

REAKCJE UTLENIANIA I REDUKCJI

Opracowanie: dr inż Krystyna Moskwa, dr Jadwiga Zawada

Reakcje redoks są to reakcje jednoczesnego utleniania i redukcji, w których pierwiastki występujące w tych przemianach zmieniają swoją wartościowość, a dokładniej mówiąc stopień utlenienia. Stopień utlenienia pierwiastka jest pojęciem umownym, które można zdefiniować następująco:

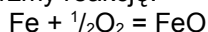
Stopień utlenienia wskazuje, ile ładunków dodatnich lub ujemnych można przypisać atomowi danego pierwiastka przy założeniu, że tworzy on z atomami drugiego pierwiastka tylko wiązania jonowe.

Przy ustalaniu stopnia utlenienia stosuje się następujące reguły:

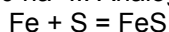
1. Stopień utlenienia pierwiastków w stanie wolnym równy jest zeru.
2. Stopień utlenienia wodoru w większości związków wynosi +I.
Wyjątkiem są wodoroki metali I i II grupy układu okresowego, w których wodór przyjmuje stopień utlenienia -I (np. NaH, CaH₂)
3. Fluor we wszystkich związkach występuje na -I stopniu utlenienia.
4. Stopień utlenienia tlenu, w większości związków wynosi -II. Wyjątkiem są nadtlenki, w których stopień utlenienia wynosi -I np. H₂O₂, Na₂O₂, BaO₂) oraz fluorek tlenu OF₂, w którym tlen jest na +II stopniu utlenienia.
5. Sumaryczny ładunek wszystkich atomów w związku chemicznym równy jest zeru, a w przypadku jonów równy jest ładunkowi jonu.

W oparciu o powyższe reguły łatwo można ustalić stopnie utlenienia węgla w związkach: CO, CO₂, CH₄, CCl₄, H₂CO₃, CH₃OH. Wynoszą one odpowiednio: +II, +IV, -IV, +IV, +IV, -II

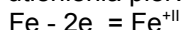
W reakcjach redoks następuje, jak już powiedziano, zmiana stopnia utlenienia pierwiastków. Rozpatrzmy reakcję:



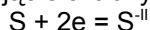
Jest to prosta reakcja utlenienia. W jej trakcie atom żelaza zmienił stopień utlenienia z 0 na +II, a atom tlenu z 0 na -II. Analogiczne zmiany obserwuje się podczas reakcji żelaza z siarką



Proces wzrostu stopnia utlenienia żelaza jaki obserwujemy w obydwóch przypadkach jest identyczny. Nadano mu nazwę utleniania. Utlenianiem, w ogólnym sensie, będziemy nazywali proces wzrostu stopnia utlenienia pierwiastka. Towarzyszy mu zawsze oddawanie elektronów:



Równocześnie drugi pierwiastek łącząc się z żelazem obniżył swój stopień utlenienia. Uległ redukcji pobierając elektrony:

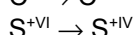
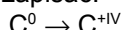


Substancja ulegająca redukcji nosi nazwę utleniacza, a reduktorem jest substancja, która się utlenia. Zapis procesów utleniania i redukcji pozwala na przeprowadzenie bilansu elektronowego i łatwe uzgodnienie reakcji redoks.

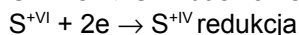
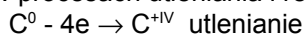
Przykład 1. Uzgodnić reakcję redoks:



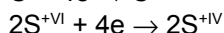
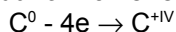
Aby uzgodnić tę reakcję należy stwierdzić, które pierwiastki biorą udział w procesie utleniania i redukcji oraz jakim zmianom ulegają. Węgiel występujący po lewej stronie reakcji jest w stanie wolnym, więc przyjmujemy jego stopień utlenienia za 0. Po prawej stronie reakcji występuje w postaci dwutlenku węgla, w którym utlenienia wynosi +IV. Siarka w kwasie siarkowym występuje na +VI stopniu utlenienia, a po prawej stronie reakcji na +IV. Powyższe zmiany stopni utlenienia pierwiastków można zapisać:



Konsekwencją powyższego zapisu są równania elektronowe pokazujące liczbę elektronów biorących udział w procesach utleniania i redukcji:



Aby uzgodnić zapis reakcji należy przeprowadzić bilans elektronowy polegający na zrównaniu ilości elektronów w obydwóch procesach. Osiąga się to ustalając najmniejszą wspólną wielokrotność dla liczby elektronów i mnożąc równanie przez odpowiednie współczynniki. Dla omawianego przykładu równanie redukcji należy pomnożyć przez 2.



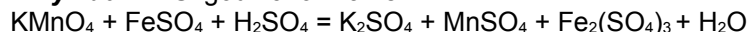
Powyższy zapis wprowadzamy do uzgadnianego równania



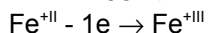
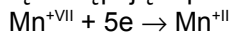
Resztę współczynników uzgadniamy bilansując liczbę pozostałych atomów. Ostatecznie równanie przyjmuje postać:



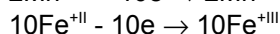
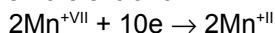
Przykład 2. Uzgodnić równanie:



Po sprawdzeniu stopni utlenienia pierwiastków występujących w reakcji ustalamy, że zachodzą następujące procesy:



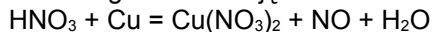
Przeprowadzenie bilansu elektronów wymaga pomnożenia drugiego procesu przez 5. Prowadzi to do trudności związanych z ułamkowymi współczynniami stechiometrycznymi w określeniu liczby moli niektórych związków np. $Fe_2(SO_4)_3$. Można tego uniknąć zwielokrotniając mnożniki, to znaczy w tym przypadku mnożąc równanie pierwsze przez 2, a drugie przez 10. Ustala to bilans elektronowy na poziomie 10 elektronów.



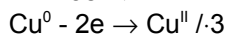
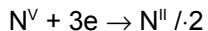
Ustalone współczynniki wprowadzamy do równania i dobieramy pozostałe współczynniki związków nie biorących udziału w procesie redoks. Końcowy zapis równania przedstawia się następująco:



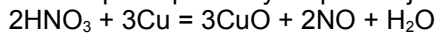
Przykład 3. Uzgodnić reakcję redoks:



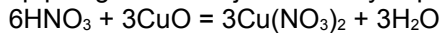
Przy uzgadnianiu tej reakcji warto zwrócić uwagę na podwójną rolę kwasu azotowego(V), występującego jako utleniacz miedzi oraz jako reagent tworzący sól z jonami miedzi. Po uzgodnieniu procesów utleniania i redukcji



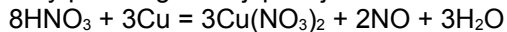
mamy prawo zapisać pierwszy etap reakcji



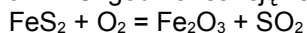
Drugi etap polega na reakcji dodatkowych porcji kwasu azotowego z wytworzonym tlenkiem miedzi(II)



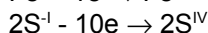
Sumaryczny przebieg reakcji podaje równanie:



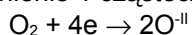
Przykład 4. Uzgodnić reakcję redoks:



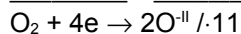
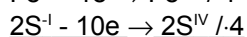
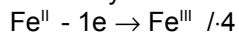
W tej reakcji trzy pierwiastki zmieniają stopnie utlenienia. Piryt FeS_2 jest dwusiarczkiem żelaza, w którym żelazo jest na +II stopniu utlenienia, a siarka na -I. W trakcie reakcji utlenia się cały związek, to znaczy zarówno żelazo jak i siarka. Dlatego musimy rozpatrywać utlenianie tych dwóch pierwiastków w takim stosunku stechiometrycznym, w jakim występują w związku macierzystym. A więc, utleniać się będzie cząsteczka składająca się z jednego atomu żelaza i dwóch atomów siarki



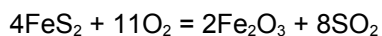
Na utlenienie 1 cząsteczki FeS_2 potrzeba 11 elektronów, które dostarczy tlen:



Przeprowadzamy bilans elektronowy i znajdujemy współczynniki równania:



co daje



PYTANIA KONTROLNE

1. Podać nazwy związków oraz określić stopnie utlenienia poszczególnych pierwiastków:

- KMnO₄; NH₄OH; H₃PO₄; Na₂ZnO₂; Fe₂S₃
- K₂Cr₂O₇; K₂CrO₄; Fe(HS)₂; (CuOH)₂CO₃; NaAlO₂
- Ca(H₂PO₄)₂; KCN; H₂O₂; BaO₂; Mg(HCO₃)₂

2. Dobrać współczynniki do reakcji redoks. Wskazać utleniacz i reduktor.

- HClO₄ + H₂SO₃ = HCl + H₂SO₄
- FeSO₄ + HNO₃ + H₂SO₄ = Fe₂(SO₄)₃ + NO + H₂O
- Fe + H₂SO₄ = Fe₂O₃ + SO₂ + H₂O
- I₂ + Cl₂ + H₂O = HIO₃ + HCl
- H₂S + H₂SO₄ = S + H₂O
- PbO₂ + HCl = PbCl₂ + Cl₂ + H₂O
- H₂S + HNO₃ = H₂SO₄ + NO + H₂O
- MnCO₃ + KClO₃ = MnO₂ + KCl + CO₂
- K₂Cr₂O₇ + H₂SO₄ + H₂S = Cr₂(SO₄)₃ + H₂O + S + K₂SO₄

3. Zapisać równania i uzgodnić następujące reakcje:

- fosfor + kwas azotowy(V) + woda = kwas ortofosforowy(V) + tlenek azotu(II)
- dwuchromian(VI) potasu + jodek potasu + kwas siarkowy(VI) = siarczan(VI) potasu + siarczan(VI) chromu(III) + jod + woda
- siarczek miedzi(II) + kwas azotowy(V) = azotan(V) miedzi(II) + kwas siarkowy(VI) + tlenek azotu(IV) + woda
- manganian(VII) potasu + kwas azotowy(III) + kwas siarkowy(VI) = siarczan(VI) manganu(II) + kwas azotowy(V) + siarczan(VI) potasu + woda
- siarczek ołowiu(II) + kwas azotowy(V) = siarka + azotan(V) ołowiu(II) + tlenek azotu(II) + woda