

Кафедра биологической химии с курсами медицинской,
фармакологической и токсикологической химии

Тема: Окислительно- восстановительные реакции в растворах

Лекция №3 для студентов 1 курса,
обучающихся по специальности
060101-Лечебное дело

Лектор: к.б.н. доцент
Оловянная Раиса Яковлевна

Красноярск, 2011

Цель лекции

- Понять сущность окислительно-восстановительных реакций через понятия сопряженная редокс пара и её редокс потенциал
- Обосновать применение в фармакотерапии окислителей, восстановителей и антиоксидантов и определение содержания их в растворах

План лекции

- 1. Актуальность темы**
- 2. Понятие сопряженной окислительно-восстановительной пары и её редокс потенциал.**
- 3. Механизм возникновения электродных потенциалов.**
- 4. Значение ОВР в биологии и медицине**
- 5. Методы определения окислителей и восстановителей**
- 6. Выводы**

Актуальность

- Окислительно-восстановительных процессы лежат в основе понимания взаимопревращения разных форм энергии (химической в электрическую и обратно, а также в биологические формы движения материи).
- Знание окислительно-восстановительного статуса клетки помогает обосновать применение антиоксидантов или подключение экстренной помощи при отравлениях окислителями или восстановителями.

Основные понятия

- Атом, который принимает электроны – **акцептор электронов** – называется **окислителем**.

При этом **его степень окисления снижается** и он переходит в восстановленную форму. **Переход в восстановленную форму** называется **восстановлением**.

Основные понятия

(продолжение)

- Атом, который *отдает электроны* – **донор электронов**, - называется **восстановителем**.
При этом **его степень окисления повышается**, и он переходит в окисленную форму. *Процесс перехода в окисленную форму* называется **окислением**
- *Две формы одного и того же элемента, отличающиеся степенью окисления и находящиеся в динамическом равновесии, называются **сопряженной окислительно-восстановительной парой***

Примеры

- $$\begin{array}{c}
 +7 \\
 \text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+} \\
 \text{5 e}^- \\
 \text{+6}
 \end{array}
 \quad Z_{\text{ox}} = 5$$
- $$\begin{array}{c}
 \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / 2\text{Cr}^{3+} \\
 \text{6 e}^- \\
 \text{0}
 \end{array}
 \quad \begin{array}{l}
 Z_{\text{ox}} = 6 \\
 Z_{\text{red}} = 3
 \end{array}$$
- $$\begin{array}{c}
 \text{2 e}^- \text{S} / \text{S}^{2-} \\
 \text{0}
 \end{array}
 \quad Z_{\text{red}} = 2$$

Число электронов, которое передвигает *1 моль* окислителя или *1 моль* восстановителя, называется **ЭКВИВАЛЕНТНЫМ ЧИСЛОМ.**

Таблица 1. Свойства окислителя в разных средах

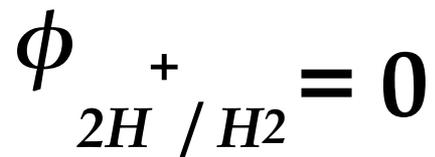
Сопряж. редокс-пара	pH	Z	$\frac{1}{Z} \text{MnO}_4^-$	$\varphi^0, \text{В}$
$\overset{+7}{\text{MnO}_4^-} / \overset{+2}{\text{Mn}^{2+}}$ $5\bar{e}$	$\ll 7$	5	1/5	1,52
$\overset{+7}{\text{MnO}_4^-} / \overset{+4}{\text{MnO}_2}$ $3\bar{e}$	≈ 7	3	1/3	0,60
$\overset{+7}{\text{MnO}_4^-} / \overset{+6}{\text{MnO}_4^{2-}}$ \bar{e}	> 7	1	1	0,58

Редокс-потенциал

- ϕ измеряется с помощью гальванического элемента
- Если измерения проведены в стандартных условиях :
 $t^{\circ} = 25^{\circ}$, $[ox] = [red] = 1$ моль/л,
 $[H^{+}] = 1$ моль/л (рН 0) и $P = 1$ атм, то потенциал называется стандартным окислительно-восстановительным и обозначается – ϕ°

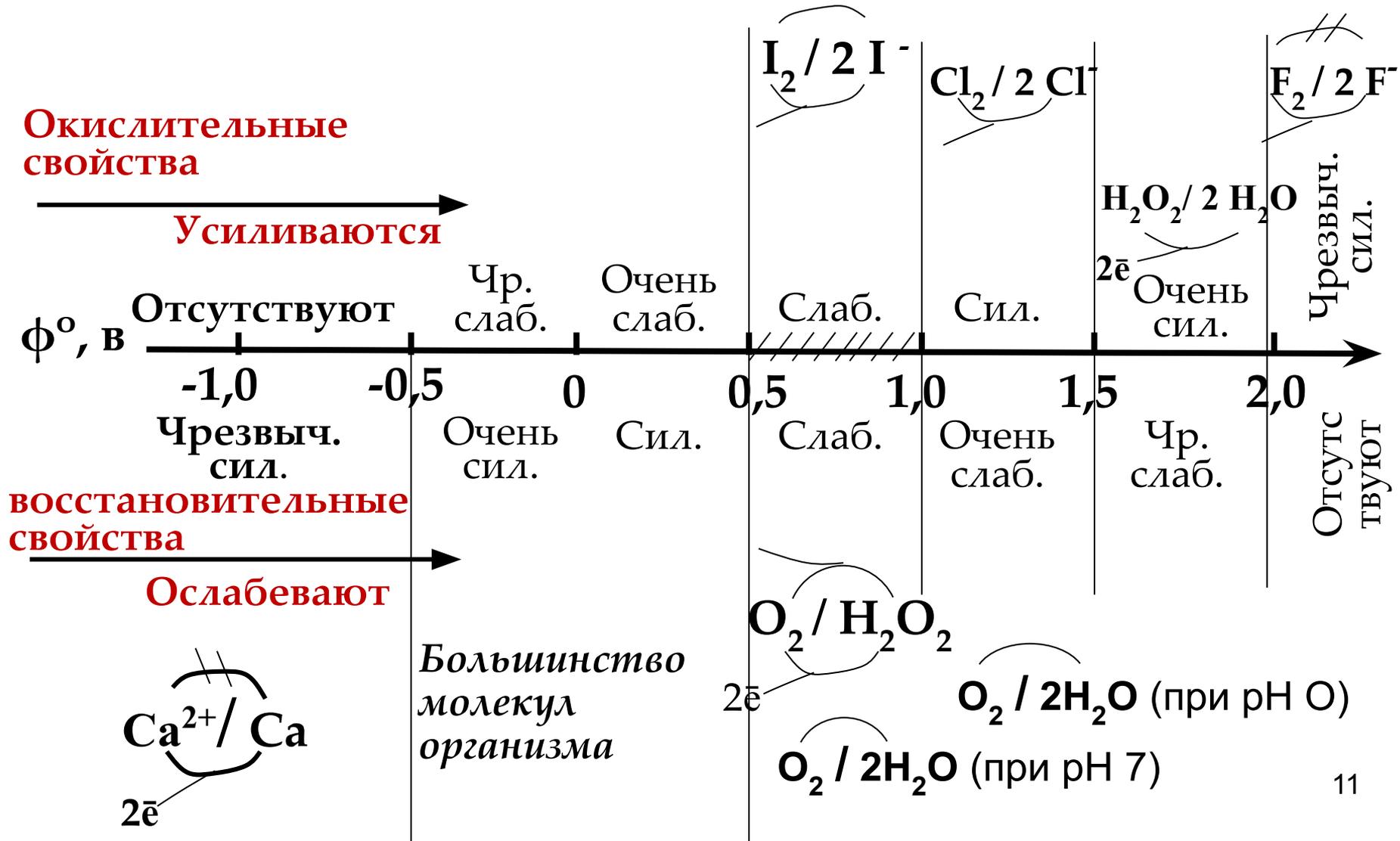
Редокс-потенциал (продолжение)

- **Окислительно-восстановительный потенциал** – *это напряжение, которое вызывает в гальваническом элементе одна редокс пара по отношению к другой, потенциал которой принят за нуль.*



- **Стандартные потенциалы** перманганатных пар в разных средах показаны в табл. 1

Шкала редокс потенциалов для условной оценки силы окислителя и восстановителя (по Пузакову)



Судя по потенциалу редокс пар,

биомолекулы – сильные восстановители;
они отдают свой электрон даже слабым окислителям, например, O_2

$$\phi_{4e^-} (O_2 / 2H_2O) = 0,8 \text{ в (при pH 7)}$$

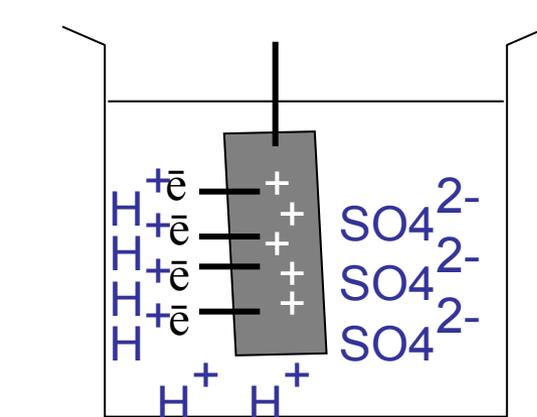
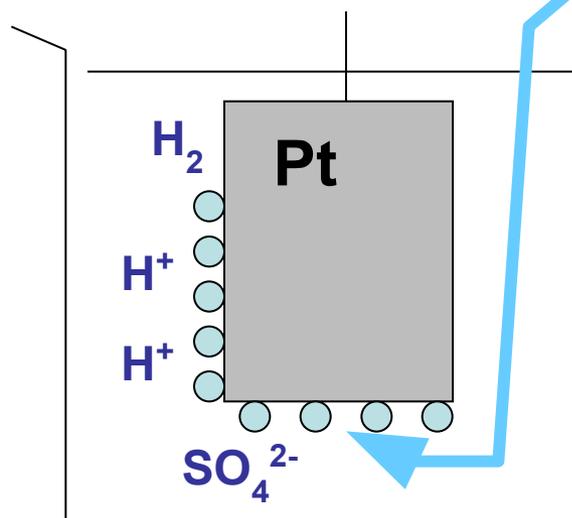
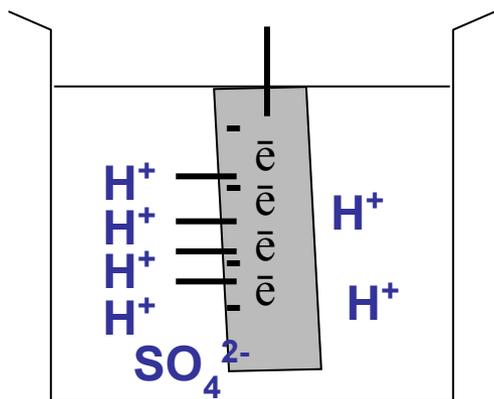
Вместе с отданными электронами **биомолекулы-восстановители** отдают и часть своей энергии, которая специальными механизмами трансформируется в форму АТФ. А часть энергии рассеивается в виде тепла

Жесткие (сильные) окислители

- Заметим, что при pH 0 **кислород** является жестким окислителем.
 $\phi^0 (O_2 / 2H_2O) > 1,0$ в.
- Также более жесткими окислителями являются и **Cl₂, H₂O₂, NaClO, KMnO₄** и особенно **F₂**.
- Отсюда понятно, почему указанные соединения обладают **антисептическим действием** (например, **3 % NaClO** используют в хирургии для внутривенного вливания при развитии послеоперационного сепсиса).
- Также очевидно, что жесткие окислители опасны (токсичны) для нашего организма

Водородный электрод

как гетерогенная редокс пара



ЭДС реакции

- Разность потенциалов двух сопряженных редокс пар называется **электродвижущей силой (\mathcal{E}) окислительно-восстановительной реакции.**

\mathcal{E} реакции

- может быть только положительной величиной (отрицательная лишена физического смысла), т.е. $\mathcal{E} > 0$.

$$\blacksquare \mathcal{E}^{\circ} = \Delta\varphi^{\circ} = \varphi^{\circ}(\text{ox}_1 / \text{red}_1) - \varphi^{\circ}(\text{ox}_2 / \text{red}_2) > 0$$

The diagram shows the equation $\mathcal{E}^{\circ} = \Delta\varphi^{\circ} = \varphi^{\circ}(\text{ox}_1 / \text{red}_1) - \varphi^{\circ}(\text{ox}_2 / \text{red}_2) > 0$. Below the first potential term, there is a bracket labeled $n\bar{e}$. Below the second potential term, there is another bracket labeled $n\bar{e}$. A larger bracket connects these two $n\bar{e}$ terms, indicating that the number of electrons transferred in both half-reactions must be equal.

Это и есть условие самопроизвольного протекания реакции. И чтобы реакция была заметной, необходимо

$$\mathcal{E}^{\circ}_{\min} = 0,3 \text{ (0,6) В.}$$

Сопряженная редокс пара может быть записана в виде полуреакций

Полуреакции	ϕ° , В	Z_{ox}	Z_{red}
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{e} = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,52	5	5
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = 2\text{H}_2\text{O}$	1,78	2	1
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2\text{O}_2$	0,68	2	1
$\text{I}_2 + 2\bar{e} = 2\text{I}^-$	0,54	2	1
$2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2$	0	1	2
$2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	-0,49	1	2
$\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	-0,43	2	2
$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{SO}_3^{2-} + 2\text{HO}^-$	-0,93	2	2
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\bar{e} = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,33	6	3 17

Уравнение Нернста

- **В нестандартных условиях** потенциалы редокс пар подсчитывают по формуле **Нернста**:

$$\phi_{\text{ox/red}} = \phi^{\circ}_{\text{ox/red}} + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{[\text{ox}]^a}{[\text{red}]^b} [\text{H}^+]^c$$

- **где R = 8,31** л · кПа/моль · град К
- $T = 273 + t^{\circ}\text{C} = 273 + 25 = 298^{\circ}$
- $F = 96500$ к/моль, Z – число электронов, которое переносит данная сопряженная редокс пара

Уравнение Нернста

(продолжение)

- Заменяя $\ln \rightarrow \lg$ (коэффициент 2,3), получим

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{Z} \lg \frac{[\text{ox}]^a}{[\text{red}]^b} [\text{H}^+]^c$$

- a, b, c – стехиометрические коэффициенты реакции:



- Отсюда видно, что редокс потенциал зависит не только от природы вещества, но и от температуры, от отношения концентраций **ox** и **red**, от pH среды.
- Чем меньше pH ($> [\text{H}^+]$), тем больше φ

Расстановка коэффициентов в ОВР методом ЭИБ (м. полуреакций)

- 1) Пишут полуреакции для окислителя и восстановителя в ионном виде (где наведен баланс по элементам и заряду, как показано было выше)
- 2) Между этими полуреакциями наводят баланс по электронам (с помощью коэффициентов), исходя из того, что число электронов, принятых окислителем, должно быть равно числу электронов, отданных восстановителем.

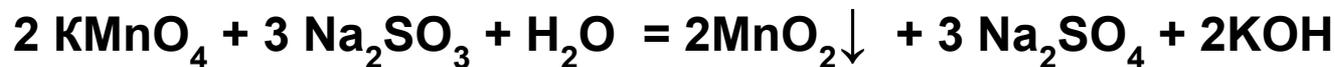
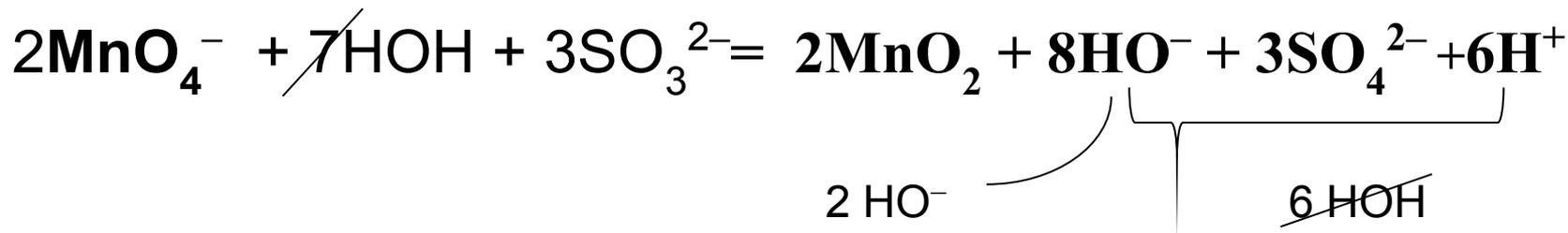
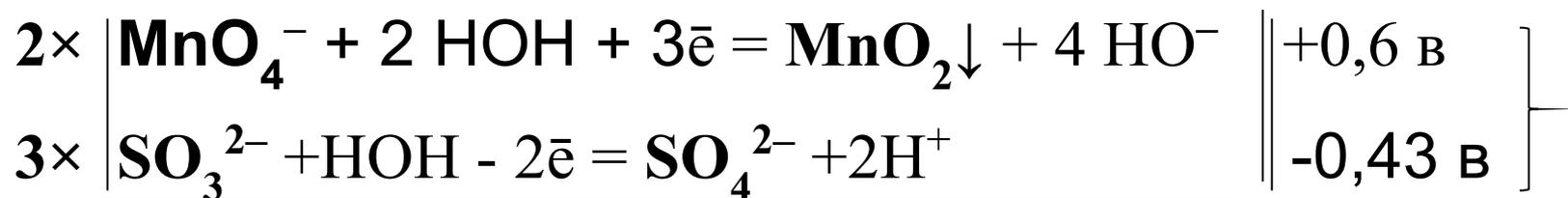
Расстановка коэффициентов методом ЭИБ (м. полуреакций)

- 3) Затем полуреакции **суммируют и получают суммарное уравнение** в ионном виде.
- 4) Переходят к **молекулярному виду реакции**, добавляя противоионы в левую и правую часть одинаково.

Баланс по «О»

Число атомов кислорода слева	Кислая среда	Нейтральная среда	Щелочная среда
Избыток кислорода	$O^{-2} + 2H^{+} = H_2O$	$O^{-2} + H_2O = 2OH^{-}$	$O^{-2} + H_2O = 2OH^{-}$
Недостаток кислорода	$H_2O = O^{-2} + 2H^{+}$	$H_2O = O^{-2} + 2H^{+}$	$2OH^{-} = O^{-2} + H_2O$

Примеры



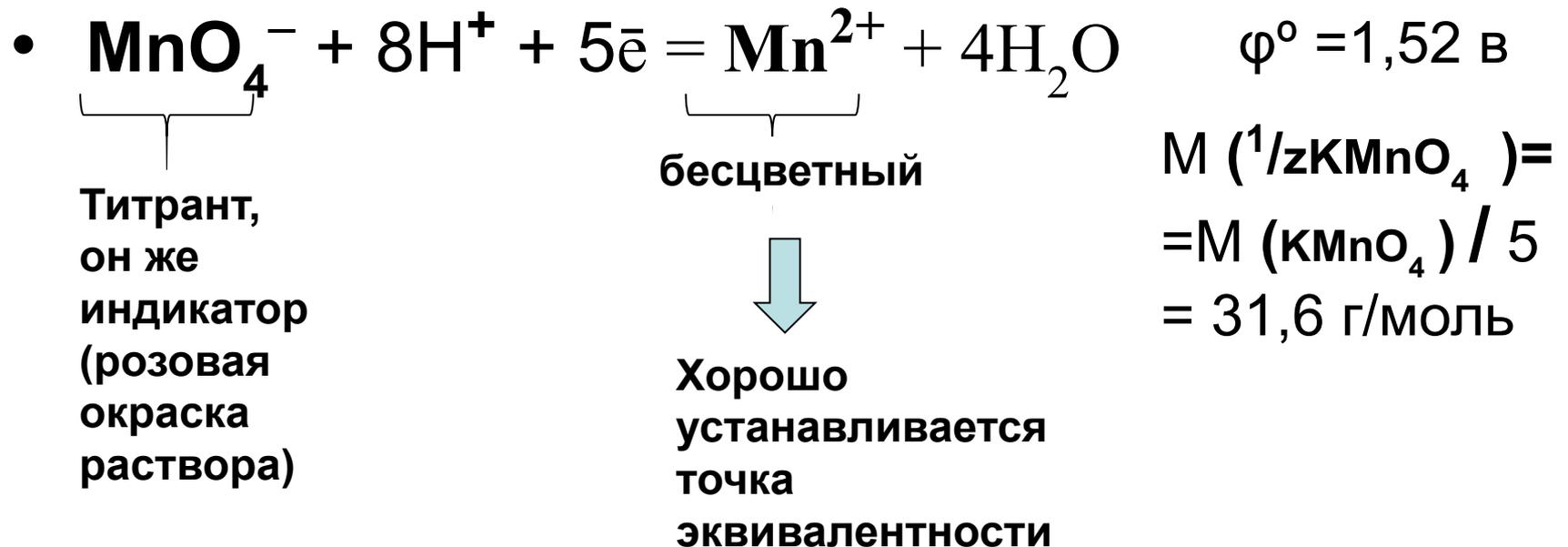
$$\Delta\varphi^0 = 0,6 - (-,43) = 1,03 \text{ В}$$

Методы количественного определения окислителей или восстановителей

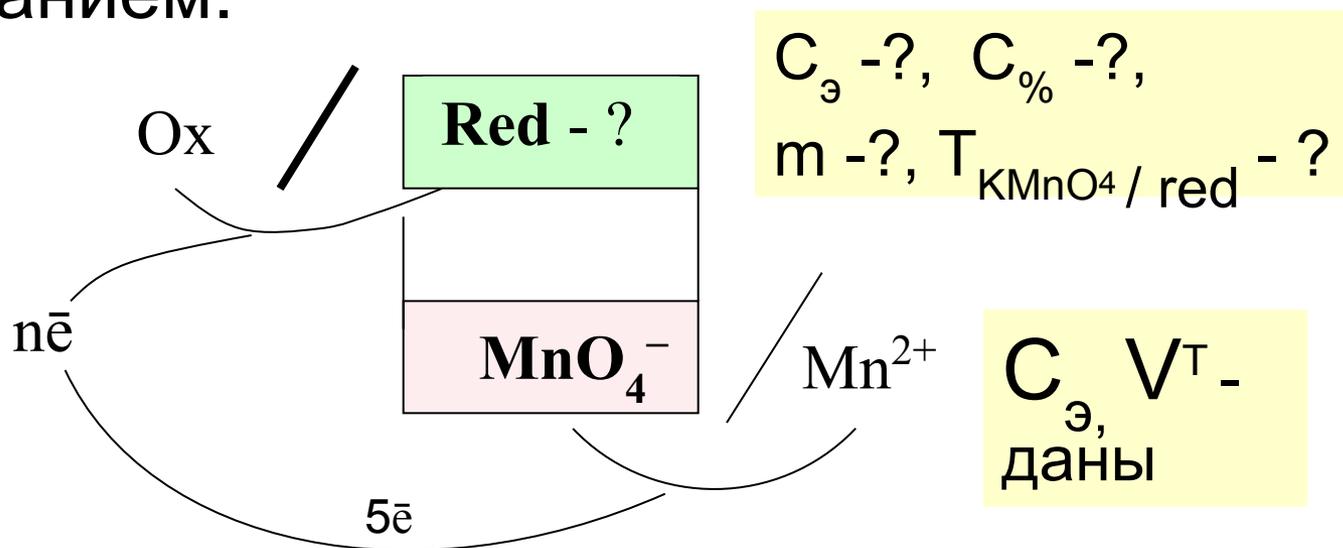
- В основе **методов оксидиметрии** лежат окислительно-восстановительные реакции
- Рабочими реактивами являются KMnO_4 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и её соли, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KI , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и др.
- Методы получают своё название в зависимости от рабочего раствора :
 - **перманганатометрия** (изм. с помощью MnO_4^-)
 - **хроматометрия** (изм. с помощью Cr_2O_7^-)
 - **йодометрия** (изм. с помощью I_2 , образованного или израсходованного в ходе реакции)

Перманганатометрия (ПМ)

- Основная реакция метода (точнее, полуреакция):



- С помощью ПМ определяют:
 - **Восстановители** с потенциалом в своей сопряженной паре **< 1,52 в** – прямым титрованием.



Расчеты

$$\begin{aligned} 1) \quad m(\text{red}) &= M(^{1/z} \text{red}) \cdot n(^{1/z} \text{red}) = \\ &= M(^{1/z} \text{red}) \cdot n(^{1/z} \text{MnO}_4^-) = \\ &= M(^{1/z} \text{red}) \cdot \mathbf{C}_\ominus \cdot \mathbf{V}_\text{л} (\text{MnO}_4^-), \text{ г} \end{aligned}$$

$$2) \quad \mathbf{C}_\ominus(\text{red}) = \frac{\mathbf{C}_\ominus \cdot \mathbf{V} (\text{MnO}_4^-)}{\mathbf{V} (\text{red})}, \text{ моль/л}$$

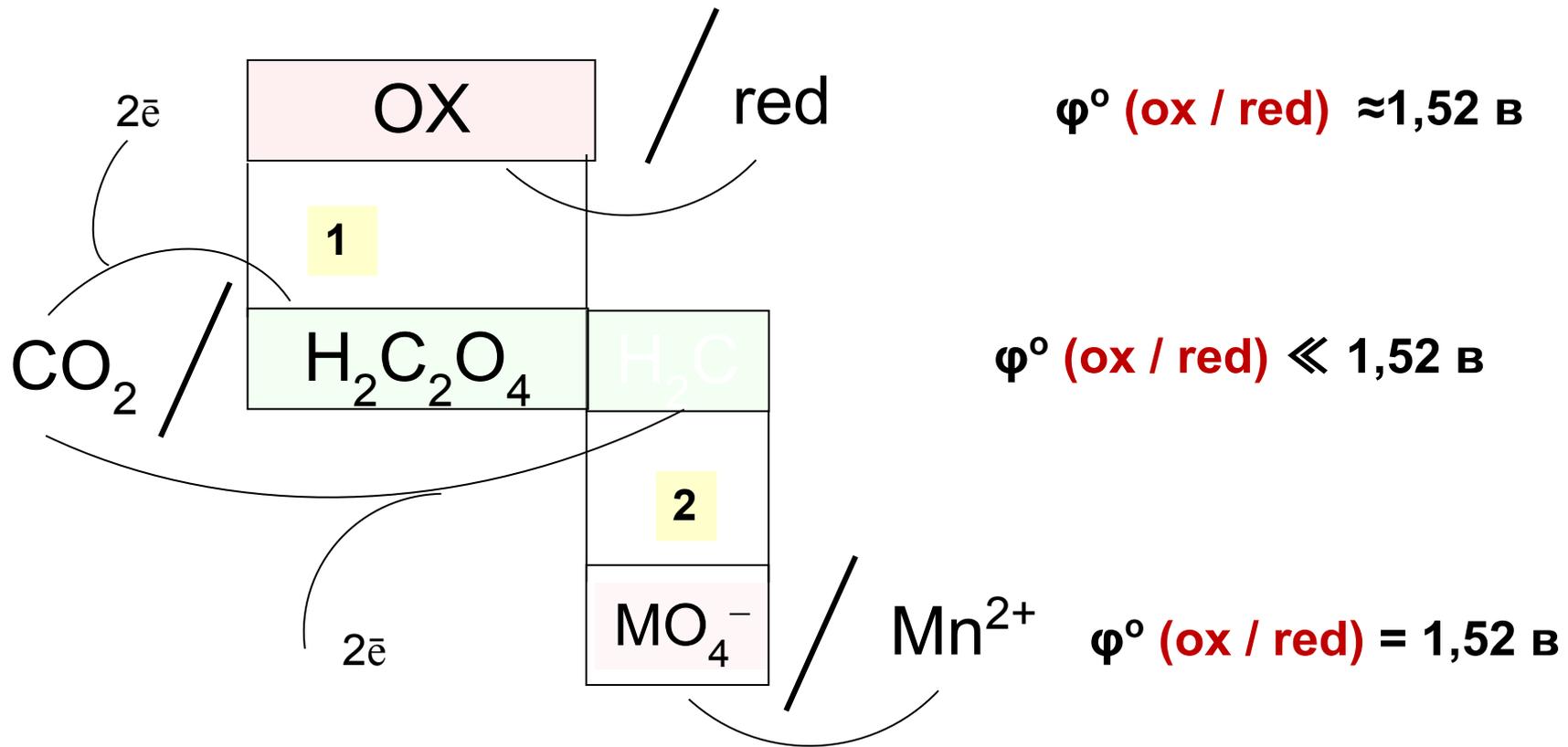
$$3) \quad \mathbf{C}_\%(\text{red}) = \frac{\mathbf{C}_\ominus(\text{red}) \cdot M(^{1/z} \text{red})}{10 \rho}$$

$$\begin{aligned}
 4) \quad T_{\text{KMnO}_4/\text{red}} &= \frac{m(\text{red})}{V_{\text{мл}}(\text{KMnO}_4)} = \\
 &= \frac{M(1/z \text{ red}) \cdot C_3(\text{KMnO}_4) \cdot \cancel{V_{\text{л}}(\text{KMnO}_4)}}{\cancel{V_{\text{л}}(\text{KMnO}_4)} \cdot 10^3} = \\
 &= \frac{C_3(\text{KMnO}_4) \cdot M(1/z \text{ red})}{1000}
 \end{aligned}$$

Точную концентрацию KMnO_4 устанавливают по щавелевой кислоте

Определение окислителей ПМ-й

- **Окислители** с потенциалом в сопряженной паре, близким к 1,52 в определяют методом **обратного титрования** (*титрование по избытку дополнительно вводимого реактива – восстановителя, обычно, щавелевой кислоты или её соли*)



Требуется определить: $m(\text{ox})$ или $C_{\ominus}(\text{ox})$, или $C_{\%}(\text{ox})$

Расчеты при обратном титровании в ПМ

$$m(\text{ox}) = M(1/z \text{ ox}) \cdot C_{\text{э}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V_{\text{мл1}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 10^{-3}, \text{ г}$$

$$V_1(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = V_{\text{общ.}} - V_2, \text{ мл}$$

$$V_2(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{C_{\text{э}} \cdot V(\text{MnO}_4^-)}{C_{\text{э}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}, \text{ мл}$$

$M(1/z \text{ ox}) = M(\text{ox}) / Z$, где Z — число электронов, принимаемых 1 моль окислителя

Примечание

Вместо щавелевой кислоты в качестве вспомогательного реактива при обратном титровании в ПМ можно использовать и другой восстановитель, например, FeSO_4 , соль Мора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$

Йодометрия

- Основная реакция метода (точнее, полуреакция):



$$M(1/z \text{I}_2) = \frac{M(\text{I}_2)}{2}$$

$$M(1/z \text{I}^-) = M(\text{I}^-)$$

Данная сопряженная редокс-пара характеризуется слабыми окислительными и слабыми восстановительными свойствами в стандартных условиях.

I_2 плохо растворяется в воде, но хорошо в KI благодаря реакции комплексообразования с I^- :



С учетом этого основную реакцию метода можно записать:



- **Индикатором** на I_2 (I_3^-) обычно является **крахмал**, который синееет в присутствии йода.

Йодометрия (продолжение)

- Рабочими растворами метода являются:

I_2 в KI, сам KI, а также тиосульфат натрия $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$. Последний обычно используют и для установки титра $I_2 (I_3^-)$

- Реакция для установки титра $I_2 (I_3^-)$:
$$I_2 + 2 \underset{\text{red}}{Na_2S_2O_3} \rightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6$$

- $\varphi^{\circ}(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) \approx 0,2 \text{ В} < 0,54 \text{ В}$

$2\bar{e}$ $Z(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 1$ $M(1/z \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = M$

- $\mathcal{E}_{\text{реакции}} = \Delta\varphi^{\circ} = \Delta\varphi^{\circ}(\text{I}_2/2\text{I}^-) - \Delta\varphi^{\circ}(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) =$

$= 0,54 - 0,2 = 0,34 \text{ В}$

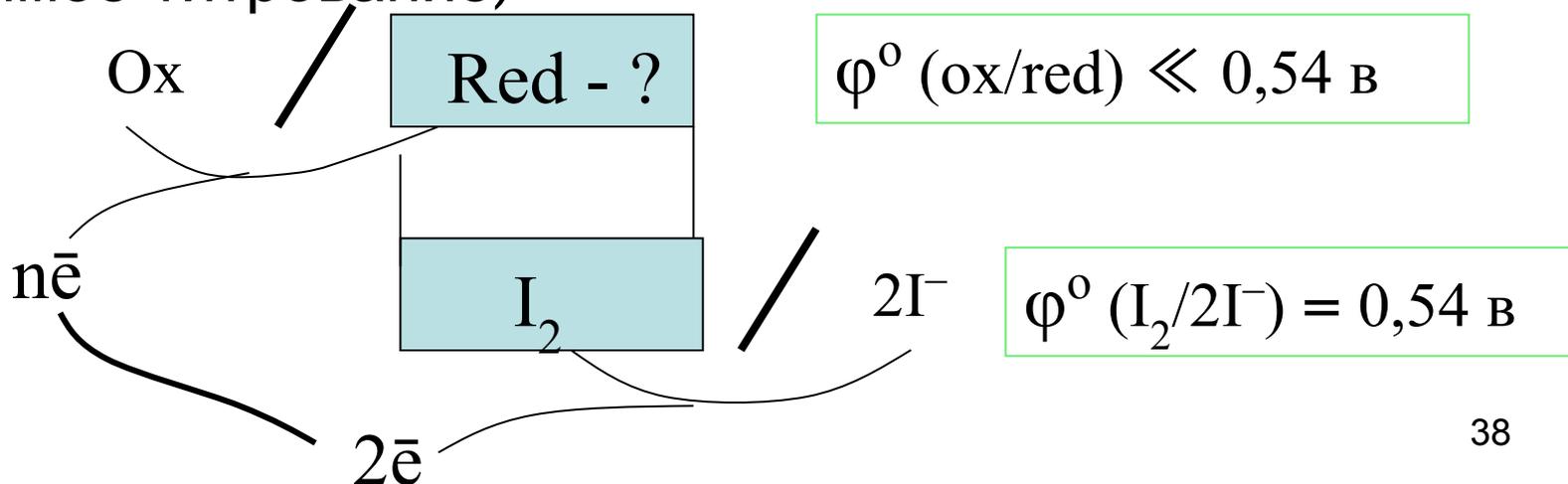
- **В методе йодометрии используют все виды титрования (прямое, обратное, косвенное)**

Прямым титрованием определяют

- восстановители с $\varphi^0(\text{ox/red}) \ll 0,54 \text{ В}$
 $n\bar{e}$

Их титруют раствором I_2 в присутствии крахмала до появления синей окраски.

Расчеты такие же, как в перманганатометрии (прямое титрование)



Расчеты

- При прямом титровании

$$\begin{aligned} m(\text{red}) &= M(1/z \text{ red}) \cdot C_{\text{э}} \cdot V(I_2) = \\ &= M(1/z \text{ red}) \cdot C_{\text{э}} \cdot V_{\text{мл}}^{\text{л}} \cdot 10^{-3} (I_2), \text{ г} \end{aligned}$$

Если масса восстановителя известна, то на основе этой формулы можно рассчитывать

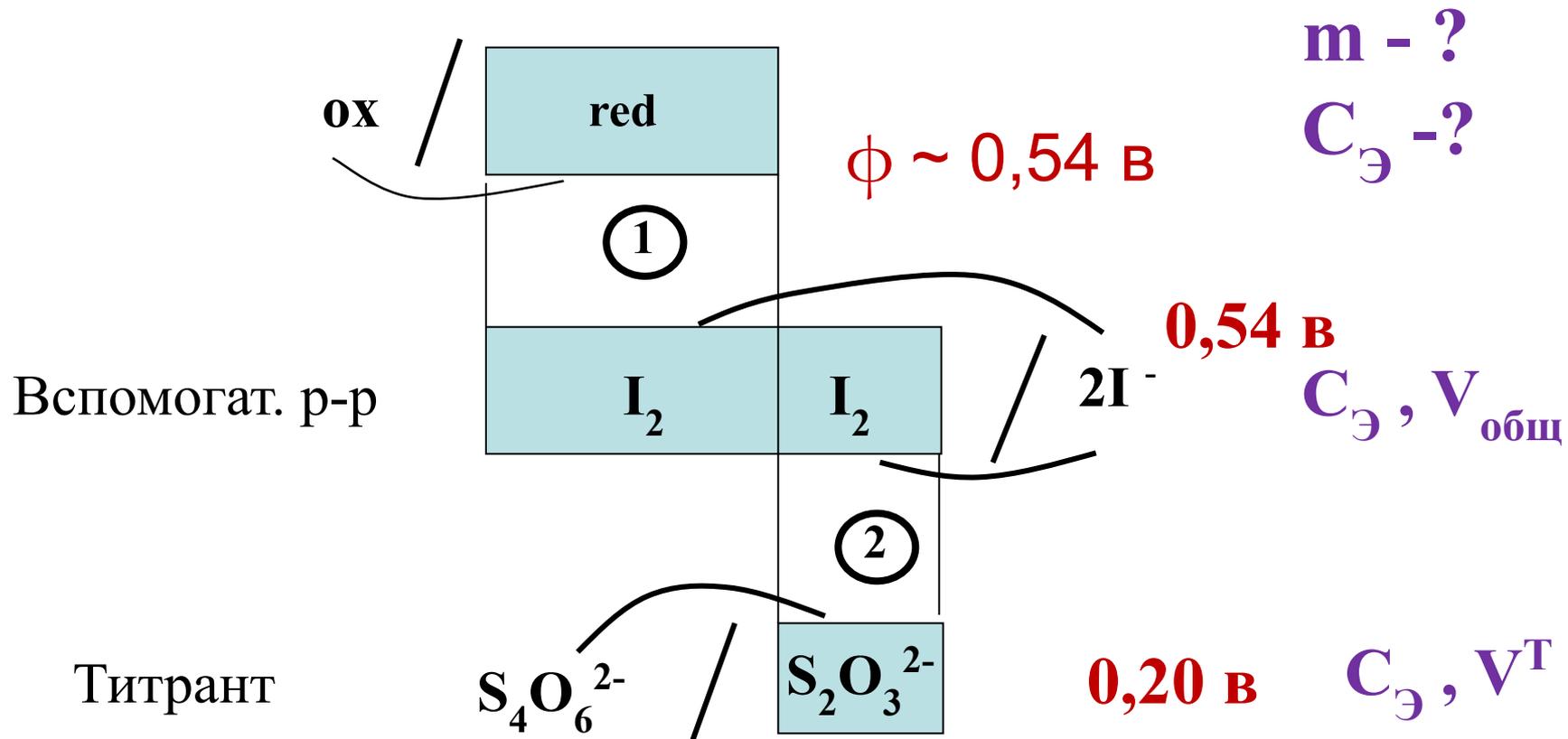
$C_{\text{э}}(I_2)$, а затем (при необходимости) и простой титр $T(I_2)$ или сложный титр $T(I_2/\text{red})$.

$$\text{Так, } T(I_2/\text{red}) = \frac{C_{\text{э}}(I_2) \cdot M(1/z \text{ red})}{1000}$$

Обратным титрованием определяют

- **Восстановители** с потенциалом в сопряженной паре $\varphi^{\circ} \sim 0,54 \text{ В}$
- К ним добавляют фиксированный избыток вспомогательного раствора I_2 в KI и, тем самым, увеличивают $\phi (\text{I}_2/2\text{I}^-)$.
- После проведения первой реакции избыток I_2 (окислителя) оттитровывают тиосульфатом натрия (восстановителя) **в присутствии крахмала.**

Схема обратного титрования



Расчеты здесь такие же как при обратном титровании в ПМ

Расчеты

- При обратном титровании

$$m(\text{red}) = M(1/z \text{ red}) \cdot C_{\text{э}} \cdot V_{\text{л1}}(\text{I}_2) \neq$$

$$V_1(\text{I}_2) = V_{\text{общ.}} - V_2 \neq$$

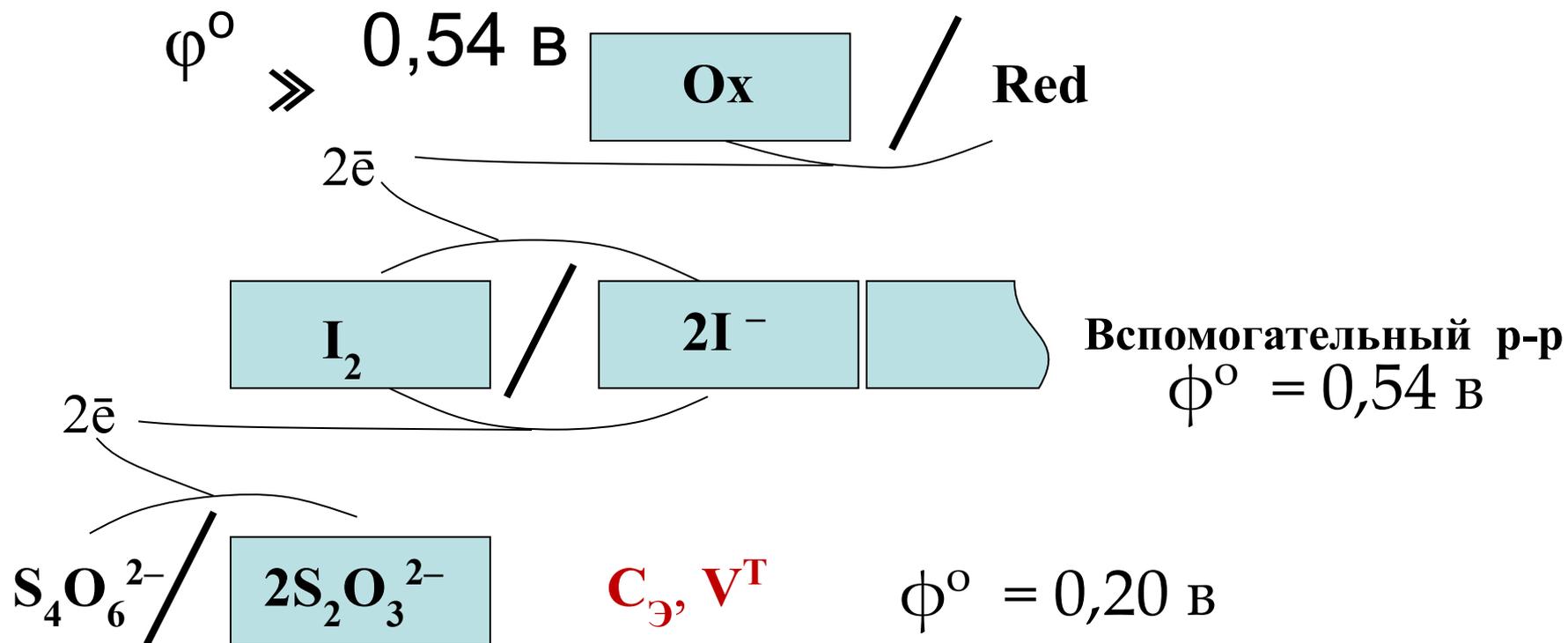
$$V_2(\text{I}_2) = \frac{C_{\text{э}} \cdot V_{\text{л}}(\text{Na}_2\text{SO}_3)}{C_{\text{э}}(\text{I}_2)}$$

Косвенным титрованием

определяют окислители с $\varphi^{\circ} \gg 0,54$ в

- **Суть:** к окислителю **добавляют** нефиксированный **избыток** вспомогательного раствора **KI**, часть которого (эквивалентная окислителю) даст продукт I_2 . **Образовавшийся I_2 оттитровывают $Na_2S_2O_3$ в присутствии крахмала** до исчезновения синей окраски.

Схема косвенного титрования (или титрования по замещению)



$$n \left(\frac{1}{z} \text{Ox} \right) = n \left(\frac{1}{z} \text{I}^- \right) = n \left(\frac{1}{z} \text{I}_2 \right) = n \left(\frac{1}{z} \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \right)$$

Поэтому расчеты массы

- **При косвенном титровании сходны с таковыми при прямом титровании:**

$$m (\text{ох}) = M (1/z \text{ ох}) \cdot C_{\text{э}} \cdot V_{\text{л}} (\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$$

Выводы

- При косвенном титровании **количество эквивалентов окислителя** равно количеству эквивалентов **восстановителя $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$** , хотя в прямой контакт они не вступали.
- **Йодометрическая система** при этом в расчетах не участвует. Она **необходима** для установки точки эквивалентности (индикатор **крахмал** реагирует на йод)

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Данные по окислительно-восстановительным потенциалам сопряженных редокс пар позволяют подобрать участников реакции – окислитель и подходящий ему восстановитель.
2. Окислители и восстановители, а также кислоты можно определять методом перманганатометрии и иодометрии.

Литература

Основная:

1. Слесарев В.И. – Химия: Основы химии живого: Учебник для вузов. – 3-е изд., испр. – СПб: Химиздат. – 2007. – 784с

Дополнительная:

- Пузаков С.А. – Химия: Учебник, 2-е изд. испр. и доп. М.: ГЭОТАР-Медиа Медицина, - 2006. – 624 с
- Артеменко А.И. – Справочное руководство по химии. – М.: Высшая школа, 2003

Литература

Электронные ресурсы:

1. Электронный каталог Крас ГМУ
2. Электронная библиотека по дисциплине химия: общая и неорганическая.-/ гл. ред. М.А. Пальцев.-М.: Русский врач, 2005
3. Ресурсы Интернет