



Chemia - laboratorium

AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska
Studia stacjonarne, Rok I, Semestr zimowy 2013/14



Dr hab. inż. Tomasz Brylewski

e-mail: brylew@agh.edu.pl

tel. 12-617-5229

Katedra Fizykochemii i Modelowania Procesów
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki
A3, I p., pokój 105

Konsultacje: wtorek 10:00-11:00

Reakcje utleniania i redukcji

- pojęcie stopnia utlenienia pierwiastka i zasady jego określania,
- definicja reakcji utleniania i redukcji oraz utleniacza i reduktora,
- klasyfikacja reakcji utleniania i redukcji,
- zasady bilansowania równań reakcji utleniania i redukcji,
- wpływ środowiska pH na kierunek reakcji redox.

Reakcje utleniania i redukcji - wprowadzenie

Reakcje chemiczne dzielą się na dwa zasadnicze rodzaje:

- reakcje przebiegające bez wymiany elektronów między reagującymi substancjami,
- **reakcje utleniania i redukcji** (redox lub oksydacyjno–redukcyjne) przebiegające z przenoszeniem elektronów → zmiana stopnia utleniania atomów (jonów),

→ obojętny atom pierwiastka posiada określoną liczbę elektronów (n_e)
⇒ Z (l. atomowa) = n_p (l. protonów),

→ pierwiastki wiążą się w związki chemiczne z < lub > liczbą elektronów od Z :

- $n_e > Z$ ⇒ atom o formalnym ładunku ujemnym,
- $n_e < Z$ ⇒ atom o formalnym ładunku dodatnim.

Reakcje utleniania i redukcji - pojęcie stopnia utleniania

Stopień utlenienia pierwiastka:

- liczbę dodatnich lub ujemnych ładunków elementarnych, jaką można by przypisać atomom tego pierwiastka, gdyby w jego cząsteczkach występowały wyłącznie wiązania jonowe,
- liczbę elektronów, związanych z atomem danego pierwiastka w związku chemicznym, które stanowią nadmiar lub niedomiar elektronów, w stosunku do liczby atomowej tego pierwiastka.
- w jednoatomowych jonach nadmiar $e \Rightarrow$ „-” stopień utlenienia,
- w jednoatomowych jonach niedomiar $e \Rightarrow$ „+” stopień utlenienia.

Pierwiastki w stanie wolnym oraz związki chemiczne \Rightarrow **stopień utlenienia = 0**,

\rightarrow stopień utlenienia \Rightarrow pojęcie umowne \rightarrow podaje się cyfrą arabską ze znakiem „+” lub „-” umieszczoną za symbolem pierwiastka, np. Co^{2+} , C^{4-} , $\text{C}^{3/8-}$.

Reakcje utleniania i redukcji

- zasady określania stopnia utleniania

Zasady określania stopnia utlenienia:

1. Suma stopni utlenienia wszystkich atomów wchodzących w skład cząsteczki wynosi zero w przypadku złożonego jonu suma stopni utlenienia atomów wchodzących w jego skład równa się ładunkowi jonu.
2. Pierwiastkom w stanie wolnym przypisuje się stopień utlenienia równy zero.
3. Fluor we wszystkich swych połączeniach występuje na stopniu utlenienia 1–.
4. Wodór przyjmuje w swych związkach stopień utlenienia równy 1+ → wyjątki: wodorki litowców i berylowców → H¹⁻ w LiH, CaH₂,
5. Tlen w swych połączeniach występuje na stopniu utlenienia 2– → wyjątki: O^{1/2-} w BaO₂ i H₂O₂ oraz O²⁺ w OF₂.

→ np. C w H₂CO₃ ?:

$$2 \cdot (1+) + x + 3 \cdot (2-) = 0 \Rightarrow x = 4 \Rightarrow C^{4+} \text{ (jednostkowy stopień utlenienia),}$$

→ np. Cr w CrO₄²⁻ ?:

$$x + 4 \cdot (2-) = -2 \Rightarrow x = 6 \Rightarrow Cr^{6+} \text{ (jednostkowy stopień utlenienia).}$$

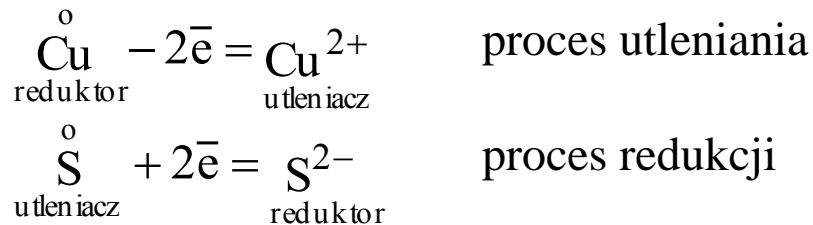
Reakcje utleniania i redukcji – definicje

- **Proces utleniania** ⇒ związany ze ↑ stopnia utlenienia (oddawanie elektronów przez atomy lub jony).
- **Proces redukcji** ⇒ związany ze ↓ stopnia utlenienia (przyłączanie elektronów przez atomy lub jony).
- **Utleniacz** ⇒ substancja zawierająca atomy ↓ stopień utlenienia.
- **Reduktor** ⇒ substancja zawierająca atomy ↑ stopień utlenienia.

Reakcja powstawania siarczku miedzi(II):



równanie reakcji redox → reakcje połówkowe opisujące proces utleniania i redukcji:





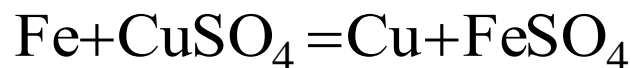
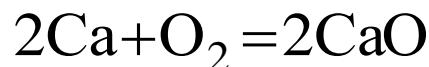
Reakcje utleniania i redukcji – definicje, cd.

- **Reakcji utleniania** towarzyszy $\downarrow n_e$ związanych z atomem danego pierwiastka, który został utleniony.
- **Reakcji redukcji** towarzyszy $\uparrow n_e$ związanych z atomem tego pierwiastka, który został zredukowany.
- W reakcjach redox elektrony to reagenty chemiczne → są przyłączane przez substancje ulegające redukcji z taką samą szybkością, z jaką są oddawane przez substancje ulegające utlenieniu.
- **Sprzężenie procesu utleniania i redukcji** \Rightarrow prawo zachowania ładunku → całkowita n_e utraconych = n_e uzyskanych → wolne elektrony nie istnieją w środowisku reakcji.

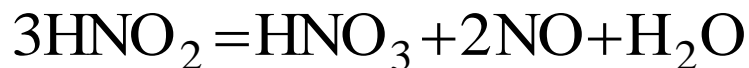
Reakcje utleniania i redukcji - klasyfikacja

Reakcje utleniania i redukcji dzieli się na trzy grupy:

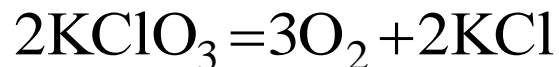
1. Reakcje utleniania-redukcji międzyatomowej lub międzycząsteczkowej → utleniacz i reduktor są różnymi substancjami (reakcje syntezy i pojedynczej wymiany):



2. Reakcje samoutleniania i samoredukcji (dysproporcjonowania) → atom tego samego pierwiastka równocześnie utlenia się i redukuje:



3. Reakcje utleniania – redukcji wewnątrz cząsteczkowej → atomy ulegające redukcji i utlenianiu wchodzi w skład tej samej cząsteczki (reakcje rozkładu związków z wydzieleniem pierwiastków w stanie wolnym):





Reakcje utleniania i redukcji - bilansowanie

Zasady bilansowania równań reakcji redoks:

1. Prawidłowe zapisanie wzorów lub symboli wszystkich substratów i produktów.
2. Określenie stopni utlenienia poszczególnych pierwiastków.
3. Ustalenie, która z substancji jest utleniaczem, a która reduktorem.
4. Ustalenie współczynników przy poszczególnych związkach, w oparciu o liczbę elektronów oddanych przez atom lub jon reduktora i pobranych przez atom lub jon utleniacza.
5. Sprawdzenie, czy ostateczne równanie jest prawidłowo uzgodnione i spełnia prawo zachowania pierwiastka i ładunku.

Reakcje utleniania i redukcji - przykłady

Przykład 1

Ułożyć równanie reakcji pomiędzy miedzią i kwasem azotowym (V) o niewielkim stężeniu.

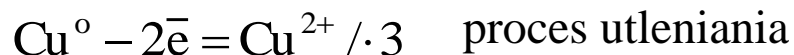


Rozwiązanie:



Pierwiastki zmieniające stopień utleniania: $\text{Cu}^0 \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ oraz $\text{N}^{5+} \rightarrow \text{N}^{2+}$

Równania półokwowe:

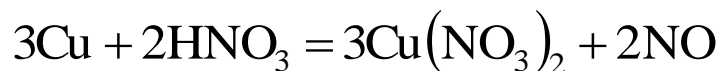


Zgodnie z prawem zachowania ładunku \Rightarrow liczba elektronów oddanych = liczbie elektronów pobranych \rightarrow przy doborze współczynników szukamy najmniejszej wspólnej wielokrotności liczby elektronów biorących udział w reakcji redox:

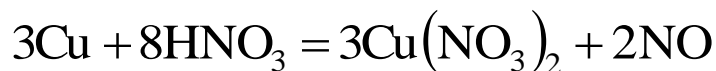


Reakcje utleniania i redukcji - przykłady, cd.

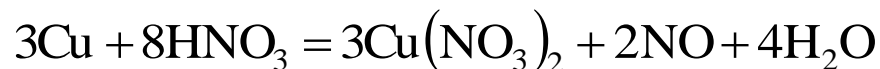
Zatem:



Kwas azotowy jest użyty nie tylko w procesie utleniania, lecz także przy tworzeniu soli $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow$ ponieważ powstają 3 jony Cu^{2+} , należy dodać 6 cząsteczek kwasu:



Zgodnie z prawem zachowania pierwiastka \rightarrow nadmiar 8 atomów H i 4 atomów O po lewej stronie równania = 4 cząsteczkom H_2O po prawej stronie równania:



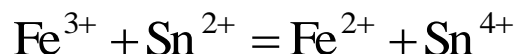
Reakcje utleniania i redukcji - przykłady, cd.

Przykład 2

Ułożyć równanie reakcji redukcji chlorku żelaza(III) FeCl_3 chlorkiem cyny(II) SnCl_2 .

Rozwiązanie:

Reakcja pomiędzy elektrolitami w roztworze wodnym \rightarrow równanie w postaci jonowej:



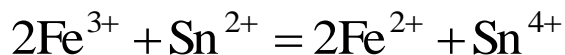
Jony Fe^{3+} redukują się do Fe^{2+} , a jony Sn^{2+} utleniają się do Sn^{4+} :



zatem:



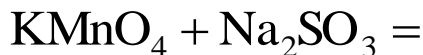
Uzgodnione równanie reakcji:



Reakcje utleniania i redukcji - przykłady, cd.

Przykład 3

Ułożyć równanie reakcji redoks pomiędzy siarczanem(IV) sodu a manganianem potasu(VII).

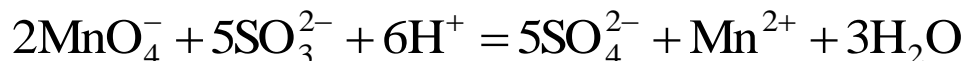


Rozwiązanie:

W zależności od pH środowiska przebiegu reakcji, jony manganu(VII) Mn^{7+} redukują się do:

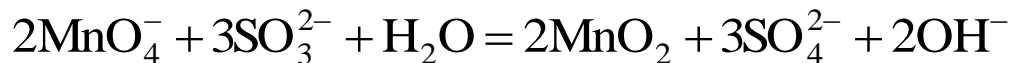
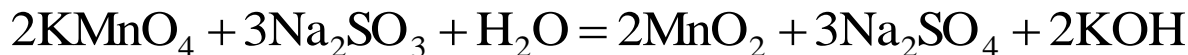
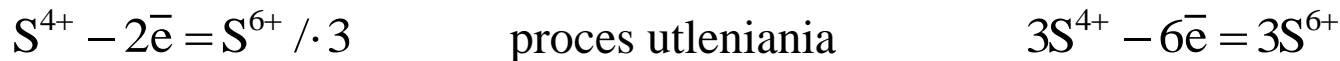
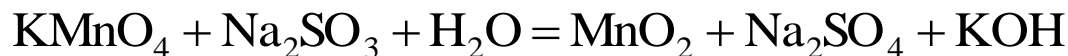
- Mn^{2+} ,
- Mn^{4+} ,
- Mn^{6+} .

a) w środowisku kwaśnym \rightarrow Mn^{7+} redukuje się do Mn^{2+} , natomiast S^{4+} utlenia się do S^{6+}

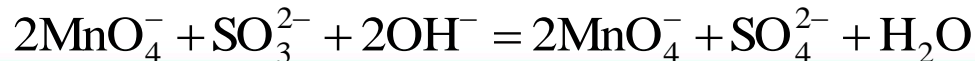
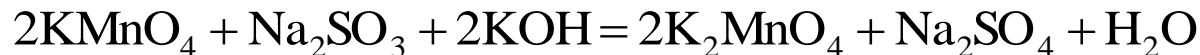
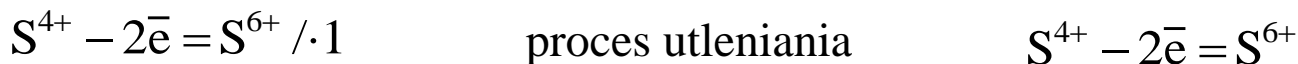
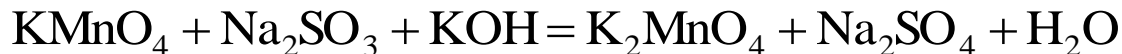


Reakcje utleniania i redukcji - przykłady, cd.

b) w środowisku obojętnym \rightarrow Mn^{7+} redukuje się do Mn^{4+} , natomiast S^{4+} utlenia się do S^{6+}



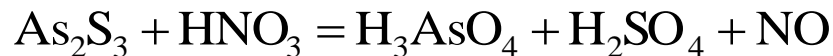
c) w środowisku zasadowym \rightarrow Mn^{7+} redukuje się do Mn^{6+} , natomiast S^{4+} utlenia się do S^{6+}



Reakcje utleniania i redukcji - przykłady, cd.

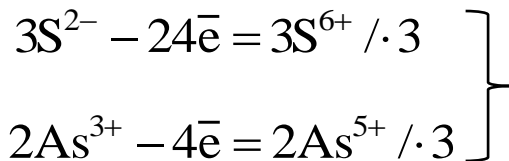
Przykład 4

Dobrać współczynniki reakcji utleniania siarczku arsenu(III) kwasem azotowym(V).

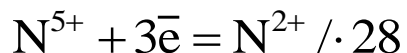
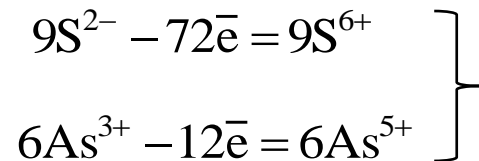


Rozwiązanie:

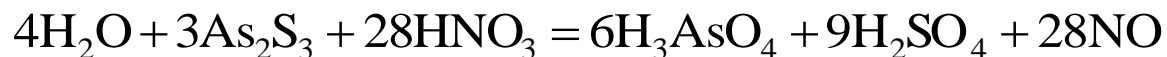
→ reduktorem są równocześnie arsen i siarka w As_2S_3 , utleniaczem jest azot w HNO_3
 As^{3+} utlenia się do As^{5+} , S^{2-} utlenia się do S^{6+} natomiast N^{5+} redukuje się do N^{2+} :



proces utleniania



proces redukcji



Reakcje utleniania i redukcji - przykłady, cd.

Przykład 5

Ułożyć równanie reakcji rozkładu chloranu(V) potasu na chlorek potasu i chloran(VII) potasu, będącej przykładem reakcji dysproporcjonowania.

Rozwiązanie:

