КАФЕДРА физиологии и химии

ЛЕКЦИЯ

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ С ЭЛЕКТРОННОЙ ТОЧКИ ЗРЕНИЯ

ТИПЫ РЕАКЦИЙ:

1. РЕАКЦИИ, ПРОТЕКАЮЩИЕ БЕЗ ИЗМЕНЕНИЯ СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ:

$$\overset{2+\,4+\,2-}{CaCO_3} = \overset{2+\,2-}{CaO} + \overset{4+\,2-}{CO_2}\uparrow$$

$$\overset{1+\,5+\,2-}{AgNO_3} + \overset{1+\,1-}{NaCl} = \overset{1+\,1-}{AgCl}\downarrow + \overset{1+\,5+\,2-}{NaNO_3}$$

ТИПЫ РЕАКЦИЙ:

2. РЕАКЦИИ, ПРОТЕКАЮЩИЕ С ИЗМЕНЕНИЕМ СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ АТОМОВ РЕАГИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ:

$$2\overset{2+}{Hg}\overset{2-}{O} = 2\overset{0}{Hg} + \overset{0}{O_2}\uparrow$$

$$\overset{2+}{Sn}\overset{1-}{Cl_2} + 2\overset{3+}{Fe}\overset{1-}{Cl_3} = \overset{4+}{Sn}\overset{1-}{Cl_4} + 2\overset{2+}{Fe}\overset{1-}{Cl_2}$$

КРИТЕРИЕМ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ В РЕАКЦИЯХ ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ ЯВЛЯЕТСЯ ОТНОСИТЕЛЬНАЯ ЭЛЕКРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЬ (ОЭО):

H 2,1						
Li 1,0	Be1,5	B 2,0	C 2,5	N 3,0	0 3,5	F 4,1
Na 0,9	Mg 1,2	Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0
K 0,8			Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8
Rb 0,8						I 2,5
Cs 0,7						

ЧЕМ БОЛЬШЕ ЗНАЧЕНИЕ ОЭО, ТЕМ СИЛНЕЕ ВЫРАЖЕНЫ ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТА, И НАООБОРОТ

НАПРАВЛЕНИЕ ПЕРЕХОДА ЭЛЕКТРОНОВ В ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЯХ ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ:

$$\overset{0}{Mg} + \overset{0}{Cl_2} = \overset{2+}{Mg}\overset{1-}{Cl_2}$$

$Mg_{ОЭО} = 1,23$

$Cl_{ОЭО} = 2,83$

В-тель $\overset{0}{Mg} - 2\bar{e} \rightarrow \overset{2+}{Mg}$ | 1 | процесс ок-ния

О-тель $\overset{0}{2Cl} + 2\bar{e} \rightarrow \overset{1-}{2Cl}$ | 1 | процесс в-ния

множ

2

$$2\overset{0}{Na} + \overset{0}{H_2} = 2\overset{1+}{Na}\overset{1-}{H}$$

$Na_{ОЭО} = 1,01$

$H_{ОЭО} = 2,10$

В-тель $\overset{0}{Na} - \bar{e} \rightarrow \overset{1+}{Na}$ | 2 | процесс ок-ния

Ок-тель $\overset{0}{2H} + 2\bar{e} \rightarrow \overset{1-}{2H}$ | 1 | процесс в-ния

множ

2

СЛОЖНЫЕ ВЕЩЕСТВА, ПРОЯВЛЯЮЩИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА:

1 ГРУППА: ТИПИЧНЫЕ ОКИСЛИТЕЛИ (МАХ. СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ)

6+ 7+ 7+ 6+ 5+ 4+

$H_2\underline{S}O_4$, $K\underline{Cl}O_4$, $K\underline{Mn}O_4$, $K_2\underline{Cr}_2O_7$, $H\underline{N}O_3$, $\underline{Sn}Cl_4$

2 ГРУППА: ТИПИЧНЫЕ ВОССТАНОВИТЕЛИ (MIN. СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ)

2- 1- 1- 3- 2+ 2+

$H_2\underline{S}$, $H\underline{I}$, $H\underline{Cl}$, $\underline{N}H_3$, $\underline{Mn}SO_4$, $\underline{Sn}Cl_2$ …

СЛОЖНЫЕ ВЕЩЕСТВА, ПРОЯВЛЯЮЩИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА:

3 ГРУППА: ОКИСЛИТЕЛИ-ВОССТАНОВИТЕЛИ (ПРОМЕЖУТОЧНАЯ СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ)

$\overset{4+}{\underline{S}}O_2$, $\overset{4+}{\underline{Mn}}O_2$, $Na_2\overset{4+}{\underline{S}}O_3$, $H\overset{3+}{\underline{N}}O_2$, $H\overset{5+}{\underline{Cl}}O_3$ …

УРАВНЕНИЕ НЕРНСТА (1888 г.)

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ок\text{-}ля}}{a_{в\text{-}ля}}, \text{ где } a = f\,c$$

E – ИСКОМЫЙ ПОТЕНЦИАЛ

E_0 – НОРМАЛЬНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ДАННОГО ЭЛЕКТРОДА (РАЗНОСТЬ ПОТЕНЦИАЛОВ МЕЖДУ МЕТАЛЛОМ, ПОГРУЖЕННЫМ В РАСТВОР ЕГО СОЛИ, СОДЕРЖАЩЕЙ 1 Г-ИОН/Л, И НОРМАЛЬНЫМ ВОДОРОДНЫМ ЭЛЕКТРОДОМ) – НОСИТ НАЗВАНИЕ **НОРМАЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДНОГО ПОТЕНЦИАЛА**

$$E = E_o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ок\text{-}ля}}{a_{в\text{-}ля}}$$ где $a = f\,c$

n – ЗАРЯД ИОНА МЕТАЛЛА

F – ЧИСЛО ФАРАДЕЯ = 96500 КУЛ / Г-ЭКВ

R – ГАЗОВАЯ ПОСТОЯННАЯ = 8,315 ДЖ / Г-МОЛЬ

T – АБСОЛЮТНАЯ ТЕМПЕРАТУРА ПО ШКАЛЕ КЕЛЬВИНА = 273°+t°C

НАПРАВЛЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ:

$E_0^{Sn^{+4}/Sn^{+2}} = 0{,}15v$, $E_0^{Fe^{+3}/Fe^{+2}} = 0{,}77v$,

СЛЕДОВАТЕЛЬНО: $E_0^{Fe^{+3}/Fe^{+2}} > E_0^{Sn^{+4}/Sn^{+2}}$

РЕАКЦИЯ ИДЕТ В НАПРАВЛЕНИИ:

$$2\overset{+3}{Fe} + \overset{+2}{Sn} \rightarrow 2\overset{+2}{Fe} + \overset{+4}{Sn},$$

$$2\overset{+3}{FeCl_3} + \overset{+2}{SnCl_2} \rightarrow 2\overset{+2}{FeCl_2} + \overset{+4}{SnCl_4}$$

Ок-тель	$\overset{+3}{Fe} + 1\bar{e} \rightarrow \overset{+2}{Fe}$	2	процесс в-ния
В-тель	$\overset{+2}{Sn} - 2\bar{e} \rightarrow \overset{+4}{Sn}$	1	процесс ок-ния
		2	

КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКЦИЙ ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ:

1. МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАКЦИИ:

$$2\overset{+4}{S}O_2 + \overset{0}{O_2} = 2\overset{+6}{S}\overset{-2}{O_3}$$

В-тель $\overset{+4}{S} - 2\bar{e} \rightarrow \overset{+6}{S}$ | 2 | процесс ок-ния

Ок-тель $\overset{0}{2O} + 4\bar{e} \rightarrow \overset{-2}{2O}$ | 1 | процесс в-ния

4

КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКЦИЙ ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ:

2. ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАКЦИИ:

$$2\overset{+5}{K}Cl\overset{-2}{O_3} \xrightarrow{t^\circ} 2K\overset{-1}{Cl} + 3\overset{0}{O_2}$$

Ок-тель	$\overset{+5}{Cl} + 6\bar{e} \rightarrow \overset{-1}{Cl}$	4	2	процесс в-ния
В-тель	$2\overset{-2}{O} - 4\bar{e} \rightarrow \overset{0}{O_2}$	6	3	процесс о-ния

КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКЦИЙ ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ:

3. РЕАКЦИИ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ:

$$4\,Na_2\overset{+4}{\underline{S}}O_3 \xrightarrow{t^\circ} Na_2\overset{-2}{\underline{S}} + 3Na_2\overset{+6}{\underline{S}}O_4$$

ПОДБОР КОЭФФИЦИЕНТОВ В ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЯХ

$$2K\overset{+7}{\underline{Mn}}O_4 + 5Na_2\overset{+4}{\underline{S}}O_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow$$

$$K_2SO_4 + 2\overset{+2}{\underline{Mn}}SO_4 + 5Na_2\overset{+6}{\underline{S}}O_4 + 3H_20$$

А) <u>МЕТОД ЭЛЕКТРОННОГО БАЛАНСА</u>

СХЕМА ЭЛЕКТРОННОГО БАЛАНСА:

Ок-тель $\overset{+7}{Mn} + 5\bar{e} \rightarrow \overset{+2}{Mn}$ | 2 | процесс в-ния

В-тель $\overset{+4}{S} - 2\bar{e} \rightarrow \overset{+6}{S}$ | 5 | процесс ок-ния

10

$$2\overset{-}{MnO_4} + 5\overset{2-}{SO_3} + 6\overset{+}{H} = 2\overset{2+}{Mn} + 5\overset{2-}{SO_4} + 3H_2O$$

$$2K\overset{+7}{\underline{Mn}}O_4 + 5Na_2\overset{+4}{\underline{S}}O_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow$$

$$K_2SO_4 + 2\overset{+2}{\underline{Mn}}SO_4 + 5Na_2\overset{+6}{\underline{S}}O_4 + 3H_20$$

Б) МЕТОД ИОННОГО БАЛАНСА (ПОЛУРЕАКЦИЙ)

СХЕМА ИОННОГО БАЛАНСА (СРЕДА КИСЛАЯ):

$$+\left[\begin{array}{l} MnO_4^{-} + 5\bar{e} + 8H^{+} \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \\ SO_3^{2-} - 2\bar{e} + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^{+} \end{array}\right. \quad \begin{array}{l} 2 \\ 5 \end{array}$$

$$2MnO_4^{-} + 5SO_3^{2-} + 6H^{+} = 2Mn^{2+} + 5SO_4^{2-} + 3H_2O$$

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ РЕАКЦИЯ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

$$2KMnO_4 + Na_2SO_3 + 2KOH \rightarrow 2K_2MnO_4 + Na_2SO_4 + H_2O$$

СХЕМА ИОННОГО БАЛАНСА:

Ок-ль $MnO_4^- + 1\bar{e} \rightarrow MnO_4^{2-}$ | 2 | пр. в-ния

В-ль $SO_3^{2-} + 2OH^- - 2\bar{e} \rightarrow SO_4^{2-} + H_2O$ | 1 | пр. ок-ния

$$2MnO_4^- + SO_3^{2-} + 2OH^- = 2MnO_4^{2-} + SO_4^{2-} + H_2O$$

В НЕЙТРАЛЬНОЙ СРЕДЕ:

$$2KMnO_4 + 3Na_2SO_3 + H_2O \rightarrow$$

$$2MnO_2\downarrow + 3Na_2SO_4 + 2KOH$$

$$+\left\{\begin{array}{l} MnO_4^- + 2H_2O + 3\bar{e} \rightarrow MnO_2^0 + 4OH^- \\ SO_3^{2-} + H_2O - 2\bar{e} \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+ \end{array}\right. \quad \begin{array}{l} 2 \\ 3 \end{array}$$

$$2MnO_4^- + 3SO_3^{2-} + H_2O = 2MnO_2^0\downarrow + 3SO_4^{2-} + 2OH^-$$

ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ НА СТЕПЕНЬ ВОССТАНОВЛЕНИЯ MnO_4^-

$K\overset{+7}{\underline{Mn}}O_4$

МАЛИНОВЫЙ

В КИСЛОЙ СРЕДЕ $+ 5\bar{e} \rightarrow \overset{+2}{Mn}$

БЕСЦВЕТНЫЙ

В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ $+ 1\bar{e} \rightarrow \overset{+6}{Mn}\overset{-2}{O_4}$

ЗЕЛЕНЫЙ

В НЕЙТРАЛЬНОЙ СРЕДЕ $+ 3\bar{e} \rightarrow \overset{+4}{Mn}\overset{-2}{O_2}$

КОРИЧНЕВЫЙ

$$Э\ Na_2SO_3 = \frac{Mr\ Na_2SO_3}{\Delta\ \bar{e}}$$

(В-ЛЯ)

ГДЕ $\Delta\ \bar{e}$ – КОЛИЧЕСТВО ОТДАННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

$$Э\ Na_2SO_3 = \frac{Mr\ Na_2SO_3}{2} = \frac{126}{2} = 63$$

(В-ЛЯ)

$$Э\ KMnO_4 = \frac{Mr\ KMnO_4}{\Delta\ \bar{e}}$$

(ОК-ЛЯ)

ГДЕ Δ ē – КОЛИЧЕСТВО ПРИНЯТЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

В КИСЛОЙ СРЕДЕ: $Э\ KMnO_4 = 158/5 = 31,6$

В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ: $Э\ KMnO_4 = 158/1 = 158$

В НЕЙТРАЛЬНОЙ СРЕДЕ: $Э\ KMnO_4 = 158/3 = 52,7$

БЛАГОДАРЮ
ЗА ВНИМАНИЕ