

Reakcje utleniania i redukcji



**Zakład Chemii Medycznej
Pomorskiego Uniwersytetu
Medycznego**

Utlenianie i redukcja

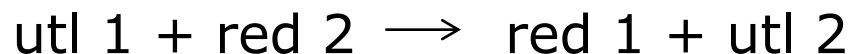
Utlenianiem nazywamy wszystkie procesy chemiczne, w których atomy lub jony tracą elektrony.

Redukcją nazywamy procesy przyłączania elektronów przez atomy lub jony.

Oba procesy są zjawiskami ściśle ze sobą związanymi i zależnymi od siebie.

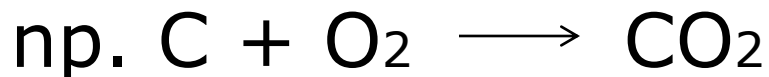
Reakcje redoks składają się z dwóch oksydoredukcyjnych sprzężonych par o różnym powinowactwie elektronowym do elektronów.





Utlenianie i redukcja

W reakcjach redoks, w których pierwiastki mają niewielkie różnice w elektroujemności, żaden z atomów nie traci ani nie zyskuje elektronów.



- następuje uwspólnienie elektronów i ich przeniesienie w kierunku atomu pierwiastka bardziej elektroujemnego

Utlenienie = dezelektronacja powoduje zubożenie układu w elektrony np.: utrata lub oddalenie elektronów w wiązaniu kowalencyjnym spolaryzowanym.

Redukcja = elektronacja powoduje wzbogacenie układu w elektrony np.: przyłączenie lub zbliżenie elektronów w wiązaniu kowalencyjnym spolaryzowanym

Utlenianie i redukcja

Stopień utlenienia to liczba ładunków elementarnych, jakie byłyby związane z danym atomem, gdyby wszystkie wiązania w cząsteczce, w skład której on wchodzi były jonowe.

Utlenianie – stopień utlenienia wzrasta

Redukcja – stopień utlenienia maleje

Utleniacz – substancja zawierająca pierwiastek, którego **stopień utlenienia** maleje podczas reakcji.

Reduktor – substancja zawierająca pierwiastek, którego **stopień utlenienia** rośnie podczas reakcji.

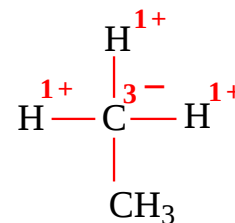
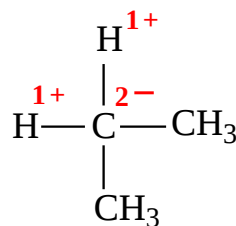
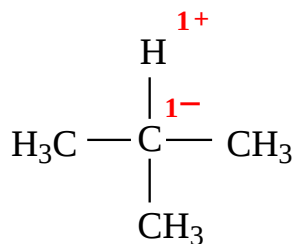
Utlenianie i redukcja

Reguły obowiązujące przy obliczaniu **stopnia utlenienia**:

1. Atomy pierwiastków w stanie wolnym mają stopień utlenienia równy zero np. Na, H₂, S₈
2. Suma algebraiczna stopni utlenienia wszystkich atomów wchodzących w skład obojętnej cząsteczki równa jest zero
3. Suma stopni utlenienia pierwiastków tworzących jon równa jest ładunkowi tego jonu.
4. Fluor we wszystkich połączeniach przyjmuje stopień utlenienia -1
5. Metale przyjmują dodatnie stopnie utlenienia, litowce mają zawsze stopień utlenienia +1, berylowce stopień utlenienia +2
6. Wodór ma stopień utlenienia +1, w wodorkach metali I i II grupy głównej przyjmuje stopień utlenienia -1
7. Tlen przyjmuje stopień utlenienia -2, w nadtlenkach ma -1 np H₂O₂, podtlenkach KO₂ ma stopień utlenienia -1/2, w fluorku tlenu OF₂ ma +2

Utlenianie i redukcja

- Najczęściej najwyższy dodatni stopień utlenienia równy jest równy liczbie elektronów na powłoce walencyjnej atomu, a najniższy, ujemny związany jest z liczbą elektronów brakujących do wypełnienia tej powłoki.
- Przy ustalaniu stopnia utlenienia związków organicznych analizujemy każdy atom węgla oddzielnie. Stosujemy zasadę: suma stopni utlenienia atomu węgla i związanych z nim podstawników, nie będących atomami węgla jest równa zero.

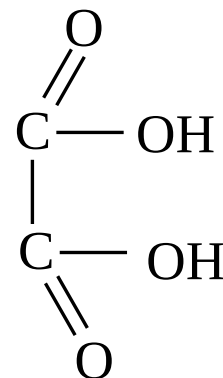


Utlenianie i redukcja

- Stopnia utlenienia nie można utożsamiać z wartościowością.

np.: w $(\text{COOH})_2$ stopień utlenienia węgla wynosi +3,

a atom węgla tworzy 4 wiązania.



- Stopień utlenienia nie ma sensu fizycznego, ale jest przydatny do ustalania współczynników w równaniu redoks

Utlenianie i redukcja

Metody bilansowania równań:

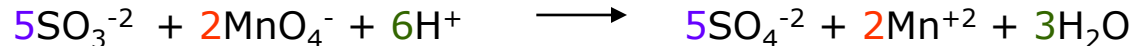
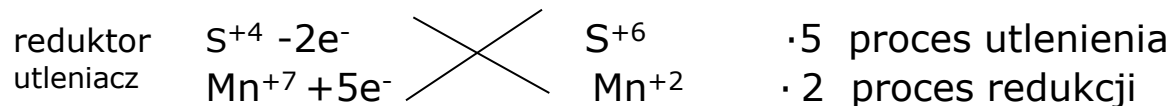
1. **Metoda obliczeń za pomocą stopni utlenienia:**

Założenie:

- zmiana stopni utlenienia dla elektronobiorcy i elektronodawcy jest taka sama
- Współczynnikiem przy elektronobiorcy jest zmiana stopni utlenienia elektronodawcy
- Współczynnikiem przy elektronodawcy jest zmiana stopni utlenienia elektronobiorcy

Utlenianie i redukcja

Metoda bilansu elektronów



z bilansu ładunku

z bilansu atomów wodoru



Utlenianie i redukcja

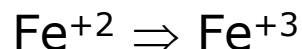
2. **Metoda równań połówkowych:**

- Proces utleniania i redukcji przedstawiamy w postaci równań połówkowych
- Osobno zapisujemy połówkowe równanie redukcji i osobno połówkowe równanie utleniania
- Reakcje połówkowe opisują reakcje elektrodowe, które mogą zachodzić w półogniwach
- Ten typ bilansowania uważa się za bardziej poprawny bo podkreśla, że zespół reagentów pobrał i oddał elektrony, a nie atom w danym związku

Utlenianie i redukcja

W metodzie równań połówkowych znamy postać utlenioną i zredukowaną, np.:

- reakcja połówkowa utlenienia Fe^{+2} do Fe^{+3}
- piszemy postać zredukowaną po lewej, a utlenioną po prawej stronie strzałki:



- sprawdzamy liczbę elektronów oddawanych przez reduktor i piszemy je po stronie zawierającej postać utlenioną:



- sprawdzamy, czy zgadza się liczba poszczególnych atomów po obu stronach równania

Utlenianie i redukcja

- bardzo często w reakcji połówkowej biorą udział także inne składniki (np. jony H^+ , OH^- , woda...).
- reakcja połówkowa utlenienia siarczanu(IV) do siarczanu(VI):



Utlenianie i redukcja - reakcje połówkowe

- gdy trudno jest stwierdzić liczbę przenoszonych elektronów, wtedy zamieniamy etapy 2 i 3 ze sobą
- reakcja połówkowa utlenienia jonu szczawianowego do CO_2 .



- liczba atomów się zgadza, uzupełniamy ładunki elektronami



- formalny stopień utlenienia węgla w CO_2 jest +4, zaś w szczawianie +3

Utlenianie i redukcja

Utleniaczami mogą być substancje zawierające pierwiastki na możliwie najwyższych stopniach utlenienia:

1. Atomy metali występujące w:
 - związkach jako kationy na wyższych stopniach utlenienia: Sn(IV), Fe(III), Ag(I), Cu(II)
 - anionach zawierających metale na najwyższych stopniach utlenienia: mangan w manganianach(VII), chrom w dichromianach(VI)
2. Atomy niemetalu występujące w:
 - stanie wolnym: tlen, ozon, siarka, fluorowce
 - związkach na dodatnich stopniach utlenienia: azot w azotanach(V), chlor w chloranach(VII), siarka w kwasie siarkowym(VI)
 - związkach na ujemnym stopniu utlenienia: tlen w nadtlenku wodoru

Utlenianie i redukcja

Reduktorami mogą być substancje zawierające pierwiastki na możliwie najniższych stopniach utlenienia:

1. Atomy metali występujące w :
 - stanie wolnym: aktywne metale I i II grupy
 - związkach jako jony metali na niższych stopniach: związki cyny(II), żelaza(II)

2. Atomy niemetalu występujące w:
 - stanie wolnym: wodór, węgiel, fluorowce
 - związkach na niższych stopniach utlenienia: siarka w siarczanach(IV) i azot w azotanach(III)

Utlenianie i redukcja

Wraz ze wzrostem stopnia utlenienia pierwiastka wchodzącego w skład danego związku obserwujemy:



Wzrost właściwości utleniających

Wzrost mocy kwasów tlenowych

Wzrost tendencji do tworzenia anionów



Spadek właściwości redukujących

Spadek mocy wodorotlenków

Spadek tendencji do tworzenia kationów

Istotne reakcje red-ox

- Redukcja dwuchromianu w środowisku kwaśnym:



- Redukcja wody utlenionej:



- Utlenienie wody utlenionej:

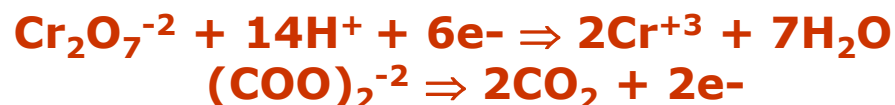


- formalny stopień utlenienia tlenu jest:

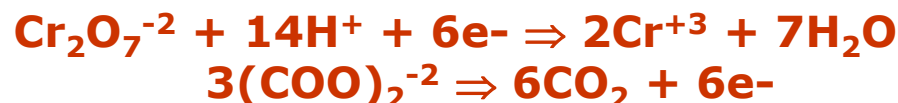
- w wodzie utlenionej H_2O_2 wynosi -1,
- w wodzie H_2O wynosi -2,
- w tlenie cząsteczkowym O_2 zaś 0

Istotne reakcje red-ox

- reakcja utlenienia szczawianu dwuchromianem w środowisku kwaśnym. Utleniaczem jest dwuchromian, reduktorem jest szczawian:



- uzgadniamy liczbę elektronów:



- sumujemy reakcje:



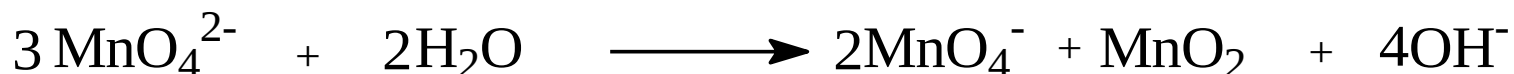
- po uporządkowaniu (w tym wypadku odjęciu stronami składnika 6e^-):



Istotne reakcje red-ox

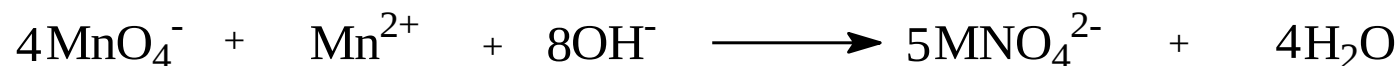
Wśród reakcji redoks wyróżniamy takie, w których następuje zmiana stopnia utlenienia tylko jednego pierwiastka:

1. Reakcja dysproporcjonacji lub dysproporcjonowania (dysmutacji), część atomów tego samego pierwiastka podwyższa, a część obniża stopień utlenienia.
 - zachodzą gdy substancja może występować na przynajmniej trzech różnych stopniach utlenienia
 - dysproporcjonowanie polega na jednoczesnej redukcji i utlenieniu substancji znajdującej się na pośrednim stopniu utlenienia



Istotne reakcje red-ox

2. Reakcja synproporcjonacji, atomy tego samego pierwiastka z różnych stopni utlenienia przechodzą w jeden, wspólny stopień utlenienia



Reakcje dysproporcjonowania

- ❖ tlen w H_2O_2 ma stopień utlenienia -1, zaś może występować na stopniu 0 (w cząsteczce O_2) i -2 (w cząsteczce wody).
- ❖ reakcja dysproporcjonowania cząsteczki wody
- ❖ składowy reakcje utlenienia i redukcji H_2O_2 :



- ❖ sumą jest reakcja:



- ❖ po uporządkowaniu:



Reakcje dysproporcjonowania

Przykłady



Atom chloru Cl^{+1} jest równocześnie utleniaczem i reduktorem.



Atom chloru Cl^{+5} jest równocześnie utleniaczem i reduktorem.



Atom azotu N^{+3} jest równocześnie utleniaczem i reduktorem.

Ogniwa

Elektrochemia zajmuje się procesami jakie zachodzą w roztworze elektrolitu, związanymi:

1. z powstawaniem potencjału elektrycznego elektrody
 2. z działaniem pola elektrycznego wywołanego różnicą potencjałów elektrod
- Zajmuje się reakcjami zachodzącymi w ogniwach i elektrolizerach.
 - Ogniwo jest urządzeniem pozwalającym uzyskiwać energię elektryczną kosztem samorzutnie przebiegających reakcji chemicznych typu redoks.

Ogniwa

- ❖ Przekazanie elektronu pomiędzy dwoma związkami (spalanie, oddychanie, fotosynteza, korozja)- reakcje redoks
- ❖ Reakcje redoks stanowią podstawę wielu procesów biologicznych i przemysłowych, stanowią podstawę wytwarzania energii elektrycznej w reakcji chemicznej, a także możliwość badania reakcji za pomocą pomiarów wielkości elektrycznych
- ❖ Pomiary elektrochemiczne są także szeroko stosowane w termodynamicznej ocenie możliwości przebiegu reakcji, trwałości związków oraz do szczegółowej analizy mechanizmu przekazywania sygnału w neuronach.

Półogniwo

- Półogniwo zbudowane jest z metalu- elektrody zanurzonej w roztworze elektrolitu, na której zachodzi proces elektrochemiczny.
- układ, w którym istnieje równowaga pomiędzy dwoma różnymi co do stopnia utlenienia formami tej samej substancji

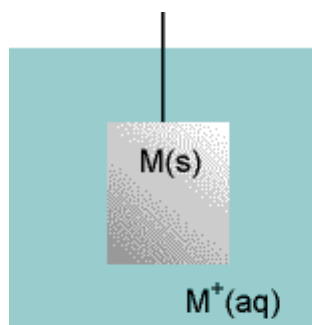
np. układ metal-roztwór soli metalu, w skrócie

$M | M^{n+}$ stanowi półogniwo

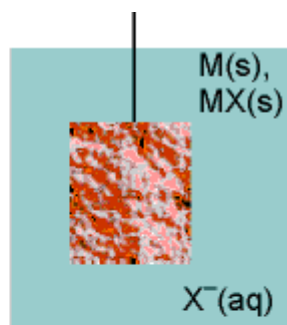
- Różnica potencjałów między metalem stanowiącym elektrodę a jego roztworem nazywamy potencjałem półogniwa.
- Reakcję połówkową w wyniku której powstał ten potencjał nazywamy reakcją półogniwa (elektrodową)
- to **reakcja utlenienia** $M \longrightarrow M^{n+} + n\bar{e}$ i
reakcja redukcji $M^{n+} + n\bar{e} \longrightarrow M$

Rodzaje półogniw

Półogniwo
metal / jon metalu



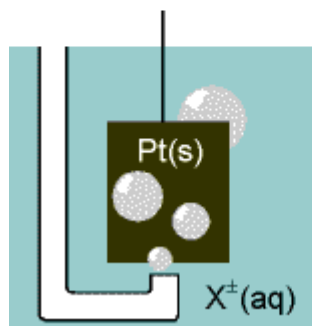
(a)



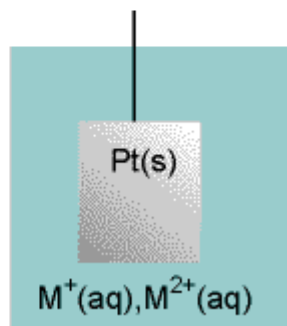
(b)

Półogniwo
metal / nierozpuszczalna
sól

Półogniwo gazowe



(c)



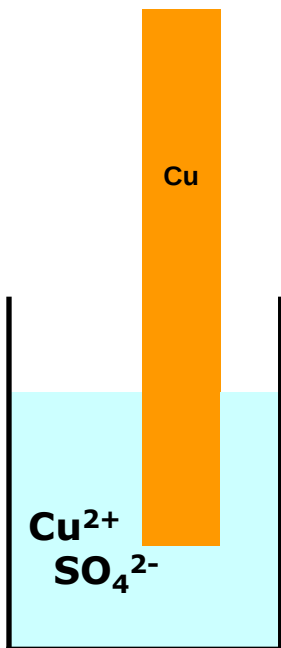
(d)

Półogniwo redoks

Półogniwo, reakcja połówkowa red-ox

Umieścimy metal w wodnym roztworze jego soli, np. drut Cu w roztworze siarczanu miedzi(II):

na powierzchni metalu ustali się natychmiast równowaga



stała równowagi:

$$K = [\text{Cu}^{2+}]$$

Półogniwo, reakcja połówkowa red-ox

Przykłady półogniw:

- roztwór zawiera
 - obok siebie jony H^+ , Mn^{+2} i MnO_4^- ;
 - elektrodą jest drut Pt (platyna to nośnik elektronów)



- w roztworze kwasu znajduje się **drut Pt** omywany gazowym **wodorem** (elektroda gazowa - wodorowa)



Ogniwo galwaniczne

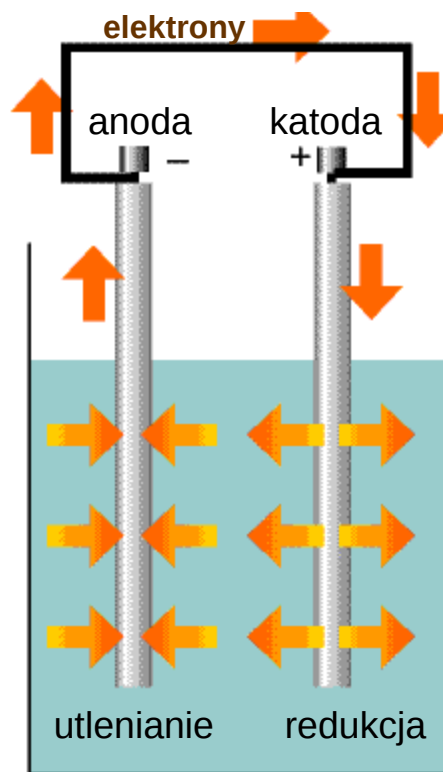
Procesy redoks zachodzą w ogniwie wtedy, kiedy obie elektrody są połączone przewodnikiem umożliwiającym przepływ prądu.

Katoda:

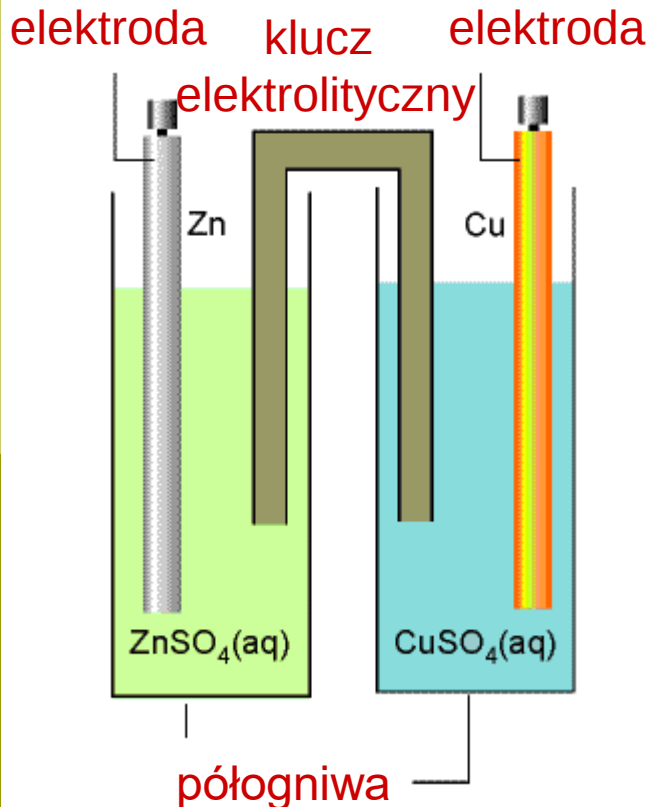
- Substancje ulegające redukcji pobierają elektrony
- Katoda ma ładunek dodatni
- Katoda posiada wyższy potencjał

Anoda:

- W wyniku utleniania następuje oddanie elektronów
- Anoda ma ładunek ujemny
- Anoda posiada niższy potencjał



Ogniwo galwaniczne z kluczem elektrolitycznym

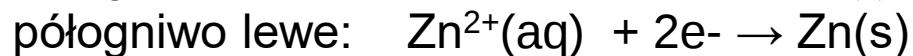


- samorzutna reakcja chemiczna
- elektroda prawa to katoda –redukcja samorzutna
- zapisujemy prawostronną reakcję połówkową w formie redukcji, następnie odejmujemy od niej lewostronną reakcję połówkową (utlenianie)

- zapis ogniwa



- reakcje połówkowe redukcji na obydwu elektrodach



- sumaryczna reakcja jest różnicą obu tych reakcji
 $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Zn(s)} \rightarrow \text{Cu(s)} + \text{Zn}^{2+}(\text{aq})$

Siła elektromotoryczna ogniwa

- Napięcie między elektrodami zależy od napięcia prądu pobieranego z ogniwa. Ma ono wartość maksymalną, gdy ogniwo nie pracuje.
- **Maksymalna różnica potencjałów nazywa się siłą elektromotoryczną ogniwa i oznacza symbolem SEM**
- SEM jest miarą „siły” która porusza elektrony w układzie i dlatego charakteryzuje zdolność do zachodzenia reakcji redoks.
- SEM jest miarą tendencji do spontanicznego przebiegu tych reakcji.
- Im większa SEM tym łatwiej zachodzi dana reakcja

Siła elektromotoryczna ogniwa

SEM dowolnego ogniwa obliczamy jako różnicę potencjałów- półogniwa o wyższym potencjale- katoda E_k i półogniwa o niższym potencjale- anoda E_a

$$SEM = \Delta E = E_k - E_a$$

Znak różnicy potencjałów określa kierunek przebiegu reakcji:

$SEM = 0$ układ jest w stanie równowagi

$SEM > 0$ w ogniwie zachodzą reakcje o przebiegu samorzutnym

Równanie Nernsta

Ilościowo potencjał półogniwa (mierzony względem SEW) określa równanie Nernsta:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{utl}}}{a_{\text{red}}}$$

$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \log K_{\text{ox}}$$

gdzie: **R** - stała gazowa

T – temperatura bezwzględna w skali Kelvina

E⁰ - potencjał standardowy (wielkość charakterystyczna dla danego układu)

F - stała Faraday'a (96500 C),

n - liczba elektronów przenoszonych w reakcji red-ox

K_{ox} – formalna stała równowagi reakcji zachodzącej w półogniwie, zapisanej w kierunku utlenienia substancji.

Podaje bezwzględny, czyli absolutny potencjał półogniwa, będący różnicą potencjałów elektrody i elektrolitu (potencjał międzyfazowy lub potencjał Galvaniego).

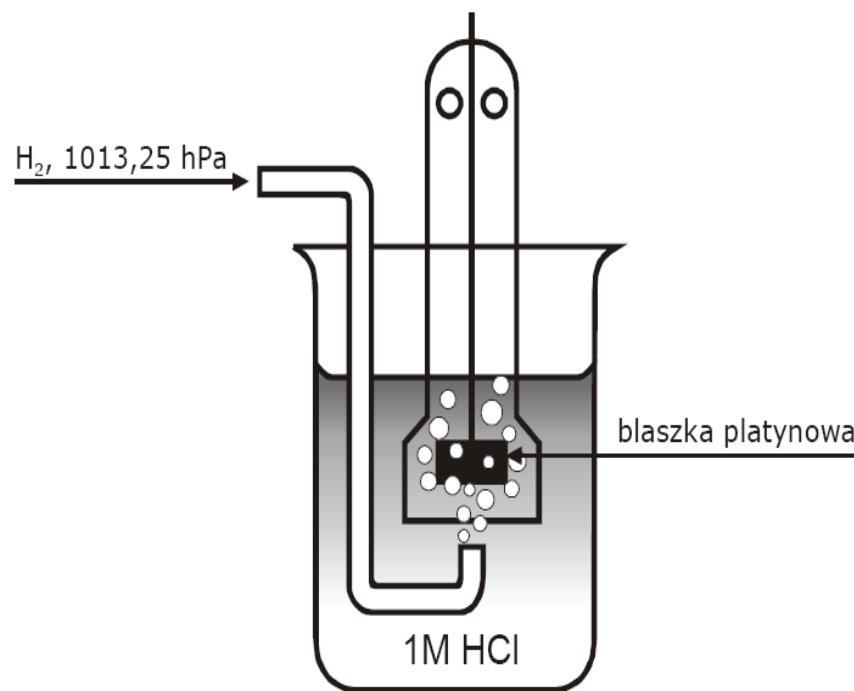
Potencjał zależy od: rodzaju substancji, ich aktywności, temperatury i ciśnienia

Standardowa elektroda wodorowa (SEW)

- ❖ Za półogniwo wzorcowe, stanowiące układ odniesienia dla wyznaczenia względnej skali potencjałów, przyjęto standardowe półogniwo wodorowe.
- ❖ parametry elektrody wodorowej:
 - aktywność jonów H^+ jest równa 1,
 - ciśnienie wodoru równe jest 1 atm ($1,013 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$)
 - ma (w 25°C) potencjał równy 0.
 - **standardowa elektroda wodorowa**
- ❖ **Uwaga:** elektroda jest standardowa wtedy, gdy aktywności wszystkich substancji biorących udział w opisującej jej pracę reakcji red-ox są równe 1, zaś warunki są standardowe ($t=25^\circ\text{C}$, $p=1 \text{ atm}$).

Standardowa elektroda wodorowa (SEW)

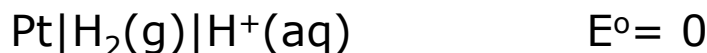
- ❖ Zbudowana z blaszki platynowej pokrytej czernią platynową (rozdrobniona platyna) zanurzonej w roztworze 1M HCl i omywanej gazowym wodorem o ciśnieniu dokładnie 1013,25 hPa.
- ❖ Przyjęto, że potencjał takiej elektrody wynosi 0 V.



Schemat budowy Standardowej Elektrody Platynowej (SEW)

Wyznaczanie potencjałów standardowych

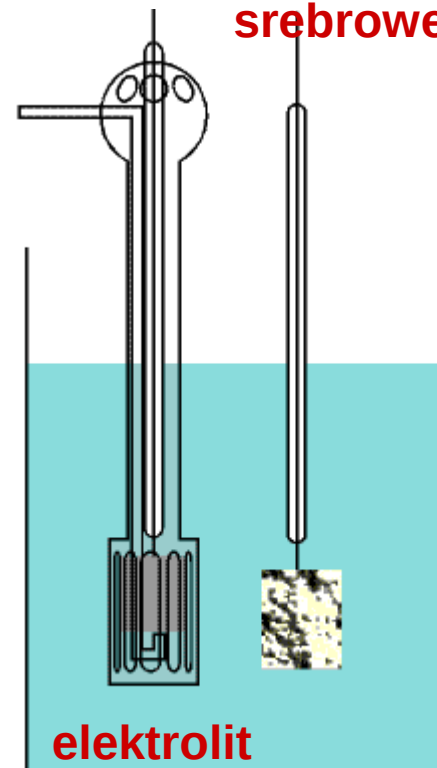
- ❖ Standardowe półogniwo wodorowe (SEW)
- ❖ Umownie przyjmuje się, że potencjał jednego z półogniw równy jest zero



- ❖ Potencjał standardowy jest określany przez właściwości półogniwa wodorowego oraz pary redoks, do której się odnosi
- ❖ Potencjał standardowy odnosi się do temperatury 298K
- ❖ Wartość potencjału standardowego jest niezmienna
- ❖ Opisywana w skrócie reakcjami połówkowymi

**półogniwo
wodorowe**

**półogniwo
chloro-
srebrowe**



Szereg napięciowy metali

- ❖ Różnica potencjałów, czyli tzw. siła elektromotoryczna *SEM* między elektrodą wodorową i dowolną inną elektrodą, w warunkach standardowych, jest tzw. **standardowym potencjałem** E^0
- ❖ Zestawione wartości potencjałów standardowych tworzą tzw. **szereg napięciowy metali**
- ❖ Metale mniej szlachetne (potencjał bardziej ujemny) wypierają bardziej szlachetne (potencjał bardziej dodatni) z roztworów ich soli
- ❖ Wartość potencjału zawsze odnosi się do pary redoks, np. $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, a więc do reduktora i sprzężonego z nim utleniacza

Szereg napięciowy metali

Potencjał półogniwa redoks zależy od:

- Właściwości danego układu tj. natury utleniacza i reduktora
- Od stosunku stężeń składników układu. Potencjał półogniwa ma tym wyższą wartość im wyższe jest stężenie formy utlenionej lub mniejsze stężenie formy zredukowanej
- Od stężenia jonów H^+ jeżeli biorą udział w reakcji elektrodowej
- Od obecności związków tworzących trudno rozpuszczalne lub kompleksowe połączenia z utleniaczem lub reduktorem.

Szereg napięciowy metali

- Zbiór reakcji uporządkowanych według rosnących wartości standardowych potencjałów półogniw nazywamy szeregiem napięciowym półogniw.
- Charakteryzuje on reaktywność metali w sposób ilościowy

Elektroda	$E^0[\text{V}]$
Li/ Li ⁺	-3,04
Ca/ Ca ²⁺	-2,86
Mg/ Mg ²⁺	-2,36
Al/ Al ³⁺	-1,69
Mn/ Mn ²⁺	-1,18
Zn/ Zn ²⁺	-0,76
Cr/ Cr ³⁺	-0,74
Fe/ Fe ²⁺	-0,44
Cd/ Cd ²⁺	-0,40
Co/ Co ²⁺	-0,28
Ni/ Ni ²⁺	-0,26
Sn/ Sn ²⁺	-0,14
Pb/ Pb ²⁺	-0,14
Fe/ Fe ³⁺	-0,04
H ₂ / 2H ⁺	0,00
Bi/ Bi ³⁺	+0,32
Cu/ Cu ²⁺	+0,34
Ag/ Ag ⁺	+0,80
Hg/ Hg ²⁺	+0,85
Au/ Au ³⁺	+1,52

Szereg napięciowy metali

- ❖ układ: żelazo- miedź w 1M roztworach soli, w których potencjały standardowe E° dla układów

$$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe} = -0,441 \text{ V}$$

$$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = 0,337 \text{ V}$$

- ❖ żelazo będzie wypierać miedź z roztworu jej soli, a siła elektromotoryczna tego ogniwa wyniesie:

$$SEM = E = E^{\circ} \text{ Cu}^{2+}/\text{Cu} - E^{\circ} \text{ Fe}^{2+}/\text{Fe} = 0,337 - (-0,441) = 0,778 \text{ V}$$

- ❖ dodatnia wartość SEM oznacza, że reakcja zachodzi samorzutnie. Im wyższa wartość SEM tym łatwiej zachodzi reakcja.



Rodzaje elektrod

1. **Elektrody pierwszego rodzaju** – odwracalne względem kationu lub anionu np. Elektroda srebrowa Ag/Ag^+ , wodorowa $\text{Pt}|\text{H}_2(\text{g})|\text{H}^+$ lub chlorowa $\text{Pt}|\text{Cl}_2(\text{g})|\text{Cl}^-$
2. **Elektrody drugiego rodzaju** – odwracalne względem wspólnego anionu. Składają się one z przewodnika metalicznego pokrytego warstewką soli trudnorozpuszczalnej i zanurzonego w roztworze zawierającym anion wspólny z tą solą np. kalomelowa $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})|\text{KCl}$ lub chlorosrebrowa $\text{Ag}|\text{AgCl}(\text{s})|\text{KCl}$
3. **Elektrody trzeciego rodzaju** – odwracalne względem wspólnego kationu. np. $\text{Pb}|\text{PbCO}_3(\text{s})|\text{Ca}^{2+}$ lub $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{s})|\text{CaC}_2\text{O}_4(\text{s})|\text{Ca}^{2+}$

Rodzaje elektrod

5. **Elektrody redoks** – w rzeczywistości na wszystkich elektrodach zachodzą reakcje redoks. Tę grupę elektrod wyróżniono, gdyż obie formy- utleniona i zredukowana- znajdują się w roztworze, a przewodnik metaliczny służy jedynie do przenoszenia elektronów. np. $\text{Pt}|\text{Fe}^{2+}(\text{c})\text{Fe}^{3+}(\text{c})$ chinhydrynowa.
6. **Elektrody tlenkowe** – zbudowane z metalu pokrytego warstewką tlenku tego metalu np. $\text{Sb}|\text{Sb}_2\text{O}_3|\text{H}^+$
7. **Jonoselektywne elektrody membranowe** (*ang. ISE – Ion Selective Electrodes*) – wyróżnić można dwie podstawowe konstrukcje takich elektrod: z membraną stałą i ciekłą. Cechą szczególną takich elektrod jest obecność membrany selektywnie oddziałującej z wybranymi jonami dzięki czemu uzyskujemy wysoką selektywność pomiaru.