

ГБОУ ВПО КрасГМУ им. проф. В.Ф. Войно-Ясенецкого
Кафедра биологической химии с курсом медицинской, фармацевтической
и токсикологической химии



Окислительно- восстановительные реакции в растворах



Лекция №3 для студентов 1 курса
обучающихся по специальности
06.06.09.65 – Медицинская кибернетика

Лектор: ассистент кафедры
Шадрина Людмила Борисовна

Красноярск, 2017

Цель лекции

- Показать сущность окислительно-восстановительных реакций (**ОВР**) через понятия сопряжённая редокс-пара (**red/ox**) и её редокс-потенциал.
- Обосновать применение в фармакотерапии окислителей, восстановителей и антиоксидантов.
- Рассмотреть **методы оксидиметрии** (определение содержания окислителей и восстановителей в растворах).

План лекции

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

Актуальность

- ❑ Процессы обмена веществ, дыхания, брожения, гниения, фотосинтеза являются по своей сути окислительно-восстановительными реакциями (**ОВР**).
- ❑ **ОВР** являются необходимыми звеньями в цепи как катаболических, так и анаболических процессов. Энергоснабжение организма на 99% обеспечивается протеканием **ОВ** процессов.
- ❑ **ОВР** – основа действия антиоксидантов, удаления ксенобиотиков. С помощью **ОВР** в организме разрушаются токсические вещества.
- ❑ Многие окислители (**KMnO_4 , NaOCl , KIO_3 , H_2O_2 , I_2 , O_3**) используются в качестве антисептических средств в медико-санитарной практике.

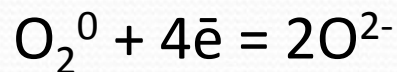
ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Окислительно-восстановительные реакции (ОВР) – реакции, протекающие с изменением степени окисления атомов вследствие перераспределения электронов между ними.

- **Степень окисления** – это условный заряд элемента, вычисленный из предположения, что все связи в молекуле ионные.
- **Окислитель** – это вещество, в состав которого входит атом, который принимает электроны (**акцептор электронов**). При этом его степень окисления снижается, и он переходит в восстановленную форму. Принимая \bar{e} , окислители восстанавливаются.

Окислитель + \bar{e} = сопряженный восстановитель

- **Восстановление** – процесс присоединения электронов атомом вещества, сопровождающийся понижением степени его окисления.

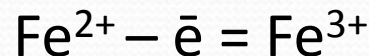
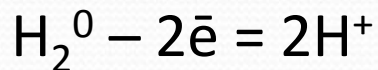


ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

- **Восстановитель** – это вещество, в состав которого входит атом, который **отдаёт электроны (донор электронов)**. При этом его степень окисления повышается, и он переходит в окисленную форму. **Отдавая \bar{e} , восстановители окисляются.**

Восстановитель – \bar{e} = сопряженный окислитель

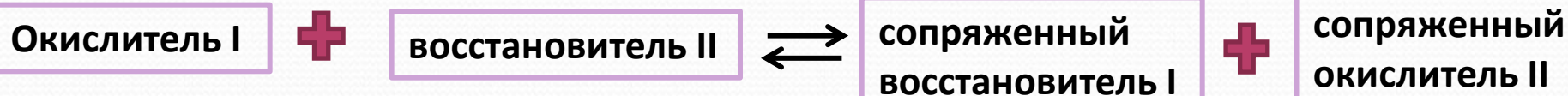
- **Окисление** – процесс отдачи электронов атомом вещества, сопровождающийся повышением степени его окисления.



- **Сопряжённая окислительно-восстановительная пара (Ox/Red)** – это 2 формы одного и того же элемента, отличающиеся степенью окисления и способные взаимопревращаться: $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$, $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{CO}_2/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ и т. д.

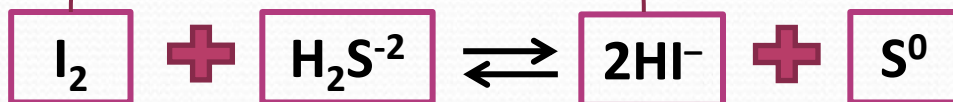
➤ **ОВР** – это такая реакция, в которой в результате переноса e^- от восстановителя к окислителю образуется **новый окислитель** и **новый восстановитель**. Любая **ОВР** представляет собой единство двух противоположных превращений: окисления и восстановления.

Сопряжённая окислительно-восстановительная пара I



Сопряжённая окислительно-восстановительная пара II

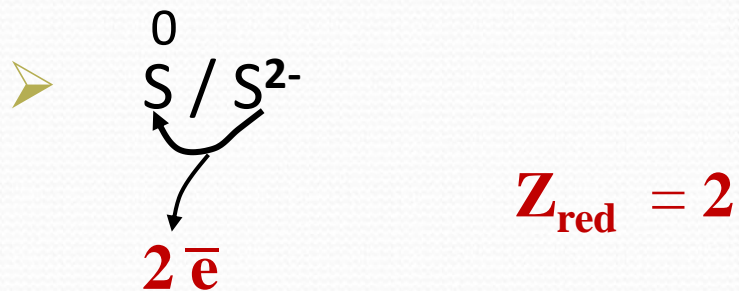
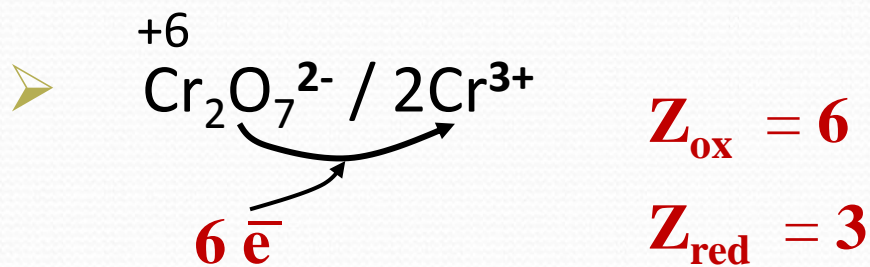
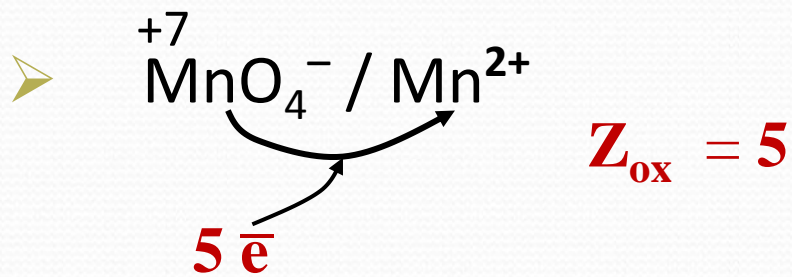
Сопряжённая окислительно-восстановительная пара I



Сопряжённая окислительно-восстановительная пара II



Примеры сопряженных окислительно-восстановительных пар



Эквивалент окислителя

Z_{ox} – его частица, которая присоединяет один электрон.

Эквивалент

восстановителя Z_{red} – его частица, которая отдаёт один электрон.

РЕДОКС-ПОТЕНЦИАЛ

(от англ. RedOx – reduction/oxidation)

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

$$\varphi_{2H^+/H_2} = 0$$

Стандартные потенциалы редокс-пар для перманганата калия в разных средах показаны в табл. 1

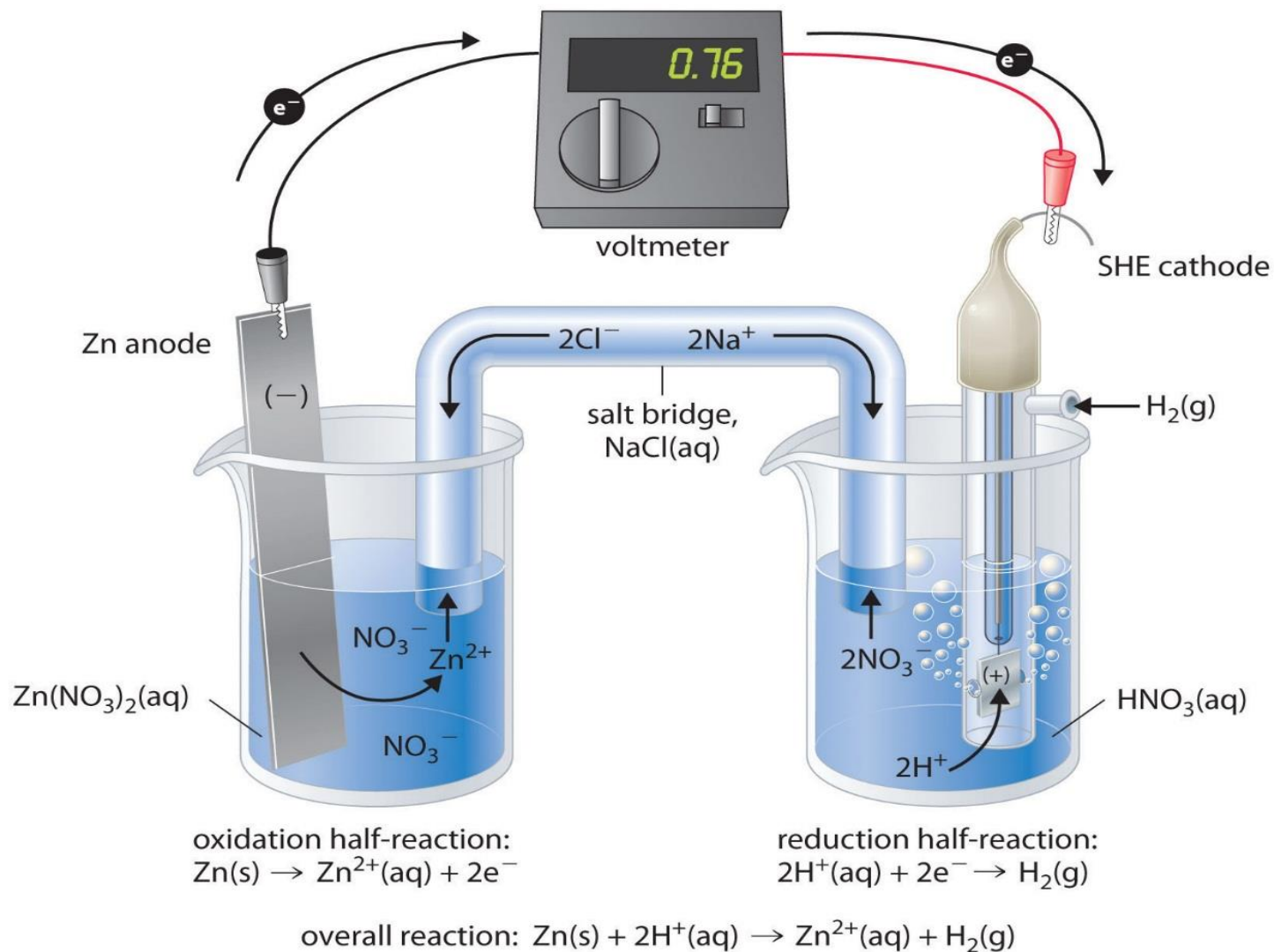
Таблица 1. Свойства окислителя в разных средах

Сопряжённая редокс-пара	pH	z	$\frac{1}{z}$ MnO_4^-	φ° , В
$\begin{array}{ccc} +7 & \text{---} & +2 \\ \text{MnO}_4^- & / & \text{Mn}^{2+} \\ & \searrow & \nearrow \\ & 5e^- & \end{array}$	$\ll 7$	5	1/5	1,52
$\begin{array}{ccc} +7 & \text{---} & +4 \\ \text{MnO}_4^- & / & \text{MnO}_2 \\ & \searrow & \nearrow \\ & 3e^- & \end{array}$	≈ 7	3	1/3	0,60
$\begin{array}{ccc} +7 & \text{---} & +6 \\ \text{MnO}_4^- & / & \text{MnO}_4^{2-} \\ & \searrow & \nearrow \\ & 1e^- & \end{array}$	> 7	1	1	0,58

Редокс-потенциал

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

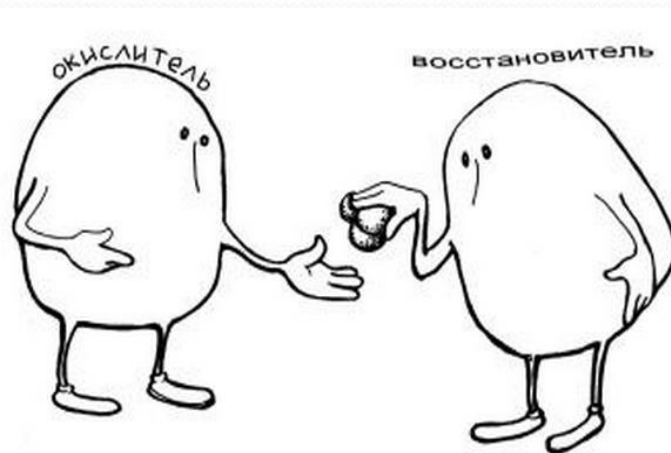
Гальванический элемент



БИОМОЛЕКУЛЫ – сильные восстановители; они отдают свои электроны даже слабым окислителям, например, O_2

$$\varphi (O_2/2H_2O) = 0,8 \text{ В (при pH 7)}$$

Вместе с отданными электронами **биомолекулы-восстановители** отдают и часть своей энергии, которая биохимическими механизмами трансформируется в форму **АТФ**.



Биомолекулы состоят из атомов углерода, водорода, азота, кислорода, а также фосфора и серы.

СИЛЬНЫЕ ОКИСЛИТЕЛИ

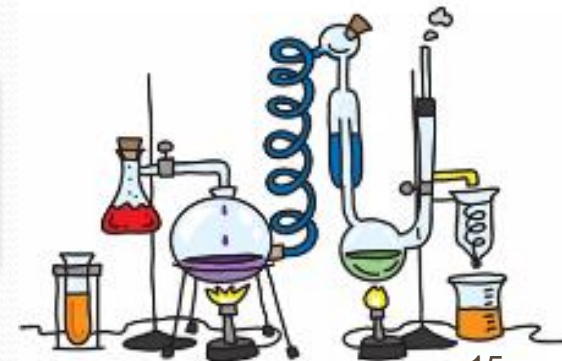
- При **pH 0** **кислород** является жестким окислителем.
 $\varphi^{\circ} (O_2 / 2H_2O) > 1,0 \text{ В.}$
- Более жесткими окислителями являются **Cl_2 , H_2O_2 , $NaClO$, $KMnO_4$** и особенно **F_2** .
- Эти соединения обладают **антисептическим** действием.
- Очевидно, что сильные окислители токсичны для нашего организма.



ЭДС (электродвижущая сила) реакции

- ОВР самопроизвольно протекают всегда в сторону превращения сильного окислителя в слабый сопряженный восстановитель или сильного восстановителя в слабый сопряженный окислитель.
- При взаимодействии 2-ух сопряженных окислительно-восстановительных пар окислителем всегда будет окисленная форма той пары, потенциал φ° которой имеет более положительное значение.
- ЭДС ОВР в стандартных условиях ξ° равна разности стандартных потенциалов сопряженных окислительно-восстановительных пар, участвующих в реакции:

$$\xi^{\circ} = \varphi^{\circ}_{\text{ок}} - \varphi^{\circ}_{\text{восст.}}$$



\mathcal{E} реакции

- Может быть только положительной величиной (отрицательная лишена физического смысла), т. е. $\mathcal{E} > 0$.
- $\mathcal{E}^{\circ} = \Delta\varphi^{\circ} = \varphi^{\circ}(\text{ox}_1 / \text{red}_1) - \varphi^{\circ}(\text{ox}_2 / \text{red}_2) > 0$

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

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



ПРИМЕР



➤ В реакционной смеси содержатся две сопряженные окислительно-восстановительные пары:

1) I_2/I^- , $\varphi^{\circ}(I_2/I^-) = 0,54V$

2) S/H_2S , $\varphi^{\circ}(S/H_2S) = 0,17V$

Т. к. пара **1** содержит более сильный окислитель йод (I_2), чем пара **2** (S), то в стандартных условиях пойдёт реакция, в которой окислителем будет I_2 , а восстановителем – H_2S :



Уравнение Нернста

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

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

Где

- $R = 8,31$ Дж/моль·К, универсальная газовая постоянная
- $T = 273 + t^{\circ}\text{C} = 273 + 25 = 298^{\circ}$
- $F = 96500$ Кл/моль, число Фарадея; Z – заряд иона *или* число электронов, которое переносит данная сопряженная редокс-пара.

Уравнение Нернста

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

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

- 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 .

СОПРЯЖЕННАЯ РЕДОКС-ПАРА В ВИДЕ ПОЛУРЕАКЦИЙ

Полуреакции	φ^0 , 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
$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-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

Расстановка коэффициентов в ОВР

Метод полуреакций (ионно-электронный)

Следует придерживаться той же формы записи, которая принята для уравнений *ионного обмена*, а именно: **малорастворимые, малодиссоциированные и газообразные соединения следует записывать в молекулярной форме**

Среда	Баланс кислорода	
	<i>избыток</i>	<i>недостаток</i>
Кислая	избыток кислорода связывается ионами H^+ с образованием молекул H_2O : $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	присоединение кислорода осуществляется за счет молекул H_2O с образованием ионов H^+ : $\text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O} - 10\text{e}^- = 2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+$
Нейтральная	избыток кислорода связывается молекулами H_2O с образованием ионов OH^- :	
Щелочная	$\text{NO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 8\text{e}^- = \text{NH}_3 + 9\text{OH}^-$	присоединение кислорода происходит за счет ионов OH^- с образованием молекул H_2O : $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^- + 4\text{OH}^- - 3\text{e}^- = \text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$

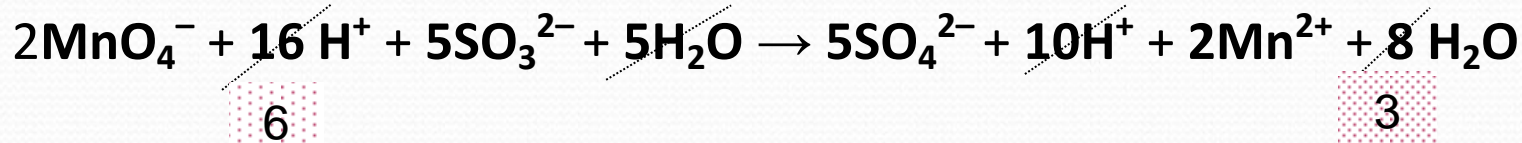
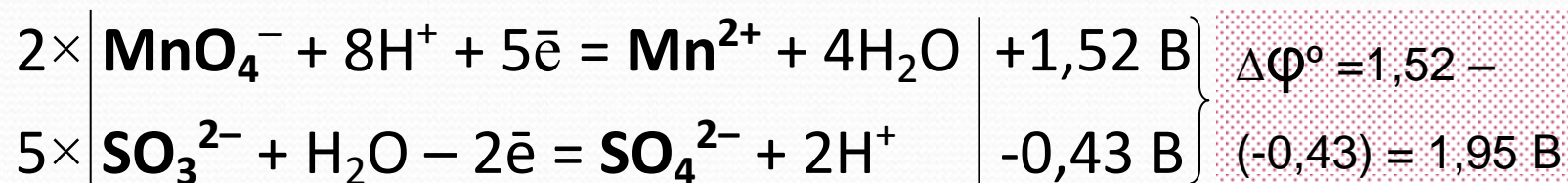
Расстановка коэффициентов в ОВР методом полуреакций (ЭИБ)

1. Пишут полуреакции окисления и восстановления в ионно-молекулярном виде.
2. Между этими полуреакциями **наводят баланс по электронам. Число переносимых электронов \bar{e} рассчитывают по разности суммарного заряда частиц в левой и правой части полуреакции.**
3. Уравнивают число отданных и полученных \bar{e} , умножив полуреакции на соответствующие множители. **Полуреакции суммируют** – получают суммарное уравнение в ионном виде.
4. **Сокращают** соответствующее число одинаковых молекул и ионов в левой и правой части уравнения. Переносят коэффициенты в уравнение реакции.

Примеры

ox

red

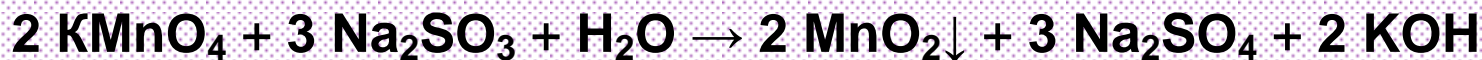
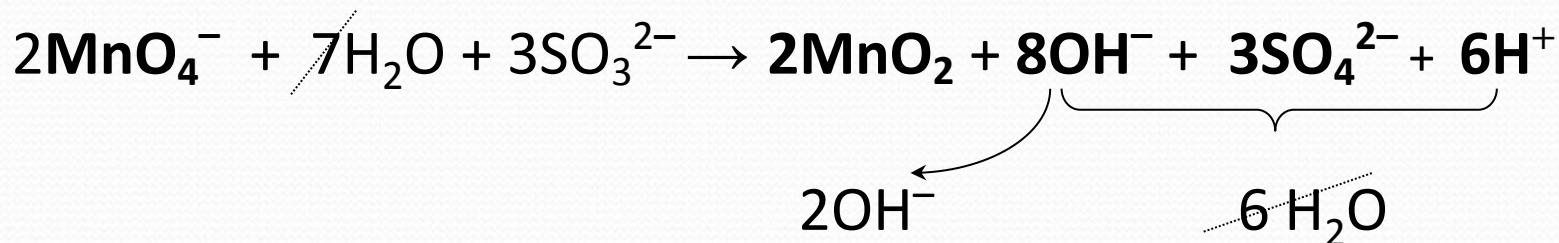
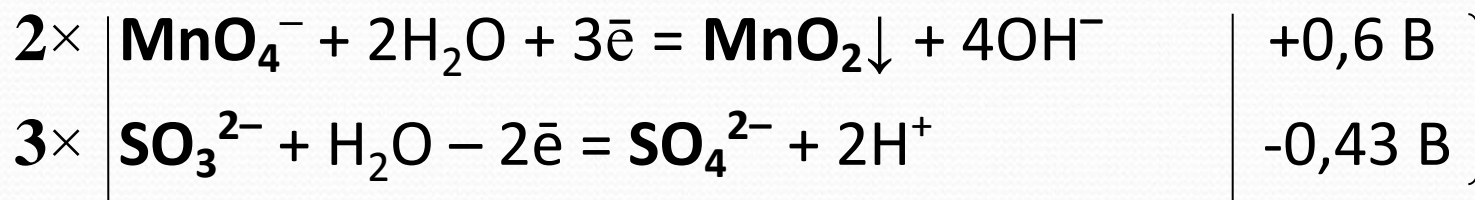
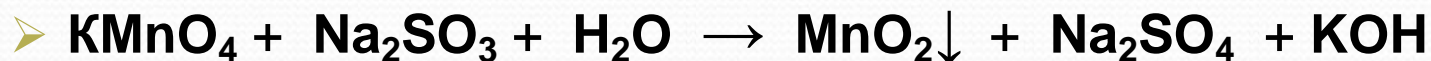


(окончательное уравнение реакции)

Примеры

ox

red



(окончательное уравнение реакции)

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

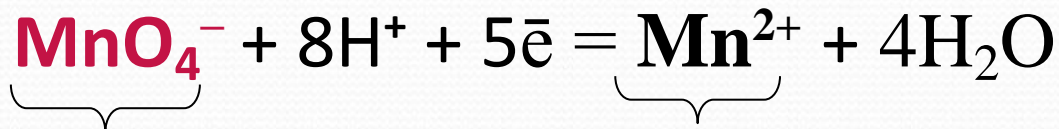
Методы количественного определения окислителей или восстановителей

- В основе методов оксидиметрии лежат окислительно-восстановительные реакции.
- Рабочие реактивы: KMnO_4 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и её соли оксалаты, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 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** (определяю с помощью KMnO_4);
- **хроматометрия** (с помощью $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)
- **йодометрия** (с помощью I_2 , образованного *или* израсходованного в ходе реакции).

Перманганатометрия (ПМ)

❖ Основная реакция метода (точнее, полуреакция):



Титрант, он же индикатор (розовая окраска раствора)

бесцветный

$$\varphi^\circ = 1,52 \text{ В}$$

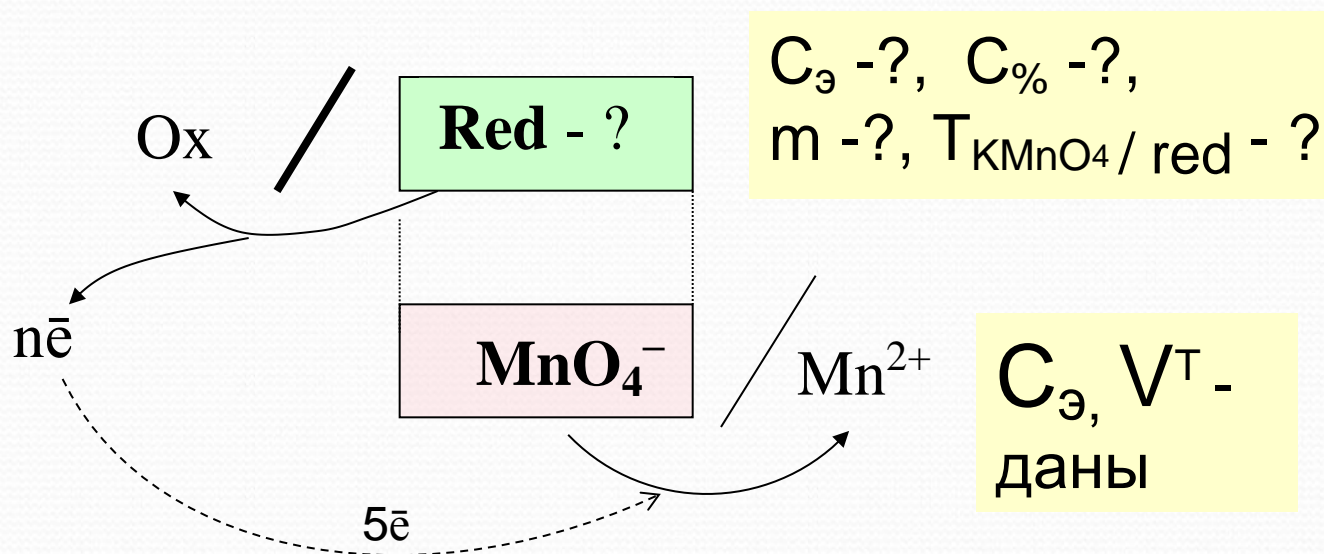
$$\begin{aligned} M(1/z \text{ KMnO}_4) &= \\ &= M_{\text{KMnO}_4} / 5 = \\ &= 31,6 \text{ г/моль} \end{aligned}$$

Хорошо устанавливается точка эквивалентности



Перманганатометрия (ПМ)

- С помощью ПМ определяют:
 - **Восстановители** с потенциалом в своей сопряженной паре $< 1,52 \text{ В}$ – прямым титрованием.



Расчёты в прямом титровании

$$1. \quad C_3(\text{red}) = \frac{C_3 \cdot V(\text{MnO}_4^-)}{V(\text{red})}, \text{ моль/л}$$

$$\begin{aligned} 2. \quad m(\text{red}) &= M(1/2 \text{ red}) \cdot n(1/2 \text{ red}) = \\ &= M(1/2 \text{ red}) \cdot n(1/2 \text{ MnO}_4^-) = \\ &= M(1/2 \text{ red}) \cdot C_3 \cdot V_{\text{л}}(\text{MnO}_4^-), \text{ г} \end{aligned}$$

$$3. \quad C_{\%}(\text{red}) = \frac{C_3(\text{red}) \cdot M(1/2 \text{ red})}{10 \cdot \rho}, \text{ моль/л}$$

Определение окислителей перманганатометрией

- **Окислители** с потенциалом в сопряженной паре, близким к 1,52В ($\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$) определяют методом обратного титрования.
- **Обратное титрование** – это титрование по избытку дополнительно вводимого реактива – восстановителя, *обычно*, щавелевой кислоты.
- Избыток щавелевой кислоты титруют перманганатом калия.

Расчёты при обратном титровании в ПМ

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

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

Объём щавелевой кислоты,
прореагировавшей с
окислителем

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

Объём избытка
щавелевой кислоты

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

Йодометрия

Основная реакция метода:



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

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

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

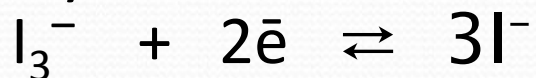


Йодометрия

Йод плохо растворяется в воде, но хорошо в KI, благодаря реакции комплексообразования с I⁻-ионом:



С учётом этого, **основная реакция метода** выглядит:



Индикатором на I₂ (I₃⁻) обычно является **крахмал**, который синее в присутствии йода.

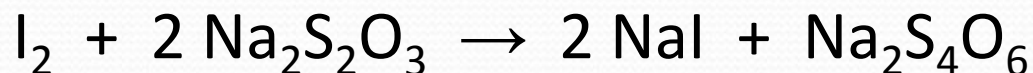


Йодометрия


Рабочие растворы метода:

- ✓ I_2 в KI
- ✓ KI (калия йодид)
- ✓ тиосульфат натрия $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ (используют и для установки титра йода I_2).

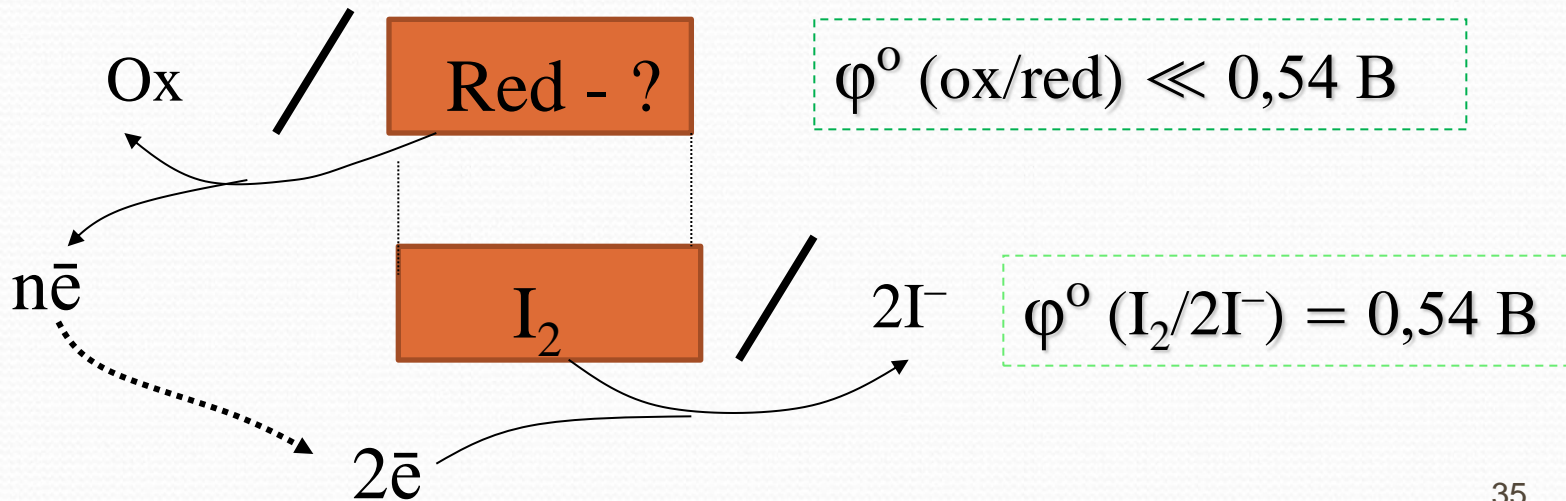
Реакция для установки титра I_2 :



Прямым титрованием определяют:

- Восстановители с $\varphi^0(\text{ox/red}) \ll 0,54 \text{ В}$


Их титруют раствором йода I_2 в присутствии крахмала до появления синей окраски. Расчёты такие же, как и в перманганатометрии (прямое титрование).



Расчёты

- При прямом титровании:

$$\begin{aligned} m(\text{red}) &= M(1/z \text{ red}) \cdot C_{\text{э}} \cdot V_{\text{л}}(\text{I}_2) = \\ &= M(1/z \text{ red}) \cdot C_{\text{э}} \cdot V_{\text{мл}} \cdot 10^{-3} (\text{I}_2), \text{ г} \end{aligned}$$

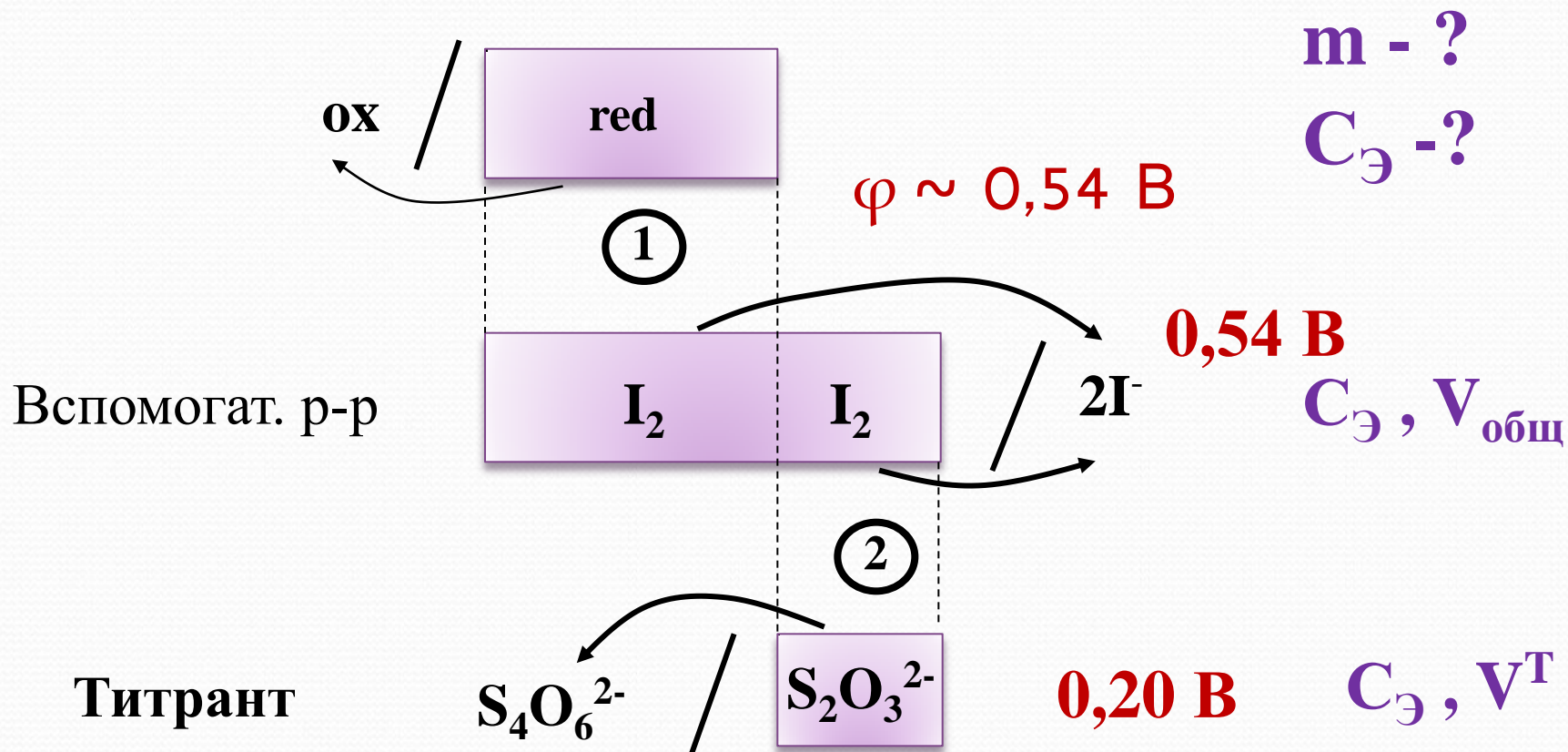
Если масса восстановителя известна, то из этой формулы можно рассчитывать $C_{\text{э}}(\text{I}_2)$, титр $T(\text{I}_2)$ или сложный титр $T(\text{I}_2/\text{red})$.

$$\text{❖ } T(\text{I}_2/\text{red}) = \frac{C_{\text{э}}(\text{I}_2) \cdot M(1/z \text{ red})}{1000}$$

Обратным титрованием определяют

- **Восстановители** с потенциалом в сопряжённой паре $\varphi^0 \approx 0,54 \text{ В}$
- К ним добавляют фиксированный избыток вспомогательного раствора I_2 в **KI**.
- После проведения первой реакции избыток I_2 (йода - окислителя) оттитровывают тиосульфатом натрия (восстановителя) **в присутствии крахмала**.

Схема обратного титрования



! Расчёты здесь такие же, как при обратном титровании в ПМ.

Расчёты

□ При обратном титровании:

$m(\text{red}) = M(1/z \text{ red}) \cdot C_{\text{Э}} \cdot V_{\text{л1}}(\text{I}_2)$, где $V_{\text{л1}}(\text{I}_2)$ – объём раствора йода (в литрах), который прореагировал с восстановителем **red**.

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

□ $V_2(\text{I}_2) = \frac{C_{\text{Э}} \cdot V_{\text{л}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{C_{\text{Э}}(\text{I}_2)}$, где $V_2(\text{I}_2)$ – избыток

раствора йода, оттитрованного тиосульфатом натрия.

Косвенным титрованием

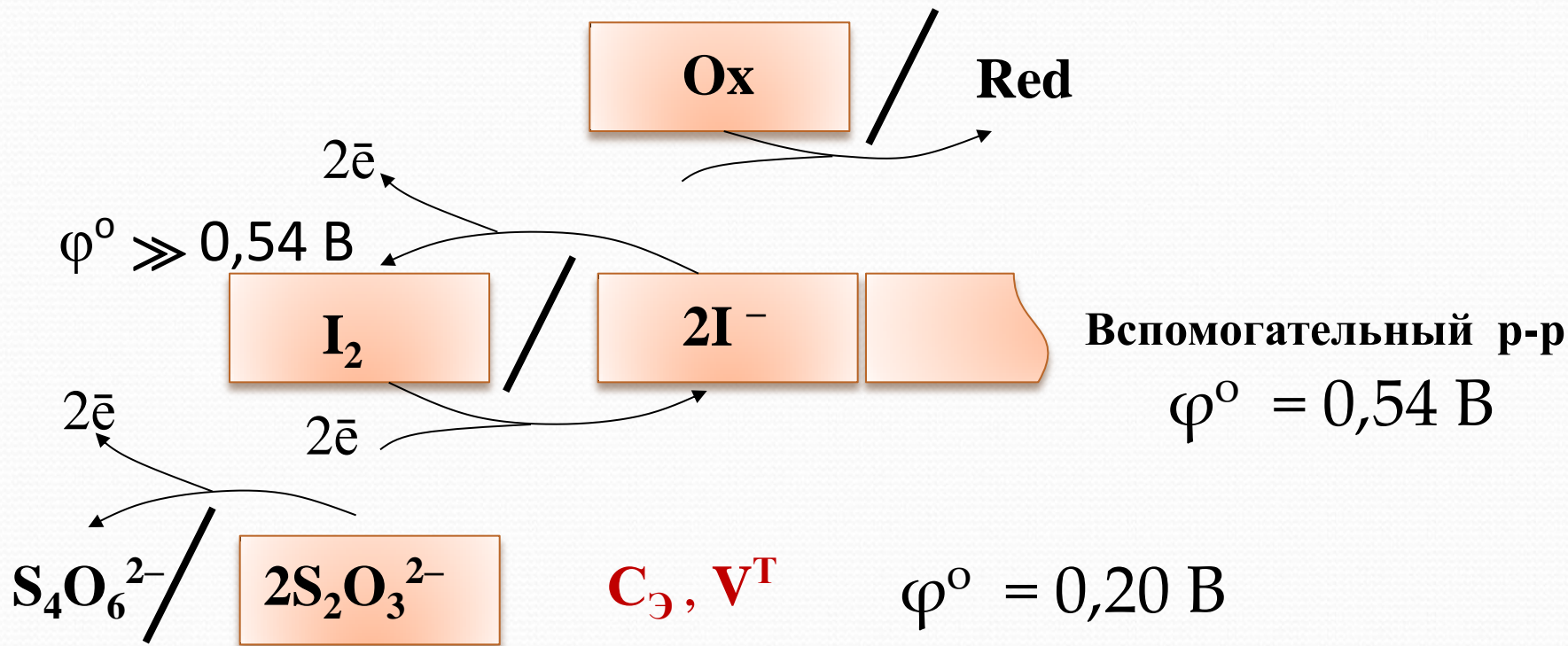
определяют окислители с потенциалом

$$\varphi^{\circ} \gg 0,54 \text{ В}$$

- **Суть:** к окислителю добавляют специальный реагент, вступающий с ним в реакцию; затем один из продуктов взаимодействия оттитровывается рабочим раствором – титрантом.

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

Схема косвенного титрования (или титрования по замещению)



$$n (1/z \text{ ox}) = n (1/z \text{ I}^-) = n (1/z \text{ I}_2) = n (1/z \text{ S}_2\text{O}_3^{2-})$$

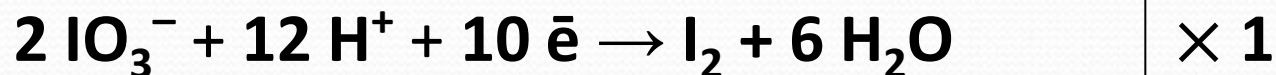
$$m (\text{ox}) = M (1/z \text{ ox}) \cdot C_{\text{э}} \cdot V_{\text{л}} (\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$$

Косвенным титрованием в йодометрии можно определять кислоты **HCl, CH₃COOH**



Оттитровывают $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

$$n(1/z \text{HCl}) = n(1/z \text{I}_2) = n(1/z \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$$



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).

Использование окислителей и восстановителей в медико-санитарной практике



- ❑ Многие окислители (KMnO_4 , H_2O_2 , I_2 , O_3 , хлорная известь CaClOCl , Cl_2) используются в качестве бактерицидных средств в медико-санитарной практике, т. к. за счёт сильных окислительных свойств они эффективно уничтожают микроорганизмы.
- ❑ Токсическое действие оксидов азота, озона, хлора, брома, нитратов и нитритов, хроматов и дихроматов связано с их окислительными свойствами.

При отравлениях окислителями и восстановителями для их нейтрализации используются ОВР

- При отравлениях сероводородом (H_2S – сильный восстановитель) пострадавшему дают подышать слегка увлажнённой хлорной известью, из которой выделяются незначительные количества хлора (окислитель):



- При отравлениях парами брома (сильный окислитель) дают вдыхать нашатырный спирт (аммиак – восстановитель):



Основные выводы

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

Литература

Основная:

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

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