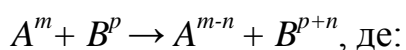


Окисно-відновні реакції

План

1. Різновиди окисно-відновних реакцій (ОВР).
2. Методи складання ОВР.
3. Біологічна роль ОВР.

Окисно-відновні реакції (ОВР) – реакції, які супроводжуються переходом електронів від одних атомів, молекул або іонів до інших при зміні ступеня окиснення елементів. Речовину, що містить елемент, який віддає електрони, називають **відновником**. Процес віддачі електронів, при якому ступінь окиснення елемента зростає, називають **окисненням**. Речовину, що містить елемент, який приєднує електрони, називають **окисником**. Процес приєднання електронів називають **відновленням**. При відновленні ступінь окиснення елемента знижується. Ступінь окиснення елемента – це той електричний заряд атома цього елемента у сполуці, який розраховується, виходячи з припущення, що сполука складається з іонів. Або це той умовний заряд, який мав би атом елемента у сполуці при повному переході електронних пар, які утворюють зв'язок, до більш електронегативних атомів. Процеси окиснення та відновлення проходять одночасно і загальне число електронів, відданих відновником, дорівнює числу електронів, прийнятих окисником. У загальному вигляді окисно-відновні реакції можна записати так:



відновник: $A^m - n\bar{e} \leftrightarrow A^{m-n}$ – процес окиснення відновника;

окисник: $B^p + n\bar{e} \leftrightarrow B^{p+n}$ – процес відновлення окисника.

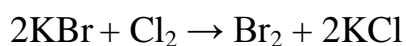
Здатність атомів елементів утримувати власні електрони і приєднувати нові характеризується значенням відносної електронегативності атома (χ). Елементи-окисники мають велике значення χ (3,5–4,0), елементи-відновники – $\chi \leq 1$, елементи, які мають окисно-відновну двоїстість, значення $\chi \approx 2$. Таким чином, оскільки окисно-відновна активність простих речовин залежить від електронної конфігурації їх атомів, вона змінюється періодично від відновної у лужних металів до окисної

у галогенів. У головних підгрупах окисна здатність елементів зменшується. Отже, найбільш сильним окисником є F, а відновником – Fr. У хімічних сполуках елементи мають різний ступінь окиснення. Сполуки, в яких елемент знаходиться у вищому ступені окиснення, виявляють лише окисні властивості (віддані всі валентні електрони). Сполуки, в яких елемент знаходиться у нижчому ступені окиснення, виявляють лише відновні властивості (немає вільних орбіталей валентного рівня). Сполуки, в яких елемент знаходиться у проміжному ступені окиснення, виявляють окисно-відновну двоїстість. У металів значення χ незначне, тому всі метали у вільному стані виявляють лише відновні властивості. А для неметалів у вільному стані характерна окисно-відновна двоїстість (крім F), оскільки вони знаходяться на проміжному ступені окиснення, і значення χ у них досить велике. На перебіг окисно-відновних реакцій впливають: рН середовища, температура, концентрації речовин, наявність каталізатора, співвідношення сили окисника і відновника, а для реакцій, що проходять у газовій фазі, - тиск.

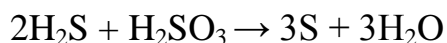
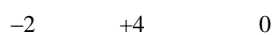
РІЗНОВИДИ ОКИСНО-ВІДНОВНИХ РЕАКЦІЙ

Розрізняють три типи окисно-відновних реакцій:

- **Міжмолекулярними** називають реакції, в яких елементи, що змінюють ступені окиснення, знаходяться у складі різних молекул:



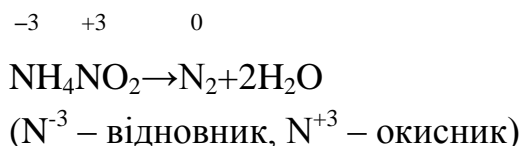
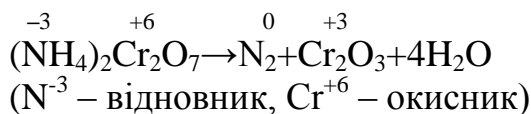
До цього типу належать і такі реакції, в яких у відновника та окисника атоми, які змінюють ступінь окиснення, є атоми одного і того ж елемента в різних ступенях окиснення:



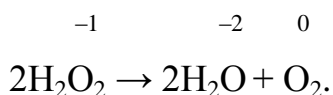
У таких випадках внаслідок результатів реакції утворюється сполука цього елемента зі ступенем його окиснення, проміжним між відновником та окисником.

- **Внутрішньомолекулярними** називають реакції, в яких ступінь окиснення змінюють два елементи, які входять до складу однієї молекули,

але це або різні атоми, або атоми одного елемента з різними ступенями окиснення:



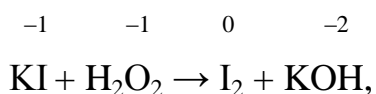
- **Реакції диспропорціювання (дисмутації)** – реакції, внаслідок яких одночасно підвищується і знижується ступінь окиснення атомів одного елемента. У цьому разі він одночасно виконує роль і відновника, і окисника.



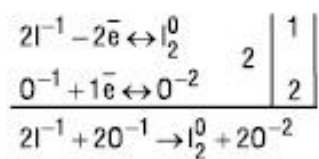
МЕТОДИ СКЛАДАННЯ ОКИСНО-ВІДНОВНИХ РЕАКЦІЙ

Для складання рівнянь окисно-відновних реакцій необхідно знати емпіричні формули вихідних речовин і продуктів реакції, які визначають експериментально чи на основі властивостей елементів. При написанні таких рівнянь слід дотримуватися законів збереження маси речовини та збереження заряду. В окисно-відновних реакціях прийнято спочатку записувати відновник, далі окисник і потім речовину, яка зумовлює середовище. Відповідно у продуктах реакції спочатку записують продукт окиснення відновника, далі — продукт відновлення окисника, а потім інші продукти реакції. Для визначення коефіцієнтів в окисно-відновних реакціях використовують два методи.

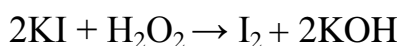
- **Метод електронного балансу:** універсальний, який застосовується для всіх реакцій в усіх агрегатних станах. Він ґрунтується на обліку зміни ступенів окиснення елементів вихідних речовин і продуктів реакції. Користуючись цим методом, спочатку записують схему реакції, наприклад:



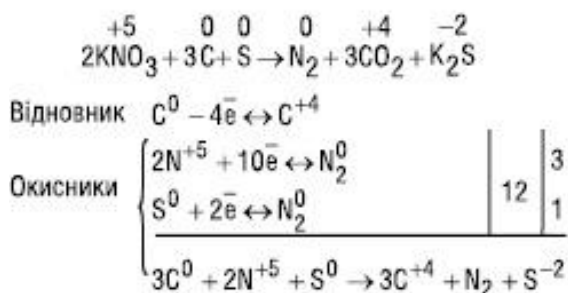
а потім розраховують ступені окиснення всіх елементів, знаходять окисник та відновник і записують над ними ступені окиснення атомів, що їх змінили. Записують електронні схеми, які відображають процеси відновлення та окиснення:



Оскільки кількість електронів, відданих відновником, має дорівнювати кількості електронів, приєднаних окисником, знаходять найпростіше співвідношення кількості відновника та окисника, що задовольняє цю умову (у цьому разі 1 – для відновника і 2 – для окисника). Їх записують праворуч від електронних схем – це множники, на які слід помножити кожен напівреакцію, щоб зрівняти числа електронів в окисно-відновній реакції. Після цього розставляють ці коефіцієнти у рівняння реакції:

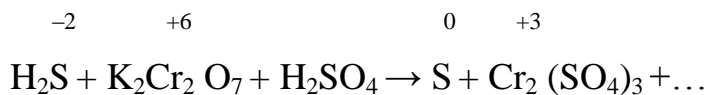


Потім, якщо це необхідно, знаходять коефіцієнти для інших речовин: спочатку зрівнюють усі катіони, крім H^+ , далі аніони, потім кількість H^+ . Перевіряють правильність, зрівнюючи кількість атомів Оксигену ліворуч і праворуч у рівнянні. Якщо кількість елементів, які змінюють ступінь окиснення, більша двох, то розраховують загальну кількість електронів, відданих відновниками і приєднаних окисниками:

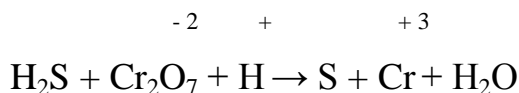


- Іонно-електронний метод (метод напівреакцій) застосовується для визначення коефіцієнтів в окисно-відновних реакціях, які перебігають у розчинах або розплавах. Згідно з цим методом враховують взаємодію молекул та іонів, які реально існують у середовищі. Процеси окиснення та відновлення запису-

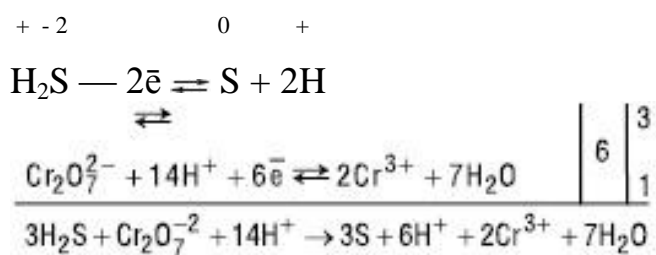
ють у вигляді іонних напівреакцій, враховуючи дисоціацію речовин. За цим методом спочатку записують схему реакції, знаходять окисник та відновник і записують над атомами їх показники окиснення, що змінили ступені:



Складають іонну схему реакції:

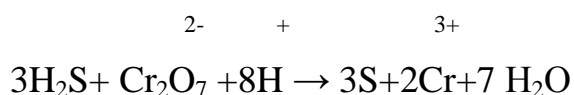


Потім складають рівняння напівреакцій. У кислому середовищі надлишкові атоми Оксигену зв'язують H^+ - на кожний надлишковий атом Оксигену додають два H^+ , а в другу частину рівняння – відповідну кількість H_2O . Так само, як і в методі електронного балансу, знаходять коефіцієнти в окисно-відновній реакції:



Скорочують однакові іони та молекули праворуч і ліворуч у повному іонному рівнянні реакції окисно-відновної реакції.

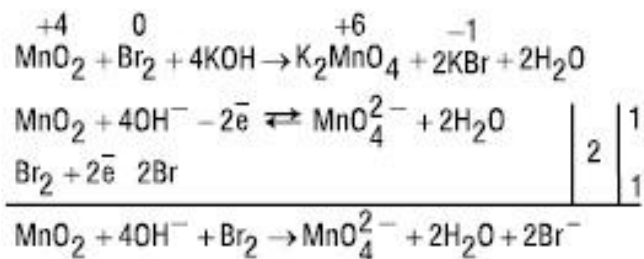
Скорочене іонне рівняння реакції має вигляд:



На його основі записують молекулярне рівняння, підбираючи для катіонів аніони, які знаходяться у розчині, і навпаки:



Для окисно-відновних реакцій, які відбуваються у лужному чи нейтральному середовищі, надлишкові атоми Оксигену зв'язують H_2O – на кожний надлишковий атом Оксигену додають молекулу H_2O , а у протилежний бік рівняння — вдвічі більшу кількість OH^- :



Кількісною характеристикою окислювальної чи відновної властивості різних речовин є окисно-відновний потенціал, який характеризує прагнення цього окисника приєднувати електрони, а відновника — їх віддавати. Користуючись величинами стандартних окисно-відновних потенціалів (E^0), значення яких наведені в довідкових таблицях, можна визначити напрямок окисно-відновної реакції. Головною умовою їх перебігу є додатне значення електрорушійної сили (ЕРС) окисно-відновної реакції. Для її обчислення від величини E^0 окисника віднімають величину E^0 відновника:

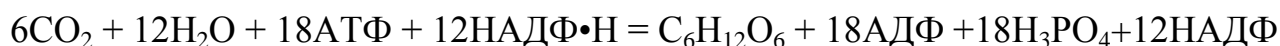
$$\text{ЕРС} = E^0_{\text{окисн}} - E^0_{\text{відновн}}$$

Типовими окисно-відновними реакціями є реакції клітинного дихання, фотосинтезу, реакції горіння та інші важливі природні та технічні процеси.

БІОЛОГІЧНА РОЛЬ ОКИСНО-ВІДНОВНИХ РЕАКЦІЙ

Реакції відновлення у фотосинтезі

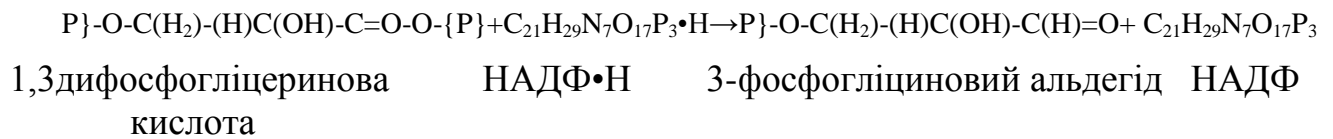
Реакції відновлення беруть участь в окисно-відновних циклах в процесі фотосинтезу. Фотосінтез – процес синтезу органічних сполук з вуглекислого газу та води з використанням енергії світла й за участю фотосинтетичних пігментів . Загальне рівняння фотосинтезу виглядає так:



Темна фаза фотосинтезу (більш відома як цикл Кальвіна) є складним циклом перетворення. Цикл Кальвіна складається з трьох стадій:

- Карбоксиляція
- Відновлення
- Регенерація акцептора CO_2

Однією з найважливіших реакцій цього циклу є реакція відновлення дифосфогліцеринової кислоти під дією ферменту тризофосфатдегідрогенази за рахунок НАДФ•Н з утворенням 3-фосфогліцеринового альдегіду:

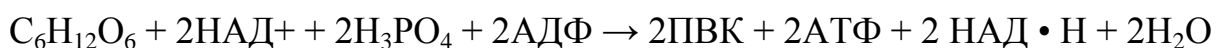


Примітка: P} - залишок фосфорної кислоти

Під дією гліцеральдегід-1,3-фосфатдегідрогенази дифосфогліцерінова кислота відновлюється НАД (Ф) • Н (у рослин і ціанобактерій; у пурпурних і зелених бактерій відновником є НАД • Н) паралельно з відщепленням одного залишку фосфорної кислоти. Утворюється гліцеральдегід-3-фосфат (фосфогліцеральдегід, ФГА, тризофосфат) Таким чином 3-фосфогліцеріновий альдегід в результаті складних реакцій, які каталізуються ферментами іде на синтез фруктозо-6-фосфату (основний продукт фотосинтезу попередник глюкози) та рибулозо-5-фосфату, який в свою чергу перетворюється на рібулозо-1,5-дифосфат, котрий приєднує CO₂ і цикл повторюється.

Реакції відновлення у процесі гліколізу (під час спиртового бродіння)

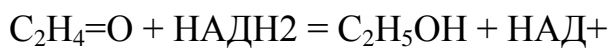
Гліколіз – це цикл окисно-відновних реакцій, який призводить до перетворення глюкози в піруват з утворенням АТФ та НАДН. Загальне рівняння гліколізу виглядає так:



Окремим випадком гліколізу, що протікає в біологічній системі дріжджів в анаеробних умовах є спиртове бродіння. Під час спиртового бродіння розщеплення глюкози починається гліколітичним шляхом (за винятком бактерії *Zyotomonas mobilis*, у якої глюкоза метаболізує по шляху Ентнера-Дудорова). У гліколітичних реакціях глюкоза розщеплюється і окислюється до двох молекул пірувату, відбувається субстратне фосфорилування двох молекул АДФ із утворенням АТФ, а також відновлюються до НАДН дві молекули НАД⁺. За аеробних умов НАДН знову окислюється віддаючи електрони через ряд посередників на молекулярний кисень, і тоді знову може бути використаний у процесі гліколізу. В анаеробних умовах

регенерація НАД⁺ відбувається у кінцевих етапах бродіння, під час яких акцептором електронів є сам піруват або його похідні: у випадку спиртового бродіння – ацетальдегід. Ацетальдегід утворюється із пірувату шляхом декарбоксілювання (відщеплення вуглекислого газу), яке каталізується піруватдекарбоксілазою. Цей фермент потребує присутності іонів Mg²⁺ та містить ковалентно приєднаний кофермент тіамініпрофосфат.

Найважливішою реакцією в даному циклі є відновлення ацетальдегіду до етилового спирту завдяки перенесенню гідрид іона із НАДН, утвореного у гліколізі. Реакція відбувається за участі ферменту алкогольдегідрогенази, що містить в активному центрі іон цинку, який поляризує карбонільну групу субстрату полегшуючи приєднання гідриду:



Етаналь

Етанол

