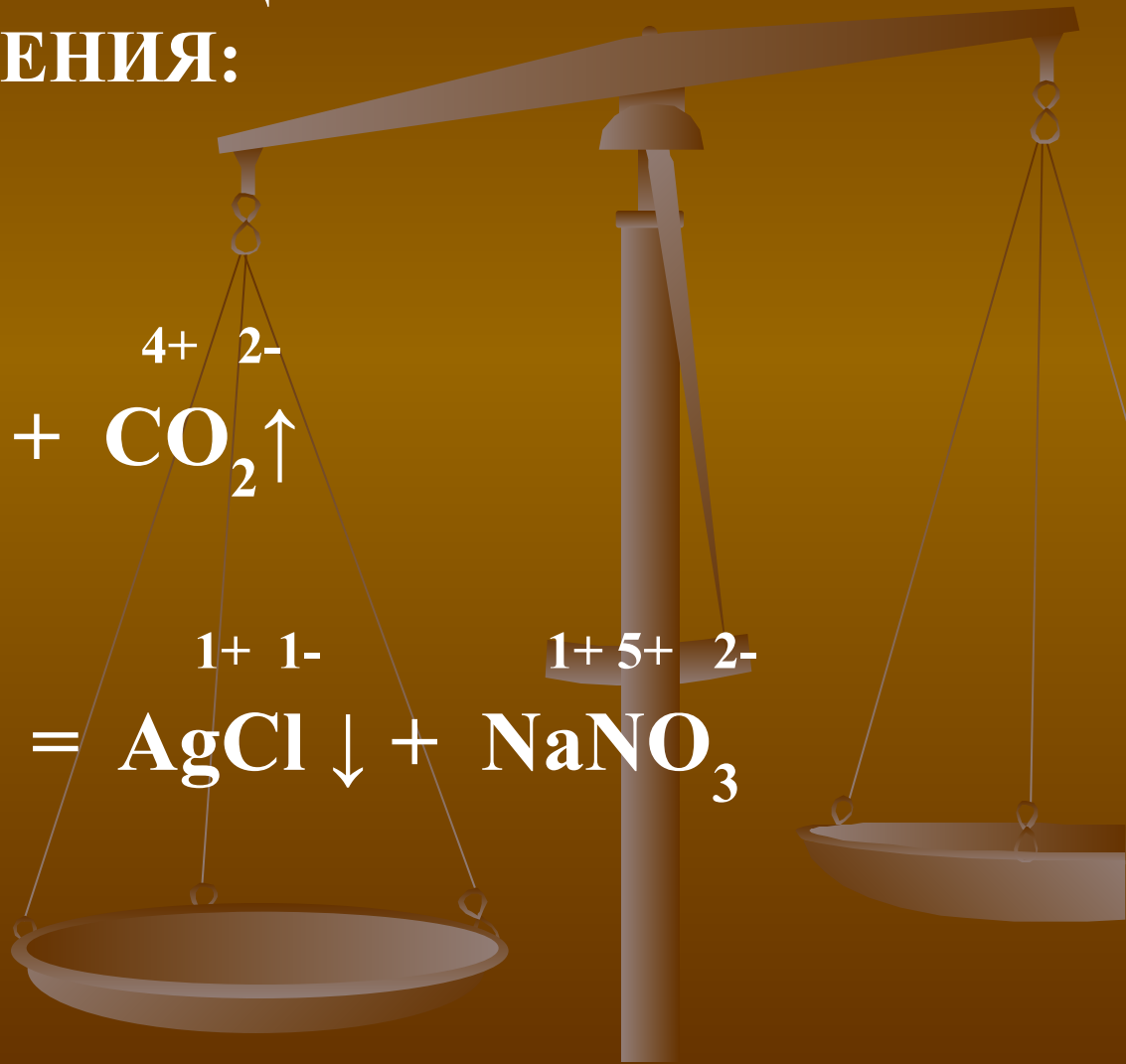
КАФЕДРА физиологии и ХИМИИ

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:

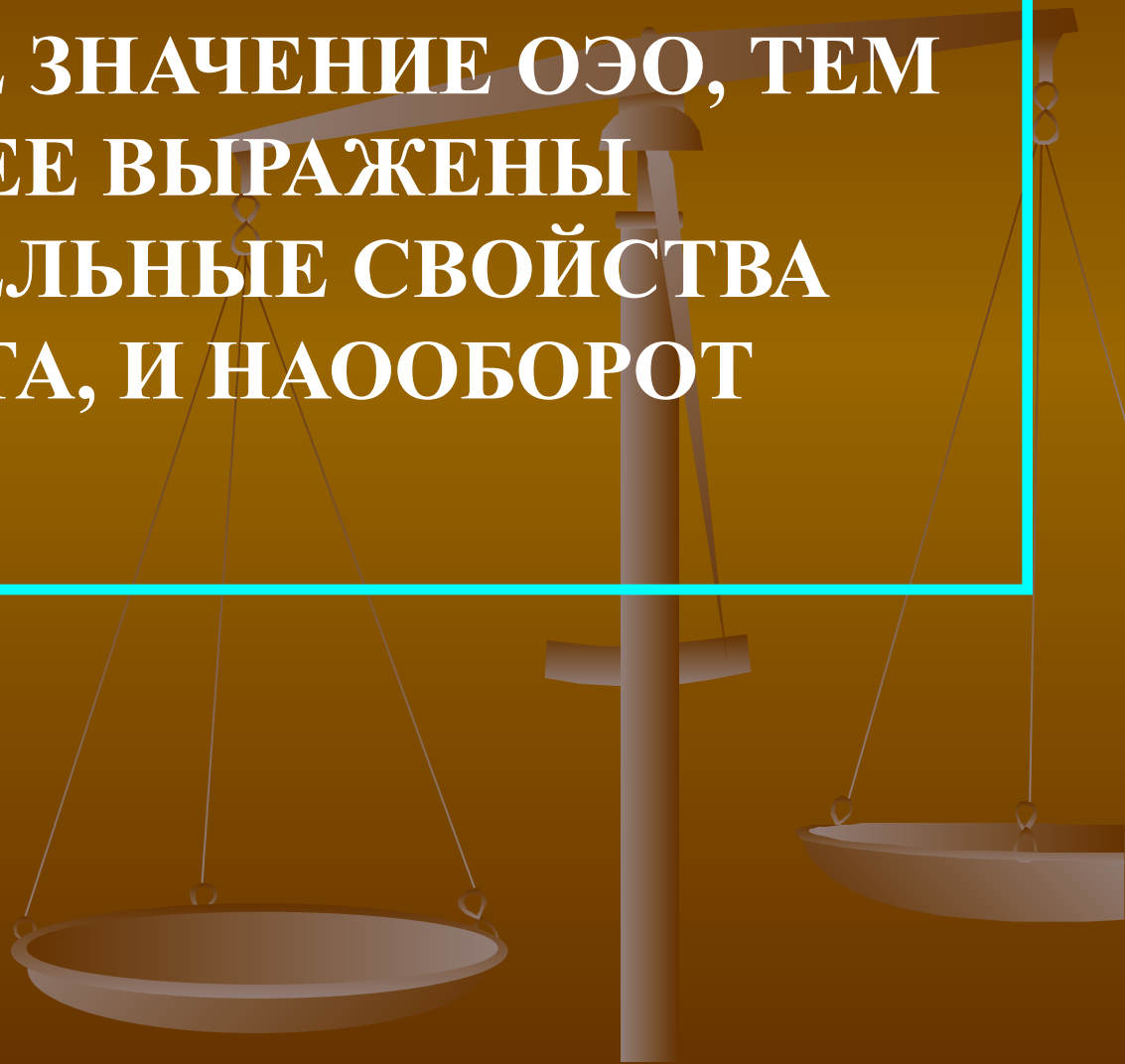
$$\overset{2+\ 2-}{2HgO} = \overset{0}{2Hg} + \overset{0}{O_2}\uparrow$$

$$\overset{2+\ 1-}{SnCl_2} + \overset{3+\ 1-}{2FeCl_3} = \overset{4+\ 1-}{SnCl_4} + \overset{2+\ 1-}{2FeCl_2}$$

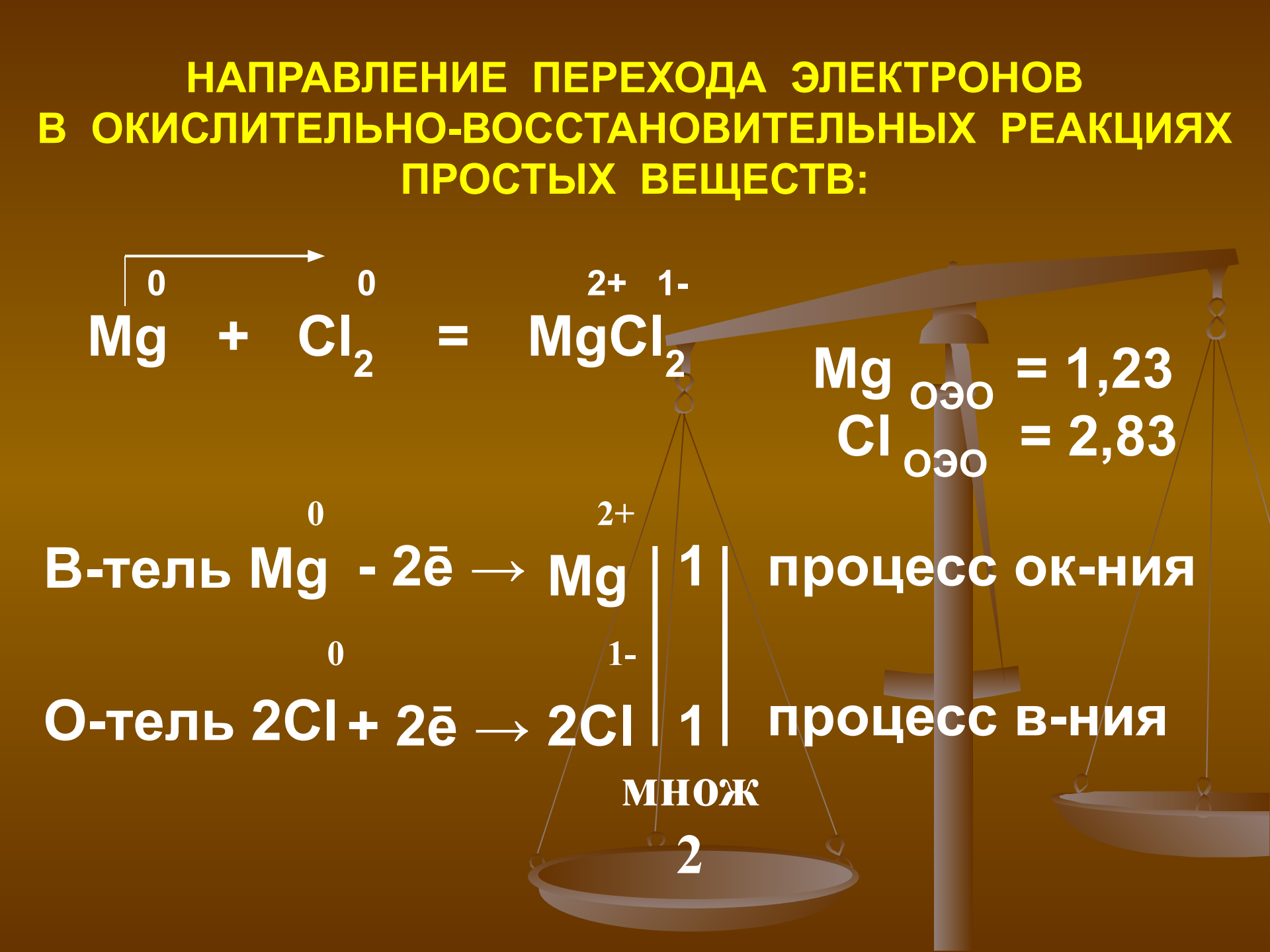
КРИТЕРИЕМ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ В РЕАКЦИЯХ ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ ЯВЛЯЕТСЯ ОТНОСИТЕЛЬНАЯ ЭЛЕКРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЬ (ОЭО):

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:



$$\overset{0}{Mg} + \overset{0}{Cl_2} = \overset{2+\ 1-}{MgCl_2}$$

$Mg_{ОЭО} = 1,23$

$Cl_{ОЭО} = 2,83$

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

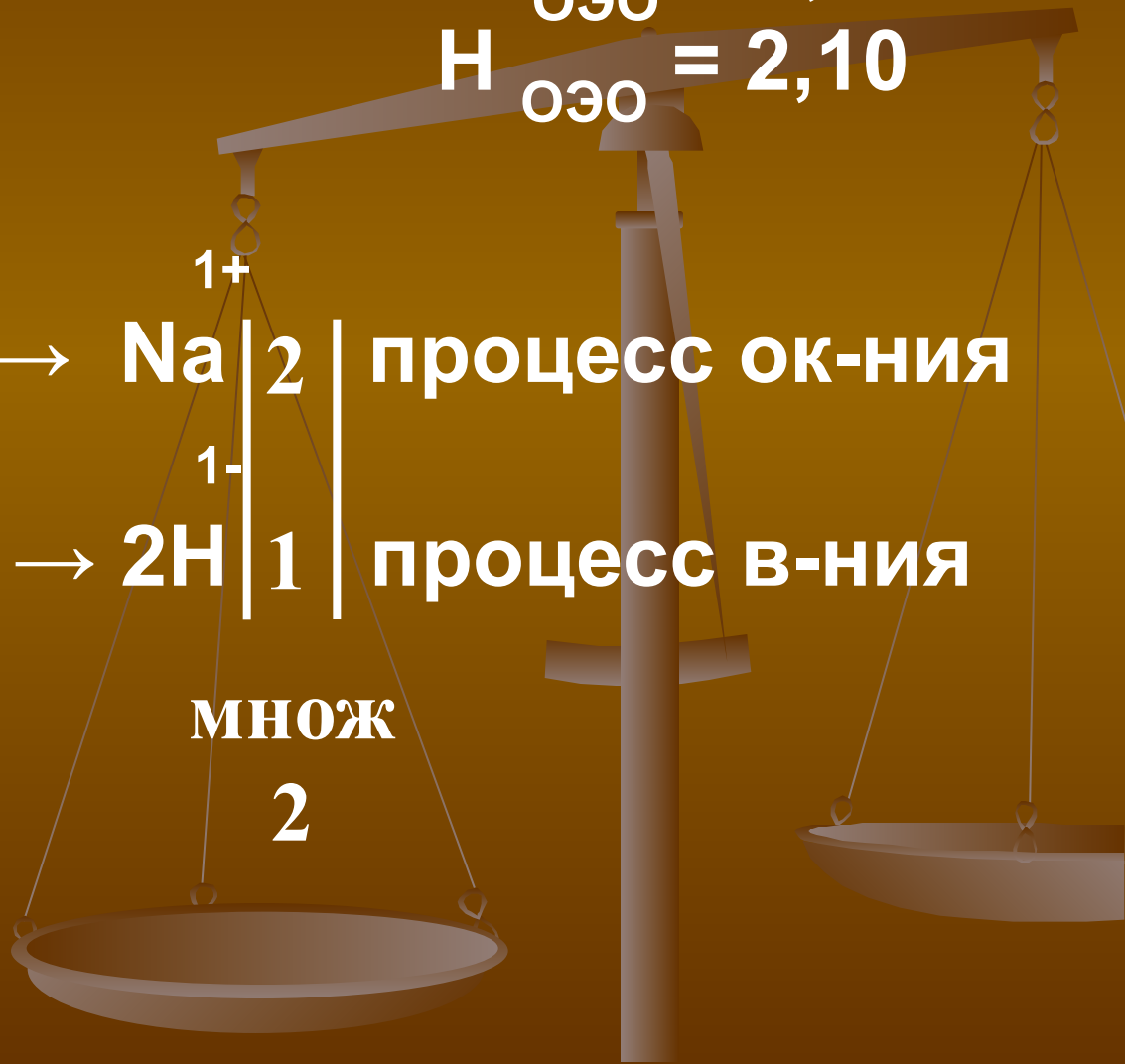
множ

2

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

$Na_{ОЭО} = 1,01$

$H_{ОЭО} = 2,10$



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_2SO_4, $KClO_4$, $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, HNO_3, $SnCl_4$

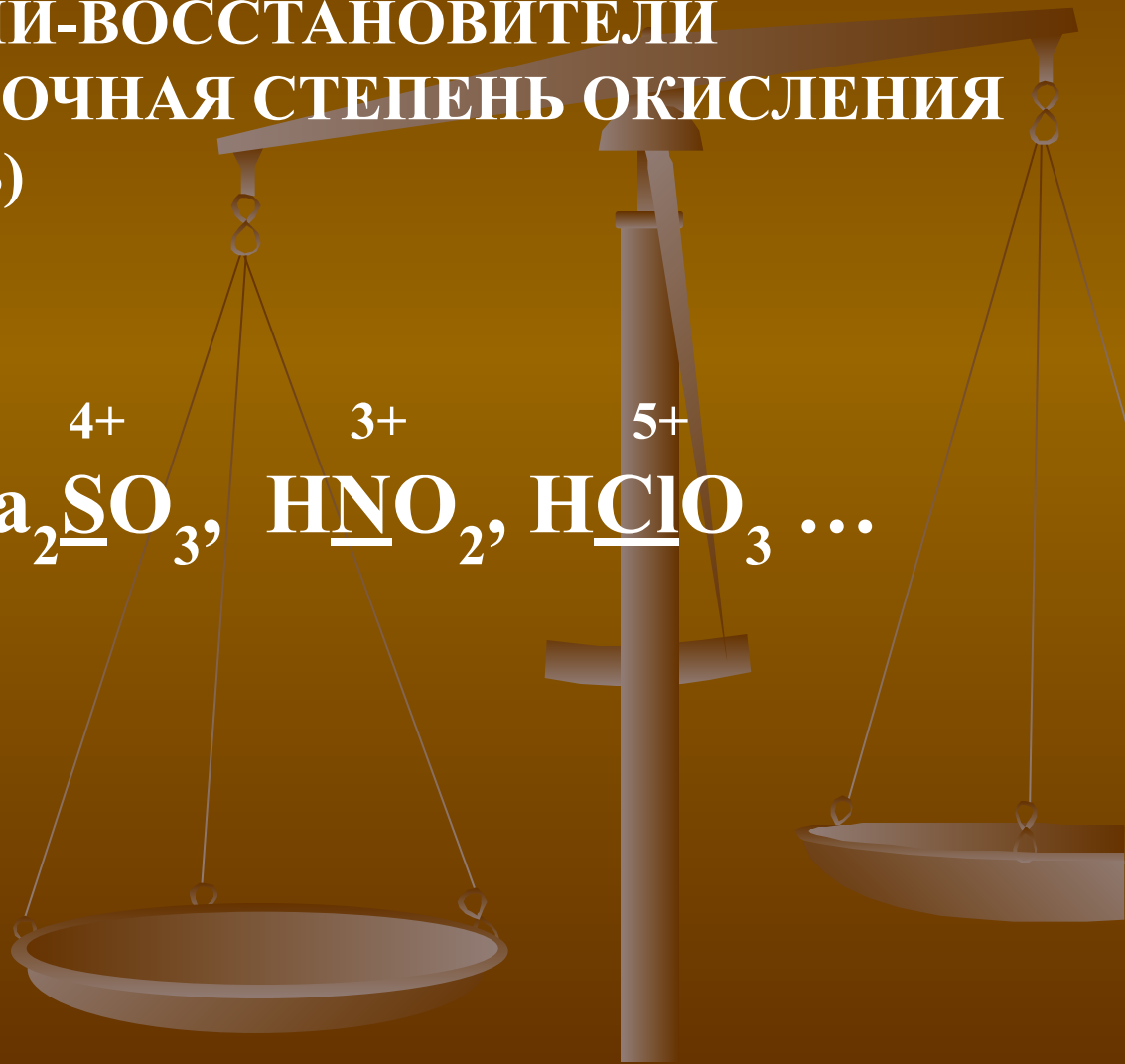
2 ГРУППА: ТИПИЧНЫЕ ВОССТАНОВИТЕЛИ (MIN. СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ)

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

H_2S, HI, HCl, NH_3, $MnSO_4$, $SnCl_2$ …

СЛОЖНЫЕ ВЕЩЕСТВА, ПРОЯВЛЯЮЩИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА:

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



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

УРАВНЕНИЕ НЕРНСТА (1888 г.)

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

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**

$$E = E_o + \frac{R\,T}{nF} \ln \frac{a_{ок\text{-}ля}}{a_{в\text{-}ля}}$$

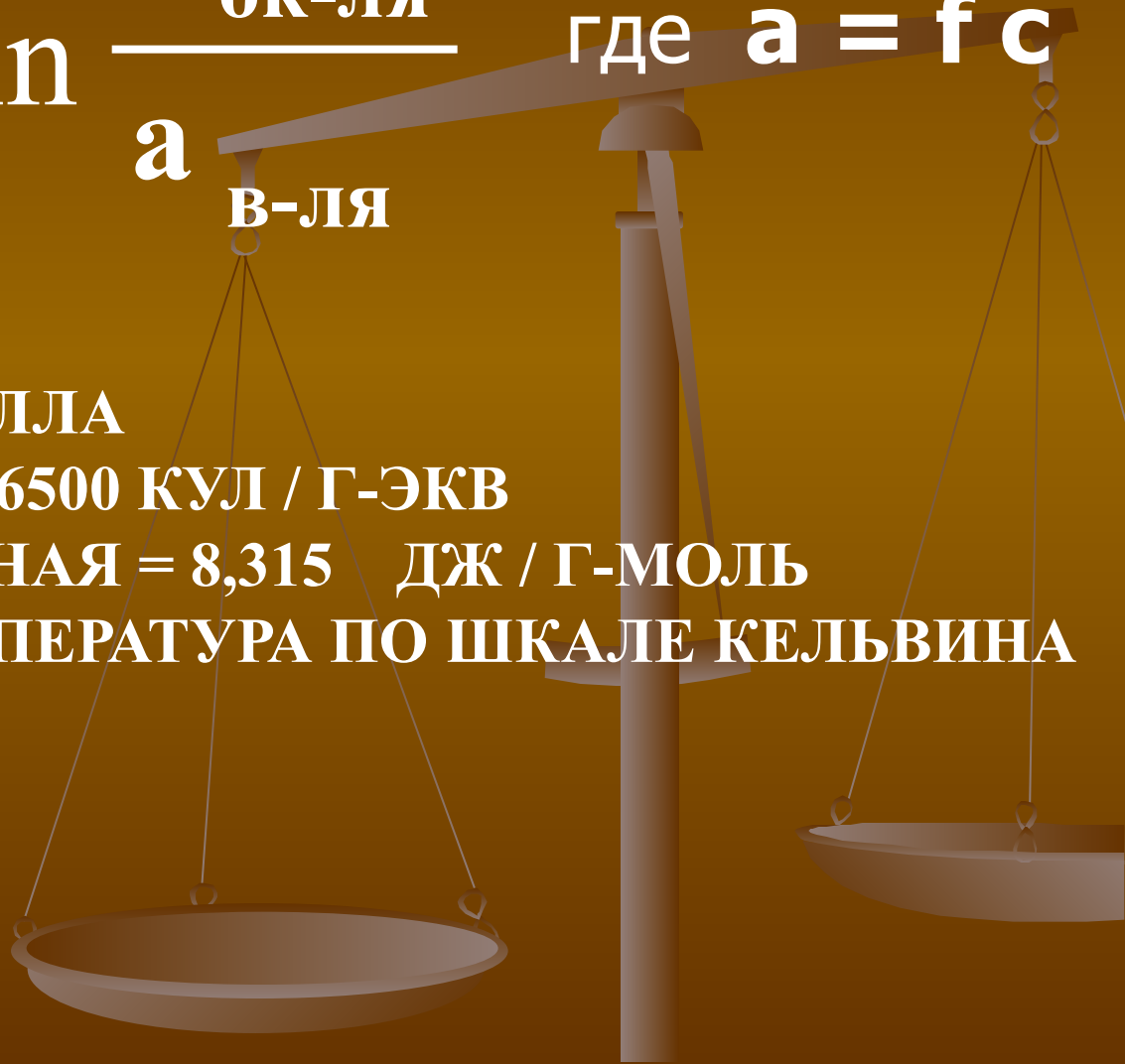
где $a = f\,c$

n – ЗАРЯД ИОНА МЕТАЛЛА

F – ЧИСЛО ФАРАДЕЯ = 96500 КУЛ / Г-ЭКВ

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

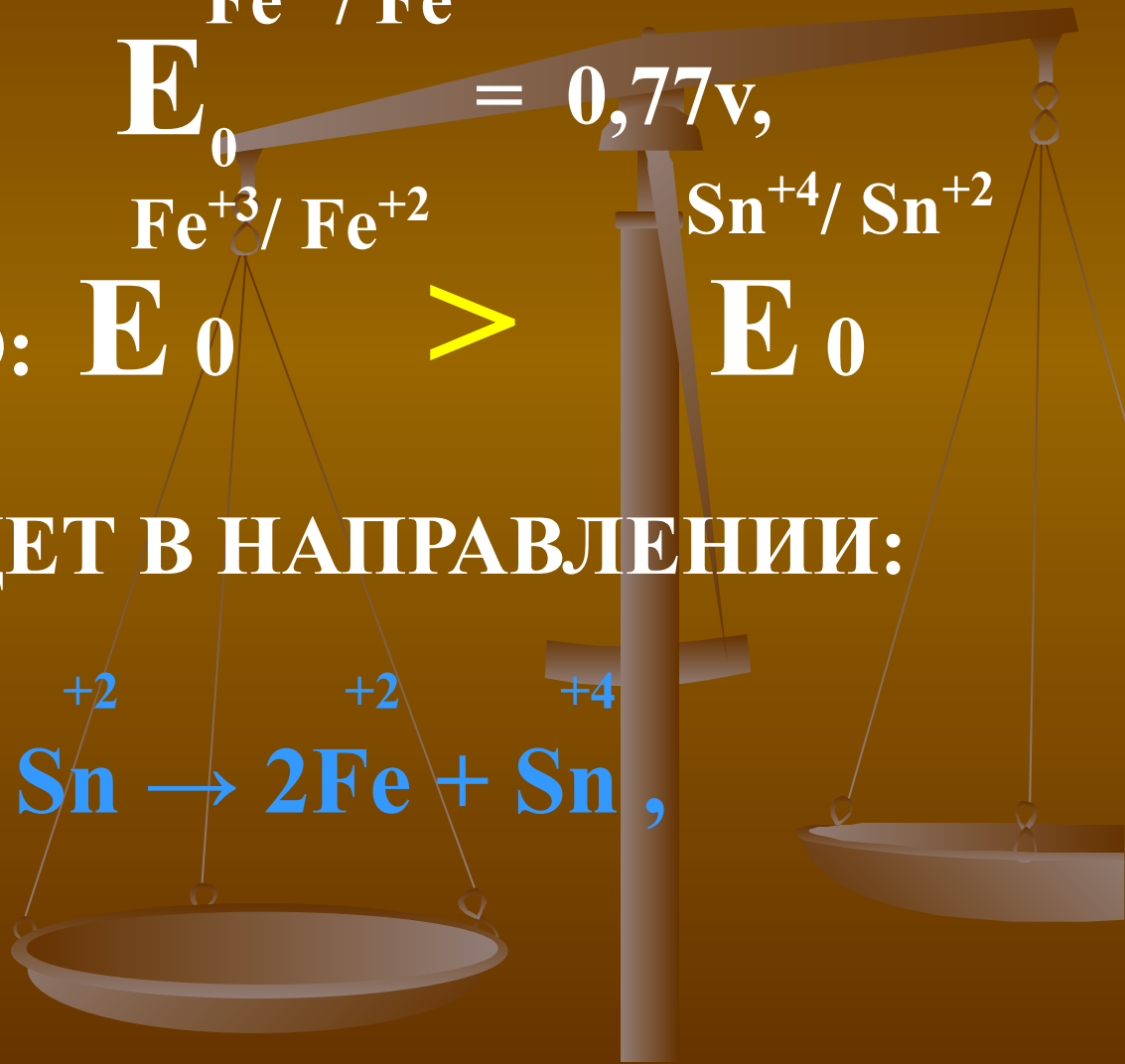
T – АБСОЛЮТНАЯ ТЕМПЕРАТУРА ПО ШКАЛЕ КЕЛЬВИНА = 273°+t°C



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:

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

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

$\overset{+3}{Fe} + 1\bar{e} \rightarrow \overset{+2}{Fe}$ | 2 | **Ок-тель** — **процесс в-ния**

$\overset{+2}{Sn} - 2\bar{e} \rightarrow \overset{+4}{Sn}$ | 1 | **В-тель** — **процесс ок-ния**

2

КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКЦИЙ ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ:

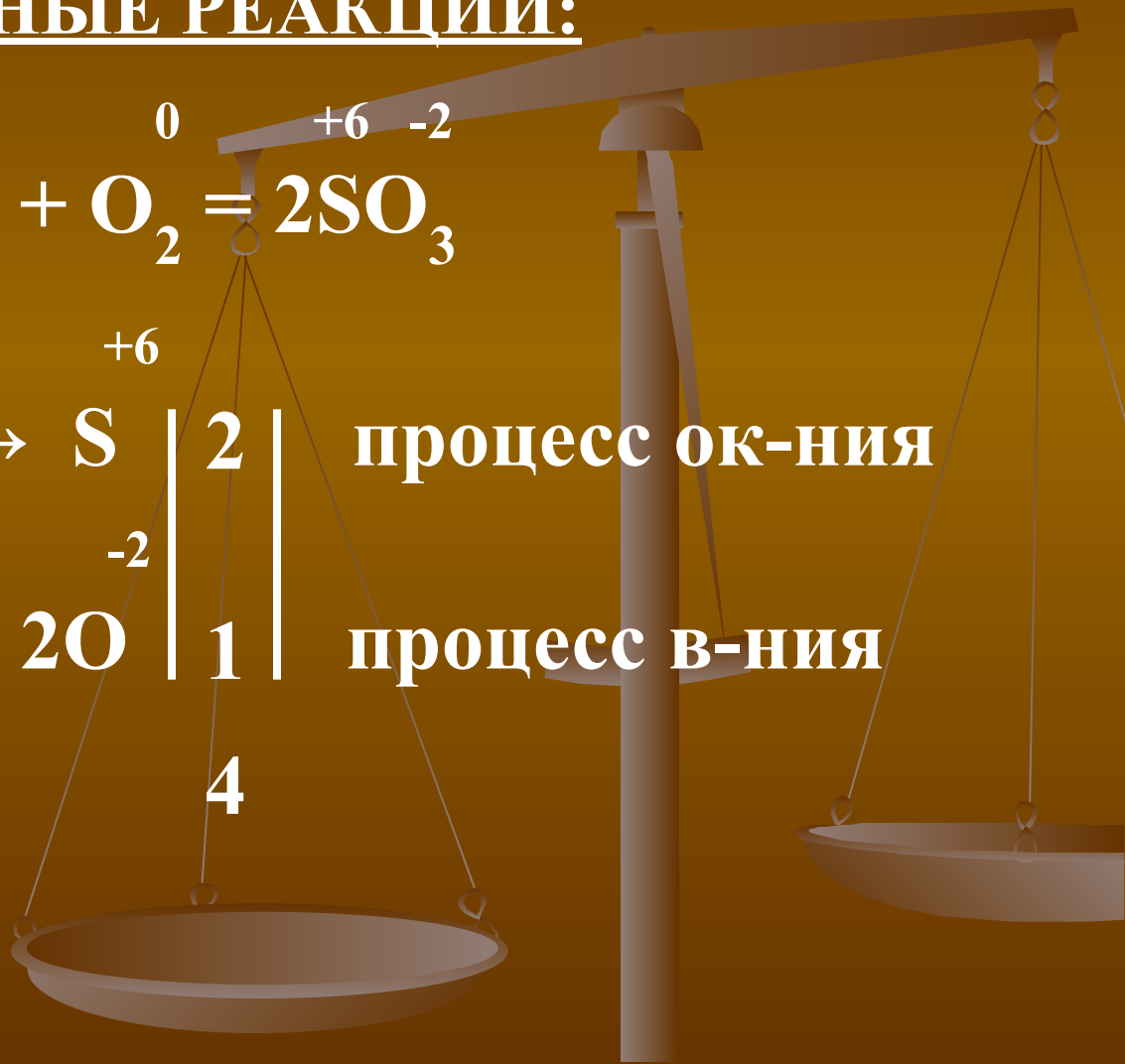
1. МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАКЦИИ:

$$\overset{+4}{2SO_2} + \overset{0}{O_2} = \overset{+6\ -2}{2SO_3}$$

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

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

4



КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКЦИЙ ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ:

2. ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАКЦИИ:

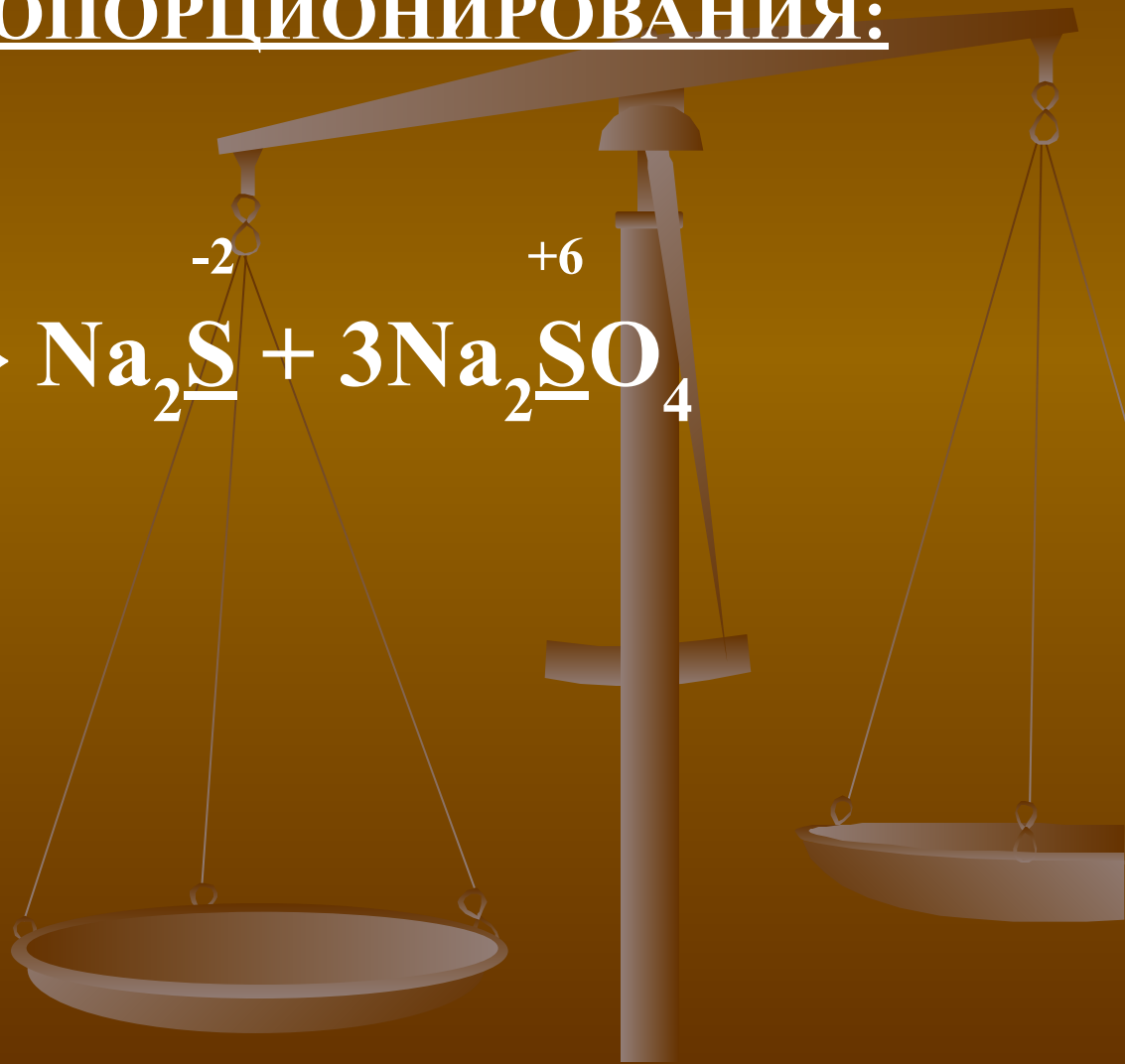
$$\overset{+5\ -2}{2KClO_3} \xrightarrow{t^\circ} \overset{-1}{2KCl} + \overset{0}{3O_2}$$

Ок-тель $\overset{+5}{Cl} + 6\bar{e} \rightarrow \overset{-1}{Cl}$ | 4 | 2 | процесс в-ния

В-тель $\overset{-2}{2O} - 4\bar{e} \rightarrow \overset{0}{O_2}$ | 6 | 3 | процесс о-ния

КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКЦИЙ ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ:

3. РЕАКЦИИ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ:



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

ПОДБОР КОЭФФИЦИЕНТОВ В ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЯХ

$$2K\underline{Mn}^{+7}O_4 + 5Na_2\underline{S}^{+4}O_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + 2\underline{Mn}^{+2}SO_4 + 5Na_2\underline{S}^{+6}O_4 + 3H_2O$$

А) МЕТОД ЭЛЕКТРОННОГО БАЛАНСА

СХЕМА ЭЛЕКТРОННОГО БАЛАНСА:

Ок-тель	$Mn^{+7} + 5\bar{e} \rightarrow Mn^{+2}$	2	10	процесс в-ния
В-тель	$S^{+4} - 2\bar{e} \rightarrow S^{+6}$	5		процесс ок-ния

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

$$2K\underset{+7}{Mn}O_4 + 5Na_2\underset{+4}{S}O_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + 2\underset{+2}{Mn}SO_4 + 5Na_2\underset{+6}{S}O_4 + 3H_2O$$

Б) МЕТОД ИОННОГО БАЛАНСА (ПОЛУРЕАКЦИЙ)

СХЕМА ИОННОГО БАЛАНСА (СРЕДА КИСЛАЯ):

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

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

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:

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

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

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

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

ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ НА СТЕПЕНЬ ВОССТАНОВЛЕНИЯ MnO_4^-

БЕСЦВЕТНЫЙ

$\overset{+7}{KMnO_4}$ МАЛИНОВЫЙ

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

ЗЕЛЕНЫЙ

В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ + $1\bar{e}$ → $\overset{+6\ -2}{MnO_4}$

В НЕЙТРАЛЬНОЙ СРЕДЕ + $3\bar{e}$ → $\overset{+4\ -2}{MnO_2}$

КОРИЧНЕВЫЙ

$$Э\ Na_2SO_3\ (\text{в-ля}) = \frac{Mr\ Na_2SO_3}{\Delta\ \bar{e}}$$

ГДЕ Δ ē – КОЛИЧЕСТВО ОТДАННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

$$Э\ Na_2SO_3\ (\text{в-ля}) = \frac{Mr\ Na_2SO_3}{2} = \frac{126}{2} = 63$$

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

(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