

Окислительно- восстановительные процессы

Химия

Стоматологический факультет

**Подготовила доцент кафедры общей химии
к.х.н. доц. Р.П.Лелекова**



Вопросы для рассмотрения



- 1. Окислительно-восстановительные реакции.
- 2. Расчет молярных масс эквивалента окислителя и восстановителя.
- 3. Метод ионно-электронного баланса.
- 4. Окислительно-восстановительный (Red-Ox) потенциал. Механизм возникновения. Направление протекания ОВР.
- 5. Химические свойства металлов, ряд электродных потенциалов.



Окислительно-восстановительные реакции (ОВР) —

- химические реакции, протекающие с изменением степеней окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ (или ионов веществ), реализующимся путём перераспределения электронов между атомом-окислителем (акцептором) и атомом-восстановителем (донором)

.

Значение окислительно-восстановительных процессов

Окислительно-восстановительные процессы принадлежат к числу наиболее распространенных химических реакций. На их долю приходится около 80% всех химических превращений, происходящих как в живой, так и в неживой природе. Эти реакции имеют исключительно большое значение в теории и практике.

Окислительно - восстановительные процессы в **живом организме** играют важную роль. С ним связаны дыхание и обмен веществ в живых организмах, брожение, фотосинтез в зеленых частях растений и нервная деятельность человека и животных. Они основа жизни на земле.

На процессах ОВ в **аналитической химии** основаны методы объемного анализа, перманганатометрия, иодометрия, броматометрия, и другие, играющие важную роль при контроле производственных процессов и выполнении исследований.

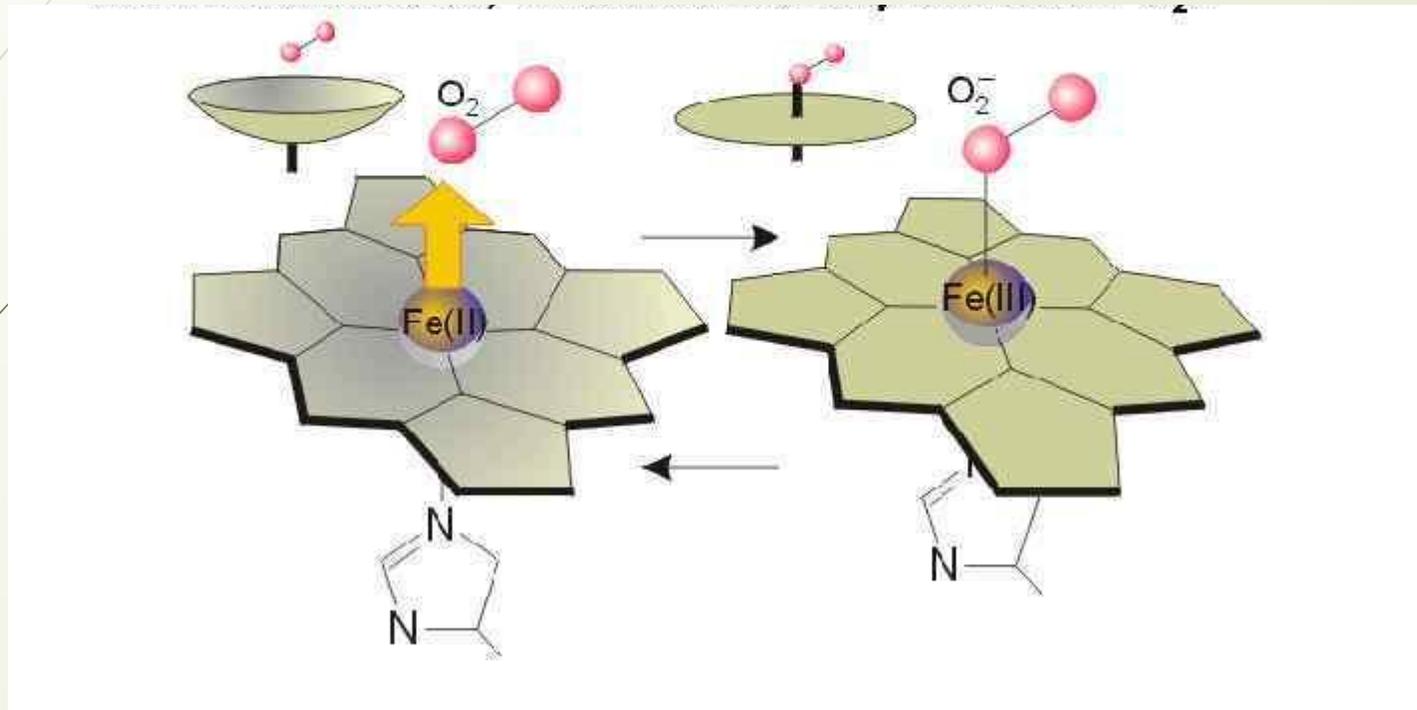


Окисление веществ, поступающих в организм

Стадии превращения:

- - постепенное удаление атомов водорода
(- $2\text{H}^+ - 2\text{e}$);
- - введение атомов кислорода (+ $\text{O} - 2\text{e}$);
- - деградация углеродного скелета.

Окисление Fe^{2+} в Fe^{3+}



Гемоглобин

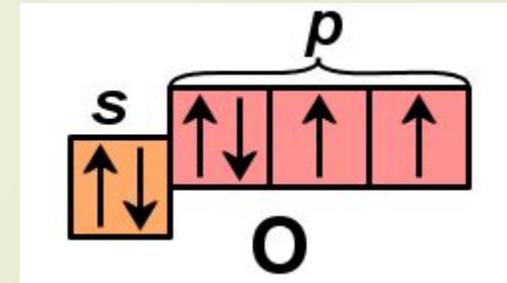
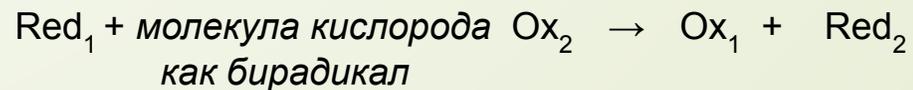
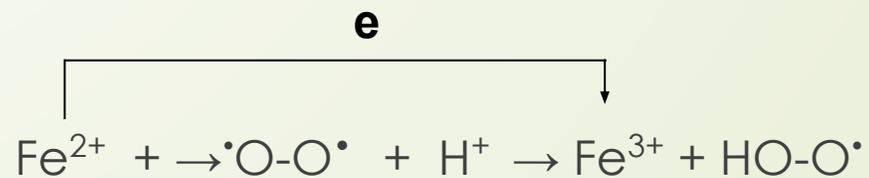


Метгемоглобин

Образование свободных радикалов



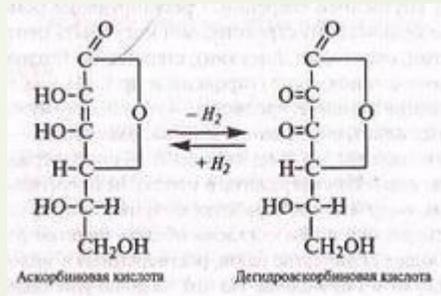
Перекисное окисление - это свободно-радикальный цепной процесс. В организме индуцируется радикалами HO^\bullet или HO_2^\bullet , которые образуются при окислении ионов Fe^{2+} в водной среде кислородом:



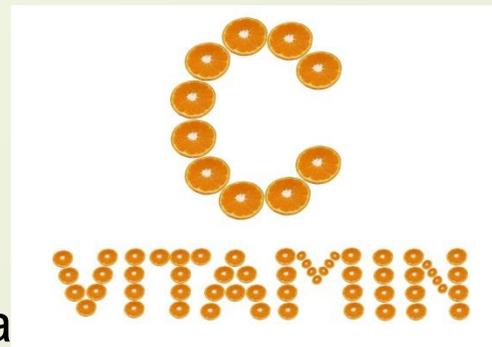
АНТИОКСИДАНТЫ

Антиоксиданты – вещества, обратимо реагирующие со свободными радикалами и окислителями и предохраняющие от их воздействия жизненно важные метаболиты.

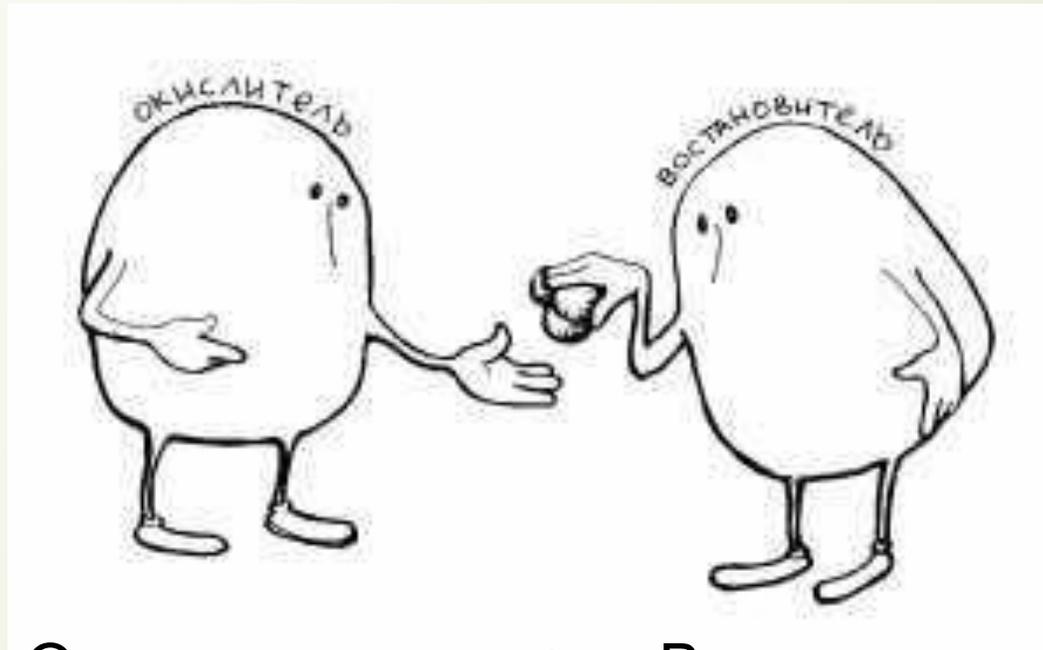
Витамины группы Е – токоферолы



Аскорбиновая кислота



Окислительно-восстановительная реакция



Окислитель + Восстановитель \leftrightarrow

\leftrightarrow Восстановленная форма ок-ля + Окисленная форма восс-ля

Примеры окислителей

□ Атомы или молекулы сильно электроотрицательных элементов : F_2 O_2 Cl_2 N_2 S

□ Сложные анионы, содержащие элемент в высшей положительной степени окисления:



● Простые катионы с высокими зарядами:



Примеры восстановителей

- Атомы электроположительных элементов (атомы щелочных и щелочно-земельных металлов)

Na Li K Ba Ca Sr

- Простые отрицательно заряженные ионы:

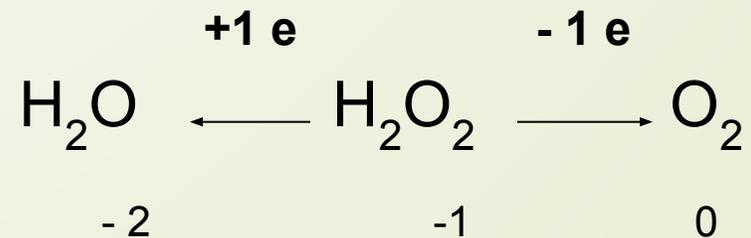
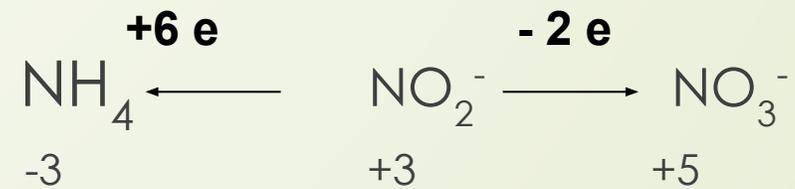
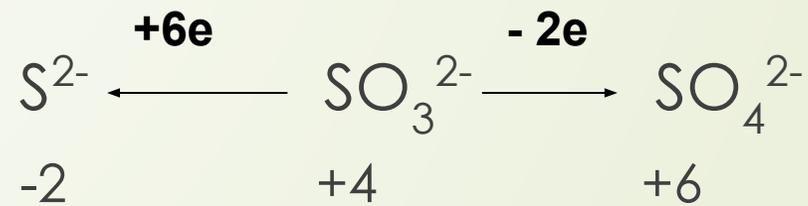
Cl⁻ S²⁻ Br⁻ J⁻

- Простые катионы с низкими зарядами:

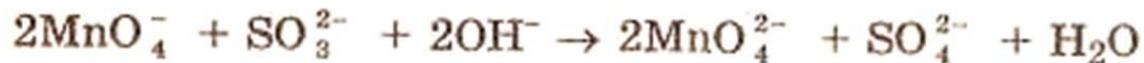
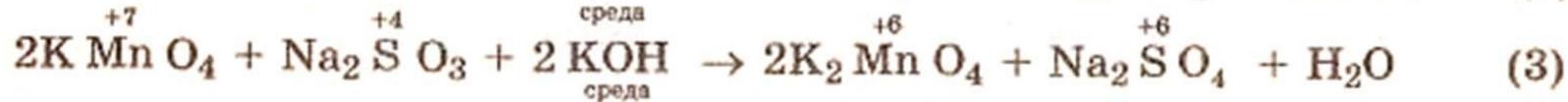
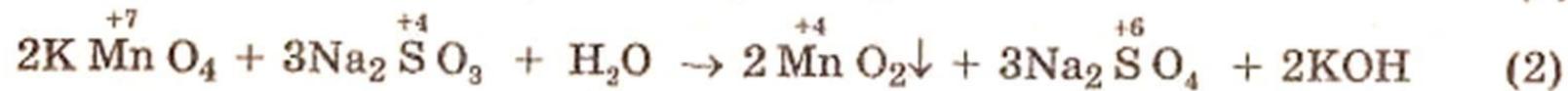
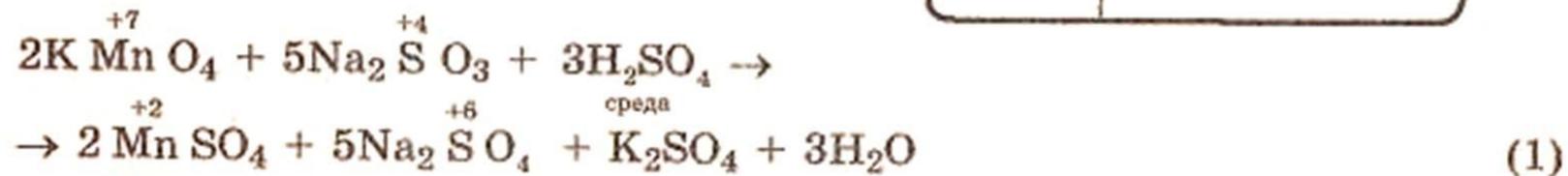
Fe²⁺ Cu⁺ Sn²⁺ Pb²⁺ Hg⁺

- Водород, гидриды (H⁻), углерод, оксид углерода (+2)

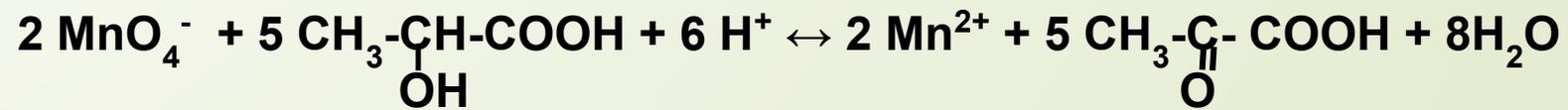
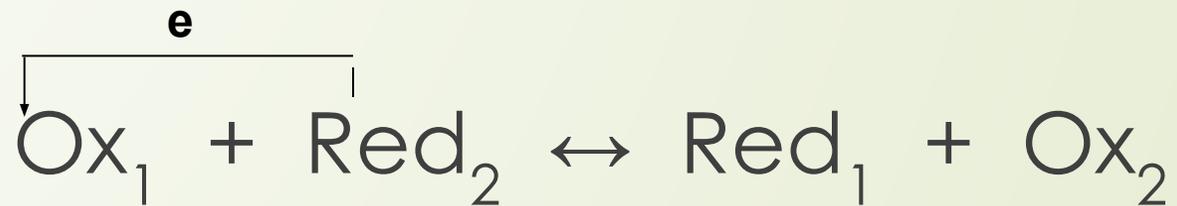
Примеры веществ с двойственными свойствами



Окислительно-восстановительная активность перманганат-иона в различных средах

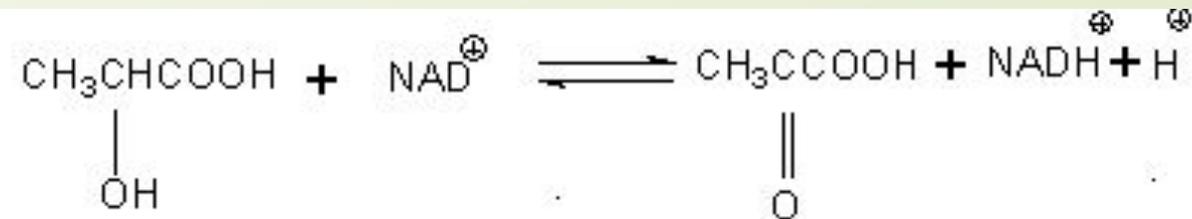


Сопряженные редокс-системы



Молочная кислота
кислота

Пировиноградная



Расчет молекулярных масс эквивалентов окислителя и восстановителя



□ Расчет проводится по формуле:

$$M^{\ominus} = 1/z \times M,$$

где: M - молярная масса вещества, г/моль

$1/z$ - фактор эквивалентности, показывающий, какая часть молекулы вещества приходится на 1 электрон.

Пример: Рассчитайте молярную массу эквивалента окислителя и восстановителя в реакции:



$$M_{\text{ок-ля}}^{\ominus} = 1/1 \times M_{HNO_3} = 1/1 \times 63 \text{ г/моль} = 63 \text{ г/моль}$$

$$M_{\text{вос-ля}}^{\ominus} = 1/6 \times M_S = 1/6 \times 32 \text{ г/моль} = 5,33 \text{ г/моль}$$



V. Метод полуреакций

- *Метод полуреакций* используется для ОВР, протекающих **в водном растворе**.
- В нем выписывается не просто элемент, изменивший степень окисления, а ион или молекула, в составе которого есть этот элемент.
- Для уравнивания атомов кислорода и водорода в этом методе можно использовать :

H^+ , H_2O , OH^- : в кислой среде H^+ , H_2O ;

в нейтральной среде: H_2O , OH^- , H^+

в щелочной среде: H_2O , OH^-



Ионно-электронный баланс (метод полуреакций)

- ▶ Ионная схема реакции с указанием характера среды
- ▶ Ионно-электронные уравнения процессов восстановления окислителя и окисления восстановителя (полуреакции)
- ▶ Балансирование (уравнивание) числа атомов кислорода и водорода в левой и правой частях уравнения с учетом характера среды
- ▶ Уравнивание суммарного заряда всех частиц в левой и правой частях уравнения с помощью электронов
- ▶ Суммирование полуреакции с составлением ионного уравнения процесса
- ▶ Написание молекулярного уравнения

Баланс атомов кислорода и водорода

Баланс атомов кислорода в ОВР в зависимости от среды реакции

| Число атомов кислорода в исходных веществах | Кислая среда | Нейтральная среда | Щелочная среда |
|---|---|--|--|
| Избыточное | $\overset{-2}{\text{O}} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ | $\overset{-2}{\text{O}} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{OH}^-$ | $\overset{-2}{\text{O}} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{OH}^-$ |
| Недостаточное | $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \overset{-2}{\text{O}} + 2\text{H}^+$ | $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \overset{-2}{\text{O}} + 2\text{H}^+$ | $2\text{OH}^- \rightarrow \overset{-2}{\text{O}} + \text{H}_2\text{O}$ |



Уравнивание числа атомов кислорода и водорода

Возможные варианты:

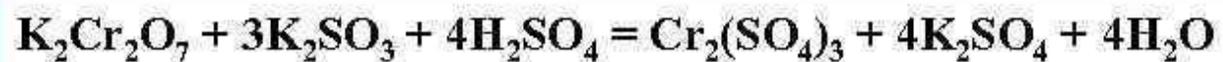
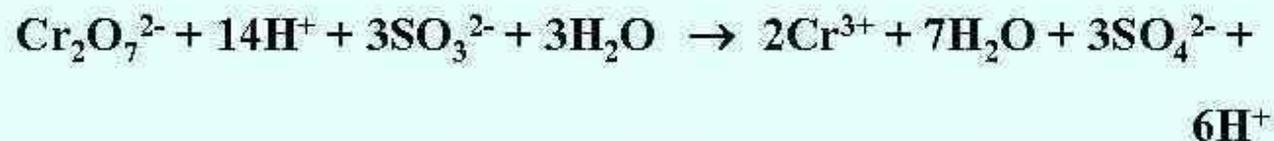
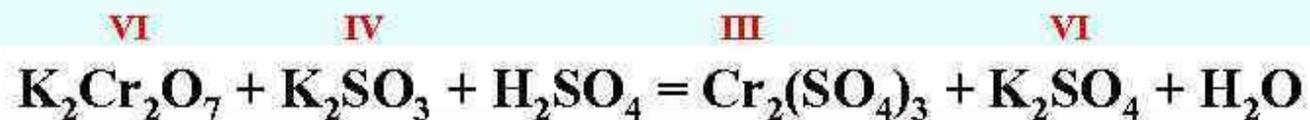
а) избыточный кислород в левой части уравнения:

- ▶ в кислой среде связывается удвоенным числом ионов водорода с получением молекул воды в правой части уравнения
- в нейтральной и щелочной средах связывается молекулами воды с получением в правой части удвоенного числа гидроксильных групп

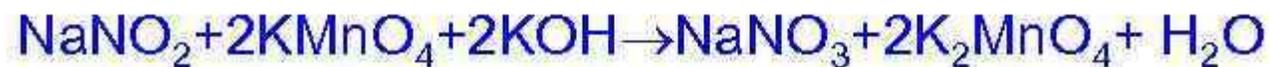
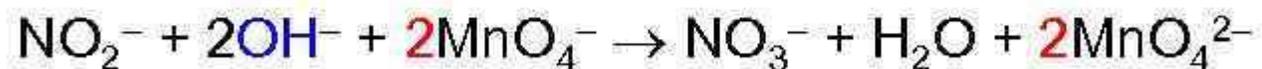
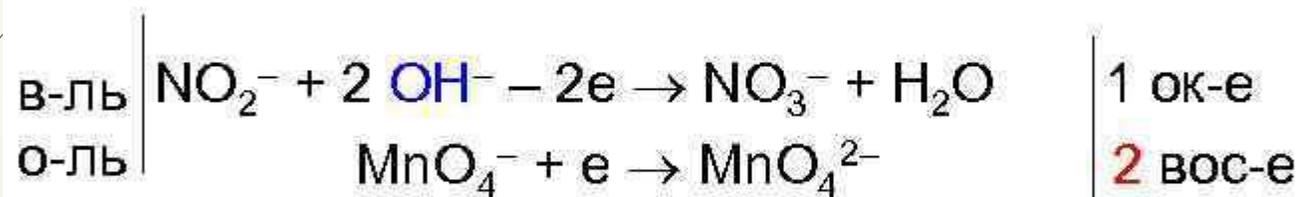
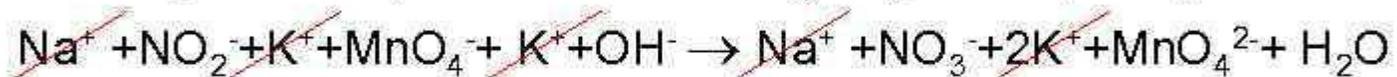
в) недостающий кислород в левой части:

- ▶ в кислой и нейтральной среде берется из молекул воды с получением удвоенного числа ионов водорода в правой части
- ▶ в щелочной среде берется из удвоенного числа гидроксильных ионов с получением молекул воды в правой части.

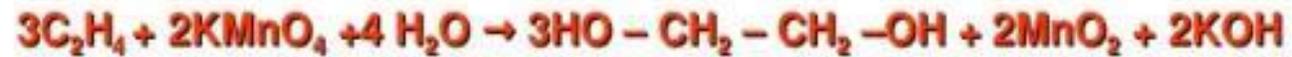
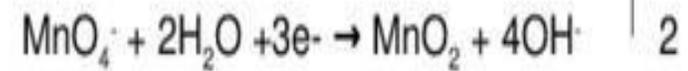
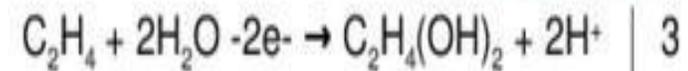
Кислая среда



Щелочная среда

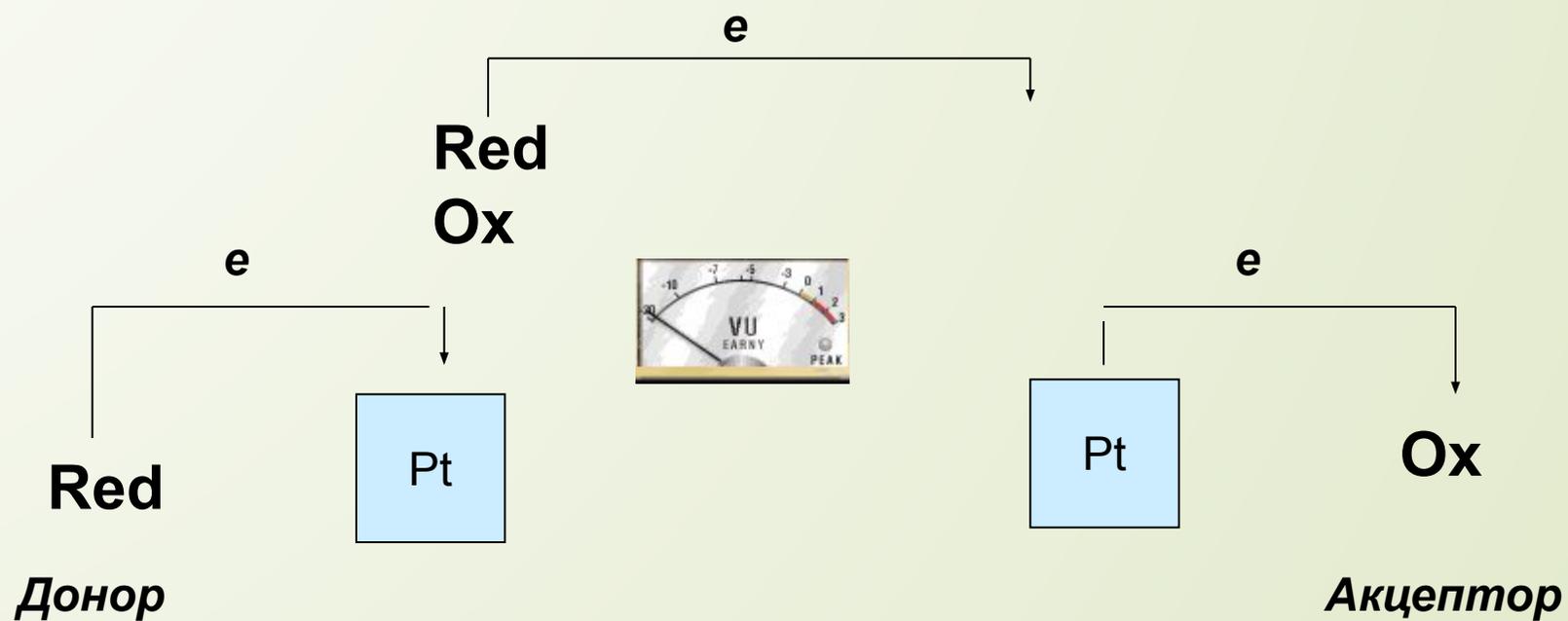


Нейтральная среда

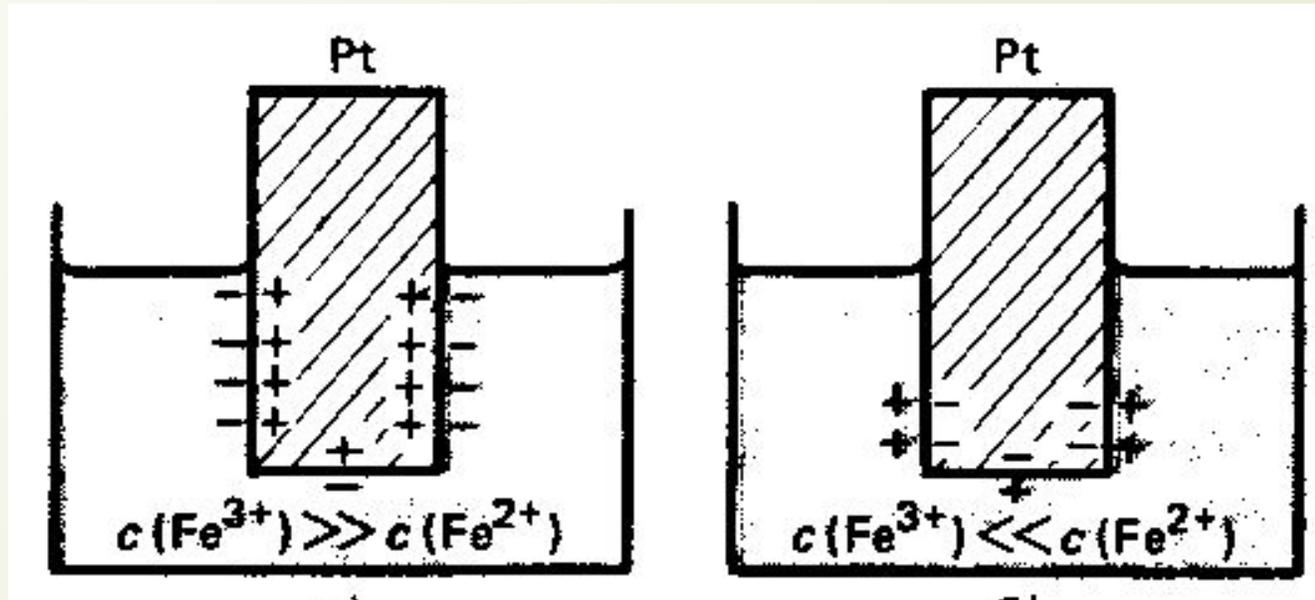




Механизм возникновения редокс-потенциала



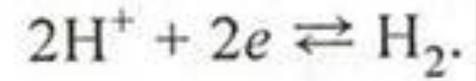
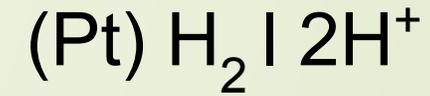
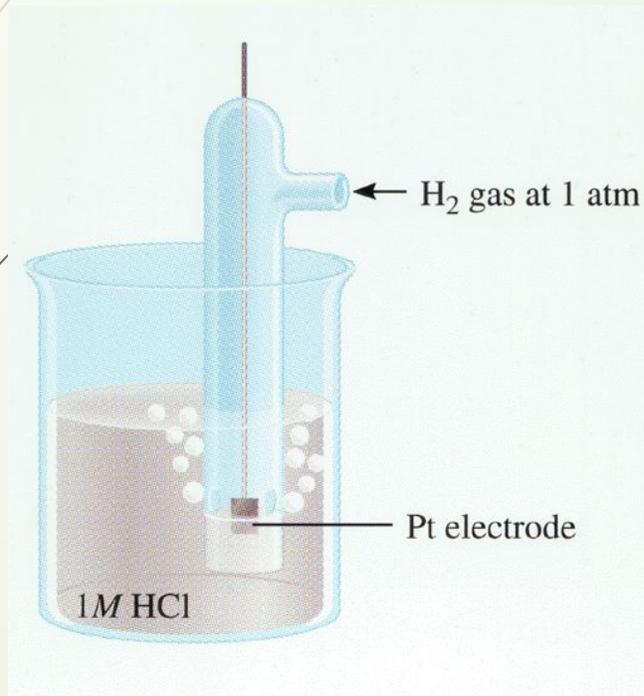
Редокс - потенциал



ВОЗНИКНОВЕНИЕ О-В ПОТЕНЦИАЛА

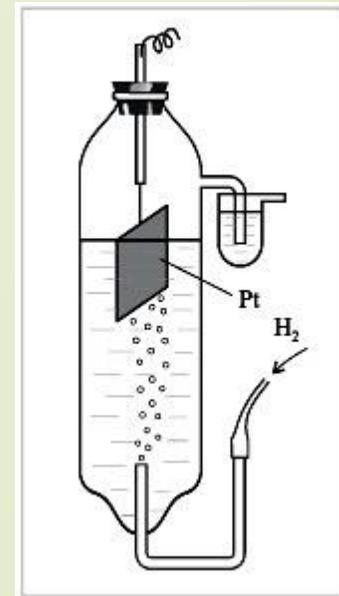


Водородный электрод



$$E_{H^+/H_2} = E_{H^+/H_2}^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[H^+]^2}{P_{H_2}} \right)$$

$$E_{2H^+/H_2}^\circ = 0 \text{ V}$$



Редокс-потенциал

Величина потенциала зависит от:

- природы окисленной и восстановленной форм вещества;
- концентрации окисленной и восстановленной форм;
- температуры

и рассчитывается по уравнению Нернста:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{z_c F} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$$

Герман Вальтер Нернст

1864 – 1941

*Немецкий химик
Лауреат Нобелевской
Премии 1920 года
за признание работ
в области
термодинамики*



Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы

| ОВ-пара | $E^0, \text{В}$ |
|---|-----------------|
| $F_2 + 2e \rightarrow 2F^-$ | 2,87 |
| $MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$ | 1,51 |
| $Fe^{3+} + 1e \rightarrow Fe^{2+}$ | 0,77 |
| $Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu^0$ | 0,34 |
| $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$ | 0,0 |
| $Fe^{2+} + 2e \rightarrow Fe^0$ | - 0,44 |
| $Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn^0$ | - 0,76 |





Выводы, которые можно сделать из сопоставления окислительно-восстановительных потенциалов

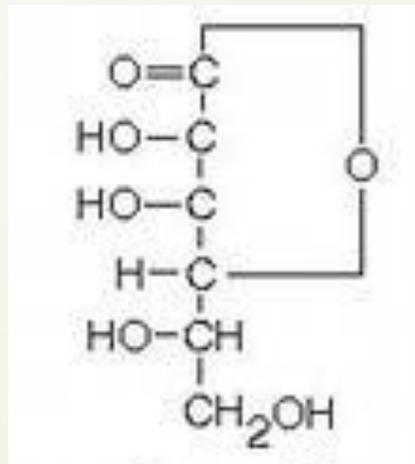
- Чем выше окислительно-восстановительный потенциал системы, тем более сильные окислительные свойства она проявляет.
- Низкие и даже отрицательные значения потенциала свидетельствуют о высокой восстановительной активности системы.
- Окислительно-восстановительная реакция возможна, если потенциал окислителя при переходе его в восстановленную форму выше, чем потенциал восстановителя при переходе его в окисленную форму.

Мидпойнт – потенциалы



| Редокс - пара Oх/Red | E, В |
|-----------------------------|--------|
| $2 \text{H}^+ / \text{H}_2$ | -0.42 |
| НАД ⁺ / НАДН | -0,32 |
| НАДФ ⁺ / НАДФН | -0,324 |
| ФАД / ФАДН ₂ | -0,22 |
| Глутатион G-S-S-G / 2 G-S-H | -0.23 |
| Оксалоацетат / Малат | -0,17 |
| Пируват / Лактат | -0,19 |
| Сукцинат / Фумарат | +0,03 |
| Дегидроаскорбат / Аскорбат | +0,08 |
| Метгемоглобин / Гемоглобин | +0,17 |
| Ацетальдегид / Этанол | -0,20 |

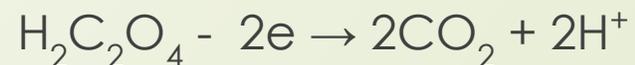
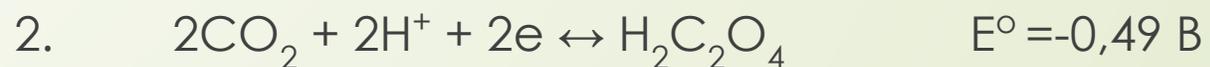
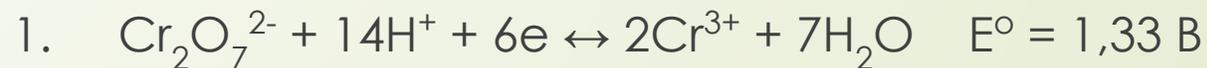
Аскорбиновая кислота (витамин С)



Задание 1.



- Какая реакция произойдет, если привести в контакт следующие две равновесные окислительно-восстановительные системы. Напишите уравнения реакций. Укажите окислитель и восстановитель.

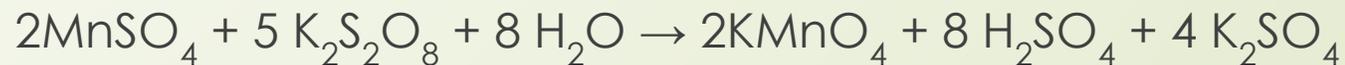


$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ - окислитель

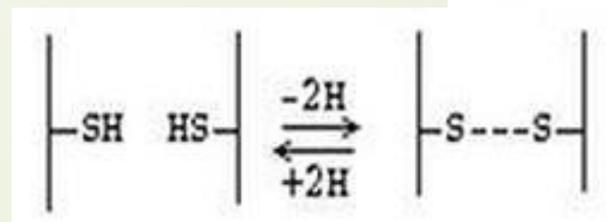
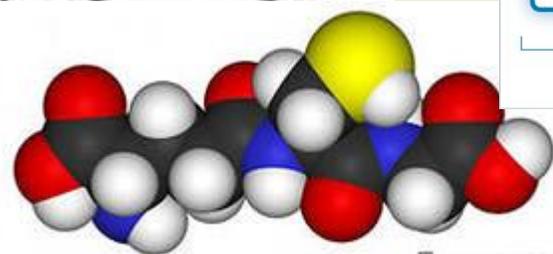
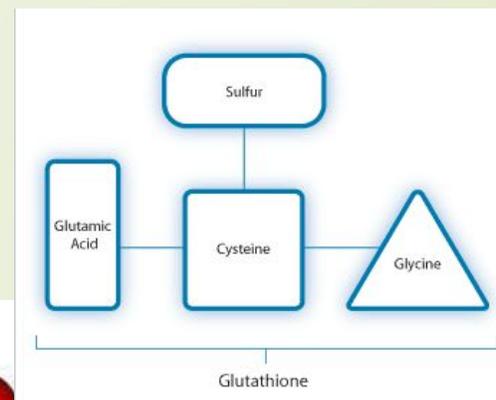
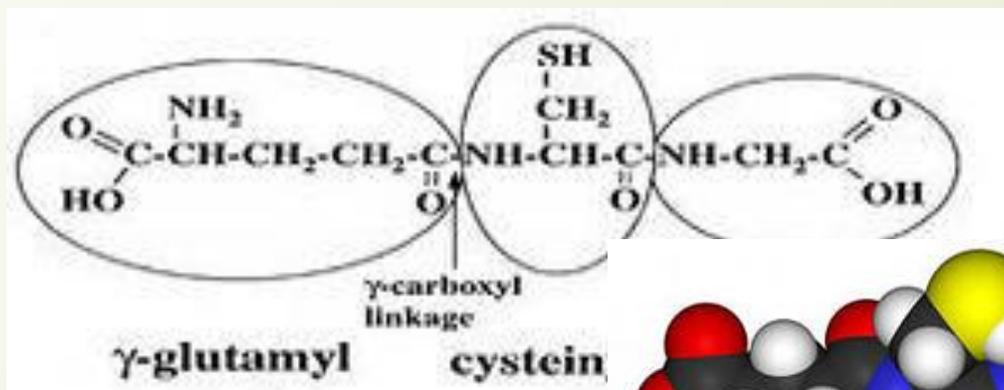
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ - восстановитель

Задание 2.

- Какой из приведенных окислителей следует взять для перевода $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{MnO}_4^-$ $E^\circ = 1,51 \text{ В}$. Окислители: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KNO_3 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Ответ мотивируйте. Составьте уравнение реакции.
- **Решение:** Для того, чтобы окислить ион Mn^{2+} до MnO_4^- необходимо подобрать окислитель с потенциалом $> 1,51 \text{ В}$. (см. справочные таблицы). Таким окислителем может быть $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ за счет иона $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ т.к. его потенциал при переходе в восстановленную форму SO_4^{2-} составляет $+2,02 \text{ В}$. Уравнение реакции имеет вид:



Глутатион (трипептид)

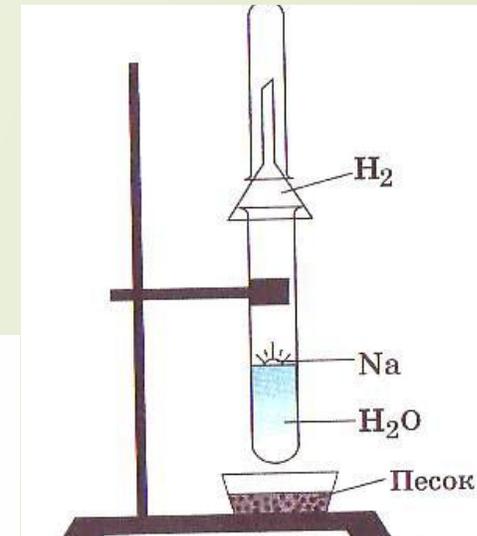
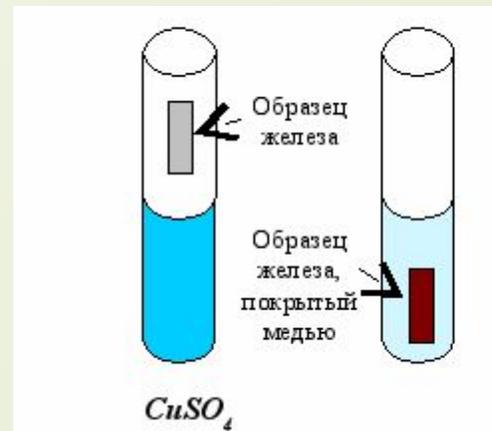


$$E^0 = -0,23 \text{ V}$$

Металлы взаимодействуют со сложными веществами-окислителями

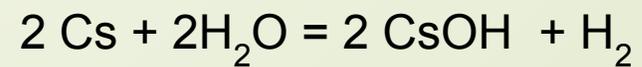
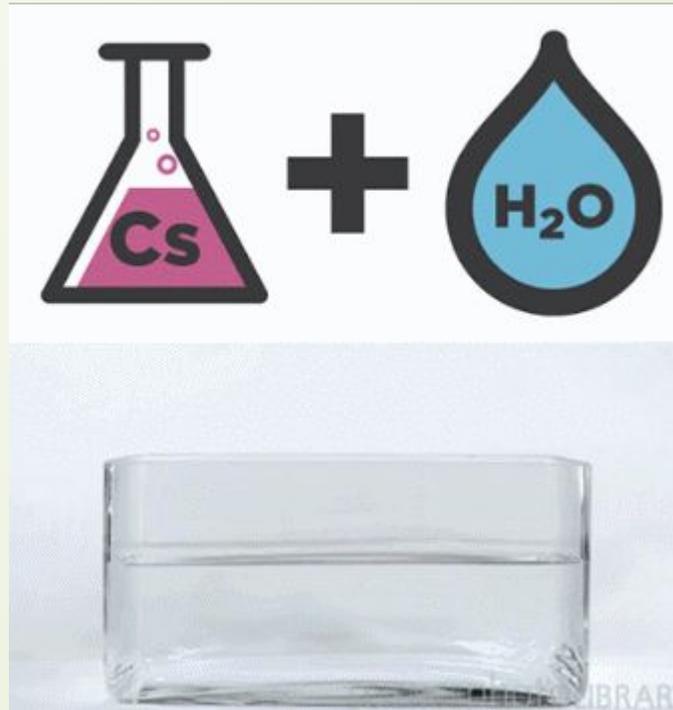


- С водой
- С водными растворами солей
- С кислотами
- Со щелочами
- С оксидами

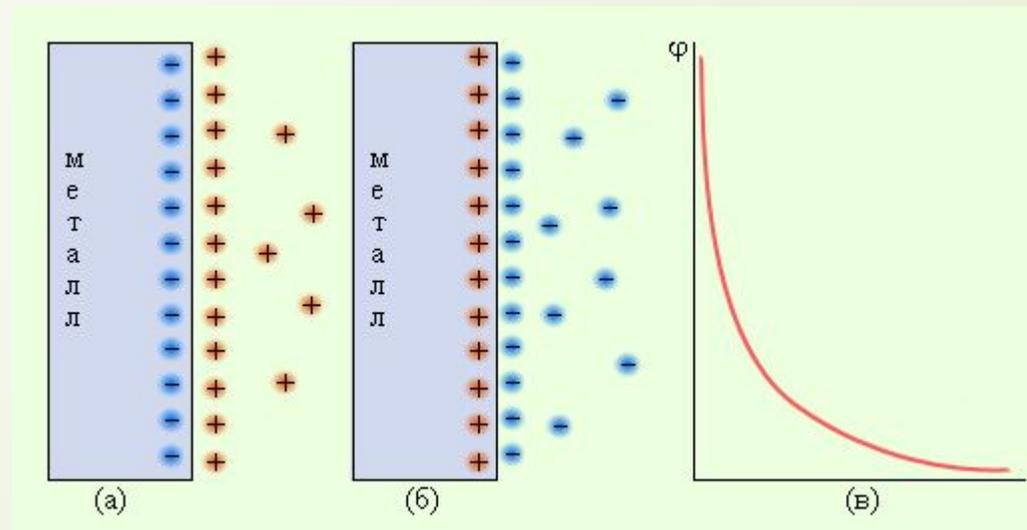


Взаимодействие металлов с водой

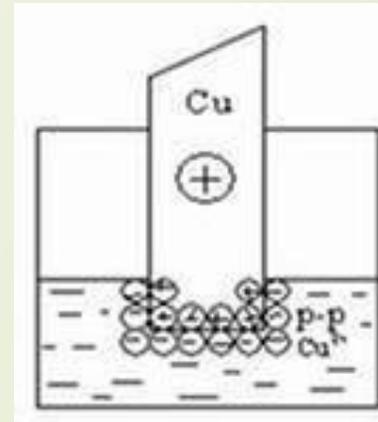
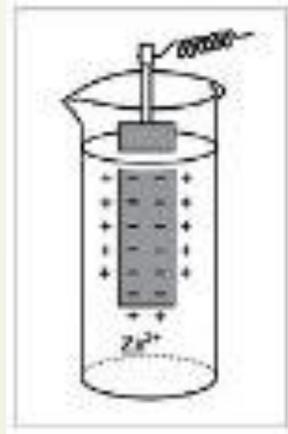
2. Caesium and Water



Электродный потенциал



Механизм возникновения электродного потенциала



Стандартные электродные потенциалы, В



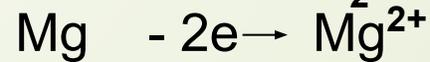
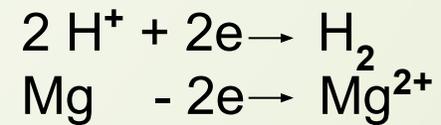
$$\varphi^0_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0}, \text{В}$$

Электрохимический ряд напряжений металлов

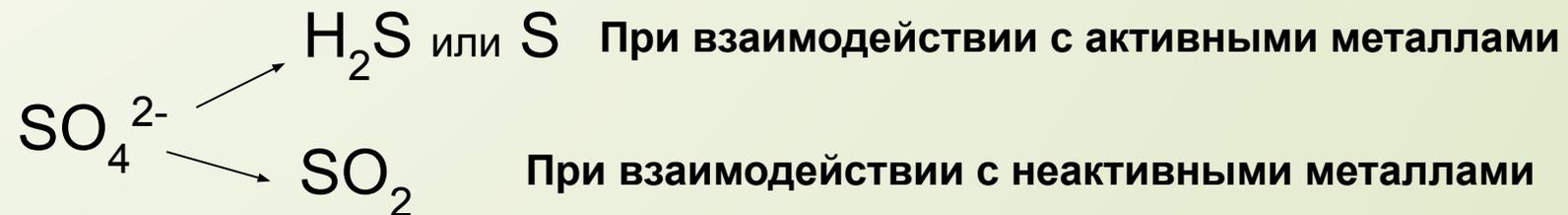
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-----------------|-----------------|----------------|------------------|------------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|------------------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|
| Li | Cs | K | Ba | Ca | Na | Mg | Al | Zn | Fe | Co | Ni | Sn | Pb | H ₂ | Cu | Ag | Hg | Pt | Au |
| -3.04 | -3.01 | -2.92 | -2.90 | -2.87 | -2.71 | -2.36 | -1.66 | -0.76 | -0.44 | -0.28 | -0.25 | -0.14 | -0.13 | 0 | +0.34 | +0.80 | +0.85 | -1.28 | -1.50 |
| Li ⁺ | Cs ⁺ | K ⁺ | Ba ²⁺ | Ca ²⁺ | Na ⁺ | Mg ²⁺ | Al ³⁺ | Zn ²⁺ | Fe ²⁺ | Co ²⁺ | Ni ²⁺ | Sn ²⁺ | Pb ²⁺ | 2H ⁺ | Cu ²⁺ | Ag ⁺ | Hg ⁺ | Pt ²⁺ | Au ³⁺ |

Окислительные свойства серной кислоты

Разбавленная серная кислота – окислитель за счет ионов H⁺:



Концентрированная серная кислота - окислитель за счет S⁺⁶



Серная кислота не взаимодействует с железом, алюминием при комн. t

Окислительная активность азотной кислоты в зависимости от её концентрации

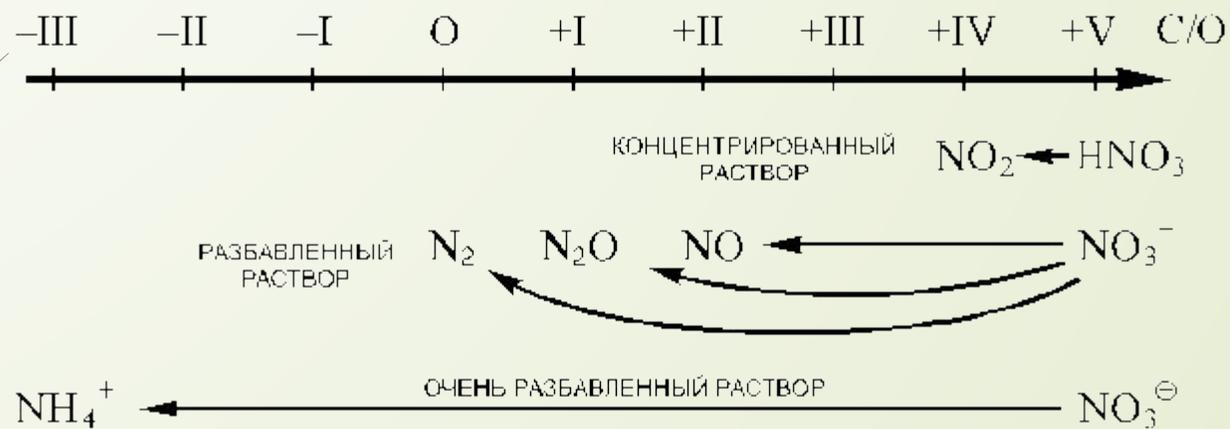


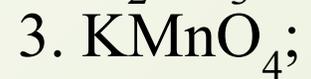
Рис 4. Схема восстановления азотной кислоты в зависимости от её концентрации в растворе

Азотная кислота не реагирует с Fe, Cr, Al, Au, Pt, Ir, Ta



Вопрос 1.

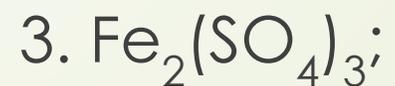
Какое из веществ может быть только окислителем?





Вопрос 2.

□ Какое из веществ может быть только восстановителем?



Вопрос 3.

- Рассчитайте молярную массу эквивалента окислителя в реакции:



1. 32;

2. 44;

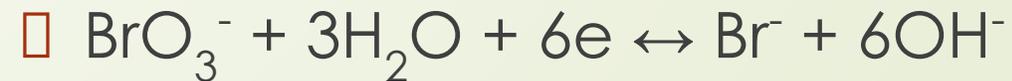
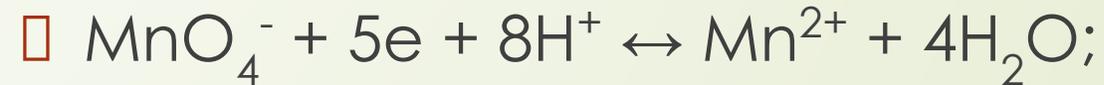
3. 56;

4. 28

Вопрос 4.



□ Какая из систем проявляет самые сильные окислительные свойства?



Благодарю за интерес к теме!

