



PROCESY REDOKS

PLAN:

- Krótkie przypomnienie, czym jest stopień utlenienia:

Pierwiastek w stanie wolnym. Typowe (lub wręcz jedyne) stopnie utlenienia konkretnych pierwiastków. Stopień utlenienia pierwiastka w jonie prostym. Suma stopni utlenienia wszystkich atomów w cząsteczce.

- Zmiana stopnia utlenienia pierwiastków w reakcji chemicznej. Utlenianie i redukcja.
- Zapisywanie reakcji utlenienia i redukcji – równania połówkowe.
- Uzgadnianie stechiometrii reakcji redoks – zapis elektronowy.
- Uzgadnianie stechiometrii reakcji redoks – zapis jonowo-elektronowy.
- Potencjał standardowy.
- Reakcje dysproporcjonowania i synproporcjonowania.
- Barwy, które trzeba znać
- Przykłady + zadania



Stopień utlenienia

Pierwiastek w stanie wolnym

Typowe (lub wręcz jedyne) stopnie utlenienia konkretnych pierwiastków

Stopień utlenienia pierwiastka w jonie prostym

Suma stopni utlenienia wszystkich atomów w cząsteczce

- Stopień utlenienia pierwiastków w stanie wolnym wynosi zero.
- Metale 1 i 2 grupy układu okresowego; fluor, wodór, tlen.
- Stopień utlenienia pierwiastka w jonie prostym jest równy ładunkowi tego jonu.
- Suma stopni utlenienia wszystkich atomów w cząsteczce wynosi zawsze zero.

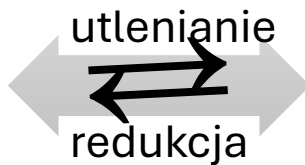
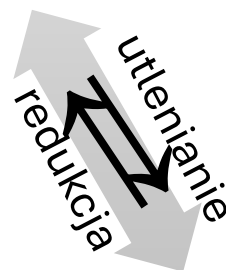
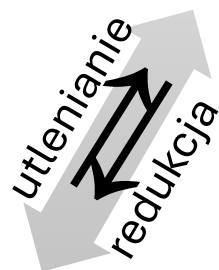
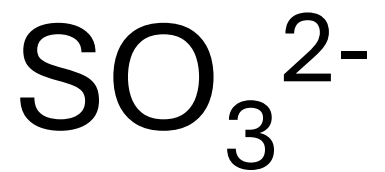


Utlenianie i redukcja

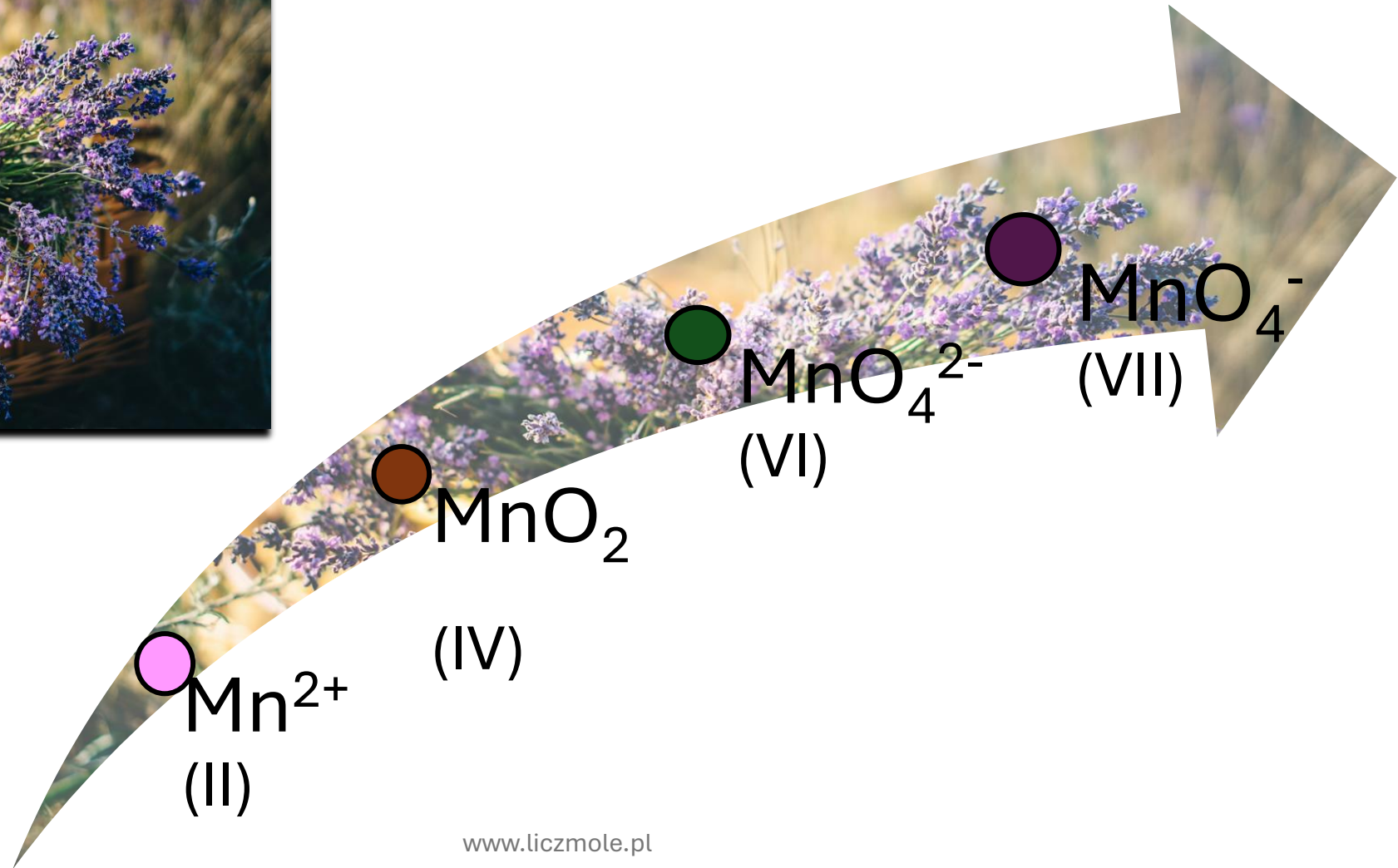
Zmiana stopnia utlenienia pierwiastków w reakcji chemicznej.

Reakcje redoks związane są z wymianą elektronów pomiędzy atomami pierwiastków. Możemy podzielić je na **reakcje utlenienia i reakcje redukcji**. W utlenieniu mamy do czynienia z oddawaniem elektronów przez jony lub atomy, czyli podwyższeniem stopnia utlenienia pierwiastka. W reakcjach redukcji dochodzi do pobierania elektronów, co skutkuje obniżeniem wartości stopnia utlenienia. Będąc na najwyższym stopniu utlenienia pierwiastek nie może dalej się utlenić, a na najniższym stopniu utlenienia nie może się już bardziej zredukować.

Wartość stopni utlenienia, jaki może przyjąć dany pierwiastek, zależy od jego konfiguracji elektronowej oraz rodzaju atomów go otaczających. I tak, siarka mając 2 elektrony walencyjne, może zarówno oddać 2 elektrony, tworząc jon siarczkowy S^{2-} na stopniu utlenienia -II, jak i „przyjąć” elektrony, uzyskując stopień utlenienia VI w jonie SO_4^{2-} . Są to dwa graniczne stopnie utlenienia dla siarki, która może mieć też pośredni stopień utlenienia równy IV. Siarczan(IV) o anionie SO_3^{2-} będzie zatem mógł ulegać zarówno utlenieniu, jak i redukcji; siarczan(VI) - tylko redukcji, a siarczek tylko utlenieniu.



Związki manganu na różnych stopniach utlenienia



Odczynniki stosowane w reakcjach redoks

utleniacze

- O_2
- $KMnO_4$
- $K_2Cr_2O_7$
- H_2O_2

reduktory

- H_2
- H_2O_2
- KNO_2
- K_2SO_3

kwasy

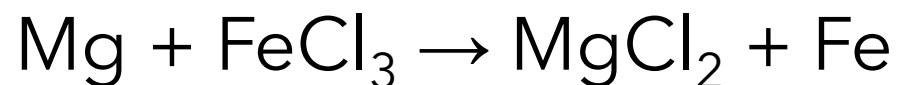
- HR (nieutleniające)
- HNO_3
- H_2SO_4



Uzgadnianie stechiometrii

Zasada zachowania ładunku mówi, że utleniacz może przyjąć tyle elektronów, ile oddał reduktor. Elektrony nie mogą „wziąć się znikąd” i nie mogą „zniknąć”.

Uzgodnienie stechiometrii reakcji



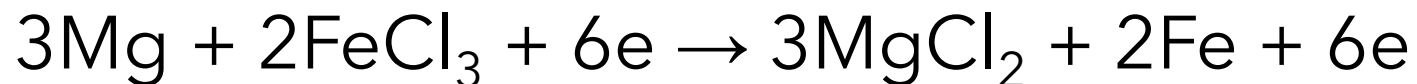
w oparciu o bilans elektronowy.



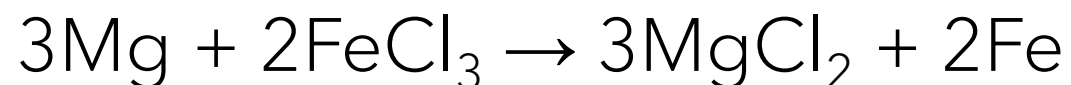
W pierwszej reakcji oddane zostają 2 elektrony, natomiast w drugiej niezbędne są 3 elektrony. Zatem pierwsza reakcja musi zajść trzykrotnie, a druga dwukrotnie, aby bilans elektronowy się zgadzał. Szukamy najmniejszej wspólnej wielokrotności liczb 2 i 3 - jest to 6. Pierwszą reakcję przemnożymy zatem przez 3, a drugą przez 2:



Liczba elektronów w pierwszej i w drugiej reakcji jest taka sama, możemy więc zapisać równanie ogólne reakcji z uzgodnioną stechiometrią.



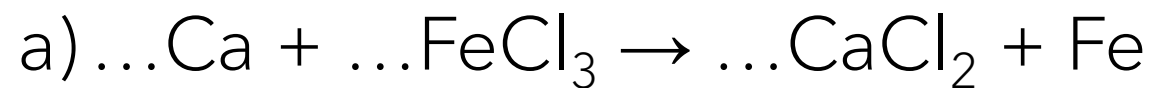
Elektrony występują w tej samej liczbie po lewej i po prawej stronie równania, możemy je pominąć w zapisie końcowym:



Utleniaczem w tej reakcji jest Fe(III), a **reduktorem** – Mg.

Plan działania przy zapisanej reakcji bez uzgodnionych współczynników:

- 1) Ustalenie stopni utlenienia pierwiastków przed i po reakcji
- 2) Zapisanie reakcji połówkowych
- 3) Uzgodnienie liczby elektronów
- 4) Zapisanie reakcji ogólnej z uwzględnieniem współczynników.
- 5) Wskazanie reduktora i utleniacza.

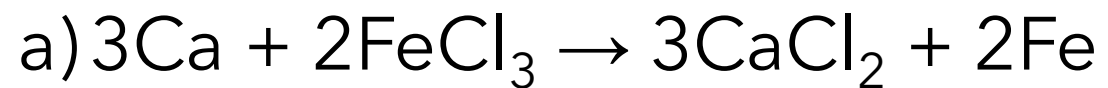


• r. utleniania: _____

• r. redukcji: _____

• utleniacz: _____

• reduktor: _____



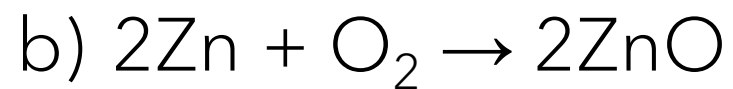


• r. utleniania: _____

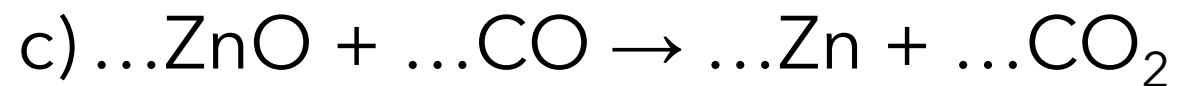
• r. redukcji: _____

• utleniacz: _____

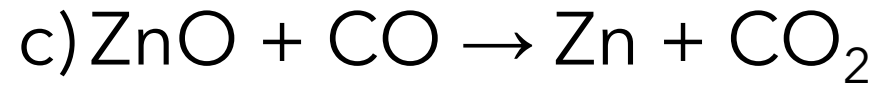
• reduktor: _____



- r. utleniania: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{\text{II}} + 2\text{e}$
- r. redukcji: $\text{O}_2 + 4\text{e} \rightarrow 2\text{O}^{\text{-II}}$
- utleniacz: O_2
- reduktor: Zn



- r. utleniania: _____
- r. redukcji: _____
- utleniacz: _____
- reduktor: _____



- r. utleniania: $\text{C}^{\text{II}} \rightarrow \text{C}^{\text{IV}} + 2\text{e}$
- r. redukcji: $\text{Zn}^{\text{II}} + 2\text{e} \rightarrow \text{Zn}$
- utleniacz: $\text{Zn}(\text{II})$
- reduktor: $\text{C}(\text{II})$

Zapis elektronowy jest rzadko używany z uwagi na to, że w reakcjach biorą udział cząsteczki i jony, a nie pojedyncze atomy.

Do bilansowania reakcji używać będziemy tak zwanego **zapisu jonowo-elektronowego**, uwzględniającego rzeczywiste indywidua obecne w badanej próbce (np. w roztworze).

Ten sposób jest bardziej skomplikowany i wymaga uzgodnienia liczby atomów nie ulegających reakcji redoks, głównie tlenu i wodoru (omawiane tu reakcje zachodzą w roztworach wodnych). Zaletą metody jest to, że nie musisz obliczać stopni utlenienia pierwiastków przed i po reakcji.



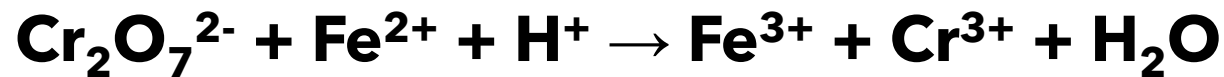
Reakcje połówkowe wyglądają podobnie do opisanych wcześniej – teraz jednak zapisujemy jony z odpowiednim ładunkiem:



Należy drugą reakcję pomnożyć przez 2 i otrzymujemy

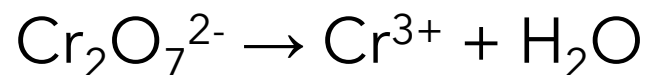


Zapis (aq) oznacza, że reakcja prowadzona jest w wodnych roztworach, a nie w ciele stałym. Zapis ten nie jest konieczny, ale pomaga pamiętać o zjawisku dysocjacji.



Reakcje połówkowe:

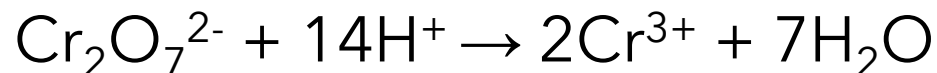
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ w tej reakcji po lewej stronie występują atomy tlenu, których nie ma po prawej stronie - musi zatem powstać woda, którą należy dopisać po prawej stronie:



uzgadniamy od razu liczbę atomów chromu: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$;

uzgadniamy liczbę atomów tlenu: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$;

Po lewej stronie brakuje atomów wodoru, ale wiemy z zapisu ogólnego, że reakcja zachodzi w środowisku kwasowym, uzupełniamy je zatem jonami H^+ :

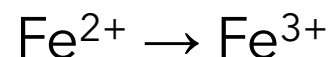


Teraz liczba atomów każdego rodzaju się zgadza, ale nie jest uzgodniony ładunek - po lewej to $-2+14=12$, po prawej $2\cdot 3=6$. Musimy dopisać 6 elektronów z lewej, tak, by ładunek również wynosił 6:



po lewej: $-2+14-6=6$, po prawej $2\cdot 3=6$

I druga reakcja połówkowa:



tu zapis jest prosty i wystarczy dopisać elektron: $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}$

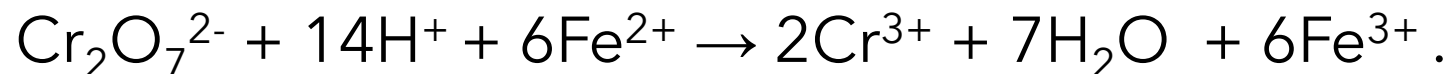
W pierwszej reakcji wzięło udział 6 elektronów, w drugiej 1, najmniejsza wspólna wielokrotność to 6, wystarczy więc pomnożyć drugą reakcję przez 6:

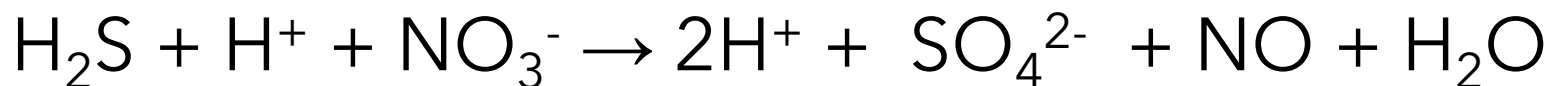


Otrzymujemy uzgodnione reakcje połówkowe:



Pozostaje tylko zapisać je w postaci jednej reakcji:





Reakcje połówkowe, które trzeba rozwiązać:

$H_2S \rightarrow SO_4^{2-}$ po lewej brakuje 4 atomów O, następnie uzgadniamy H^+ (środowisko kwaśne)

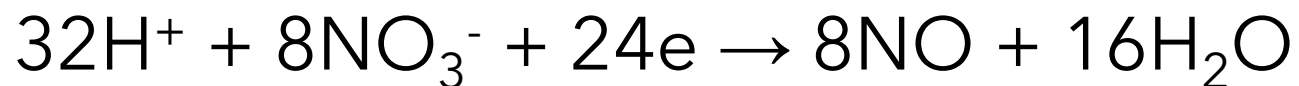


$\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}$ po prawej brakuje 2 atomów O następnie uzgadniamy H^+ (środowisko kwaśne)

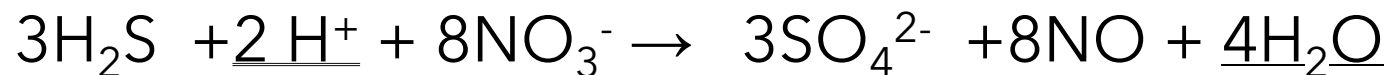
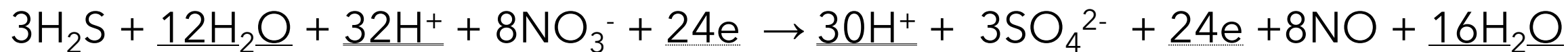
$4\text{H}^+ + \text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$ ładunek po lewej: +3, po prawej: 0



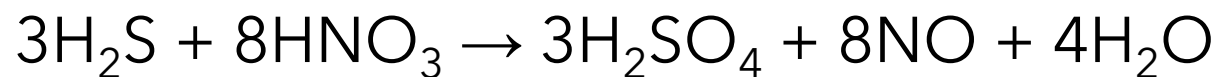
Najmniejsza wspólna wielokrotność 8 i 3 to 24, górną reakcję mnożymy przez 3, dolną przez 8:



Sumujemy stronami równania:



Teraz należy wrócić do zapisu cząsteczkowego, czyli uzupełnić brakujące jony wodorowe do odtworzenia cząsteczek kwasów:



Pamiętać trzeba, że to atomami pierwiastków zmieniających stopnie utlenienia należy się sugerować, uzupełniając współczynniki (a nie jonami H^+) – stąd 8HNO_3 i $3\text{H}_2\text{SO}_4$.



Tym razem środowisko jest zasadowe (obecność jonów OH^-)!

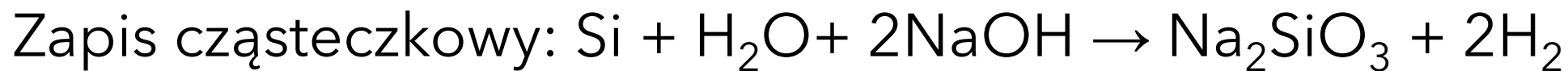
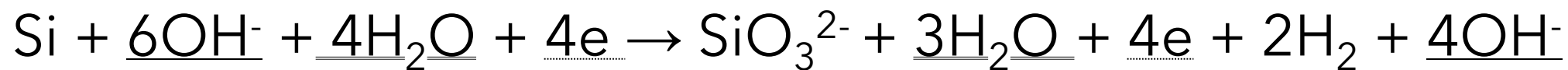
Procedura jest analogiczna do poprzedniej, uzgadniamy atomy O i H, ale teraz nie możemy dopisać H^+ , rozpoczynamy więc uzupełnianie atomów tlenu za pomocą jonów OH^- , a atomów wodoru – H_2O . Dla ułatwienia: jonów OH^- wystarczy wpisać dwa razy więcej, niż potrzebnych jest atomów tlenu, wtedy bez trudu uzupełnimy wodę:

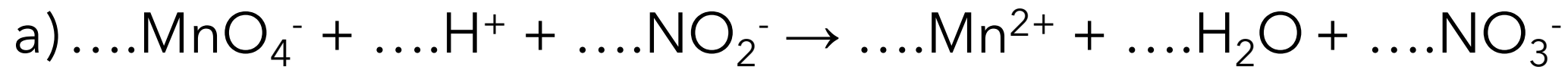




Uzgadniamy ładunki za pomocą elektronów

Dodajemy stronami:



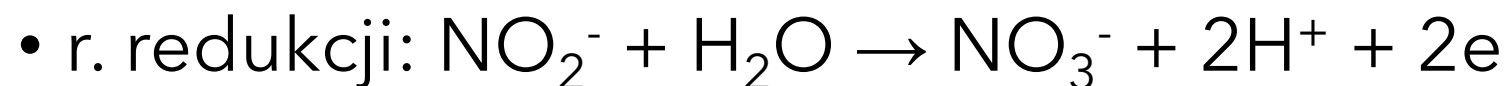
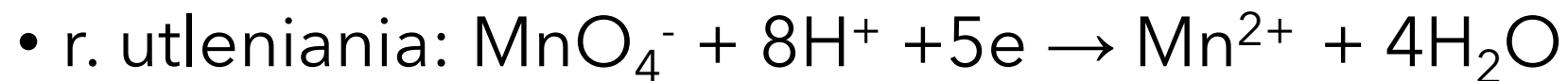
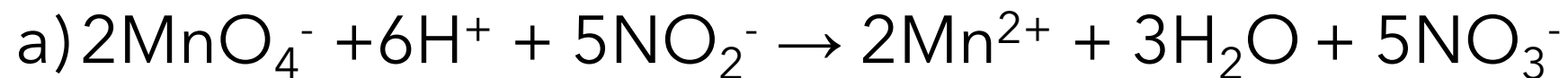


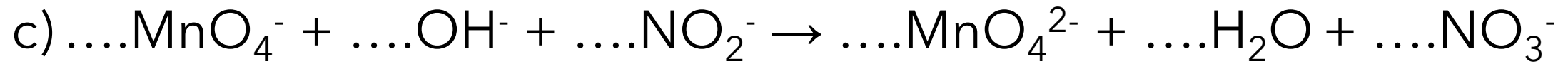
• r. utleniania: _____

• r. redukcji: _____

• utleniacz: _____

• reduktor: _____



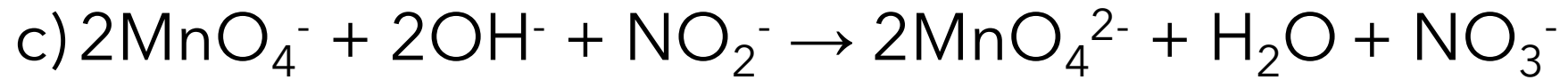


• r. utleniania: _____

• r. redukcji: _____

• utleniacz: _____

• reduktor: _____



- r. utleniania: $\text{MnO}_4^- + e \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$
- r. redukcji: $\text{NO}_2^- + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2e$
- utleniacz: MnO_4^-
- reduktor: NO_2^-



Mn

Chemia manganu

www.liczmole.pl

MANGAN: $[\text{Ar}]3d^54s^2$

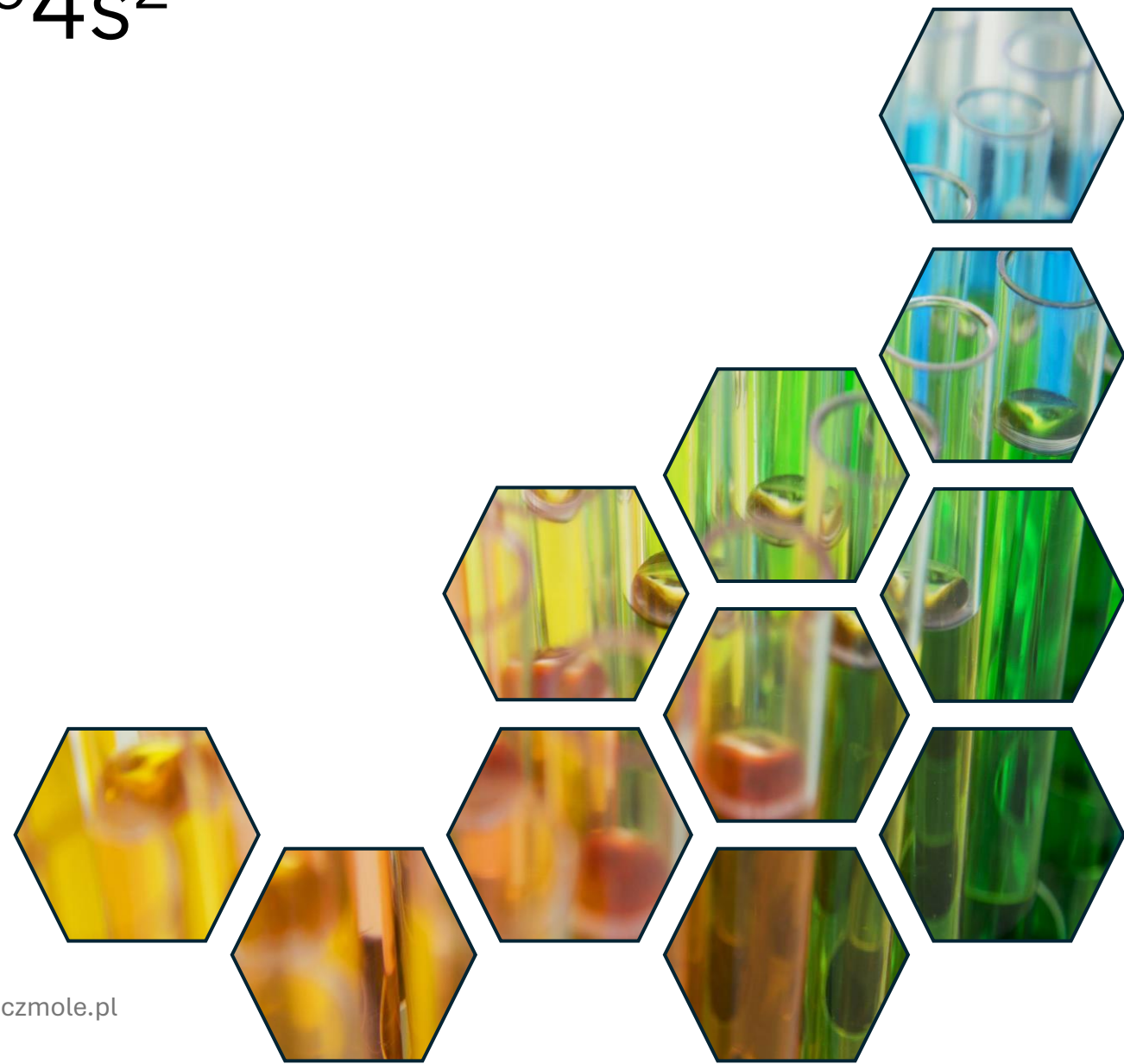
Stopnie utlenienia:

II
III
IV
V
VI
VII



wzrost charakteru
kwasowego

wzrost właściwości
utleniających



MANGAN:

II : jony Mn^{2+} , np. MnSO_4 ; MnCl_2
jasnoróżowe, w roztworach praktycznie
bezbarwne

MnO – tlenek zasadowy

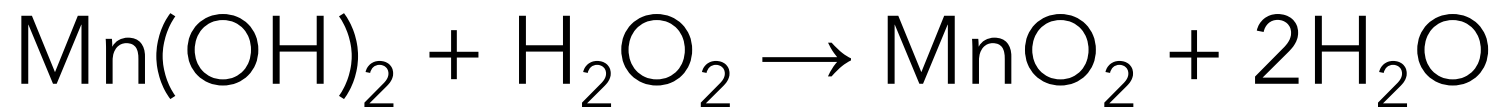
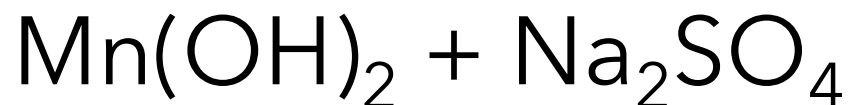
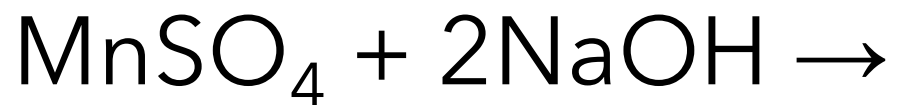
IV: MnO_2 – tlenek amfoteryczny
brązowy

VI: jony MnO_4^{2-} , np. K_2MnO_4
zielone roztwory

VII: jony MnO_4^- , np. KMnO_4
ciemnofioletowe roztwory



Utlenianie Mn^{2+}



Skąd pęcherzyki?

Rozkład H_2O_2

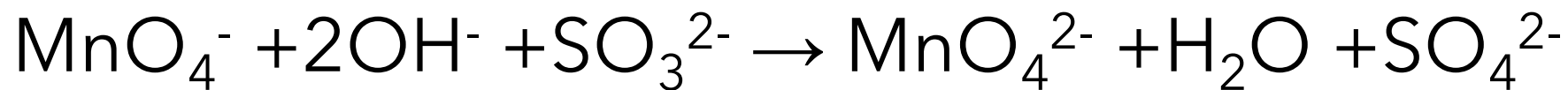
Katalizator: MnO_2



Redukcja MnO_4^-

Redukcja w środowisku zasadowym –
zmiana stopnia utlenienia z **VII** na **VI**.

Fioletowy roztwór zmienia barwę na zieloną



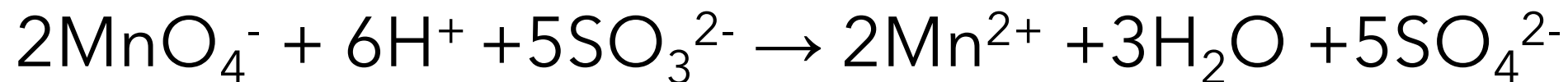
Utlenieniu ulegają jony siarczanowe(IV) do siarczanowych(VI).

Analogicznie reakcja zachodzi w obecności jonów azotanowych(III) NO_2^- ,
które utleniają się do azotanowych(V) NO_3^- .



Redukcja MnO_4^-

Redukcja w środowisku kwaśnym –
zmiana stopnia utlenienia z **VII** na **II**.
Fioletowy roztwór odbarwia się.



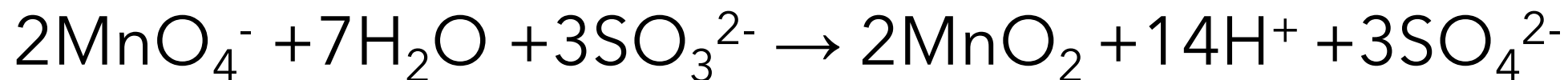
Utlenieniu ulegają jony siarczanowe(IV) SO_3^{2-} do siarczanowych(VI) SO_4^{2-} .
Analogicznie reakcja zachodzi w obecności jonów azotanowych(III) NO_2^- ,
które utleniają się do azotanowych(V) NO_3^- .



Redukcja MnO_4^-

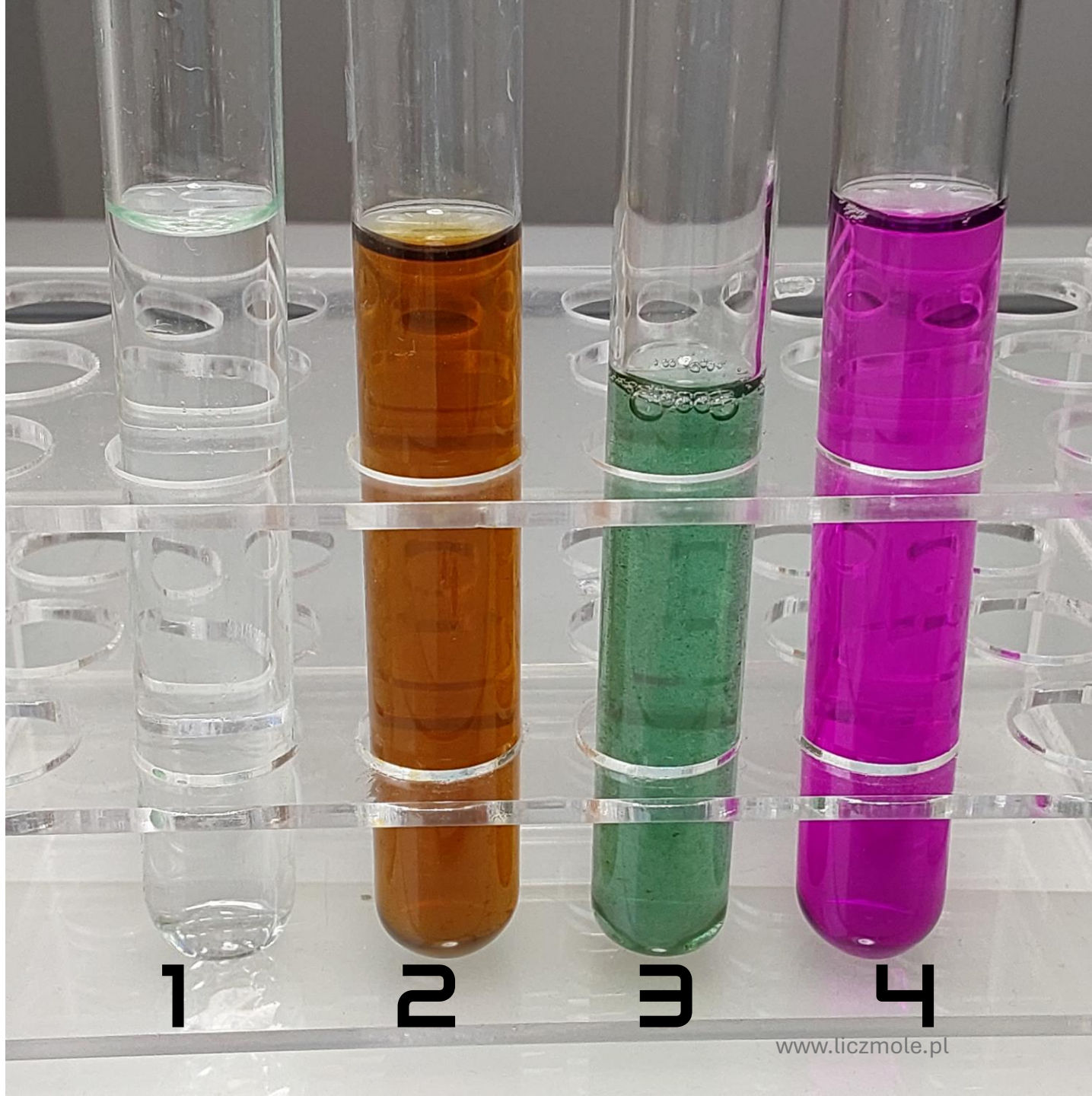
Redukcja w środowisku obojętnym –
zmiana stopnia utlenienia z **VII** na **IV**.

Fioletowy roztwór odbarwia się, strąca się brązowy osad.



Utlenieniu ulegają jony siarczanowe(IV) SO_3^{2-} do siarczanowych(VI) SO_4^{2-} .
Analogicznie reakcja zachodzi w obecności jonów azotanowych(III) NO_2^- ,
które utleniają się do azotanowych(V) NO_3^- .





1. $\text{pH} < 7$

2. $\text{pH} = 7$

3. $\text{pH} > 7$

4. KMnO_4



Cr

Chemia chromu

www.liczmole.pl

CHROM: $[\text{Ar}]3d^54s^1$

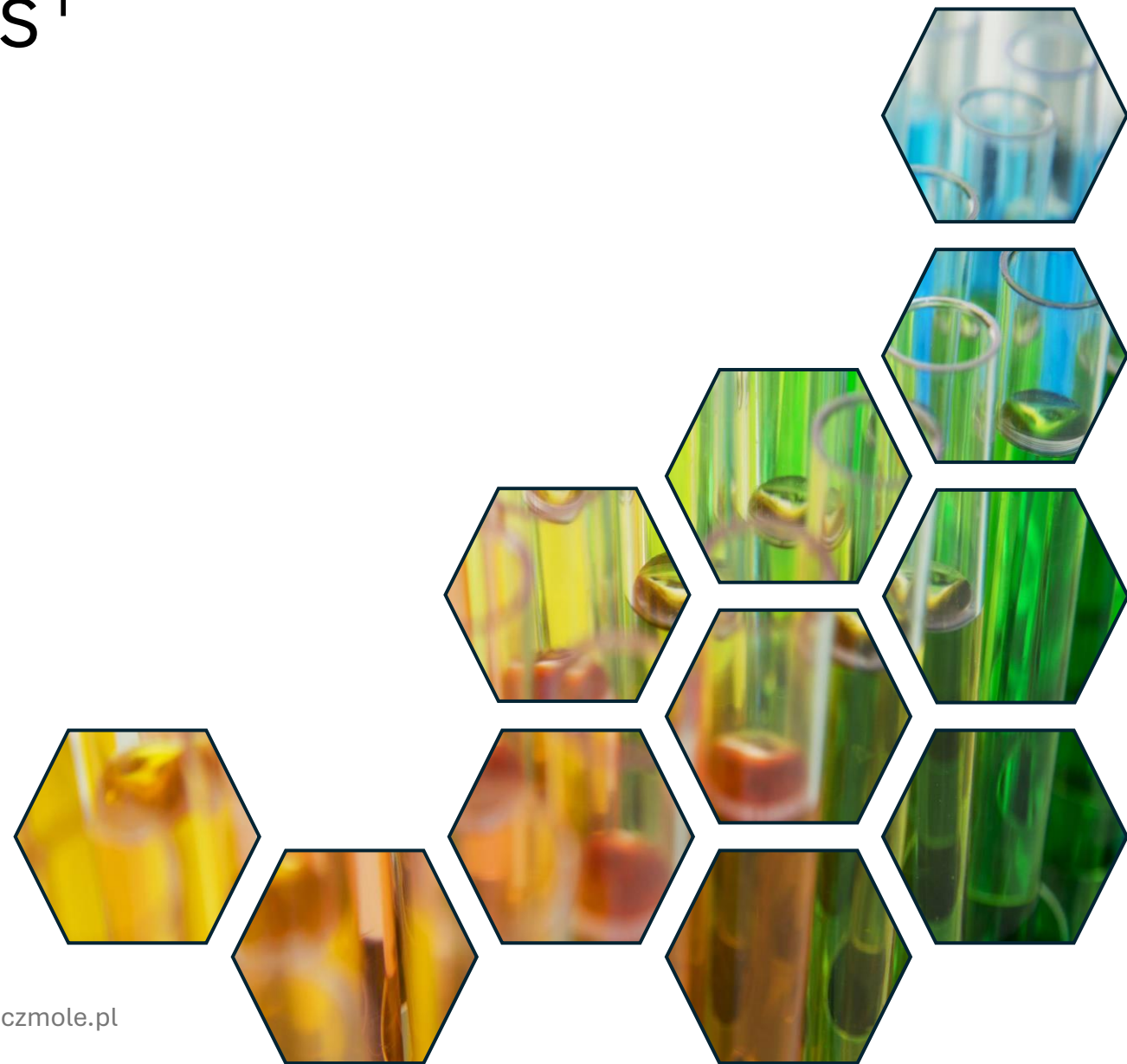
Stopnie utlenienia:

II
III
VI



wzrost charakteru
kwasowego

wzrost właściwości
utleniających



CHROM:

II : jony Cr^{2+} , np. CrSO_4 ; CrCl_2
niebieskie roztwory

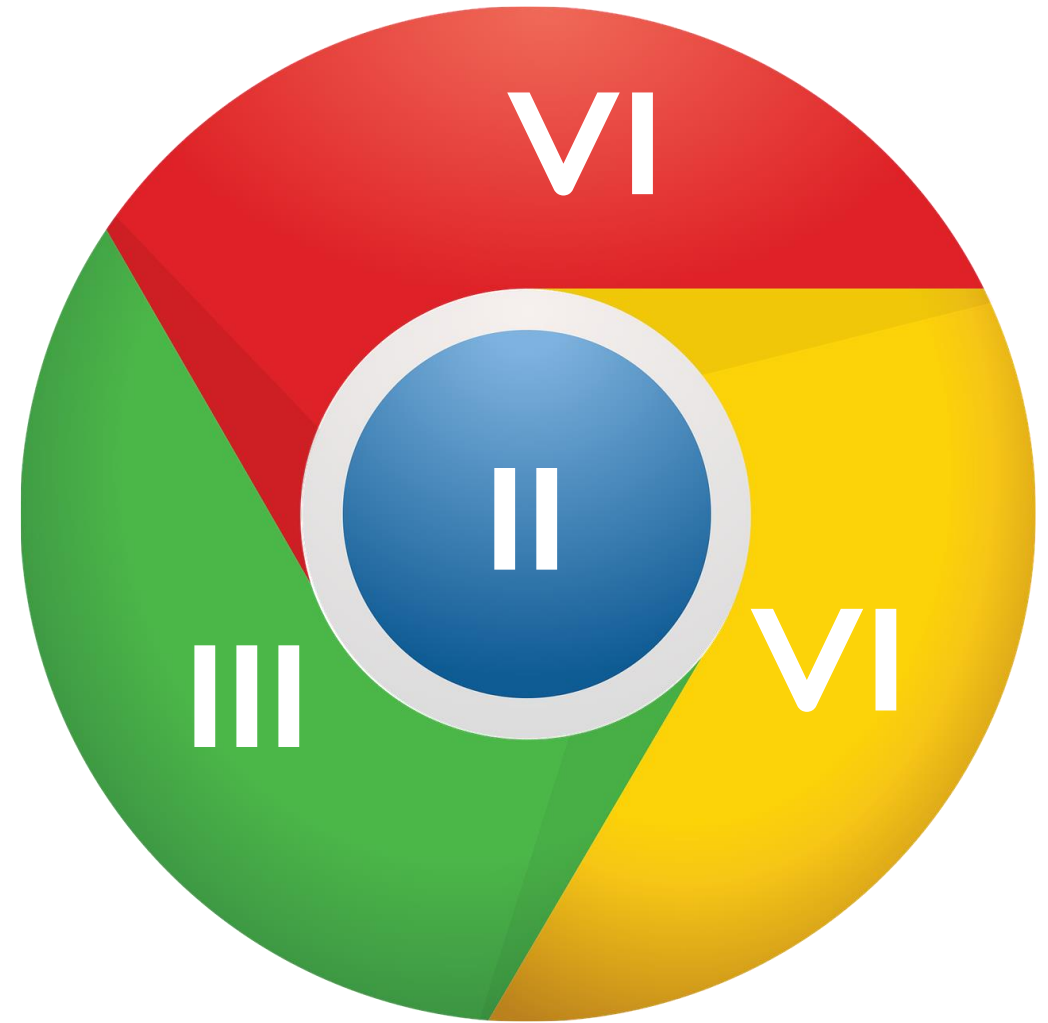
CrO - zasadowy

III: Cr^{3+} , np. CrCl_3 , $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$
zielone roztwory

Cr_2O_3 , $\text{Cr}(\text{OH})_3$ - amfoteryczne

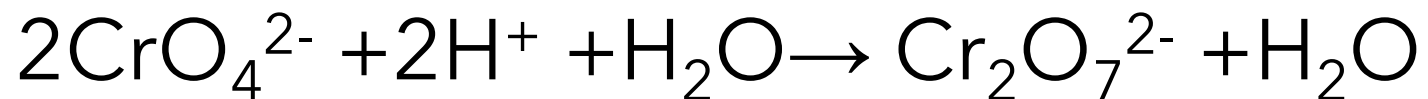
VI: jony CrO_4^{2-} , np. K_2CrO_4
żółte roztwory

jony $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, np. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
pomarańczowe roztwory
 Cr_2O_3 - kwasowy

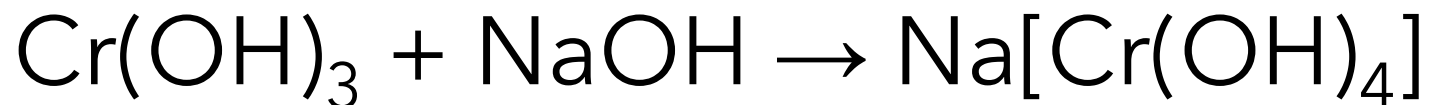
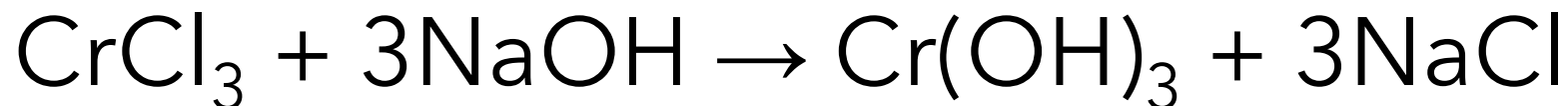


Trwałość CrO_4^{2-} i $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

Po dodaniu do żółtego roztworu chromianu(VI) jonów H^+ następuje zmiana barwy na pomarańczową. Świadczy to o obecności jonów dichromianowych(VI). Po zalkalizowaniu roztworu kolor ponownie staje się żółty. Ta reakcja nie jest procesem redoks, w obu jonach chrom występuje na 6 stopniu utlenienia. Wniosek: jony chromianowe(VI) są trwałe w środowisku zasadowym, a dichromianowe(VI) – kwaśnym.

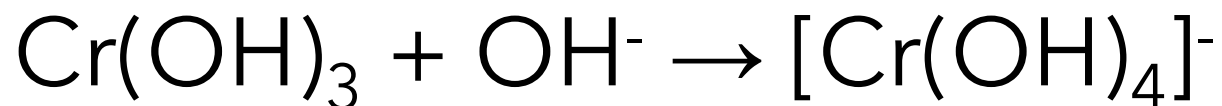
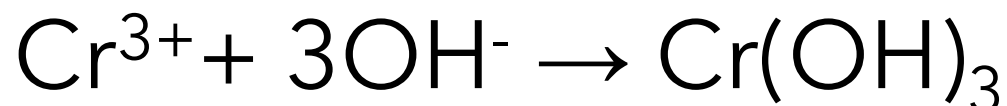


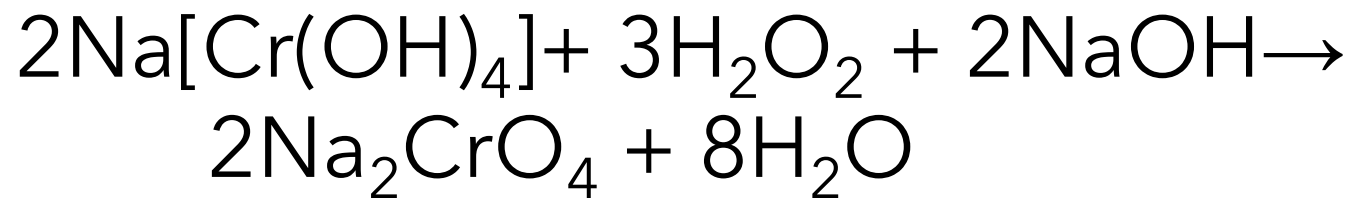
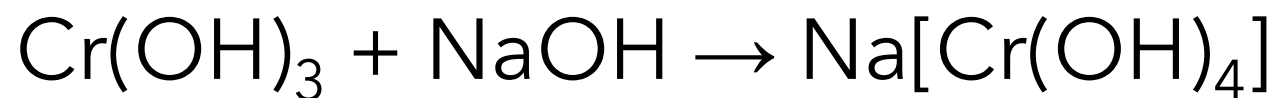
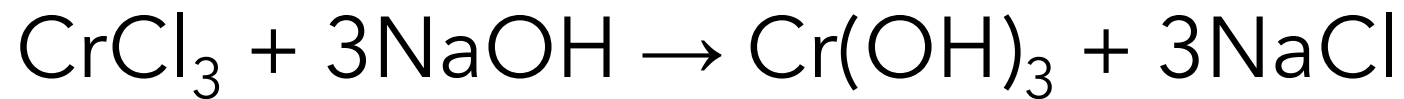
Utlenianie Cr^{3+}



Następuje zmiana barwy z zielonej na żółtą.

Jonowo:



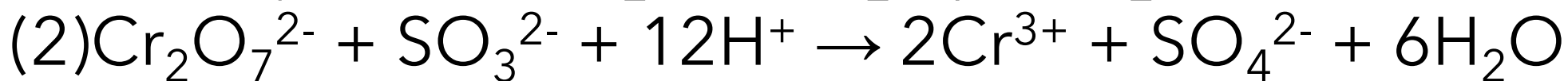
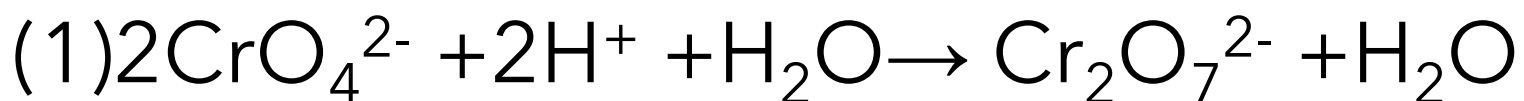


Redukcja CrO_4^{2-}

Redukcja w środowisku kwasowym – najpierw następuje zmiana chromianu w dichromian (nie redoks!) (1)

Żółty roztwór przechodzi w pomarańczowy

Następnie dodanie SO_3^{2-} skutkuje pojawieniem się zielonego zabarwienia



Utlenieniu ulegają jony siarczanowe(IV) do siarczanowych(VI).

Analogicznie reakcja zachodzi w obecności jonów azotanowych(III) NO_2^- , które utleniają się do azotanowych(V) NO_3^- .





Potencjały standardowe

Szereg elektrochemiczny metali

Korzystając z niego możemy przewidzieć, czy dana reakcja zachodzi, czy nie.

Im większy potencjał standardowy metalu, tym mniej jest on aktywny i łatwiej ulega redukcji - a zatem jest silniejszym utleniaczem.

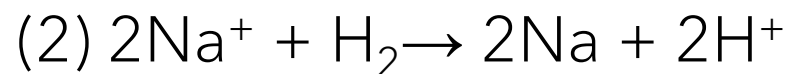
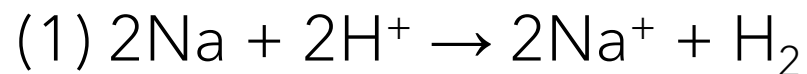
Metale o niższym potencjale będą w reakcji ulegać utlenieniu.

Metale o ujemnym potencjale (mniejszym niż 0, które przyjęto dla wodoru) będzie wypierać wodór w reakcjach z kwasami.

Najbardziej aktywne metale (Na, K, Ca, Mg itp.) wypierają wodór nawet z wody.



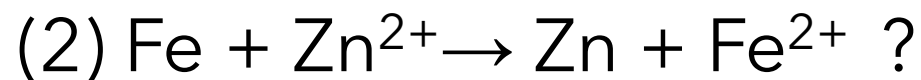
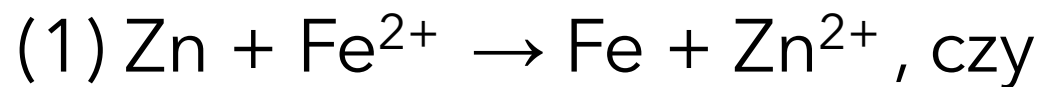
Im bardziej oddalony na rysunku od wodoru (dla którego $E^\circ = 0V$), tym aktywniejszy jest pierwiastek, czyli łatwiej oddaje elektrony. Aby lepiej to zrozumieć, rozważmy dwa przypadki:



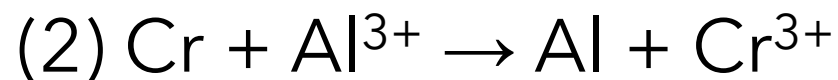
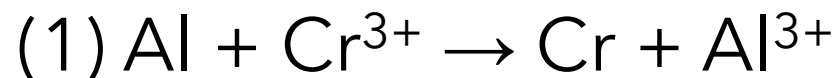
Która z tych reakcji zachodzi? Potencjał sodu jest ujemny (na rysunku na lewo od wodoru, który ma wartość 0), czyli sód jest bardziej aktywny, chętniej się utlenia i jest mocniejszym reduktorem od wodoru. Wodór zatem jest silniejszym utleniaczem. Stąd też, sód będzie się utleniał, a wodór – redukował. Ten proces opisuje reakcja (1) i to ona faktycznie zachodzi.



Li^+/Li K^+/K Ca^{2+}/Ca Na^+/Na Mg^{2+}/Mg Al^{3+}/Al Zn^{2+}/Zn Cr^{3+}/Cr Fe^{2+}/Fe Fe^{3+}/Fe $2H^+/H_2$



Cynk ma niższy potencjał, czyli się łatwiej utlenia – zajdzie reakcja (1).



Glin ma niższy potencjał, czyli się łatwiej utlenia – zajdzie reakcja (1).



Szereg elektrochemiczny wybranych metali			
Półogniwo	E°, V	Półogniwo	E°, V
Li/Li ⁺	-3,04	Ni/Ni ²⁺	-0,26
Ca/Ca ²⁺	-2,84	Sn/Sn ²⁺	-0,14
Mg/Mg ²⁺	-2,36	Pb/Pb ²⁺	-0,13
Al/Al ³⁺	-1,68	Fe/Fe ³⁺	-0,04
Mn/Mn ²⁺	-1,18	H ₂ /2H ⁺	0,00
Zn/Zn ²⁺	-0,76	Bi/Bi ³⁺	+0,31
Cr/Cr ³⁺	-0,74	Cu/Cu ²⁺	+0,34
Fe/Fe ²⁺	-0,44	Ag/Ag ⁺	+0,80
Cd/Cd ²⁺	-0,40	Hg/Hg ²⁺	+0,85
Co/Co ²⁺	-0,28	Au/Au ³⁺	+1,50

Źródło: A. Bielański, *Podstawy chemii nieorganicznej*, Warszawa 2010.

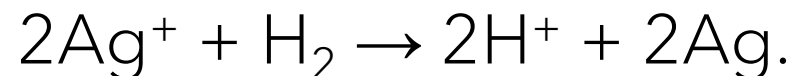
J. Sawicka, A. Janich-Kilian, W. Cejner-Mania, G. Urbańczyk, *Tablice chemiczne*, Gdańsk 2001.

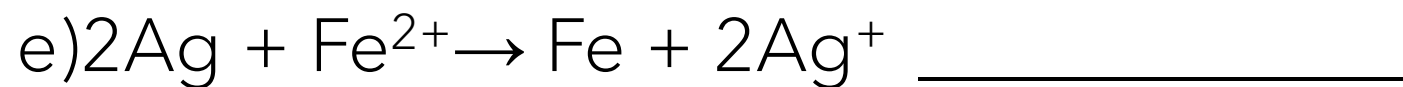
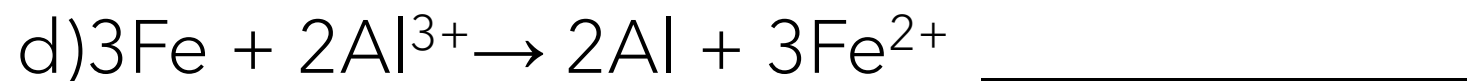
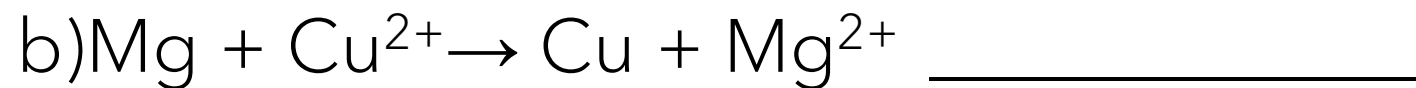
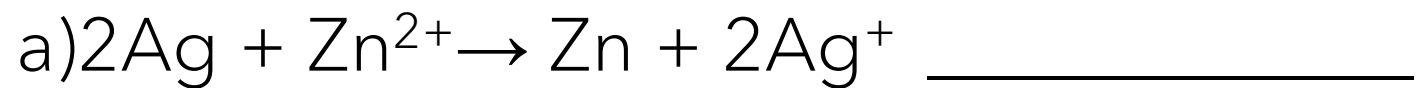
Czy reakcja $2\text{H}^+ + 2\text{Ag} \rightarrow 2\text{Ag}^+ + \text{H}_2$ zachodzi?

Według tego zapisu, wodór się redukuje, a srebro utlenia. To oznacza, że wodór miałby być utleniaczem, a srebro – reduktorem.

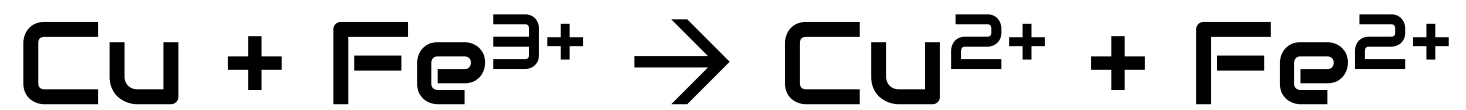
Potencjał standardowy wodoru to 0V, a srebra +0,80V. Srebro jest więc silniejszym utleniaczem, niż wodór.

Ta reakcja zatem nie zachodzi, jej kierunek jest przeciwny i wygląda ona tak:

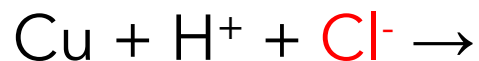




a)nie b)tak c)nie d)nie e)nie f)tak



Dlaczego nie zachodzi reakcja $\text{Cu} + \text{HCl}$, natomiast zachodzi $\text{Cu} + \text{HNO}_3$?
Zarówno HCl , jak i HNO_3 są kwasami, więc skąd ta różnica?

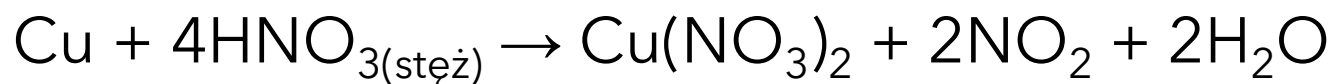


$\text{Cu} + \text{H}^+ + \text{NO}_3^- \rightarrow$ i to właśnie **TU** tkwi różnica. Cu nie wyprze H_2 , natomiast w tabeli można znaleźć reakcje:

$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,957
$2\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	0,803

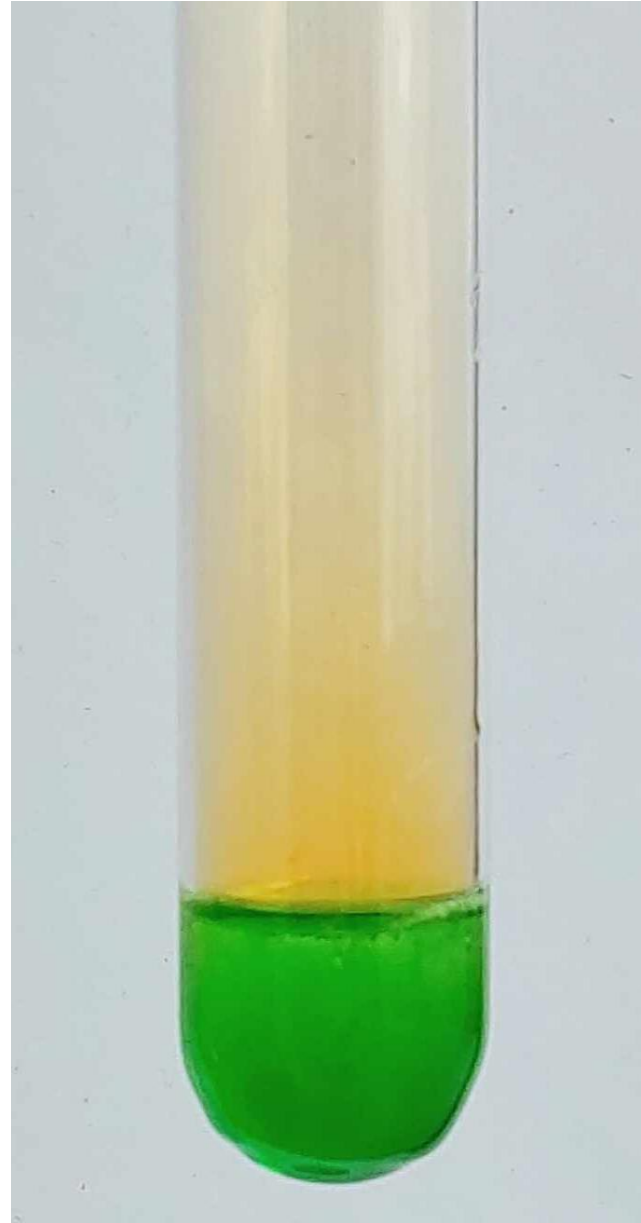


Obie mają wyższy potencjał od Cu/Cu^{2+} (**+0,34V**) więc jak najbardziej mogą utlenić miedź. Cu roztwarza się w HNO_3 z wydzieleniem NO lub NO_2 , zależnie od stężenia użytego kwasu:





brązowy gaz : NO_2





Dysproporcjonowanie Synproporcjonowanie

Czasem zachodzące reakcje dotyczą **jednego pierwiastka, który zarówno się utlenia, jak i redukuje**. Z wyjściowego stopnia utlenienia przechodzi zatem na dwa inne – jeden wyższy, drugi niższy. Takie procesy nazywamy **dyproporcjonowaniem**.

Może zdarzyć się sytuacja odwrotna – **z dwóch różnych stopni utlenienia tego samego pierwiastka powstanie jeden produkt** – wtedy stopnień utlenienia musi być wartością pośrednią między wyjściowymi. Taki proces to **synproporcjonowanie**.

