

Reakcje redoks jonów metali

Każda substancja chemiczna zarówno prosta (pierwiastek) jak i złożona (związek chemiczny) jest elektrycznie obojętna, czyli suma stopni utlenienia wszystkich składników substancji wynosi 0. Stopniem utlenienia pierwiastka nazywamy liczbę dodatnich lub ujemnych ładunków elementarnych, jakie przypisałibyśmy atomowi tego pierwiastka, gdyby cząsteczki tej substancji miały budowę jonową.

Przypisywanie stopni utlenienia odbywa się według następujących reguł:

1. Suma stopni utlenienia wszystkich atomów w cząsteczce wynosi 0.
2. Pierwiastki w stanie wolnym mają stopień utlenienia równy 0.
3. Tlen w związkach występuje zazwyczaj na $-II$ stopniu utlenienia (wyjątki: $-I$ dla nadtlenczków, np. BaO_2 ; $-1/2$ ponadtlenczek, np. KO_2 ; $+I$ dla OF_2)
4. Wodór przyjmuje w związkach stopień utlenienia $+I$ (wyj. $-I$ dla wodorków).
5. Fluor zawsze ma stopień utlenienia $-I$.

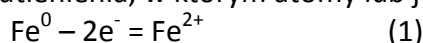
Stopnie utlenienia dla wybranych pierwiastków zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Zestawienie stopni utlenienia dla wybranych pierwiastków

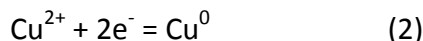
Pierwiastek	Stopień utlenienia
Na	+I
Mg	+II
S	+II, +IV, +VI
Cl	-I
Fe	+II, +III
Sn	+II, +IV
Mn	+II, +IV, +VI, +VII

Jako przykład możemy rozważyć cząsteczkę CuO , skoro wiadomo, że tlen ma $-II$ stopień utlenienia to miedź musi być na $+II$ stopniu utlenienia ponieważ ich suma wynosi 0. Podobnie dla kwasu siarkowego H_2SO_4 : ponieważ wodór ma $+I$, a tlen $-II$, to mamy:
 $2 \cdot 1 + x + 4 \cdot (-2) = 0$, stąd wynika, że siarka występuje w tym związku na $+VI$ stopniu utlenienia.

Reakcje chemiczne, w których następuje zmiana stopnia utlenienia podczas reakcji nazywamy reakcjami redoks (reakcje utlenienia i redukcji). Utlenieniem nazywa się każdy proces podwyższenia stopnia utlenienia, w którym atomy lub jony tracą elektrony, np.



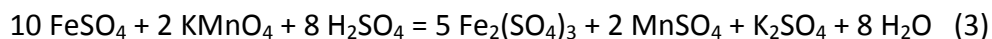
Procesem redukcji nazywa się obniżenie stopnia utlenienia, polegające na przyłączeniu elektronów, np.



Proces utlenienia jest zawsze sprzężony z procesem redukcji. Substancję, której atomy lub jony przyłączają elektrony nazywamy utleniaczem (obniża swój stopień utlenienia), a substancję, której atomu lub jony oddają elektrony nazywamy reduktorem (podwyższa swój stopień utlenienia).

Ćwiczenie 4. Reakcje redoks jonów metali

Reakcje redoks można również wykorzystać w analizie ilościowej. Miareczkowanie redoks służy do oznaczania w roztworach substancji utleniających lub redukujących oraz pierwiastków występujących na kilku stopniach utlenienia. Jako przykład może nam posłużyć manganometryczne oznaczanie żelaza, które opiera się na reakcji utleniania jonów żelaza(II) do jonów żelaza(III) kosztem redukcji nadmanganianu potasowego zgodnie z równaniem:



Aby można było tą metodą oznaczyć żelazo, musi ono znajdować się w roztworze w postaci jonów żelaza(II). Ponadto, roztwór nie może zawierać poza jonami Fe(II) innych substancji, które w warunkach oznaczania redukowałyby także nadmanganian. Obecne w roztworze żelazo trójwartościowe należy najpierw zredukować do dwuwartościowego. Redukcję przeprowadza się przeważnie za pomocą chlorku cyny(II). Reakcja ta przebiega wg równania:



Nadmiar reduktora (SnCl_2) usuwa się za pomocą roztworu chlorku rtęci(II), który selektywnie utlenia SnCl_2 do SnCl_4 , sam przy tym redukuje się do chlorku rtęci(I) (tzw. kalomelu), związku nierozpuszczalnego w wodzie i nie reagującego z nadmanganianem potasu:



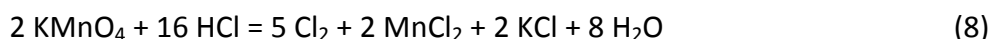
Redukcję Fe(III) do Fe(II) prowadzi się na gorąco przy użyciu najmniejszego nadmiaru chlorku cyny(II). Następnie roztwór oziębia się do temperatury pokojowej. Większy nadmiar chlorku cyny(II) może spowodować redukcję sublimatu do rtęci metalicznej, zgodnie z równaniem:



która podczas miareczkowania redukowałaby jony nadmanganowe, przechodząc w postać jonów Hg^{2+}



Reakcja redukcji żelaza(III) chlorkiem cyny(II) przebiega do końca tylko w przypadku obecności dużych ilości jonów chlorkowych. Natomiast obecność jonów Cl^- pochodzących z kwasu solnego, wprowadzonego na początku oznaczenia w celu zapobieżenia hydrolizie FeCl_3 , w końcowym etapie miareczkowania utleniającego utrudnia oznaczenie Fe, ponieważ w tych warunkach KMnO_4 może częściowo utleniać jony chlorkowe do wolnego chloru (Cl_2) zgodnie z równaniem:



Wprowadzenie do roztworu mieszaniny Zimmermana-Reiharda, składającej się z: siarczynu(VI) manganu(II), kwasu ortofosforowego oraz kwasu siarkowego(VI) zapobiega utlenianiu jonów chlorkowych i umożliwia uzyskanie poprawnych wyników. Dzieje się tak dlatego, że siarczan manganu(II) obniża potencjał utleniający układu $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$, na skutek czego nie wystarcza on już do utlenienia jonów chlorkowych do wolnego chloru (jony Mn(II) jako produkt reakcji utleniania HCl – reakcja 8 – dodane w mieszaninie Z-R zapobiegają tej reakcji, gdyż stan tej równowagi przesuwają się w lewo). Kwas fosforowy tworzy zaś

Ćwiczenie 4. Reakcje redoks jonów metali

z zabarwionymi na żółto jonami żelaza(III) bezbarwne związki zespolone (kompleksowe), co z kolei umożliwia dokładne określenie końca miareczkowania, gdyż przejście od bezbarwnego do różowego jest łatwe do uchwycenia, a od żółtego poprzez pomarańczowy, czerwony do fioletowego jest trudne.

Cel ćwiczenia:

Zapoznanie się z definicją stopnia utlenienia, reakcjami redoks oraz miareczkowaniem redoks.

Zagadnienia do przygotowania:

1. Co to jest stopień utlenienia i jakie są reguły jego obliczania w związkach chemicznych?
2. Na jakich stopniach utlenienia może występować mangan.
3. Oblicz stopień utlenienia wszystkich pierwiastków w związkach: MnO_2 , KMnO_4 , FeCl_3 , MnSO_4 .

Wykonanie ćwiczenia:

1. Badanie wpływu środowiska reakcji na redukcję anionu manganianowego(VII) MnO_4^-

- a) Do pierwszej probówki należy dodać:
 - ✓ 2 cm^3 $0,02\text{ mol/dm}^3$ roztworu manganianu(VII) potasu (KMnO_4),
 - ✓ 2 cm^3 wody destylowanej,
 - ✓ 1 cm^3 1 mol/dm^3 roztworu siarczanu (IV) sodu (Na_2SO_3).
- b) Do drugiej probówki dodajemy:
 - ✓ 2 cm^3 $0,02\text{ mol/dm}^3$ roztworu manganianu(VII) potasu (KMnO_4),
 - ✓ 2 cm^3 1 mol/dm^3 roztworu kwasu siarkowego(VI) (H_2SO_4),
 - ✓ 2 cm^3 1 mol/dm^3 roztworu siarczanu (IV) sodu (Na_2SO_3).
- c) Do trzeciej probówki dodajemy:
 - ✓ 2 cm^3 $0,02\text{ mol/dm}^3$ roztworu manganianu(VII) potasu (KMnO_4),
 - ✓ 5 cm^3 1 mol/dm^3 roztworu wodorotlenku sodu (NaOH),
 - ✓ 2 cm^3 1 mol/dm^3 roztworu siarczanu (IV) sodu (Na_2SO_3).

Zapisz wszystkie obserwacje.

2. Zmiana stopni utlenienia chromu

- a) Do probówki wlać ok. 3 cm^3 chromianu potasu (K_2CrO_4) i dodać kwasu siarkowego (VI) (H_2SO_4) aż do zmiany zabarwienia roztworu.
- b) Otrzymany roztwór podzielić na 2 części. Do jednej probówki dolać roztworu siarczanu (IV) sodu (Na_2SO_3), a do drugiej roztworu wodorotlenku sodu (NaOH).
- c) Do probówki, do której dodano Na_2SO_3 dodać NaOH oraz wodę utlenioną (H_2O_2). Obserwować zmiany zabarwienie roztworu.

3. Badanie zmiany stopnia utlenienia jonów metalu pod wpływem czystego metalu.

Do jednej probówki nalej ok. 3 cm^3 roztworu siarczanu miedzi (CuSO_4), a następnie wsyp szczyptę proszku żelaza. Do drugiej probówki wlej ok. 3 cm^3 roztworu FeSO_4 , a następnie wsyp szczyptę proszku miedzi. Obie probówki pozostaw na 15 min i obserwuj zachodzące procesy.

4. Manganometryczne oznaczanie żelaza

- Otrzymany do analizy roztwór FeCl_3 zakwasić (**pod dygestorium!**) 10 cm^3 stężonego kwasu solnego (HCl) (odmierzonego cylindrem miarowym) i ogrzać prawie do wrzenia na płycie grzewczej.
- Do gorącego roztworu wprowadzić kroplami chlorek cyny(II) (SnCl_2) (**pod dygestorium!**) do momentu zaniku żółtego zabarwienia, po czym dodać jeszcze ok. dwie krople nadmiaru chlorku cyny(II).
- Roztwór należy rozcieńczyć wodą destylowaną do objętości ok. 100 cm^3 i ochłodzić do temperatury pokojowej (**koniecznie!**).
- Dodać 20 cm^3 roztworu chlorku rtęci(II) i dobrze wymieszać, następnie dodać 50 cm^3 mieszaniny Zimmermana-Reinhardta.
- Tak przygotowany roztwór miareczkować po kropli za pomocą biurety $0,02 \text{ mol/dm}^3$ roztworem KMnO_4 do momentu uzyskania lekko różowego zabarwienia pochodzącego od nadmiaru odczynnika miareczkującego. Odczytać ze skali biurety objętość roztworu KMnO_4 zużytego do miareczkowania.

Opracowanie wyników:

- Wyjaśnij zmiany zabarwienia roztworów związków manganu w zależności od środowiska reakcji. Zapisz równania zachodzących reakcji i podaj stopnie utlenienia we wszystkich związkach.
- Wyjaśnij zmiany zabarwienia roztworów związków chromu. Zapisz równania zachodzących reakcji oraz podaj stopnie utlenienia pierwiastków we wszystkich związkach. Narysuj wzór strukturalny chromianu oraz dichromianu potasu.
- Zapisz obserwacje oraz równania reakcji zachodzących pomiędzy miedzią i żelazem. Dlaczego w obu przypadkach reakcja przebiega w inny sposób? Określ, która substancja pełni rolę reduktora, a która jest utleniaczem.
- Opisz wszystkie obserwacje zachodzące podczas manganometrycznego oznaczania żelaza dla każdej obserwacji pisząc odpowiednie równanie reakcji. Dla wszystkich reakcji podaj nazwy produktów oraz określ stopnie utlenienia poszczególnych pierwiastków w związkach. Wskaż reduktor oraz utleniacz w badanych reakcjach.
- Na podstawie wyników uzyskanych podczas miareczkowania i w oparciu o odpowiednią reakcję chemiczną oblicz masę żelaza (w gramach) zawartą w badanej próbce.

Bibliografia:

- Chemia ogólna*, Bogusława Jasińska, Wydawnictwo AGH, 1998.
- Podstawy chemii nieorganicznej*, A. Bielański, Wydawnictwo PWN, 2010