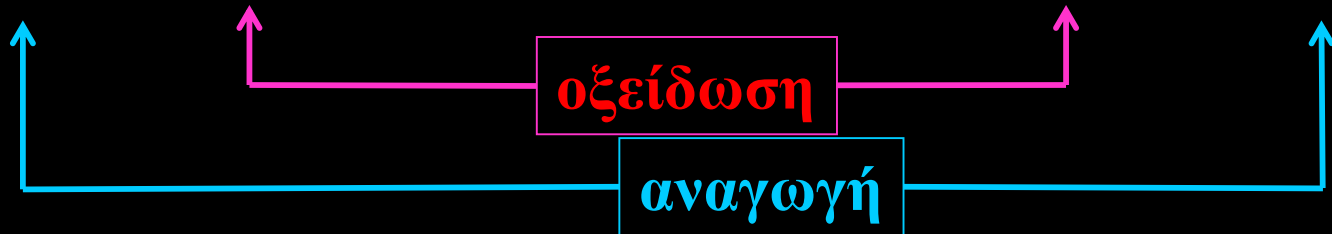
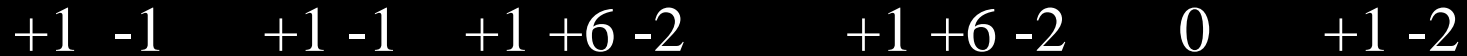
Έλεγχος

Αντιδρώντα	Στοιχείο	Προϊόντα
6	I	6
2	Mn	2
12	O	12
8	H	8
-8	φορτίο	-8

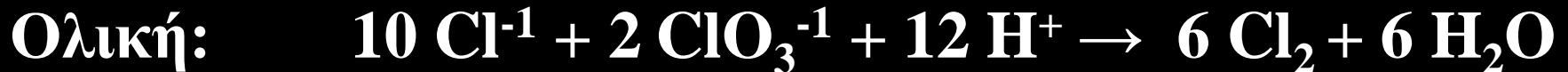
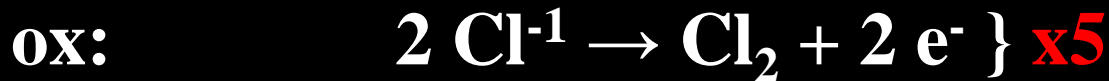
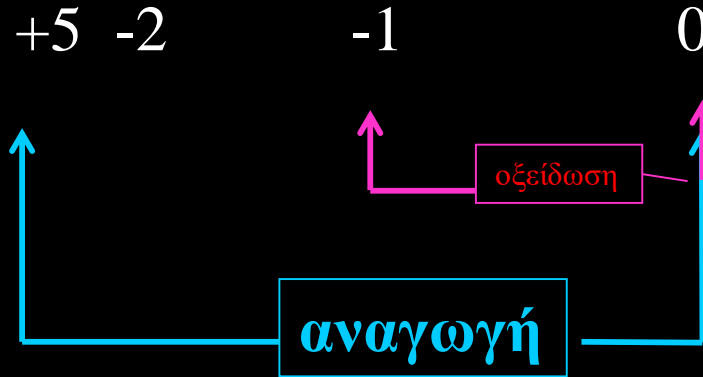
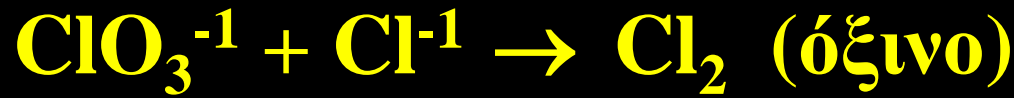


Όχι σε αλκαλικό περιβάλλον – n=6

Ισοσταθμίστε:



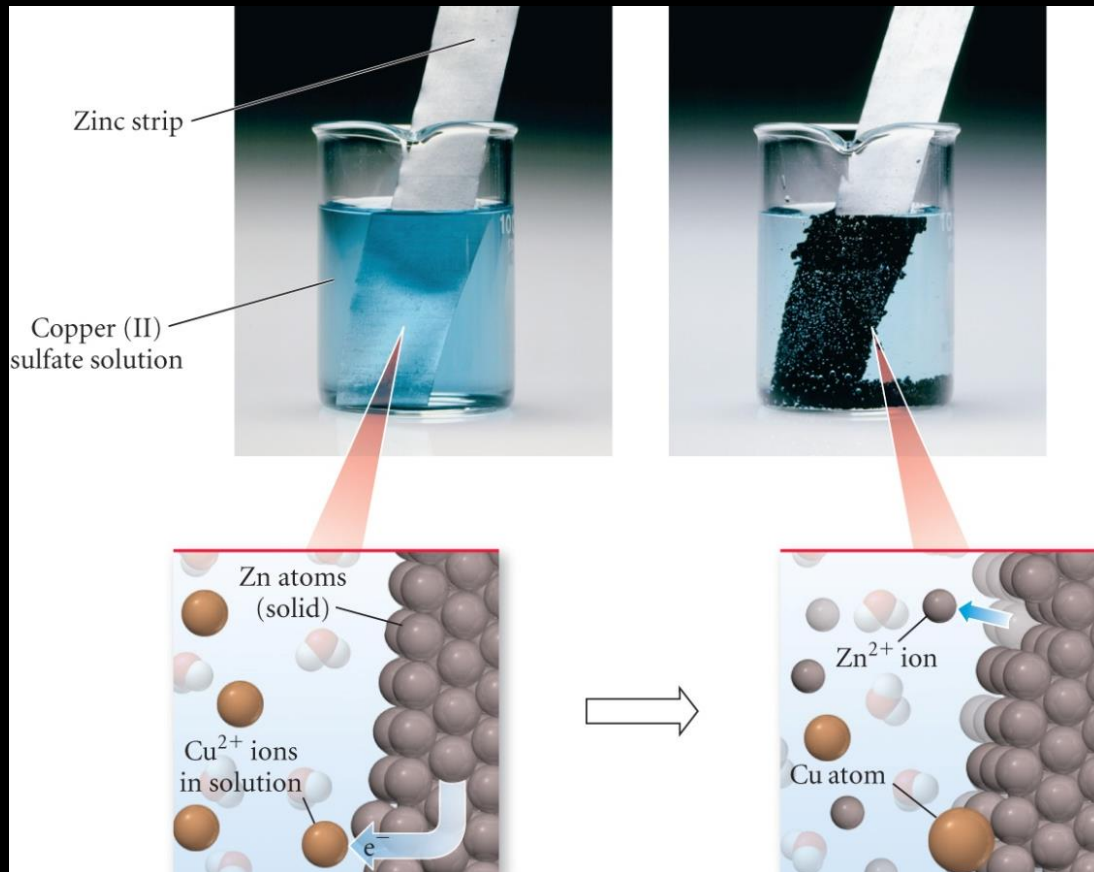
Ισοσταθμίστε:



Με απλοποίηση:

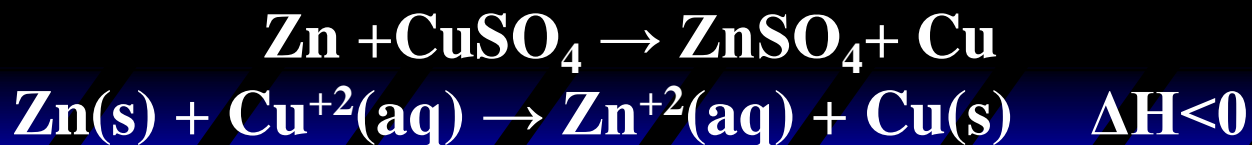


Άμεση μεταφορά ηλεκτρονίων σε οξειδοαναγωγική αντίδραση



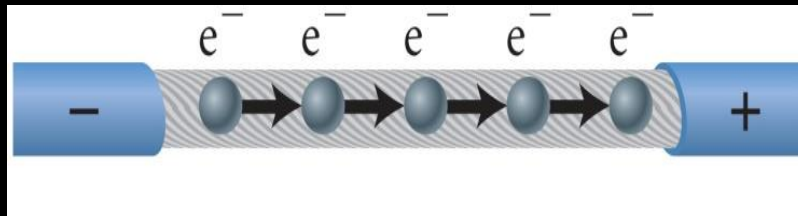
*Επιχάλκωση
Τζημα χαλκού*

*Αποχρωματισμός
διαλύματος*



Οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις και ηλεκτρικό ρεύμα

- ◆ Μεταφέρουν ηλεκτρόνια από μια ένωση σε άλλη
- ◆ Συνεπώς έχουν τη δυνατότητα να παράγουν ηλεκτρικό ρεύμα
- ◆ Για να χρησιμοποιηθεί το ηλεκτρικό ρεύμα πρέπει να διαχωριστεί ο χώρος όπου πραγματοποιείται οξείδωση από το χώρο που πραγματοποιείται αναγωγή



Ηλεκτροχημικά στοιχεία

- ◆ Χημική ενέργεια \leftrightarrow ηλεκτρική ενέργεια
- ◆ Αυθόρμητες οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα στο **βολταϊκό (ή γαλβανικό) στοιχείο (ή μπαταρία)**
- ◆ Μη-αυθόρμητες οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα στο **ηλεκτρολυτικό στοιχείο** με την προσθήκη ηλεκτρικού ρεύματος
- ◆ Χωριστές αντιδράσεις οξείδωσης-αναγωγής: **ημιαντιδράσεις στα ημιστοιχεία**
- ◆ Η κίνηση ηλεκτρονίων μέσω καλωδίου και η κίνηση ανιόντων-κατιόντων εντός των διαλυμάτων και του ηλεκτρολυτικού συνδέσμου αποτελούν ηλεκτρικό κύκλωμα

Ηλεκτρόδια

Απαιτούνται αγώγιμα στερεά (μέταλλα ή γραφίτης):

«**ηλεκτρόδια**» για τη μεταφορά e^- από τα ημιστοιχεία μέσω εξωτερικού κυκλώματος (καλωδίου) που μπορεί να συμμετέχουν ή όχι στις ημιαντιδράσεις - Ανταλλαγή ιόντων μεταξύ των ημιστοιχείων

◆ Άνοδος

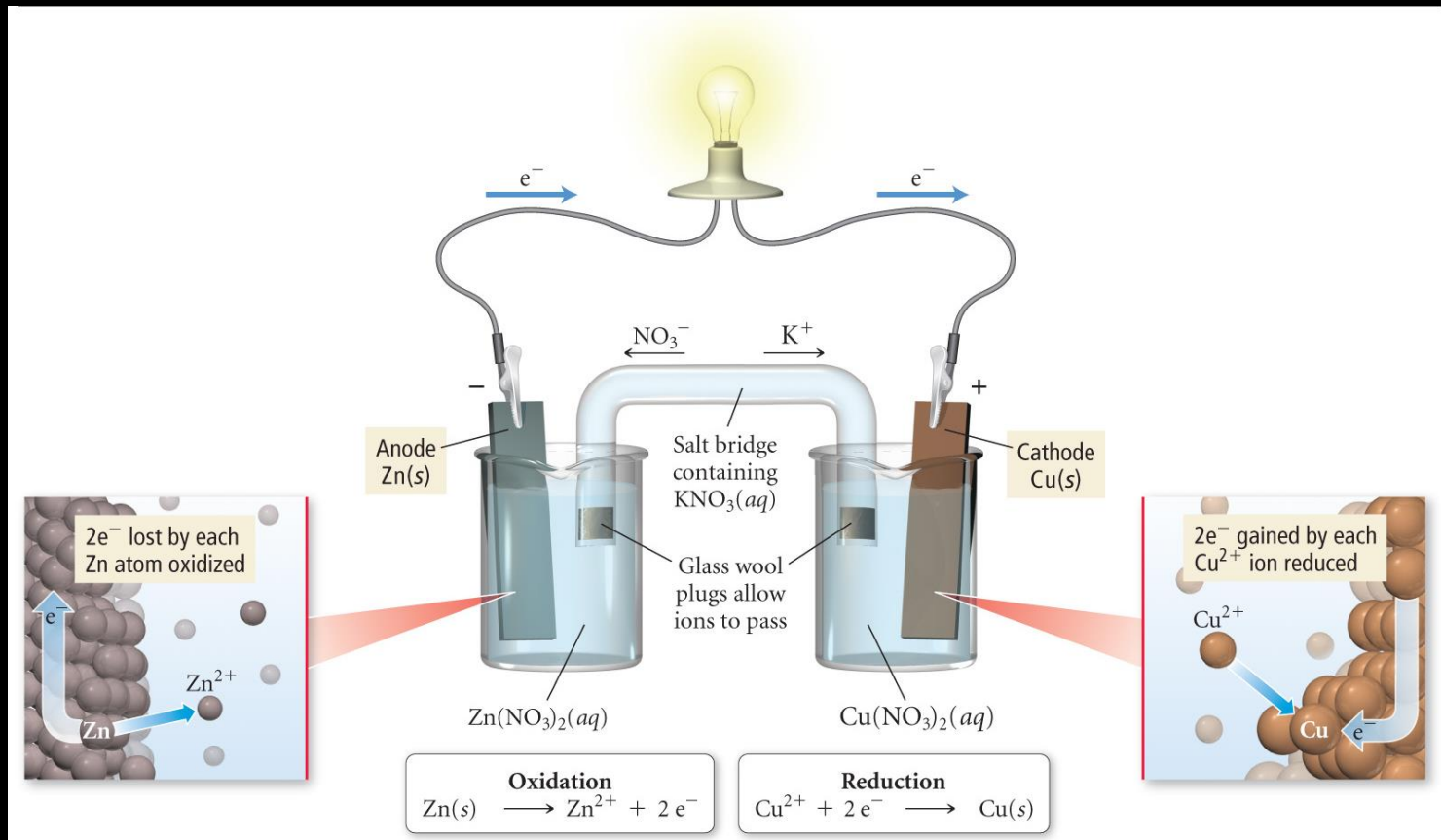
- Ηλεκτρόδιο όπου πραγματοποιείται οξείδωση
- Πηγή ηλεκτρονίων → αρνητικός (-) πόλος
- Προσελκύονται ανιόντα στο διάλυμα της

◆ Κάθοδος

- Ηλεκτρόδιο όπου πραγματοποιείται αναγωγή
- Έλκει ηλεκτρόνια → θετικός (+) πόλος
- Προσελκύονται κατιόντα στο διάλυμα της

[Στα ηλεκτρολυτικά στοιχεία η πολικότητα αντίστροφη]

Έμμεση μεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ ατόμων: παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος μέσω καλωδίου στο βολταϊκό στοιχείο



Διάλυση Zn

Εναπόθεση Cu

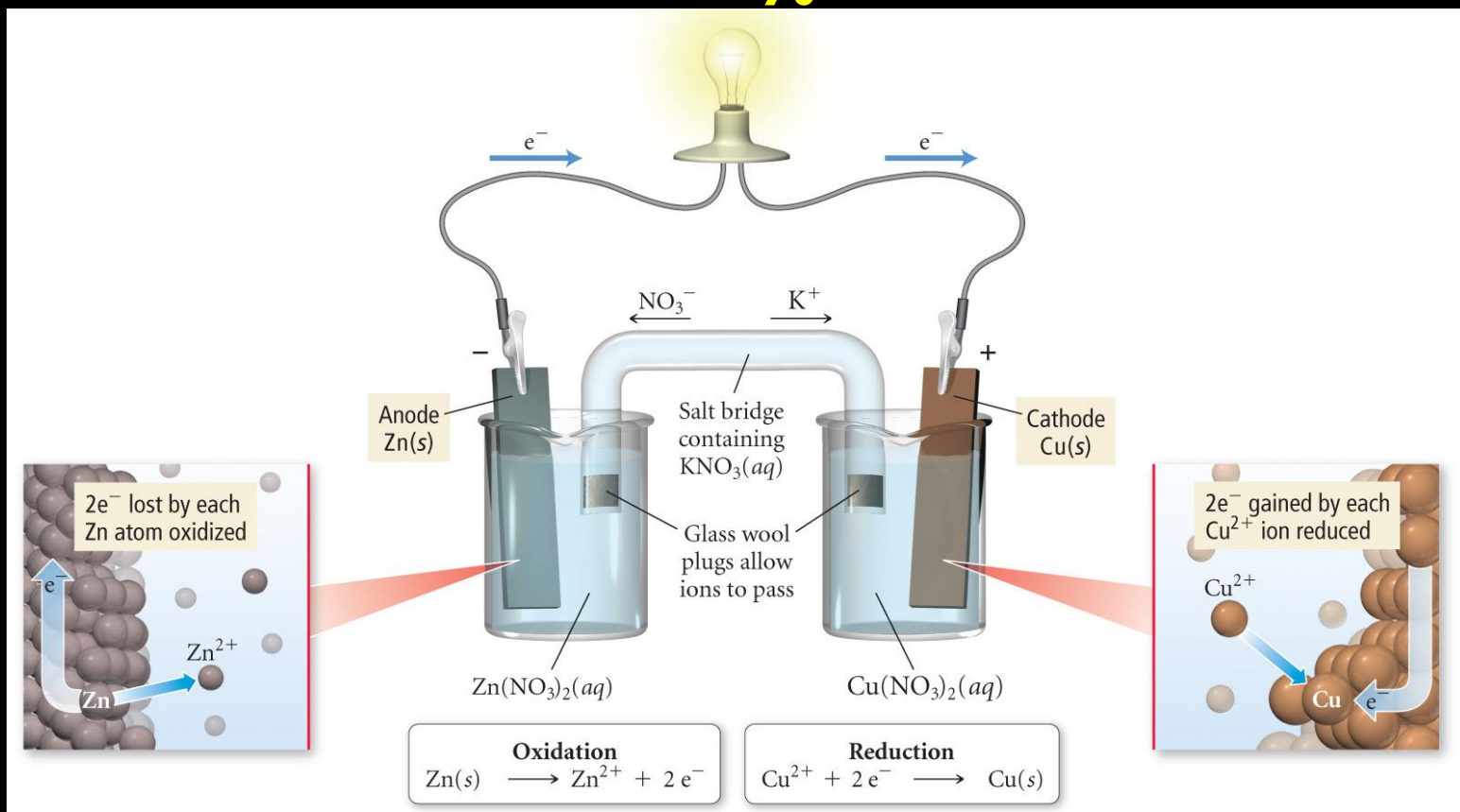
Αύξηση Zn^{2+}

Μείωση Cu^{+2}

Κίνηση ανιόντων (\leftarrow) – Κίνηση κατιόντων (\rightarrow)



Βολταϊκό στοιχείο Daniell



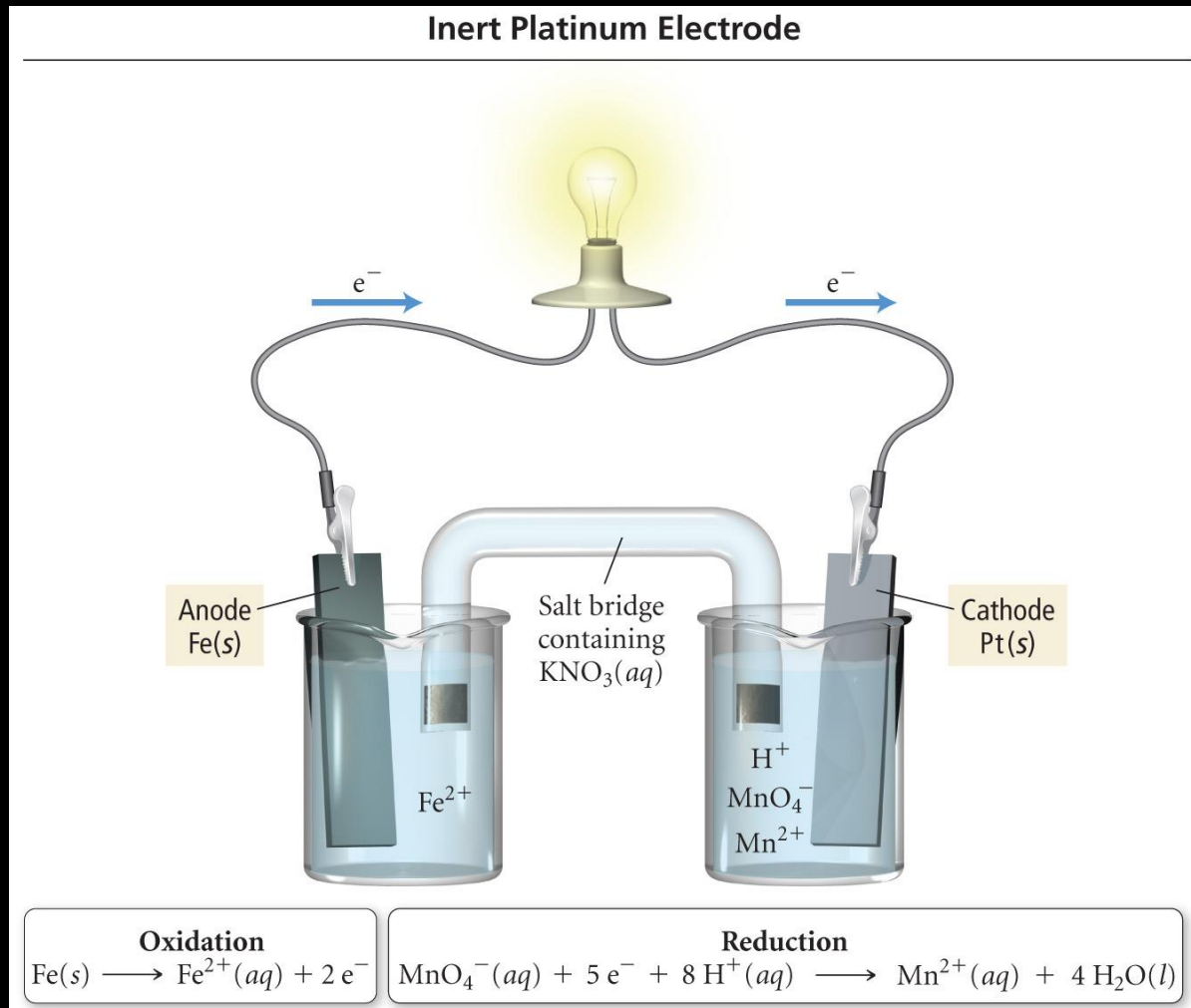
Η γέφυρα άλατος (ηλεκτρολυτικός σύνδεσμος) επιτρέπει την κίνηση ιόντων και απαιτείται για να κλείσει το κύκλωμα και να

διατηρηθεί ισορροπία φορτίων
 KNO_3 ή KCl ή NH_4Cl ή NH_4NO_3
σε άγαρ (gel) με πόματα ναλοβάμβακα

Σημειογραφία ηλεκτροχημικών στοιχείων

- ◆ Συντμημένος γραμμικός τρόπος συμβολισμού:
ηλεκτρόδιο | ηλεκτρολύτης || ηλεκτρολύτης | ηλεκτρόδιο
- ◆ Ημιστοιχείο οξείδωσης πάντοτε στα αριστερά-
Ημιστοιχείο αναγωγής στα δεξιά
- ◆ Μονή κάθετη γραμμή | = διαχωρισμός φάσεων
 - Για πολλαπλούς ηλεκτρολύτες στην ίδια φάση χρησιμοποιείται (,)
 - Συχνά χρησιμοποιείται **αδρανές ηλεκτρόδιο**
- ◆ Διπλή κάθετη γραμμή || = γέφυρα άλατος

Παράδειγμα γραμμικής σημειογραφίας



Ένταση και δυναμικό

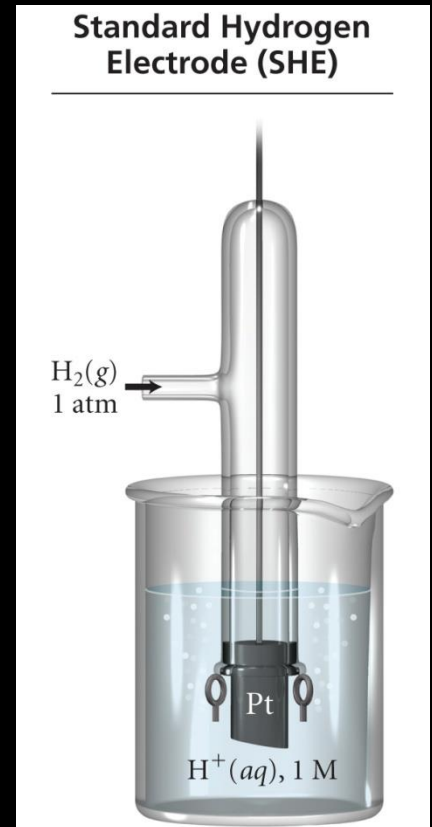
- ◆ Αριθμός των ηλεκτρονίων στη μονάδα του χρόνου → **ένταση $I = q/t$**
 - μονάδα = 1 Ampere
 - $1 \text{ A} = 1 \text{ Coulomb/sec}$
 - Φορτίο $1 e^- = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Cb}$
 - $1 \text{ A} = 6,242 \cdot 10^{18} \text{ ηλεκτρόνια/sec}$
- ◆ Διαφορά της δυναμικής ενέργειας μεταξύ αντιδρώντων και προϊόντων είναι το **δυναμικό** του στοιχείου: έργο ανά φορτίο ($V = w/q \Rightarrow w = V \cdot q = V \cdot I \cdot t$)
 - Μονάδα S.I. = 1 Volt
 - $1 \text{ V} = 1 \text{ J /Cb φορτίο}$
 - Η «τάση» που οδηγεί τα ηλεκτρόνια να κινηθούν στο καλώδιο ονομάζεται **Ηλεκτρεγερτική δύναμη (ΗΕΔ, electromotive force, emf)**

Δυναμικό ηλεκτροχημικού στοιχείου

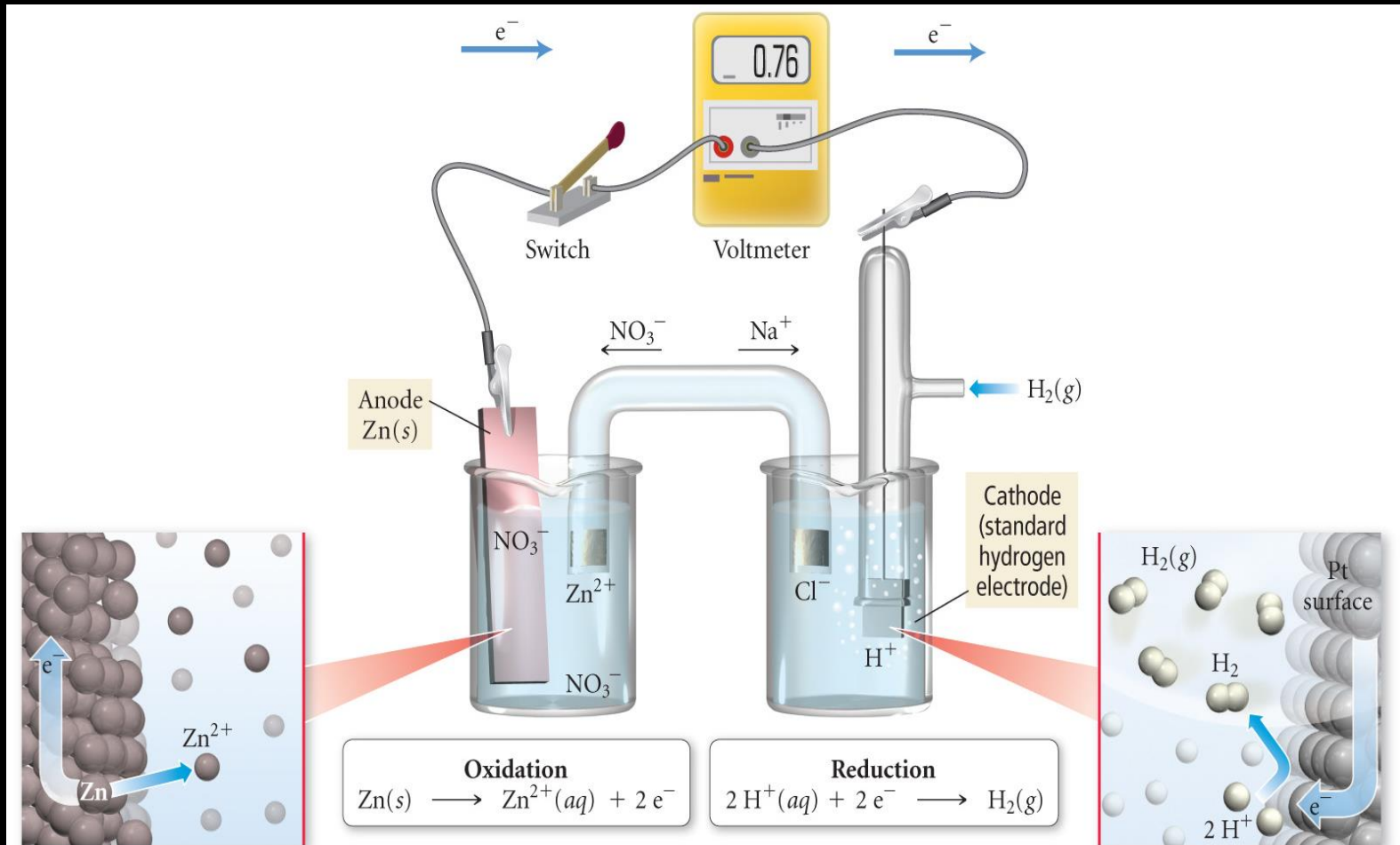
- ◆ Η διαφορά στη δυναμική ενέργεια μεταξύ της ανόδου και της καθόδου σε ένα βολταϊκό στοιχείο μετρείται με βολτόμετρο (χαμηλής αντίστασης) και καλείται **δυναμικό στοιχείου (ΔE)**
- ◆ Εξαρτάται από την σχετική ευκολία με την οποία το οξειδωτικό μέσο ανάγεται στην κάθοδο και το αναγωγικό μέσο οξειδώνεται στην άνοδο
- ◆ Κάτω από πρότυπες συνθήκες καλείται **πρότυπο δυναμικό, ΔE°** ή πιο συχνά **$E^\circ_{\text{στοιχ}}$**
 - 25 °C, 1 atm για αέρια, 1 M συγκέντρωση κάθε διαλυμένης ουσίας, στερεό στην πιο σταθερή μορφή
 - Άθροισμα των πρότυπων δυναμικών των ημιστοιχείων

Πρότυπο δυναμικό αναγωγής

- ◆ Μία ημιαντίδραση με ισχυρή τάση να πραγματοποιηθεί έχει θετικό (+) δυναμικό ημιστοιχείου
- ◆ Όταν δύο ημιστοιχεία συνδέονται, τα ηλεκτρόνια ρέουν από την αντίδραση με την **ισχυρότερη** τάση να πραγματοποιηθεί
- ◆ Δεν μπορούμε να μετρήσουμε τις απόλυτες τάσεις των ημιαντιδράσεων: μόνο **σχετικά** με μια άλλη ημιαντίδραση που διαλέγουμε ως ημιαντίδραση αναφοράς
- ◆ Ως **πρότυπη ημιαντίδραση αναφοράς** επιλέγηκε η αντίδραση του ζεύγους H^+ / H_2 κάτω από πρότυπες συνθήκες σε ηλεκτρόδιο Pt \rightarrow δυναμικό = 0 V
 - **Πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου, SHE**



Μέτρηση δυναμικού ημιστοιχείου αναφορικά με SHE



Το SHE συμπεριφέρεται στο πείραμα αυτό ως κάθοδος (αναγωγή H^{+})

Πρότυπα δυναμικά αναγωγής σε υδατικά διαλύματα

TABLE 18.1 Standard Reduction Potentials at 25 °C

	Reduction Half-Reaction	E° (V)	
Stronger oxidizing agent ↑	$F_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2F^-(aq)$	2.87	Weaker reducing agent ↓
	$H_2O_2(aq) + 2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow 2H_2O(l)$	1.78	
	$PbO_2(s) + 4H^+(aq) + SO_4^{2-}(aq) + 2e^- \longrightarrow PbSO_4(s) + 2H_2O(l)$	1.69	
	$MnO_4^-(aq) + 4H^+(aq) + 3e^- \longrightarrow MnO_2(s) + 2H_2O(l)$	1.68	
	$MnO_4^-(aq) + 8H^+(aq) + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4H_2O(l)$	1.51	
	$Au^{3+}(aq) + 3e^- \longrightarrow Au(s)$	1.50	
	$PbO_2(s) + 4H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow Pb^{2+}(aq) + 2H_2O(l)$	1.46	
	$Cl_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-(aq)$	1.36	
	$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14H^+(aq) + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O(l)$	1.33	
	$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \longrightarrow 2H_2O(l)$	1.23	
	$MnO_2(s) + 4H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 2H_2O(l)$	1.21	
	$IO_3^-(aq) + 6H^+(aq) + 5e^- \longrightarrow \frac{1}{2}I_2(aq) + 3H_2O(l)$	1.20	
	$VO_2^+(aq) + 2H^+(aq) + e^- \longrightarrow VO^{2+}(aq) + H_2O(l)$	1.00	
	$Br_2(l) + 2e^- \longrightarrow 2Br^-(aq)$	1.09	
	$NO_3^-(aq) + 4H^+(aq) + 3e^- \longrightarrow NO(s) + 2H_2O(l)$	0.96	
	$ClO_2(g) + e^- \longrightarrow ClO_2^-(aq)$	0.95	
	$Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)$	0.80	
	$Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq)$	0.77	
	$O_2(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow H_2O_2(aq)$	0.70	
	$MnO_4^-(aq) + e^- \longrightarrow MnO_4^{2-}(aq)$	0.56	
$I_2(s) + 2e^- \longrightarrow 2I^-(aq)$	0.54		
$Cu^+(aq) + e^- \longrightarrow Cu(s)$	0.52		
$O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^- \longrightarrow 4OH^-(aq)$	0.40		
$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$	0.34		
$SO_4^{2-}(aq) + 4H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow H_2SO_3(aq) + H_2O(l)$	0.20		
$Cu^{2+}(aq) + e^- \longrightarrow Cu^+(aq)$	0.16		
$Sn^{4+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Sn^{2+}(aq)$	0.15		
	$2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow H_2(s)$	0	


Θετικές
Τιμές
 E°


Το SHE συμπεριφέρεται εδώ ως άνοδος (οξείδωση υδρογόνου)

Πρότυπα δυναμικά αναγωγής σε υδατικά διαλύματα #2

Αρνητικές
Τιμές E^0

	$2\text{H}^+(aq) + 2\text{e}^-$	$\longrightarrow \text{H}_2(s)$	0
	$\text{Fe}^{3+}(aq) + 3\text{e}^-$	$\longrightarrow \text{Fe}(s)$	-0.036
	$\text{Pb}^{2+}(aq) + 2\text{e}^-$	$\longrightarrow \text{Pb}(s)$	-0.13
	$\text{Sn}^{2+}(aq) + 2\text{e}^-$	$\longrightarrow \text{Sn}(s)$	-0.14
	$\text{Ni}^{2+}(aq) + 2\text{e}^-$	$\longrightarrow \text{Ni}(s)$	-0.23
	$\text{Cd}^{2+}(aq) + 2\text{e}^-$	$\longrightarrow \text{Cd}(s)$	-0.40
	$\text{Fe}^{2+}(aq) + 2\text{e}^-$	$\longrightarrow \text{Fe}(s)$	-0.45
	$\text{Cr}^{3+}(aq) + \text{e}^-$	$\longrightarrow \text{Cr}^{2+}(aq)$	-0.50
	$\text{Zn}^{2+}(aq) + 2\text{e}^-$	$\longrightarrow \text{Zn}(s)$	-0.76
	$\text{Cr}^{3+}(aq) + 3\text{e}^-$	$\longrightarrow \text{Cr}(s)$	-0.73
	$2\text{H}_2\text{O}(l) + 2\text{e}^-$	$\longrightarrow \text{H}_2(g) + 2\text{OH}^-(aq)$	-0.83
	$\text{Mn}^{2+}(aq) + 2\text{e}^-$	$\longrightarrow \text{Mn}(s)$	-1.18
	$\text{Al}^{3+}(aq) + 3\text{e}^-$	$\longrightarrow \text{Al}(s)$	-1.66
	$\text{Mg}^{2+}(aq) + 2\text{e}^-$	$\longrightarrow \text{Mg}(s)$	-2.37
	$\text{Na}^+(aq) + \text{e}^-$	$\longrightarrow \text{Na}(s)$	-2.71
	$\text{Ca}^{2+}(aq) + 2\text{e}^-$	$\longrightarrow \text{Ca}(s)$	-2.76
	$\text{Ba}^{2+}(aq) + 2\text{e}^-$	$\longrightarrow \text{Ba}(s)$	-2.90
	$\text{K}^+(aq) + \text{e}^-$	$\longrightarrow \text{K}(s)$	-2.92
	$\text{Li}^+(aq) + \text{e}^-$	$\longrightarrow \text{Li}(s)$	-3.04

 Weaker oxidizing agent

 Stronger reducing agent

Το SHE συμπεριφέρεται εδώ ως κάθοδος (αναγωγή H^+)

Πρότυπο δυναμικό κάθε ημιαντίδρασης
μετρείται σε βολταϊκό στοιχείο μαζί με το SHE 38

**Πρότυπα
μετασχηματισμένα
δυναμικά αναγωγής
βιοχημικών
ημιαντιδράσεων**

E'°
στοιχ

Για:

-pH = 7

-25 °C

TABLE 13-7 Standard Reduction Potentials of Some Biologically Important Half-Reactions, at pH 7.0 and 25 °C (298 K)

Half-reaction	E'° (V)
$\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$	0.816
$\text{Fe}^{3+} + e^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}$	0.771
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	0.421
Cytochrome <i>f</i> (Fe^{3+}) + $e^- \longrightarrow$ cytochrome <i>f</i> (Fe^{2+})	0.365
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ (ferricyanide) + $e^- \longrightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	0.36
Cytochrome <i>a</i> ₃ (Fe^{3+}) + $e^- \longrightarrow$ cytochrome <i>a</i> ₃ (Fe^{2+})	0.35
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	0.295
Cytochrome <i>a</i> (Fe^{3+}) + $e^- \longrightarrow$ cytochrome <i>a</i> (Fe^{2+})	0.29
Cytochrome <i>c</i> (Fe^{3+}) + $e^- \longrightarrow$ cytochrome <i>c</i> (Fe^{2+})	0.254
Cytochrome <i>c</i> ₁ (Fe^{3+}) + $e^- \longrightarrow$ cytochrome <i>c</i> ₁ (Fe^{2+})	0.22
Cytochrome <i>b</i> (Fe^{3+}) + $e^- \longrightarrow$ cytochrome <i>b</i> (Fe^{2+})	0.077
Ubiquinone + $2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow$ ubiquinol + H_2	0.045
Fumarate ²⁻ + $2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow$ succinate ²⁻	0.031
$2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2$ (at standard conditions, pH 0)	0.000
Crotonyl-CoA + $2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow$ butyryl-CoA	-0.015
Oxaloacetate ²⁻ + $2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow$ malate ²⁻	-0.166
Pyruvate ⁻ + $2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow$ lactate ⁻	-0.185
Acetaldehyde + $2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow$ ethanol	-0.197
FAD + $2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow$ FADH ₂	-0.219*
Glutathione + $2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow$ 2 reduced glutathione	-0.23
S + $2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow$ H ₂ S	-0.243
Lipoic acid + $2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow$ dihydrolipoic acid	-0.29
NAD ⁺ + $\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow$ NADH	-0.320
NADP ⁺ + $\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow$ NADPH	-0.324
Acetoacetate + $2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow$ β-hydroxybutyrate	-0.346
α-Ketoqlutarate + CO ₂ + $2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow$ isocitrate	-0.38
$2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2$ (at pH 7)	-0.414
Ferredoxin (Fe^{3+}) + $e^- \longrightarrow$ ferredoxin (Fe^{2+})	-0.432

Θετικές
Τιμές E'°

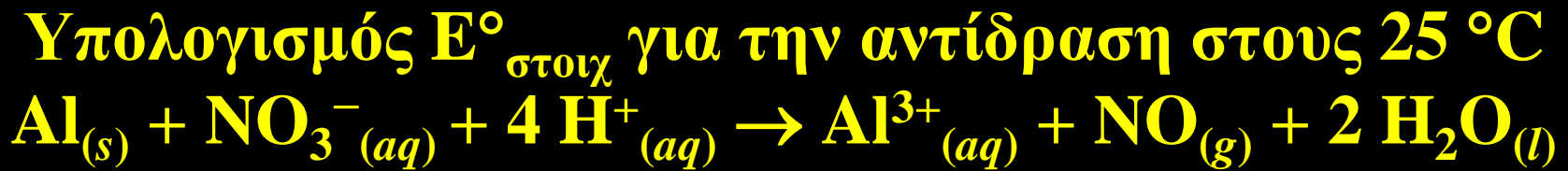
Αρνητικές
Τιμές E'°

Source: Data mostly from Loach, P.A. (1976) In *Handbook of Biochemistry and Molecular Biology*, 3rd edn (Fasman, G.D., ed.), Physical and Chemical Data, Vol. 1, pp. 122-130, CRC Press, Boca Raton, FL.

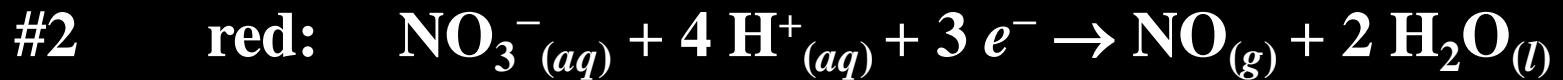
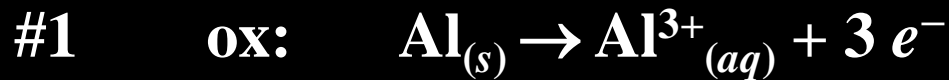
* This is the value for free FAD; FAD bound to a specific flavoprotein (for example succinate dehydrogenase) has a different E'° that depends on its protein environments.

Δυναμικά ημιστοιχείων

- ◆ Ημιαντιδράσεις με ισχυρότερη τάση για αναγωγή από το SHE έχουν θετική (+) τιμή προτύπου δυναμικού αναγωγής (E^0_{red}) και το αντιδρών είναι ισχυρό οξειδωτικό
- ◆ Ημιαντιδράσεις με ισχυρότερη τάση για οξείδωση από το SHE έχουν αρνητική (-) τιμή προτύπου δυναμικού αναγωγής (E^0_{red})
- ◆ $E^0_{\text{στοιχ}} = E^0_{\text{τελ}} - E^0_{\text{αρχ}} = E^0_{\text{καθόδου}} - E^0_{\text{ανόδου}}$
- ◆ $E^0_{\text{στοιχ}} = E^0_{\text{ox}} + E^0_{\text{red}}$
- ◆ $E^0_{\text{ox}} = - E^0_{\text{red}}$
- ◆ Όταν προστίθενται οι τιμές E^0 για τα ημιστοιχεία, **να μην πολλαπλασιάζονται** ακόμη και αν χρειάζεται ο πολλαπλασιασμός των ημιαντιδράσεων για την ισοστάθμιση της ολικής αντίδρασης (E^0 εντατική ιδιότητα)



Ημιαντιδράσεις οξείδωσης-αναγωγής



Από πίνακα ή ως δεδομένα:

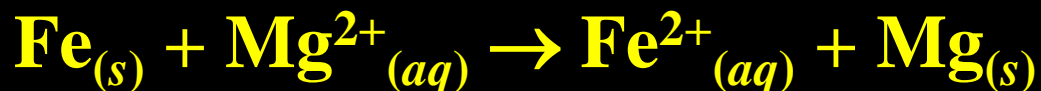
Ημιαντίδραση #1: $E^\circ_{\text{ox}} = - E^\circ_{\text{red}} = -(-1,66) = +1,66 \text{ V}$

Ημιαντίδραση #2: $E^\circ_{\text{red}} = +0,96 \text{ V}$

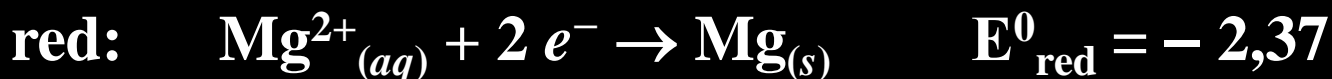
Οι ημιαντιδράσεις αθροίζουν και δίνουν τη τελική αντίδραση

$$E^\circ_{\text{στοιχ}} = E^\circ_{\text{ox}} + E^\circ_{\text{red}} = (+1,66) + (+0,96) = +2,62 \text{ V}$$

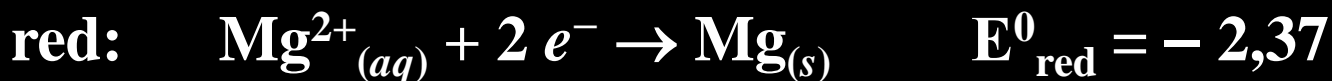
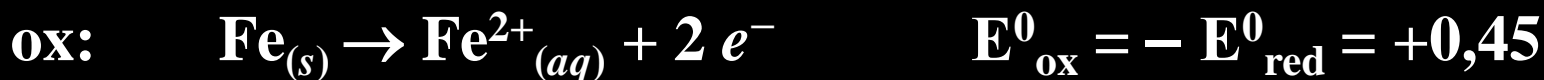
Προβλέψτε εάν η ακόλουθη αντίδραση είναι αυθόρμητη
(σε πρότυπες συνθήκες)



Από πίνακα πρότυπων δυναμικών αναγωγής:



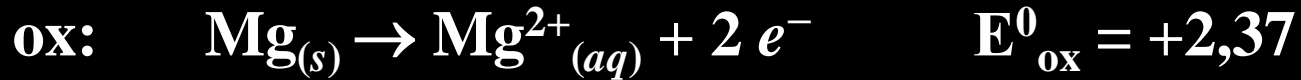
Ημιαντιδράσεις οξείδωσης-αναγωγής:



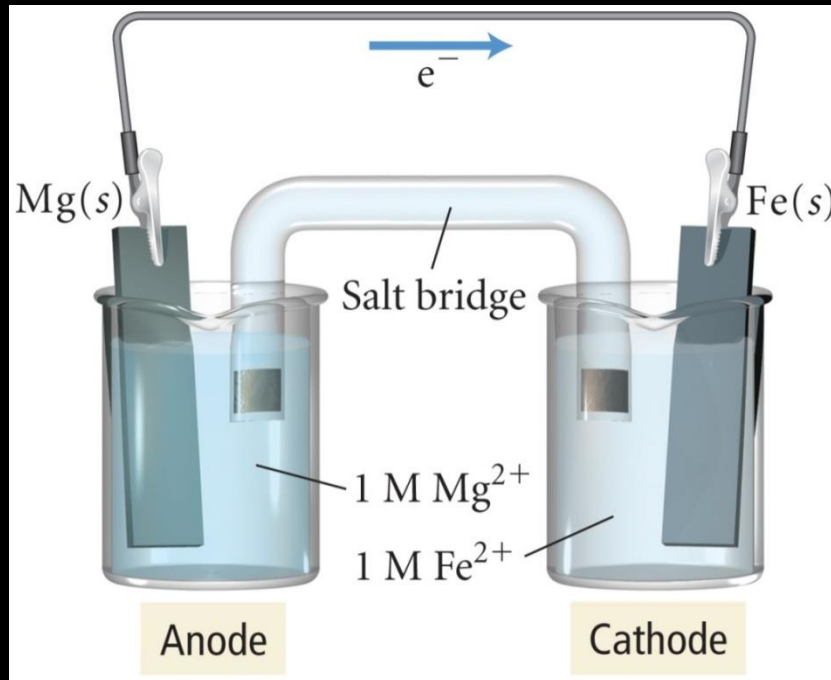
$$E^{\circ}_{\text{στοιχ}} = E^{\circ}_{\text{ox}} + E^{\circ}_{\text{red}} = +0,45 + (-2,37) = - 1,92 \text{ V}$$

Καθώς η αναγωγή του Mg^{2+} είναι κάτω από την αναγωγή του Fe^{2+} στον πίνακα, η αντίδραση είναι **ΜΗ-αυθόρμητη** όπως γράφηκε

Είναι **αυθόρμητη** η αντίστροφη αντίδραση:

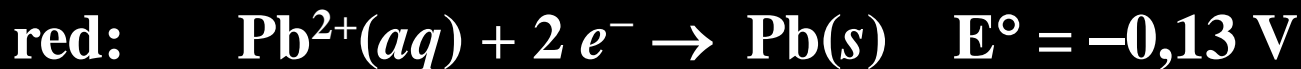
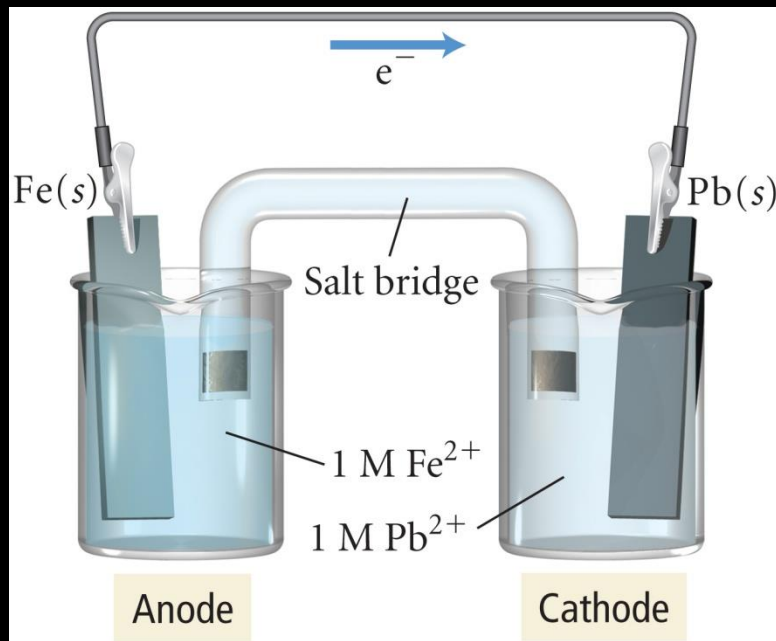


$$E^{\circ}_{\text{στοιχ}} = E^{\circ}_{\text{ox}} + E^{\circ}_{\text{red}} = +2,37 + (-0,45) = +1,92 \text{ V}$$



Οξείδωση στην άνοδο στα αριστερά, ηλεκτρόνια ρέουν από την άνοδο στην κάθοδο

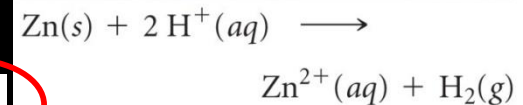
Ημιαντιδράσεις, ολική αντίδραση και E° για το βολταϊκό στοιχείο:



$$E^{\circ}_{\text{στοιχ}} = E^{\circ}_{\text{ox}} + E^{\circ}_{\text{red}} = +0,45 + (-0,13) = +0,32 \text{ V}$$

Προβλέποντας εάν ένα μέταλλο θα διαλυθεί σε οξύ

- ◆ Ένα μέταλλο διαλύεται σε οξύ εάν η αναγωγή του μεταλλικού ιόντος είναι δυσκολότερη της αναγωγής του $\text{H}^+_{(aq)}$
- ◆ Διαλύονται τα μέταλλα των οποίων η αναγωγική αντίδραση βρίσκεται κάτω από την αντίστοιχη του H^+ (στον πίνακα προτύπων δυναμικών αναγωγής)



$2 \text{H}^+(aq) + 2 e^-$	$\longrightarrow \text{H}_2(s)$	0
$\text{Fe}^{3+}(aq) + 3 e^-$	$\longrightarrow \text{Fe}(s)$	-0.036
$\text{Pb}^{2+}(aq) + 2 e^-$	$\longrightarrow \text{Pb}(s)$	-0.13
$\text{Sn}^{2+}(aq) + 2 e^-$	$\longrightarrow \text{Sn}(s)$	-0.14
$\text{Ni}^{2+}(aq) + 2 e^-$	$\longrightarrow \text{Ni}(s)$	-0.23
$\text{Cd}^{2+}(aq) + 2 e^-$	$\longrightarrow \text{Cd}(s)$	-0.40
$\text{Fe}^{2+}(aq) + 2 e^-$	$\longrightarrow \text{Fe}(s)$	-0.45
$\text{Cr}^{3+}(aq) + e^-$	$\longrightarrow \text{Cr}^{2+}(aq)$	-0.50
$\text{Zn}^{2+}(aq) + 2 e^-$	$\longrightarrow \text{Zn}(s)$	-0.76

$$\begin{aligned} E^\circ_{\text{στοιχ}} &= E^\circ_{\text{ox}} + E^\circ_{\text{red}} \\ &= -[-0,76] + 0 = +0,76 \end{aligned}$$

$E^{\circ}_{\text{στοιχ}}$, ΔG° και K

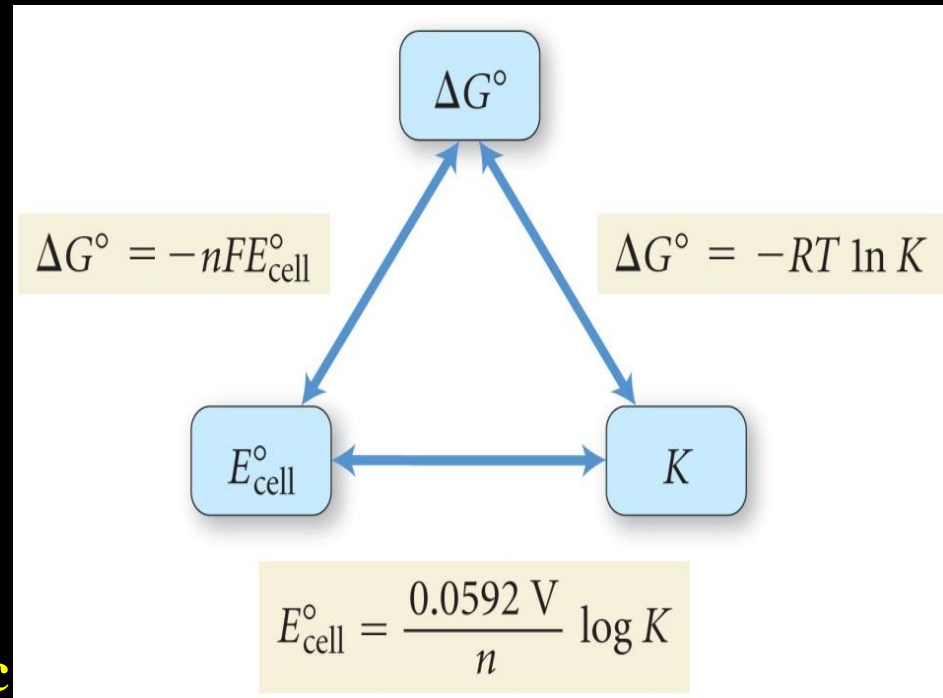
◆ Για μια αυθόρμητη οξειδοαναγωγική αντίδραση:

- Προχωρεί προς τα δεξιά με τα αντιδρώντα σε πρότυπες καταστάσεις

- $\Delta G^{\circ} < 0$ (αρνητικό)

- $E^{\circ} > 0$ (θετικό)

- $K_c > 1$



◆ $\Delta G^{\circ} = w_{\text{max}} = -q \cdot E^{\circ}_{\text{στοιχ}}$

$\Rightarrow -R \cdot T \cdot \ln K_c = -n \cdot F \cdot E^{\circ}_{\text{στοιχ}}$

$\Rightarrow E^{\circ}_{\text{στοιχ}} = \{R \cdot T / n \cdot F\} \cdot \ln K_c$

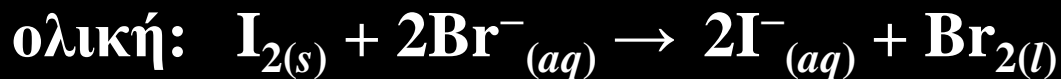
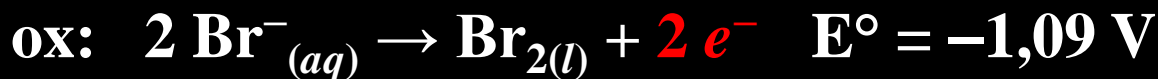
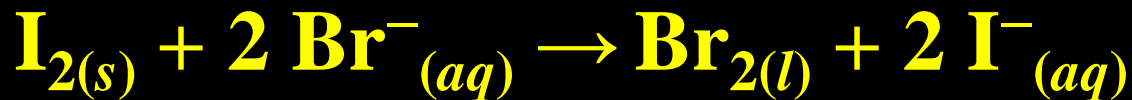
- n ο αριθμός mol των ηλεκτρονίων ισοσταθμισμένης αντίδρασης

- F = σταθερά Faraday = φορτίο 1 mol $e^{-} = 1,602 \cdot 10^{-19}$ Cb

* $6,022 \cdot 10^{23} e^{-} / \text{mole} = 96.485$ Cb/mol e^{-}

◆ $E^{\circ}_{\text{στοιχ}} = \{0,0592 \text{ V}/n\} \cdot \log K_c$ στους 25°C

Υπολογισμός ΔG° για την αντίδραση



$$E^\circ_{\text{στοιχ}} = E^\circ_{\text{ox}} + E^\circ_{\text{red}} = (-1,09) + (+0,54) = -0,55 \text{ V}$$

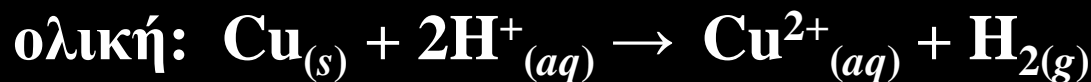
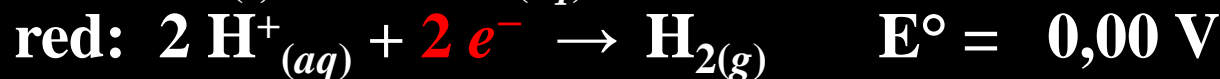
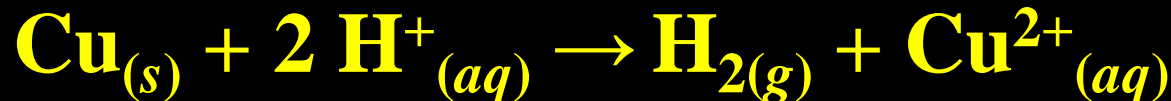
$$\Delta G^\circ = -n \cdot F \cdot E^\circ_{\text{στοιχ}}$$

$$\Delta G^\circ = -\left(2 \text{ mol } e^-\right) \left(96.485 \frac{\text{Cb}}{\text{mol } e^-}\right) \left(-0,55 \frac{\text{J}}{\text{Cb}}\right)$$

$$\Delta G^\circ = +1,1 \times 10^5 \text{ J}$$

Καθώς η ΔG° είναι θετική (+), η προς τα δεξιά αντίδραση δεν είναι αυθόρμητη κάτω από πρότυπες συνθήκες

Υπολογισμός K_c στους $25\text{ }^\circ\text{C}$ για την αντίδραση



$$E^\circ_{\text{στοιχ}} = E^\circ_{\text{ox}} + E^\circ_{\text{red}} = 0 + (-0,34) = -0,34\text{ V μη-αυθόρμητη}$$

$$E^\circ_{\text{στοιχ}} = \{0,0592\text{ V/n}\} \cdot \log K_c$$

$$\log K_c = (-0,34\text{ V}) \frac{(2)}{0,0592\text{ V}} = -11,5$$

$$K_c = 10^{-11,5} = 3,2 \times 10^{-12}$$

καθώς $K_c \ll 1$, η θέση της ισορροπίας είναι αρκετά προς τα αριστερά σε πρότυπες συνθήκες

Εξίσωση Nernst σε μη-πρότυπες συνθήκες

◆ $\Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln Q$

◆ $-n \cdot F \cdot E_{\text{στοιχ}} = -n \cdot F \cdot E^0_{\text{στοιχ}} + R \cdot T \cdot \ln Q \Rightarrow$

◆ $E_{\text{στοιχ}} = E^0_{\text{στοιχ}} - \{R \cdot T / n \cdot F\} \cdot \ln Q$

◆ Επίδραση T

◆ **$E = E^\circ - (0,0592 \text{ V}/n) \cdot \log Q$** στους 25 °C

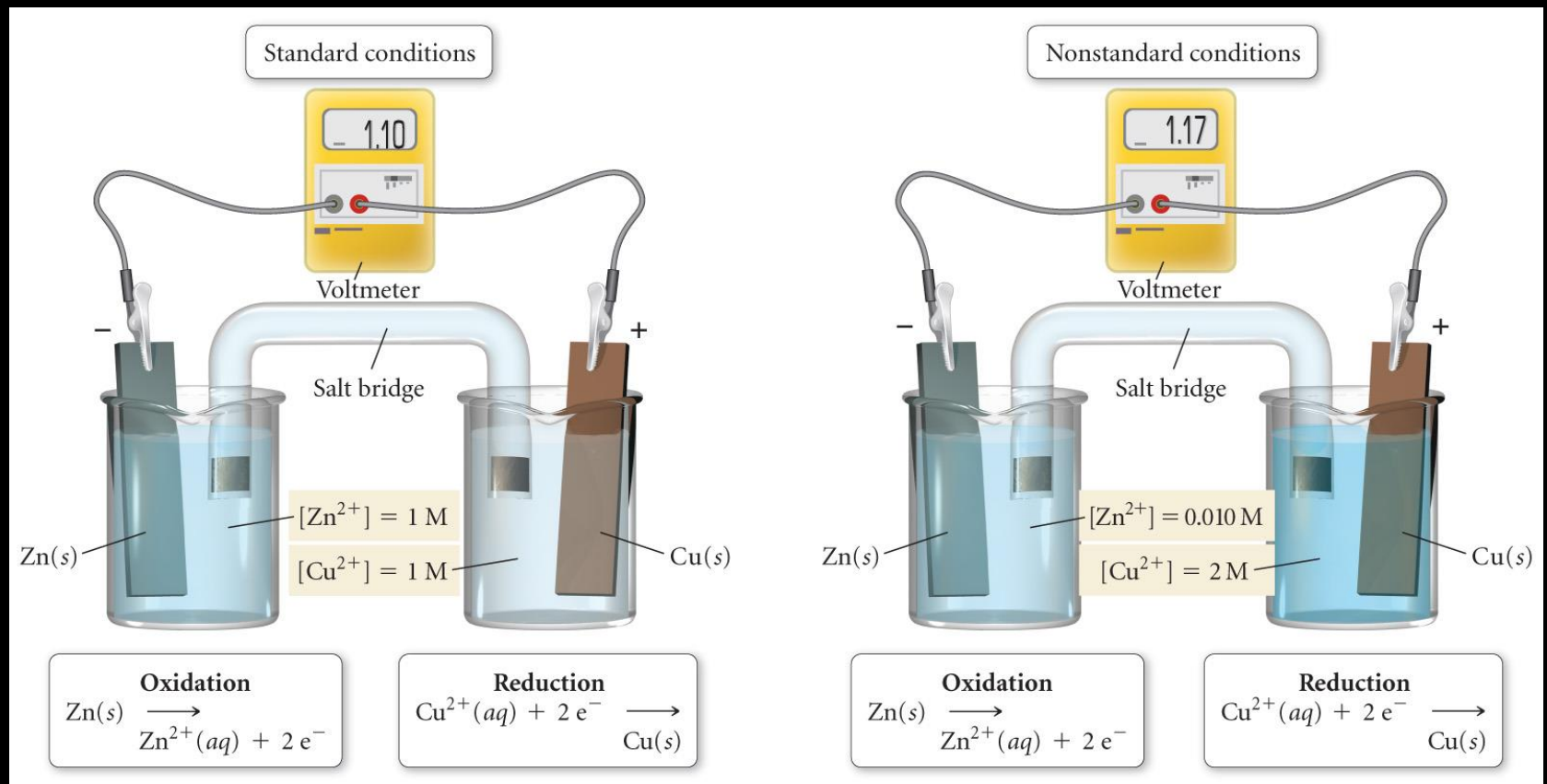
– όταν $Q = 1$, $\log 1 = 0 \Rightarrow E_{\text{στοιχ}} = E^0_{\text{στοιχ}}$

– όταν $Q < 1$, $E_{\text{στοιχ}} > E^0_{\text{στοιχ}}$

– όταν $Q > 1$, $E_{\text{στοιχ}} < E^0_{\text{στοιχ}}$

– όταν $Q = K_c$, $E_{\text{στοιχ}} = E^0_{\text{στοιχ}} - \{R \cdot T / n \cdot F\} \cdot \ln K_c = 0$

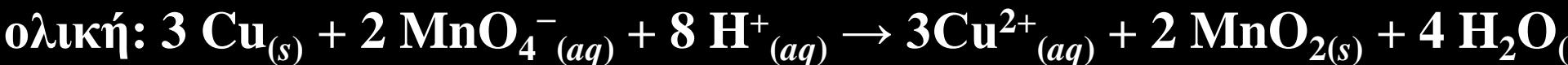
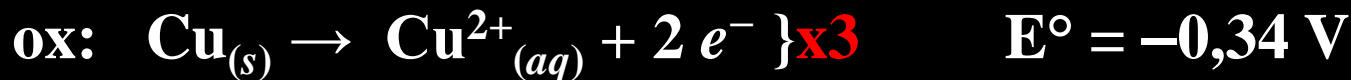
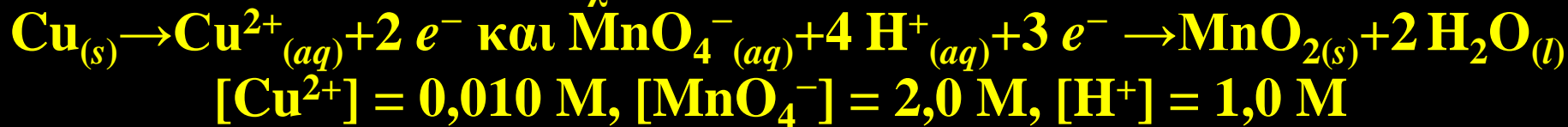
$E_{\text{στοιχ}}$ σε μη-πρότυπες συνθήκες



$$E_{\text{στοιχ}} = E^{\circ}_{\text{στοιχ}} - \left\{ \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \right\} \cdot \ln Q$$

$$Q = \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} < 1 \Rightarrow E_{\text{στοιχ}} > E^{\circ}_{\text{στοιχ}}$$

Υπολογισμός $E_{\text{στοιχ}}$ στους $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ για το στοιχείο με:



$$E^{\circ}_{\text{στοιχ}} = E^{\circ}_{\text{ox}} + E^{\circ}_{\text{red}} = (-0,34) + (+1,68) = +1,34 \text{ V}$$

$$E_{\text{στοιχ}} = E^{\circ}_{\text{στοιχ}} - \frac{0,0592 \text{ V}}{n} \log Q$$

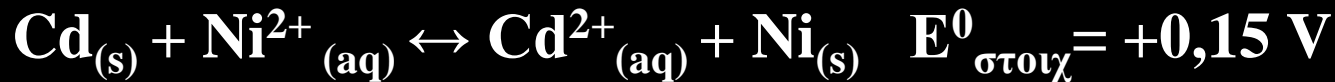
$$E_{\text{στοιχ}} = E^{\circ}_{\text{στοιχ}} - \frac{0,0592 \text{ V}}{n} \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]^3}{[\text{MnO}_4^{-}]^2 [\text{H}^{+}]^8}$$

$$E_{\text{στοιχ}} = 1,34 \text{ V} - \frac{0,0592 \text{ V}}{6} \log \frac{[0,010]^3}{[2,0]^2 [1,0]^8}$$

$$E_{\text{στοιχ}} = 1,41 \text{ V}$$

$E_{\text{στοιχ}} > E^{\circ}_{\text{στοιχ}}$ όπως αναμένεται καθώς $Q < 1$: $[\text{MnO}_4^{-}] > 1 \text{ M}$ και $[\text{Cu}^{2+}] < 1 \text{ M}$

Άσκηση $E_{\text{στοιχ}}$



Να υπολογισθεί το $E_{\text{στοιχ}}$ στους 25 °C:

A) $[\text{Ni}^{2+}] = 1 \text{ M}$ $[\text{Cd}^{2+}] = 0,1 \text{ M}$

B) $[\text{Ni}^{2+}] = 10^{-5} \text{ M}$ $[\text{Cd}^{2+}] = 10 \text{ M}$

n=2

$$E_{\text{στοιχA}} = 0,15 - \{0,0592 \text{ V}/2\} \cdot \log 0,1/1 = +0,18 \text{ V}$$

$$E_{\text{στοιχB}} = 0,15 - \{0,0592 \text{ V}/2\} \cdot \log 10/ 10^{-5} = -0,03 \text{ V}$$

Σύμφωνα με αρχή Le Chatelier

*Αλλαγή πρόσημου και φοράς ηλεκτρικού ρεύματος
με αλλαγή συγκεντρώσεων!*

Υπολογισμός E^0 ημιαντίδρασης από πρόσθεση δύο άλλων

$$\Delta G^0 = \Delta G^0_1 + \Delta G^0_2$$

$$\Rightarrow -n \cdot F \cdot E^0 = -n_1 \cdot F \cdot E^0_1 - n_2 \cdot F \cdot E^0_2$$

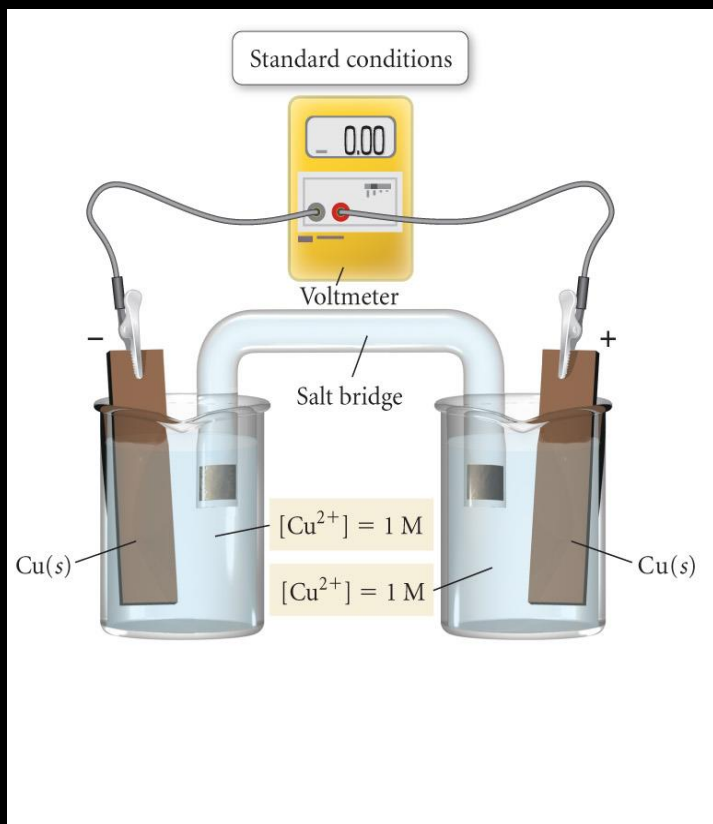
$$\Rightarrow n \cdot E^0 = n_1 \cdot E^0_1 + n_2 \cdot E^0_2$$

$$\Rightarrow E^0 = \{n_1 \cdot E^0_1 + n_2 \cdot E^0_2\} / n$$

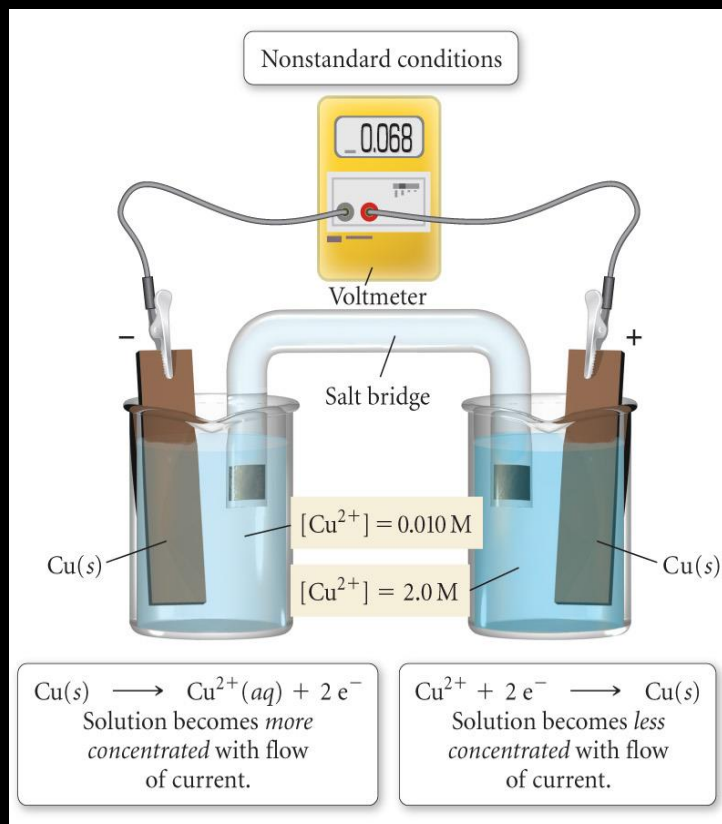
Ηλεκτροχημικά στοιχεία διαφοράς συγκέντρωσης (concentration cells)

- ◆ Είναι δυνατόν να έχουμε αυθόρμητη αντίδραση εάν οι αντιδράσεις οξείδωσης και αναγωγής είναι ίδιες: αρκεί οι συγκεντρώσεις ηλεκτρολυτών να είναι διαφορετικές
- ◆ Όταν χωρίζονται από μεμβράνη καλούνται **ηλεκτρόδια μεμβράνης**
- ◆ Τα ηλεκτρόνια θα ρέουν από το ηλεκτρόδιο στο αραιότερο διάλυμα προς το ηλεκτρόδιο στο πιο πυκνό διάλυμα
 - Η οξείδωση στο ηλεκτρόδιο με το πιο αραιό διάλυμα (άνοδος) θα αυξήσει τη συγκέντρωση του ιόντος
 - Η αναγωγή του ιόντος στο ηλεκτρόδιο με το πιο πυκνό διάλυμα (κάθοδος) θα μειώσει τη συγκέντρωση του
 - Η ροή θα σταματήσει όταν οι συγκεντρώσεις γίνουν ίσες

Ηλεκτροχημικά στοιχεία διαφοράς συγκέντρωσης



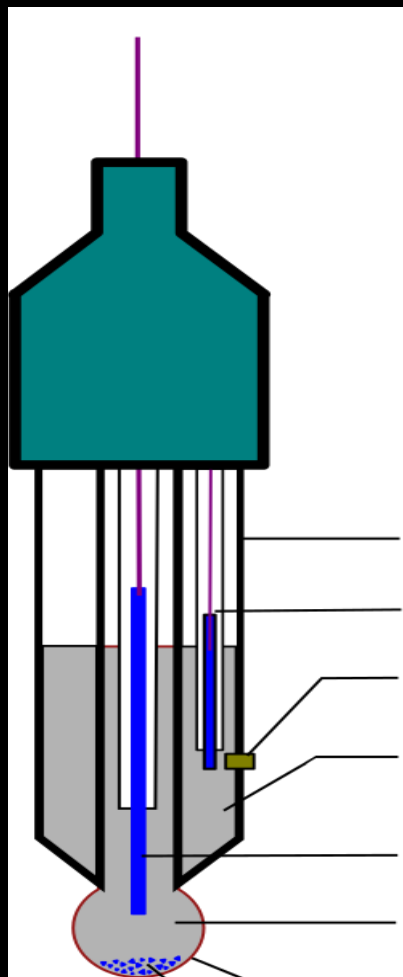
Όταν οι συγκεντρώσεις στα ημιστοιχεία είναι ίσες δεν υπάρχει διαφορά στην ενέργεια μεταξύ τους και δε ρέουν ηλεκτρόνια



Όταν οι συγκεντρώσεις στα ημιστοιχεία είναι διαφορετικές, τα ηλεκτρόνια ρέουν από τη μεριά με το αραιότερο διάλυμα (άνοδος) προς το πιο πυκνό διάλυμα (κάθοδος)



Χρήσιμες εφαρμογές στα κλινικά εργαστήρια:



Λεπτή υάλινη μεμβράνη

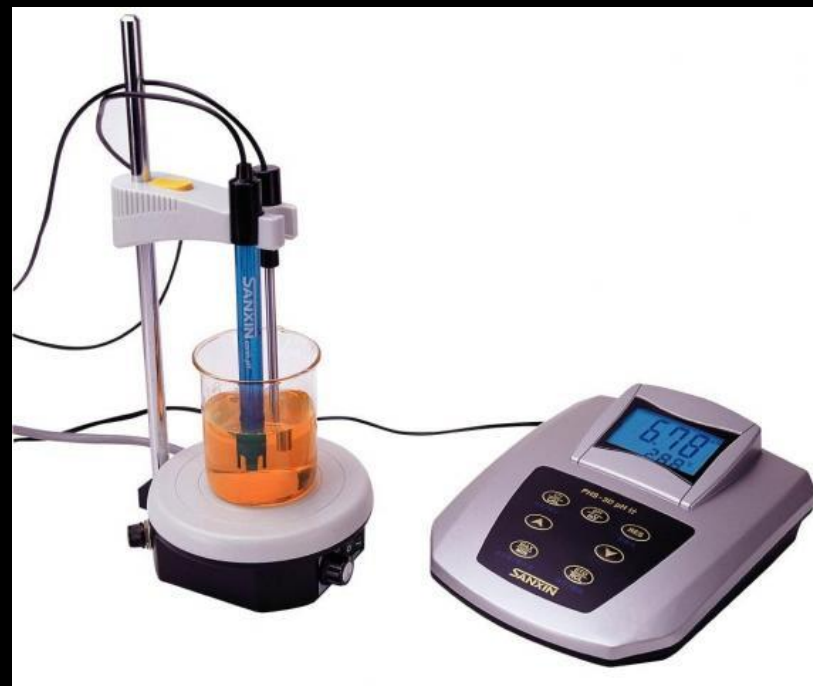
1) pHμετρο

Συνδυασμένος ανιχνευτής
δύο ηλεκτροδίων

Ηλεκτρόδιο αναφοράς Ag/AgCl
Πορώδες διάφραγμα

Διάλυμα αναφοράς KCl 0,1 M

Ηλεκτρόδιο υάλου Ag/AgCl ή καλομέλανος (Hg/Hg₂Cl₂)
HCl 10⁻⁷ M + KCl 0,1 M



2) Na/K/Cl ποτενσιομετρήσεις με εκλεκτικά ηλεκτρόδια σε ορό

**Πρότυπα
μετασχηματισμένα
δυναμικά αναγωγής
βιοχημικών
ημιαντιδράσεων**

E'°
στοιχ

Για:
-pH = 7
-25 °C

TABLE 13-7 Standard Reduction Potentials of Some Biologically Important Half-Reactions, at pH 7.0 and 25 °C (298 K)

Half-reaction	E'° (V)
$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2O$	0.816
$Fe^{3+} + e^- \longrightarrow Fe^{2+}$	0.771
$NO_3^- + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow NO_2^- + H_2O$	0.421
Cytochrome <i>f</i> (Fe^{3+}) + $e^- \longrightarrow$ cytochrome <i>f</i> (Fe^{2+})	0.365
$Fe(CN)_6^{3-}$ (ferricyanide) + $e^- \longrightarrow Fe(CN)_6^{4-}$	0.36
Cytochrome <i>a</i> ₃ (Fe^{3+}) + $e^- \longrightarrow$ cytochrome <i>a</i> ₃ (Fe^{2+})	0.35
$O_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2O_2$	0.295
Cytochrome <i>a</i> (Fe^{3+}) + $e^- \longrightarrow$ cytochrome <i>a</i> (Fe^{2+})	0.29
Cytochrome <i>c</i> (Fe^{3+}) + $e^- \longrightarrow$ cytochrome <i>c</i> (Fe^{2+})	0.254
Cytochrome <i>c</i> ₁ (Fe^{3+}) + $e^- \longrightarrow$ cytochrome <i>c</i> ₁ (Fe^{2+})	0.22
Cytochrome <i>b</i> (Fe^{3+}) + $e^- \longrightarrow$ cytochrome <i>b</i> (Fe^{2+})	0.077
Ubiquinone + $2H^+ + 2e^- \longrightarrow$ ubiquinol + H_2	0.045
Fumarate ²⁻ + $2H^+ + 2e^- \longrightarrow$ succinate ²⁻	0.031
$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$ (at standard conditions, pH 0)	0.000
Crotonyl-CoA + $2H^+ + 2e^- \longrightarrow$ butyryl-CoA	-0.015
Oxaloacetate ²⁻ + $2H^+ + 2e^- \longrightarrow$ malate ²⁻	-0.166
Pyruvate ⁻ + $2H^+ + 2e^- \longrightarrow$ lactate ⁻	-0.185
Acetaldehyde + $2H^+ + 2e^- \longrightarrow$ ethanol	-0.197
FAD + $2H^+ + 2e^- \longrightarrow$ FADH ₂	-0.219*
Glutathione + $2H^+ + 2e^- \longrightarrow$ 2 reduced glutathione	-0.23
S + $2H^+ + 2e^- \longrightarrow$ H ₂ S	-0.243
Lipoic acid + $2H^+ + 2e^- \longrightarrow$ dihydrolipoic acid	-0.29
NAD ⁺ + $H^+ + 2e^- \longrightarrow$ NADH	-0.320
NADP ⁺ + $H^+ + 2e^- \longrightarrow$ NADPH	-0.324
Acetoacetate + $2H^+ + 2e^- \longrightarrow$ β-hydroxybutyrate	-0.346
α-Ketoglutarate + CO ₂ + $2H^+ + 2e^- \longrightarrow$ isocitrate	-0.38
$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$ (at pH 7)	-0.414
Ferredoxin (Fe^{3+}) + $e^- \longrightarrow$ ferredoxin (Fe^{2+})	-0.432

Θετικές
Τιμές E'°

Αρνητικές
Τιμές E'°

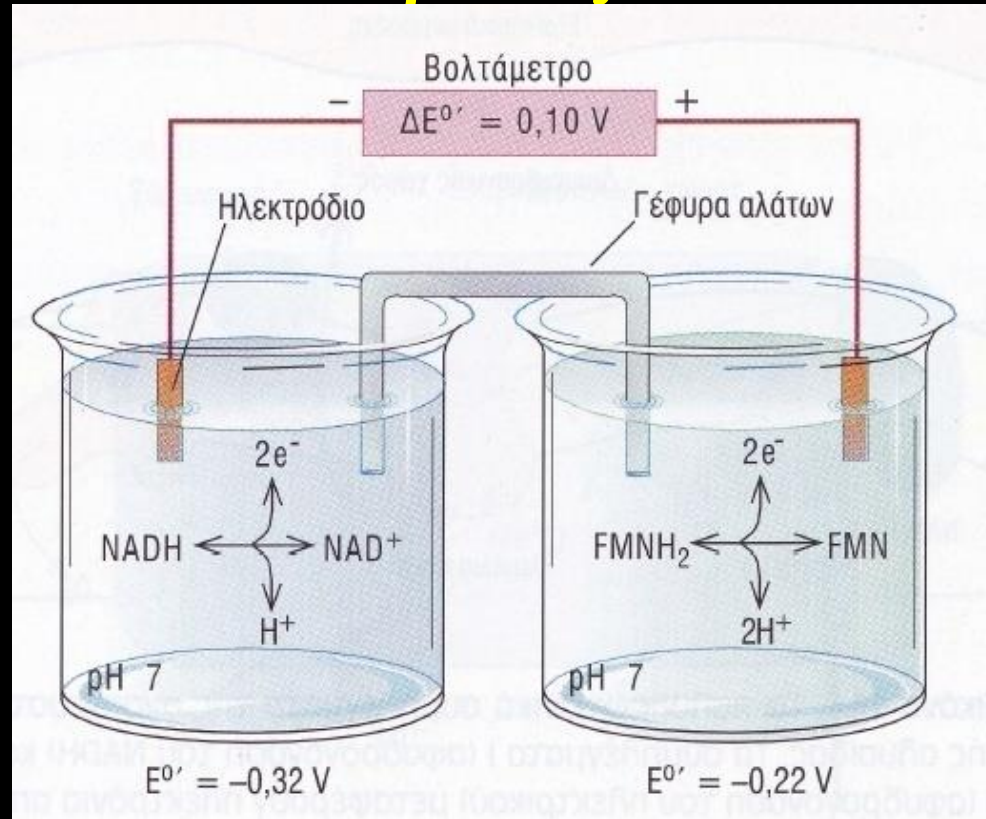
n=2

Source: Data mostly from Loach, P.A. (1976) In *Handbook of Biochemistry and Molecular Biology*, 3rd edn (Fasman, G.D., ed.), Physical and Chemical Data, Vol. 1, pp. 122-130, CRC Press, Boca Raton, FL.

* This is the value for free FAD; FAD bound to a specific flavoprotein (for example succinate dehydrogenase) has a different E'° that depends on its protein environments.

Επίδραση pH: E'° _{στοιχ} =
 $=E^{\circ} - 0,0592/2 \cdot \{\log 1/[H^+]^2\}$
 $=E^{\circ} - 0,0592/2 \cdot \{-2 \cdot \log[H^+]\}$
 $=E^{\circ} - 0,0592 \cdot \{-\log[H^+]\}$
 $=E^{\circ} - 0,0592 \cdot \text{pH}$
\rightarrow 0 - 0,414 = **-0,414**

Ηλεκτροχημικό στοιχείο σε βιολογικές οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις



Από τον πίνακα:



$$E^{\circ} = -0,22 \text{ V}$$

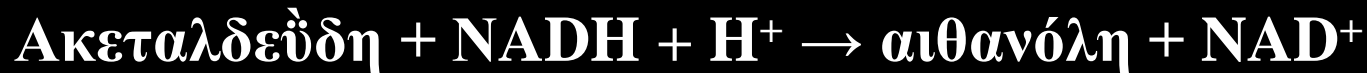


$$E^{\circ} = -0,32 \text{ V}$$



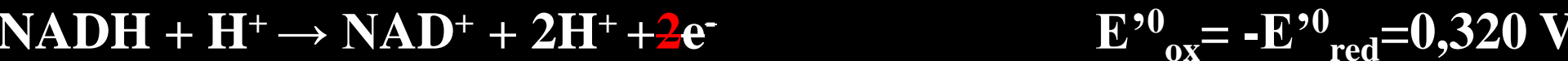
$$E^{\circ}_{\text{στοιχ}} = E^{\circ}_{\text{red}} + E^{\circ}_{\text{ox}} = -0,22 + (+0,32) = +0,10 \text{ V}$$

Υπολογισμός E'^0 , $\Delta G'^0$, E , ΔG βιολογικής οξειδοαναγωγικής αντίδρασης #1



α) E'^0 , $\Delta G'^0$ στους 25 °C, pH=7 και πρότυπες καταστάσεις

Από τον πίνακα δυναμικών αναγωγής:



$$E'^0_{\text{ολ}} = E'^0_{\text{ox}} + E'^0_{\text{red}} = +0,320 + (-0,197) = +0,123 \text{ V}$$

$$n=2$$

$$\Delta G'^0 = -n \cdot F \cdot E'^0_{\text{ολ}} = -2 \text{ mol e}^- \cdot 96500 \text{ Cb/mol e}^- \cdot 0,123 \text{ J/Cb} = -23739 \text{ J}$$

Αυθόρμητη σε πρότυπες συνθήκες

Υπολογισμός E'^0 , $\Delta G'^0$, E' , $\Delta G'$ βιολογικής οξειδοαναγωγικής αντίδρασης #2



Στους 25 °C β) όταν $[\text{NADH}] = [\text{Ακεταλδεϋδη}] = 1 \text{ M}$ και $[\text{αιθανόλη}] = [\text{NAD}^+] = 0,1 \text{ M}$

$$E' = E'^0 - (0,0592 \text{ V/n}) \cdot \log Q \Rightarrow$$

$$E' = 0,123 \text{ V} - (0,0592/2) \cdot \log \{0,1 \cdot 0,1\} / \{1 \cdot 1\} \Rightarrow$$

$$E' = 0,123 \text{ V} - (0,0592/2) \cdot \log (0,01) \Rightarrow$$

$$E' = 0,123 \text{ V} - (0,0592/2) \cdot (-2) \Rightarrow$$

$$E' = 0,123 \text{ V} + 0,0592 \text{ V} = 0,182 \text{ V}$$

$$n=2$$

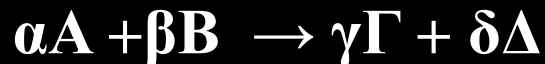
$$\Delta G' = -n \cdot F \cdot E' = -2 \text{ mol } e^- \cdot 96500 \text{ Cb/mol } e^- \cdot 0,182 \text{ J/Cb} = -35126 \text{ J}$$

Πιο αυθόρμητη σε σχέση με τις πρότυπες συνθήκες!

Αρκεί για την παραγωγή $35/52 = 0,7 \text{ mol ATP}$

Δυναμικό ημιστοιχείου σε μη-πρότυπες συνθήκες

Σε μια αυθόρμητη οξειδοαναγωγική αντίδραση:



$$E_{\text{στοιχ}} = E^0_{\text{στοιχ}} - \{R \cdot T / n \cdot F\} \cdot \ln \{[\Gamma]^\gamma \cdot [\Delta]^\delta\} / \{[A]^a \cdot [B]^\beta\}$$

Ημιαντίδραση αναγωγής ζεύγους $A_{\text{ox}}/A_{\text{red}}$:

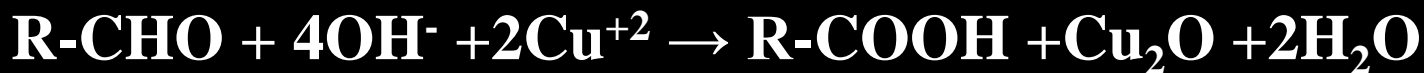


Οξειδωμένη
δέκτης e- Ανηγμένη μορφή
 δότης e-

$$\begin{aligned} E_{\text{ημιαντ}} &= E^0_{\text{ημιαντ}} - \{R \cdot T / n \cdot F\} \cdot \ln [A_{\text{red}}] / [A_{\text{ox}}] = \\ &E^0_{\text{ημιαντ}} + \{R \cdot T / n \cdot F\} \cdot \ln [A_{\text{ox}}] / [A_{\text{red}}] \\ &E^0_{\text{ημιαντ}} + \{R \cdot T / n \cdot F\} \cdot \ln [A_{\text{δέκτης e-}}] / [A_{\text{δότης e-}}] \\ &E^0_{\text{ημιαντ}} + \{0,026 \text{ V} / n\} \cdot \ln [A_{\text{δέκτης e-}}] / [A_{\text{δότης e-}}] \quad (25^\circ \text{ C}) \\ &E^0_{\text{ημιαντ}} + \{0,0592 \text{ V} / n\} \cdot \log [A_{\text{δέκτης e-}}] / [A_{\text{δότης e-}}] \quad (25^\circ \text{ C}) \end{aligned}$$

Βιολογικές οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις

- ❖ Άμεση μεταφορά e^-



 - ανίχνευση αναγωγικών σακχάρων με το υγρό του Fehling

 - [Δλμ. Α: $CuSO_4$ – Δλμ. Β: $NaOH$ (κυρίως)]

- ❖ Ως άτομα υδρογόνου



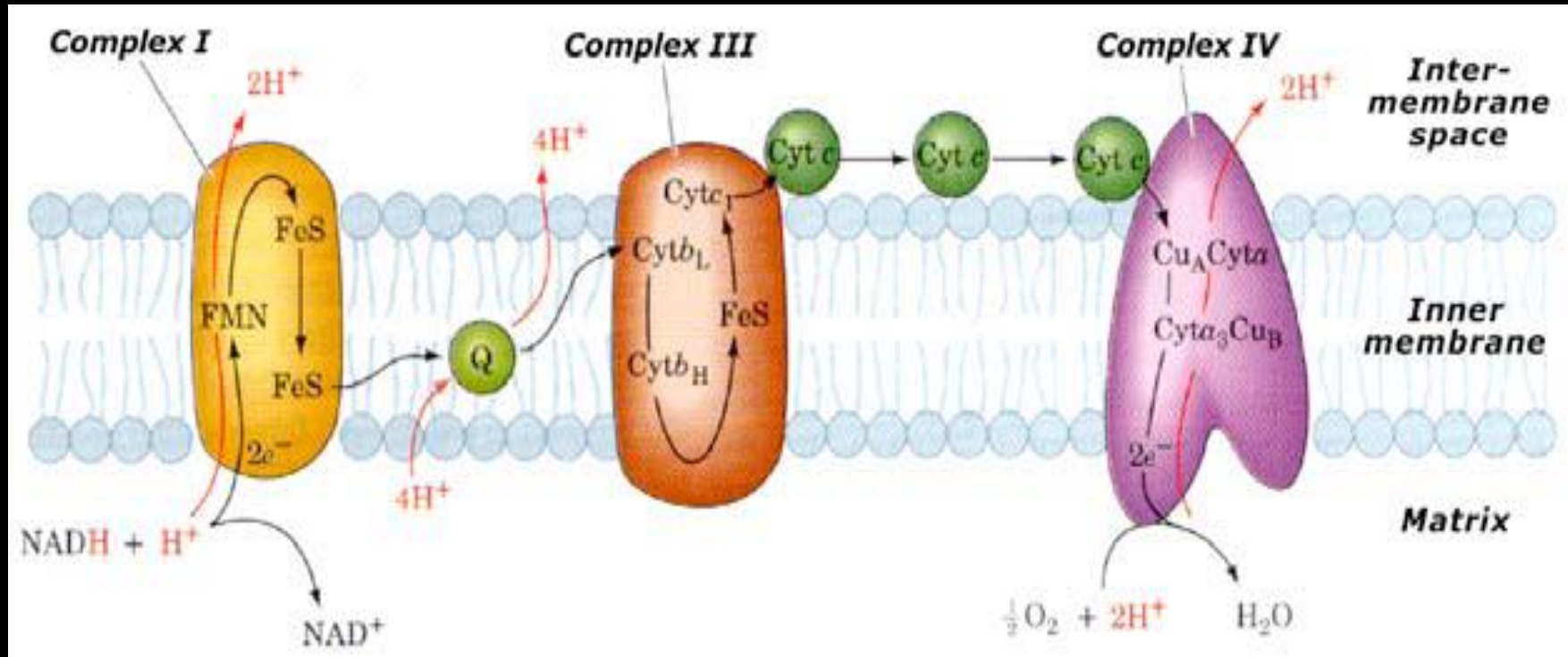
- ❖ Ως ιόντα υδριδίου ($:H^-$)



- ❖ Άμεσος συνδυασμός με οξυγόνο



Αναπνευστική αλυσίδα μεταφοράς e^-

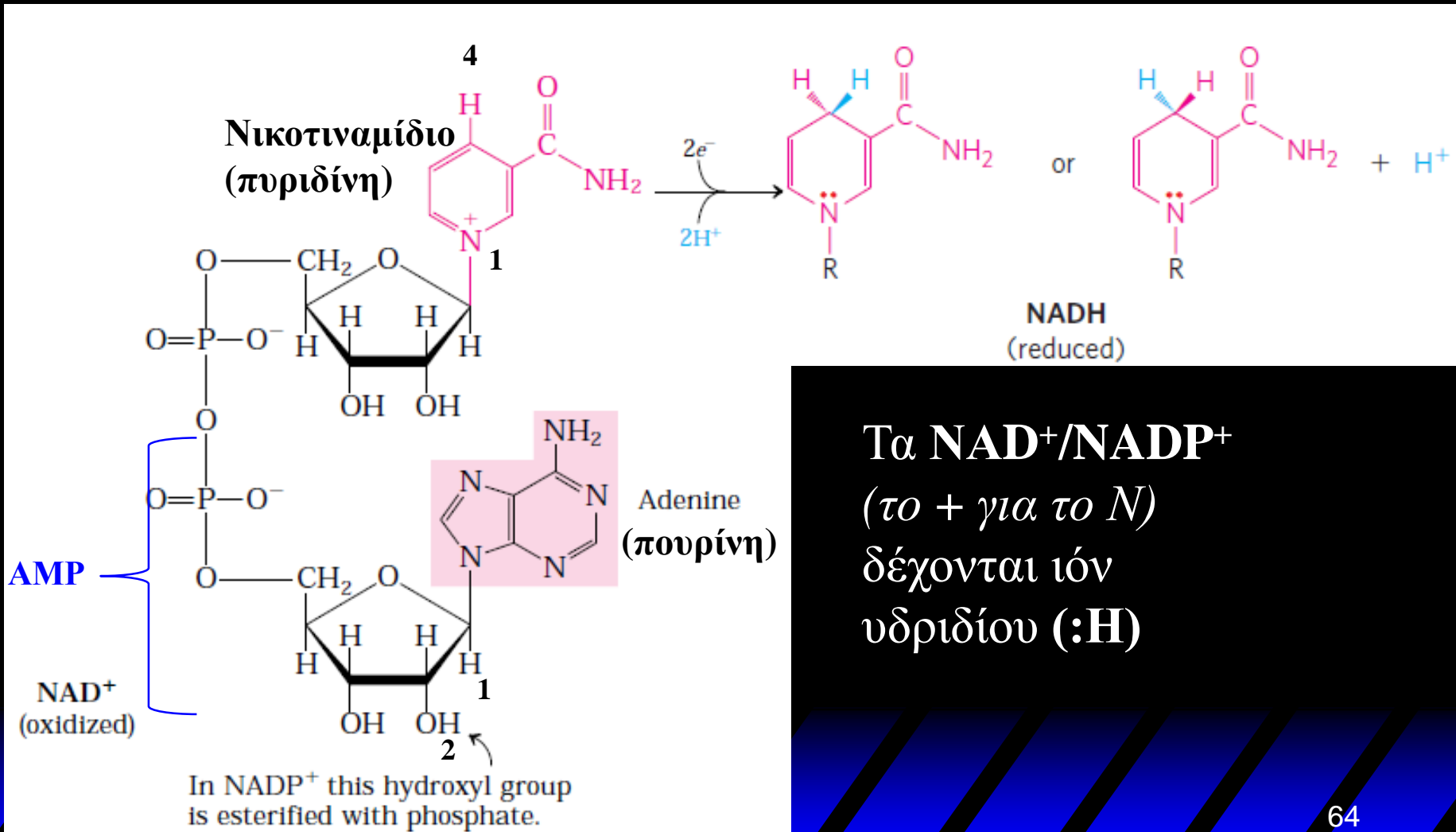


Η οξείδωση βιομορίων π.χ. γλυκόζης σε νερό και CO_2 ($\Delta G'^0 = -2840$ KJ/mol θεωρητικά) γίνεται σταδιακά στον ανθρώπινο οργανισμό με μια σειρά ελεγχόμενων αντιδράσεων ανάμεσά τους και οξειδώσεις που μετατρέπουν την **HEΔ** της μεταφοράς e^- στην εσωτερική μιτοχονδριακή μεμβράνη και τη μεταφορά H^+ στο διαμεμβρανικό χώρο σε:

- 1) **Παραγωγή H_2O** από την μεταφορά των e^- στο O_2
- 2) **Πρωτονιοκινητική δύναμη** προς το εσωτερικό του μιτοχονδρίου και **παραγωγή ATP** στη θεμέλια ουσία μέσω ATP συνθάσης

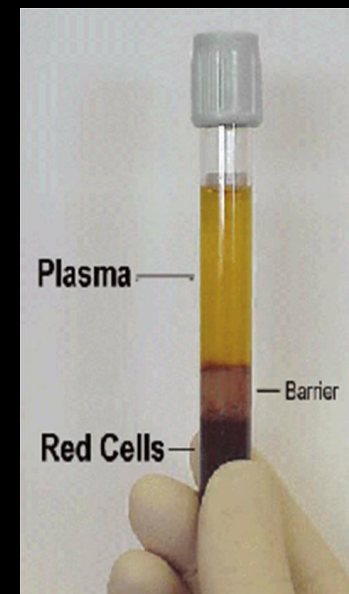
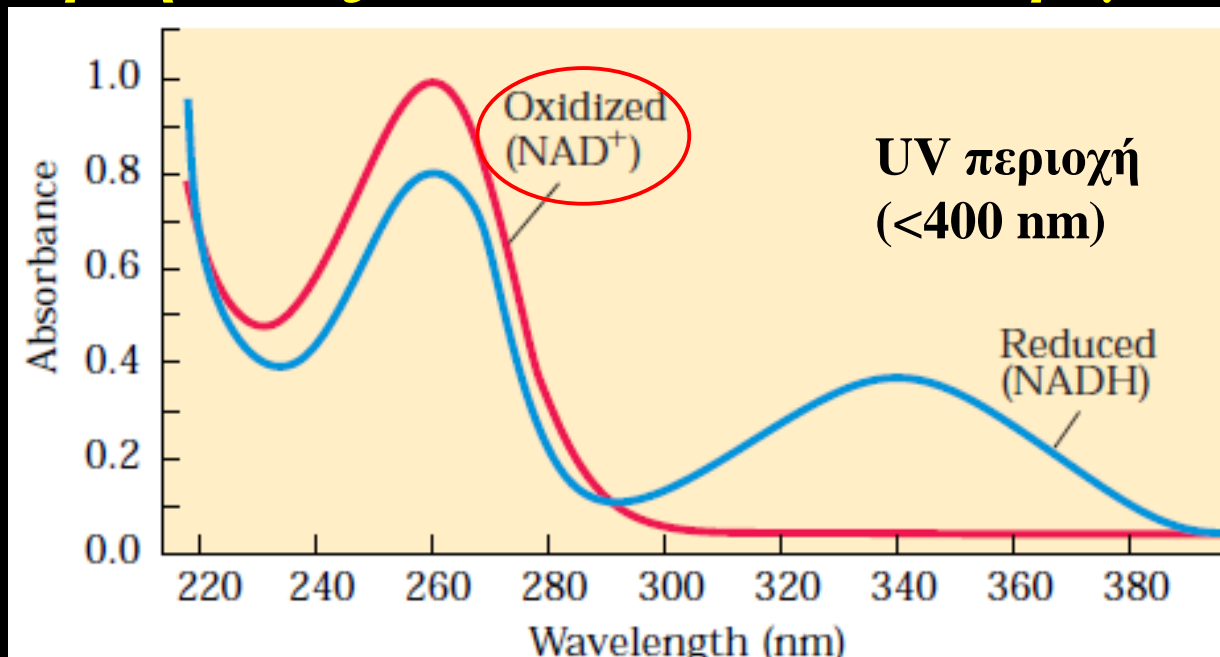
$\text{NAD}^+/\text{NADP}^+ \leftrightarrow \text{NADH}/\text{NADPH}$

υδατοδιαλυτά διουκλεοτίδια -φορείς ηλεκτρονίων
συνένζυμα αφυδρογονασών



Τα $\text{NAD}^+/\text{NADP}^+$
(το + για το N)
δέχονται ιόν
υδριδίου (:H)

Μετρήσεις στο κλινικό εργαστήριο



Αντίδραση-δείκτης στο εργαστήριο Κλινικής Βιοχημείας
Για προσδιορισμούς γλυκόζης, χοληστερόλης, CK, LDH κ.λπ.

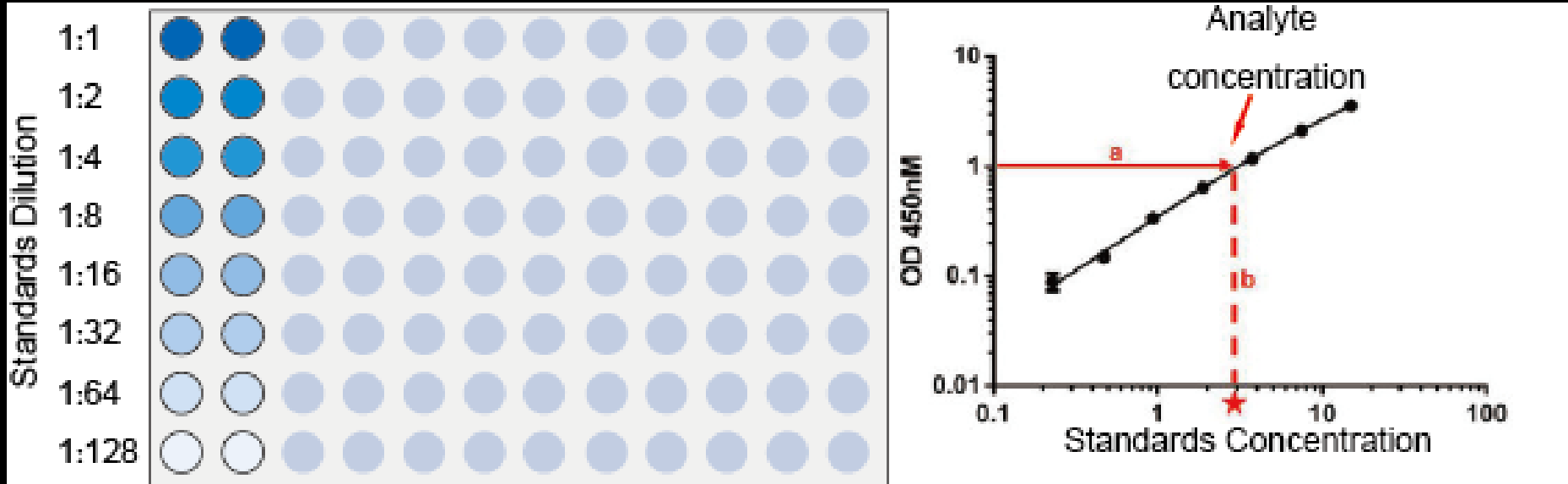
Χοληστερόλη → χολεστερόνη (οξείδωση)

$\text{NAD}^+ \rightarrow \text{NADH} + \text{H}^+$ (αναγωγή)

(παρουσία ενζύμου)

Απορρόφηση NADH ανάλογη της συγκέντρωσης χοληστερόλης
(Νόμος Lambert-Beer: $A = \epsilon \cdot l \cdot C$, όπου A απορρόφηση φωτός, C συγκέντρωση ουσίας, ϵ συντελεστής γραμμομοριακής απορρόφησης, l διαδρομή κυψελίδας στο φωτόμετρο)

Υπολογισμός συγκέντρωσης (concentration) μιας ουσίας μέσω απορρόφησης A (ή OD, Optical Density)



Διάγραμμα βαθμονόμησης προτύπων διαλυμάτων (Standard curve)

(Νόμος Lambert-Beer: $A = \epsilon \cdot l \cdot C$,

όπου A απορρόφηση φωτός, C συγκέντρωση ουσίας, ϵ συντελεστής γραμμομοριακής απορρόφησης, l διαδρομή κυψελίδας στο φωτόμετρο)

Χρήση NAD/NADP στο μεταβολισμό

Ένζυμα αφυδρογονασών (DH)	Συνένζυμο (οξειδ.)
Ισοκιτρική (IDH)	NAD ⁺
α-Κετο (οξο)γλουταρικού (OGDH)	NAD ⁺
6-φωσφογλυκόζης (G6PDH)	NADP⁺
Μηλική (MDH)	NAD ⁺
Γλουταμική (GDH)	NAD ⁺ ή NADP⁺
3-φωσφογλυκεραλδεΐδης (GAPDH)	NAD ⁺
Γαλακτική (LDH)	NAD ⁺
Αλκοολική (ADH)	NAD ⁺

Υδατοδιαλυτά
συνένζυμα
αφυδρογονασών

Στην πτυχή
Rossmann

Χρησιμοποιούνται ως συνένζυμο σε >200 βιοχημικές αντιδράσεις με ένζυμα που παρουσιάζουν εξειδίκευση για το NAD⁺/NADH ή NADP⁺/NADPH

Στους περισσότερους ιστούς, [NAD⁺] > [NADH]

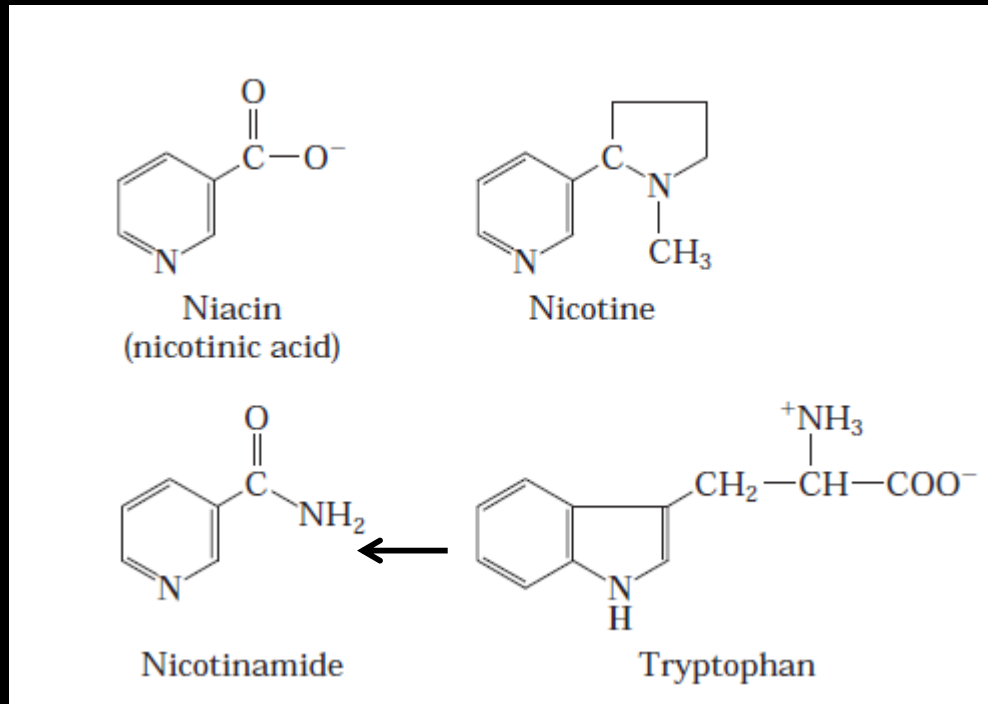
Ευνοείται η μεταφορά υδριδίου στο NAD⁺ στην **οξείδωση** βιομορίων (καταβολισμός) στα μιτοχόνδρια

Επίσης [NADPH] > [NADP⁺]

Ευνοείται η συμμετοχή του σε **αναγωγές** (αναβολισμός) στο κυτταρόπλασμα



Βιταμίνη Β3: νιασίνη



0,6-3% στον καπνό τσιγάρου: Δεν έχει θεραπευτική δράση στην πελλάγρα

Ενδογενής σύνθεση Β3 ανεπαρκής (από θρυπτοφάνη)
Απαιτείται συμπλήρωμα από διατροφή ή από σκευάσματα

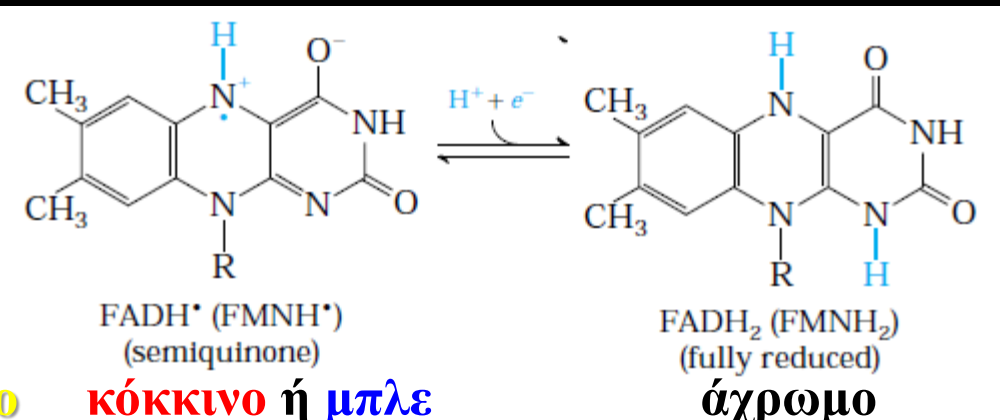
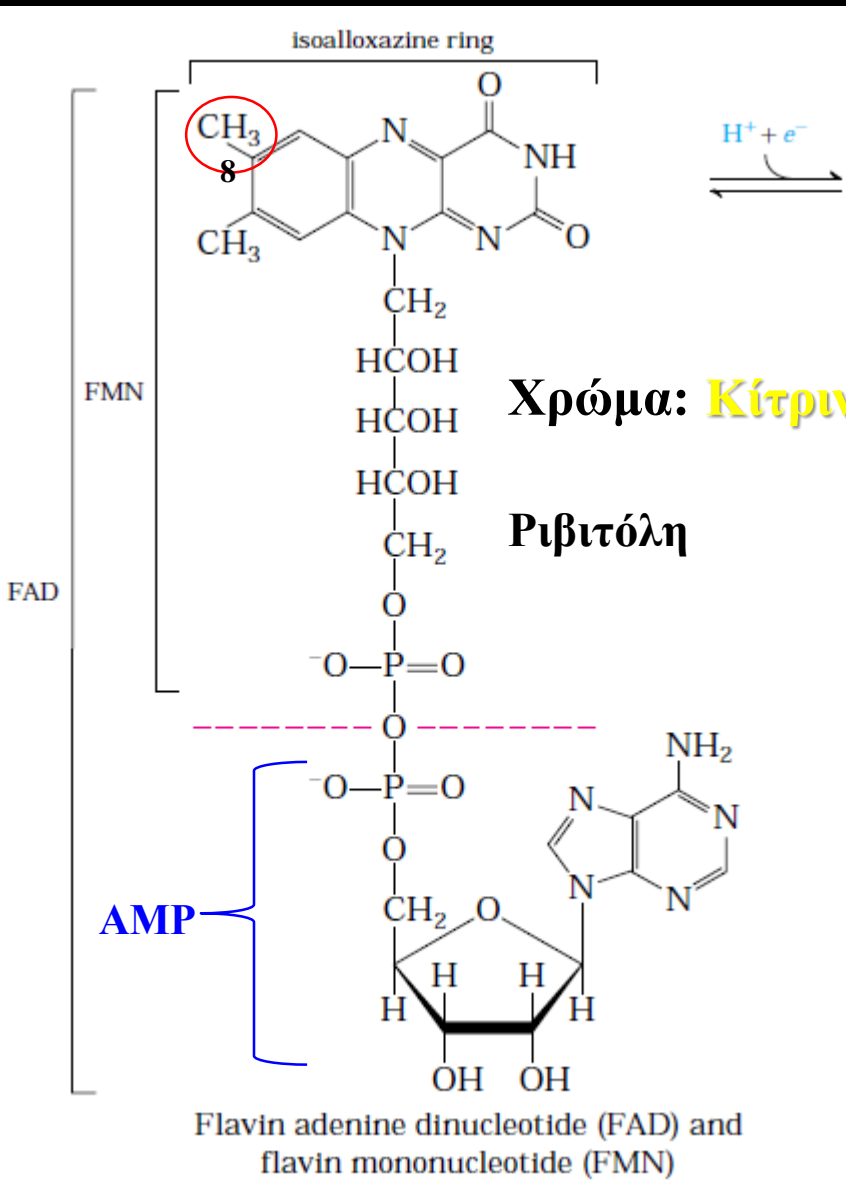
Ανεπάρκεια Β3 → πρόβλημα στη δράση NAD/NADP αφυδρογονασών

Πελλάγρα: ιδίως σε πληθυσμούς με βάση διατροφής το καλαμπόκι (φτωχό σε θρυπτοφάνη) → δερματίτιδα, διάρροια, άνοια, θάνατος (4D's):

Θεραπεύεται με χορήγηση νιασίνης ή νικοτιναμιδίου

FMN/FAD ↔ FMNH/FADH ↔ FMNH₂/FADH₂

ως προσθετικές ομάδες στις φλαβοπρωτεΐνες



Χρώμα: **Κίτρινο** **κόκκινο** ή **μπλε** **άχρωμο**
υδροκινόνη

Ριβοφλαβίνη (B2 βιταμίνη)
 ανηγμένη **Ριβόζη** (Ριβιτόλη) + **φλαβίνη**
 φωτοευαίσθητη
 FMN: φωσφορυλιωμένη ριβοφλαβίνη

Ένζυμα που χρησιμοποιούν FAD/ FMN

Ένζυμα

Φλαβίνη

Αφυδρογονάση ακυλο-CoA

FAD

Αφυδρογονάση διϋδρολιποϊκού

FAD

Αφυδρογονάση ηλεκτρικού

FAD

Αφυδρογονάση 3-P-γλυκερόλης

FAD

Αναγωγή θειορεδοξίνης

FAD

Αναγωγή NADH (σύμπλοκο I)

FMN

Οξειδάση γλυκολικού

FMN

Συμμετέχουν σε μεγαλύτερη ποικιλία ενζυμικών αντιδράσεων σε σχέση με το NAD (αφυδρογονάσεις, οξυγονάσεις, οξειδάσεις)

Προσδένονται σφιχτά σε ένζυμα, ενίοτε ομοιοπολικά (στον C8)

Μεταβλητότητα E'^0 : από -0,40 έως και +0,06 V (π.χ. -0,219 V ως ελεύθερο FAD)

Ανεπάρκεια B2 συνήθως μαζί με άλλες ανεπάρκειες βιταμινών 70

Κατάταξη οξειδοαναγωγικών δυναμικών φορέων ηλεκτρονίων και σειρά δράσης τους στην αναπνευστική αλυσίδα

Πιο αναγωγικός δότης: NADH

FMNH₂ / FADH₂

Πιο οξειδωτικός δέκτης: O₂

