



Reakcje utleniania i redukcji

Reakcje redoks są typem reakcji, który polega na wymianie elektronów pomiędzy substancją utleniającą, a substancją redukującą.

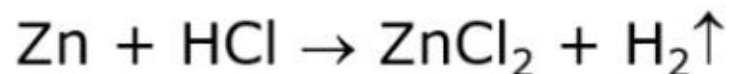
Utlenianie polega na oddawaniu elektronów. *Redukcja* związana jest z przyłączeniem elektronów. Oba te procesy przebiegają równocześnie i nazywamy je procesami redoks. Nie istnieje proces utleniania bez jednoczesnej redukcji i odwrotnie.



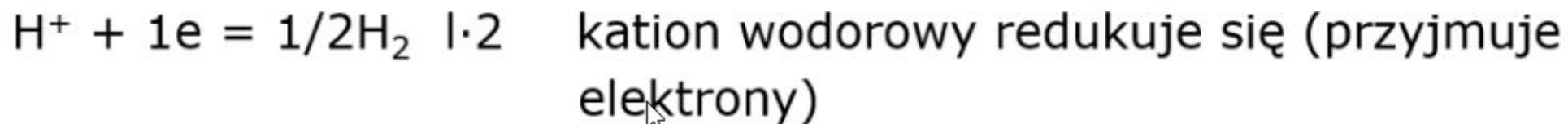


Reakcje utleniania i redukcji

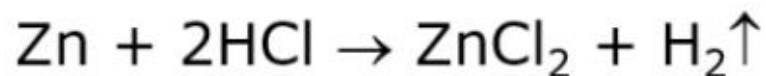
Przykład:



W reakcji możemy zapisać wyminę elektronów następująco:



Suma elektronów przyjętych musi być równa liczbie oddanych elektronów stąd zbilansowana reakcji ma postać:



Stopniem utlenienia pierwiastka, wchodzącego w skład określonej substancji, nazywamy liczbę dodatnich lub ujemnych ładunków elementarnych, jakie przypisalibyśmy atomom tego pierwiastka gdyby cząsteczki tej substancji miały budowę jonową.

Stopień utlenienia zapisuje się cyfrą rzymską umieszczoną nad lub z prawej strony u góry symbolu pierwiastka. W przypadku ujemnych stopni utleniania znak minus poprzedza cyfrę np. -II. Zerowy stopień utleniania oznaczamy cyfrą 0.



Zasady przypisywania stopni utlenienia atomom

Suma algebraiczna stopni utlenienia wszystkich atomów wchodzących w skład cząsteczki obojętnej wynosi zero, a suma stopni utlenienia atomów wchodzących w skład jonu równa jest ładunkowi tego jonu.

Pierwiastkom w stanie wolnym we wszystkich odmianach alotropowych przypisuje się stopień utlenienia 0 (Na^0 , Mg^0 , N_2^0 , O_2^0).

Tlen w swych połączeniach występuje najczęściej na stopniu utlenienia -II. Wyjątek stanowią nadtlenki, w których przyjmuje stopień utlenienia -I.

Wodór w związkach przyjmuje najczęściej stopień utlenienia I .

Fluor we wszystkich swych połączeniach występuje na stopniu utlenienia -I.

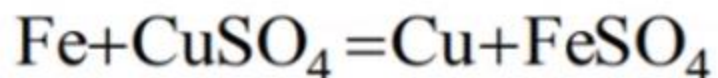
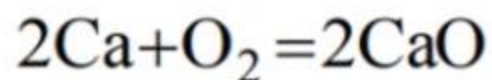
Metale mają zawsze dodatni stopień utlenienia. Metale 1 grupy układu okresowego w związkach przyjmują stopień utlenienia I, a metale 2 grupy II.

Stopień utlenienia pierwiastka kwasotwórczego w reszcie kwasowej jest taki sam jak w kwasie od którego sól pochodzi.

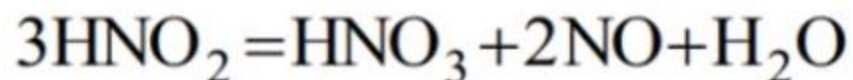
W związkach organicznych ustalanie stopnia utlenienia podlega nieco innym zasadom niż w chemii nieorganicznej. Atomowi węgla przypisuje się tzw. formalny stopień utlenienia, a ustala się go osobno dla każdego atomu węgla i związanych z nim atomów. Suma stopni utleniania w cząsteczce związku organicznego również musi być równa 0.

Reakcje utleniania i redukcji dzieli się na trzy grupy:

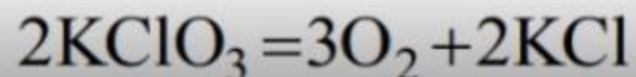
1. Reakcje utleniania-redukcji międzyatomowej lub międzycząsteczkowej → utleniacz i reduktor są różnymi substancjami (reakcje syntezy i pojedynczej wymiany):



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

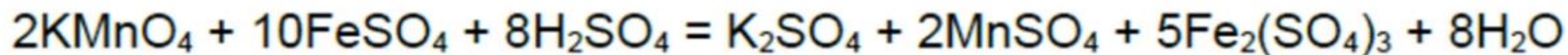
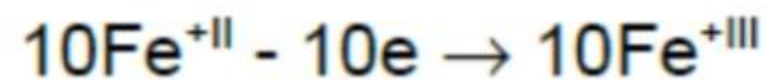
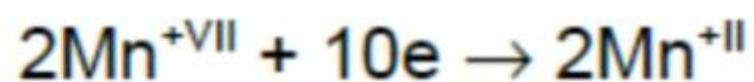
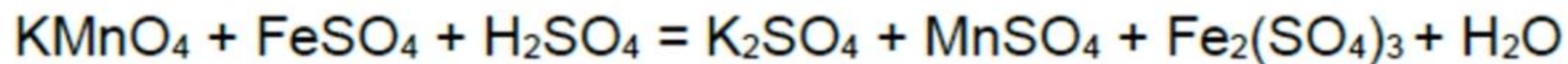


3. Reakcje utleniania – redukcji wewnątrz cząsteczkowej → atomy ulegające redukcji i utlenianiu wchodzi w skład tej samej cząsteczki (reakcje rozkładu związków z wydzielaniem pierwiastków w stanie wolnym):



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.



Reakcja utleniania-redukcji może być rezultatem zderzeń atomów, cząsteczek lub jonów. Mamy wtedy do czynienia z procesem chemicznym, w którym obie reakcje cząstkowe utleniania i redukcji zachodzą w tym samym czasie i tym samym miejscu.

Istnieje jednak możliwość przestrzennego oddzielenia reakcji utleniania od reakcji redukcji.

Tę możliwość daje zastosowanie **przewodników:**

- **elektronowego - elektrody** do transportu wymienianych elektronów
- **jonowego - elektrolitu** do transportu naładowanych cząsteczek (jonów).



Reakcja elektrochemiczna – jeżeli elektrony nie są przenoszone bezpośrednio między jonami, cząstkami lub atomami biorącymi udział w reakcji chemicznej, lecz pośrednio poprzez przewodnik elektronowy (metal), przewodnik elektronowy – **elektroda**.

Elektrodę nazywa się katodą lub anodą zależnie od wymiany elektronów między elektrodą a reagentem.



Anoda jest elektroda, za której pośrednictwem zachodzi **utlenianie**, tzn. reagent oddaje swoje elektrony anodzie. Proces utleniania za pośrednictwem elektrody nazywamy **reakcją anodową**.

Anoda jest to **elektroda, która przyjmuje elektrony**.



Na **katodzie** ma miejsce redukcja.

Reagent w kontakcie z katodą redukuje się czyli pobiera od katody elektrony

Proces **redukcji** odbywający się za pośrednictwem elektrody nazywa się reakcją katodową.

Katoda dostarcza elektronów.

Z **katody** są zawsze odbierane elektrony:

- jeśli katoda oddaje elektrony, dlatego bo ma ich nadmiar z powodu podłączenia do źródła prądu, to jej znak będzie „-”
- jeśli odbieranie jest wymuszone, to katoda zostaje zubożona o elektrony i wtedy jej ładunek będzie „+”.

Jeżeli **anoda** przyjmuje elektrony dlatego, że ma ich nadmiar, gdyż została podłączona do źródła prądu to musi mieć znak „+”, w przeciwnym razie zostanie wzbogacona w elektrony i zyska znak „-”.

Ogniwa elektrochemiczne

Układ dwóch elektrod spiętych przewodnikiem metalicznym i zanurzonych w elektrolicie nazywa się ogniwem elektrochemicznym.

W zależności od tego czy ładunek na elektrodach pojawia się w wyniku reakcji chemicznej czy dlatego, że elektrody zostały podłączone do źródła prądu, ogniwa elektrochemiczne dzieli się na dwa typy:

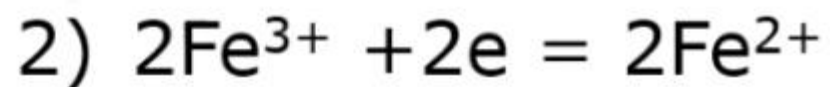
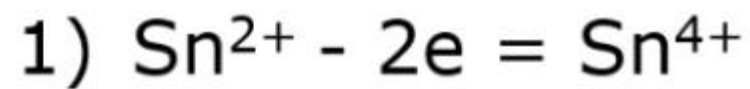
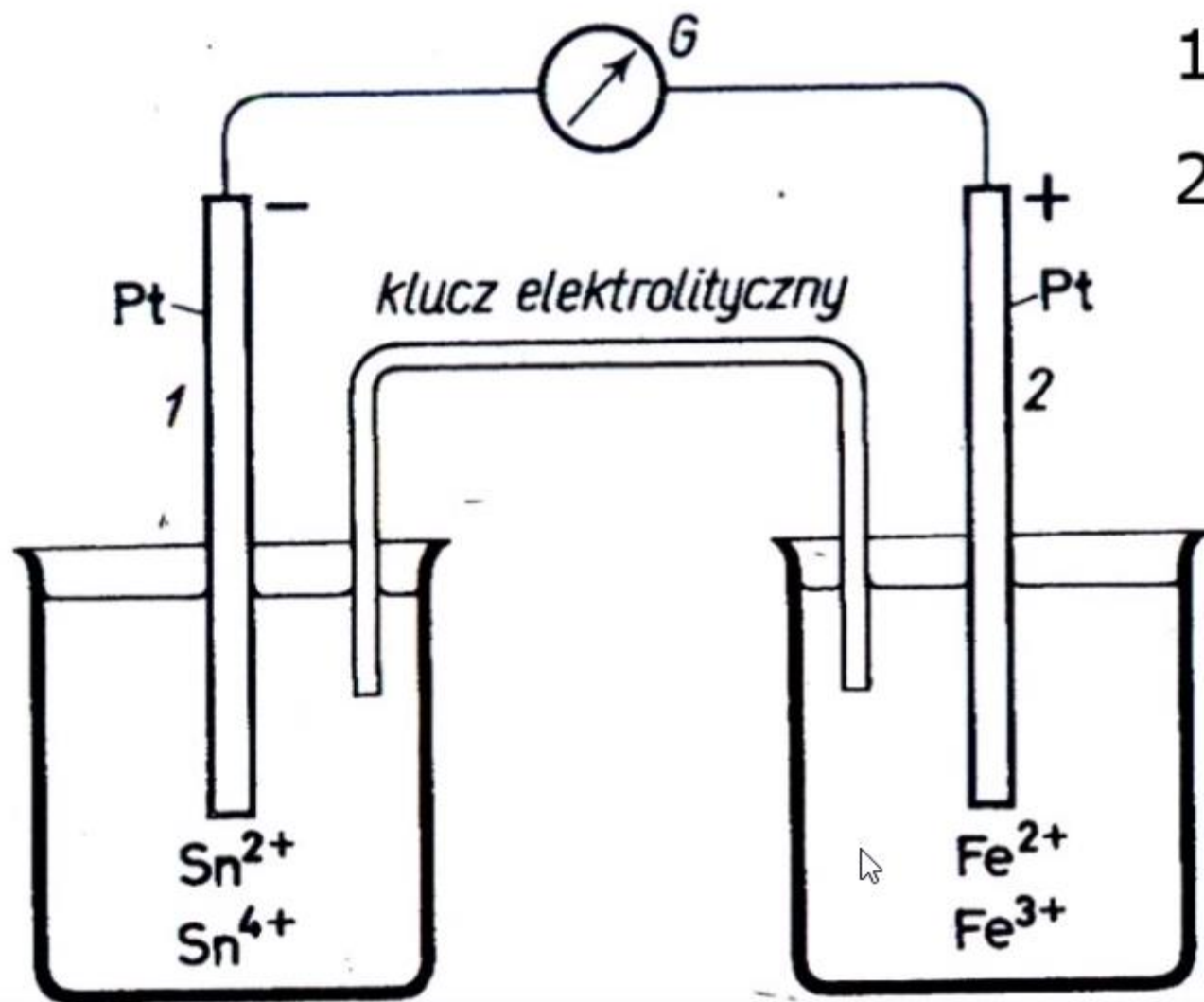
- **ogniwa galwaniczne,**
- **ogniwa elektrolityczne.**

W ogniwach galwanicznych reakcje chemiczne są źródłem prądu elektrycznego.

W ogniwach elektrolitycznych reakcje utleniania i redukcji zostają wymuszone przez dopływ i odpływ elektronów z elektrod z powodu podłączenia zewnętrznego źródła prądu.

Procesy takie prowadzą do rozkładu związków chemicznych i wydzielania na elektrodach produktów rozkładu. Zjawisko rozkładu związków pod wpływem prądu elektrycznego nazywa się

elektrolizą.



Różnicę potencjałów nie pracującego ogniwa nazywamy **siłą elektromotoryczną ogniwa** (SEM) i oznaczmy symbolem **E**.

$$E = E_{\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}} - E_{\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}}$$

$$E_{\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{\text{Fe}^{3+}}}{c_{\text{Fe}^{2+}}}$$

$$E_{\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}} = E_{\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{2 \cdot F} \ln \frac{c_{\text{Sn}^{4+}}}{c_{\text{Sn}^{2+}}}$$

F = 96 485 C/mol stała Faradaya równa ładunkowi 1 mola jonów jednowartościowych

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} - E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{2 \cdot F} \ln \frac{c_{\text{Fe}^{3+}}^2 \cdot c_{\text{Sn}^{2+}}}{c_{\text{Fe}^{2+}}^2 \cdot c_{\text{Sn}^{4+}}}$$

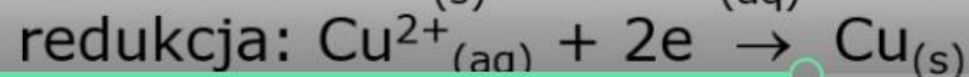
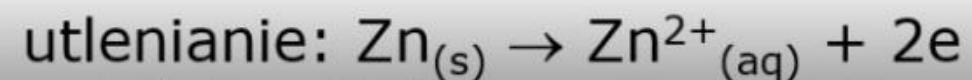
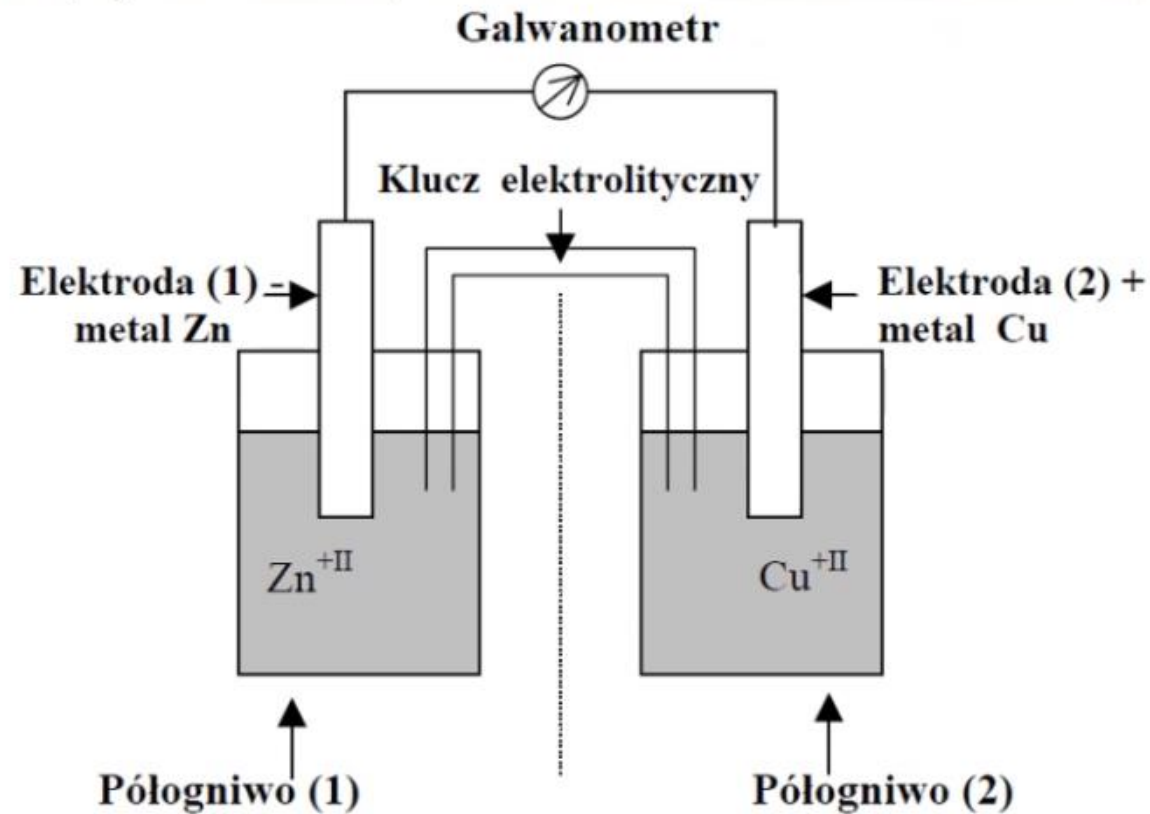
roztwory silnie rozcieńczone

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} - E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{2 \cdot F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}^2 \cdot a_{\text{Sn}^{2+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}^2 \cdot a_{\text{Sn}^{4+}}}$$

roztwory stężone

$a = f \cdot c$ - aktywność

Ogniwo galwaniczne - ogniwo Daniella



SCHEMATYCZNY ZAPIS KONSTRUKCJI:

Lub jonowo:



ZNAK: „|” oznacza granicę faz: metal - elektrolit

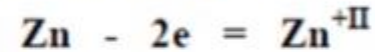
ZNAK: „||” oznacza klucz elektrolityczny-mostek elektrolityczny

KLUCZ ELEKTROLITYCZNY: urządzenie służące do łączenia półogniw
umożliwia przemieszczanie się jonów, chroni przed
mieszaniem się roztworów elektrolitów

PRZEBIEG PROCESÓW ELEKTROCHEMICZNYCH

Półogniwo (1):

na granicy faz metal Zn | ZnSO₄ elektroda-Zn rozpuszcza się:



Półogniwo (2):

na granicy faz metal Cu | CuSO₄ jony Cu^{+II} pobierają elektrony z elektrody Cu:



ELEKTRODA Zn: zachodzi utlenianie \equiv ANODA znak -

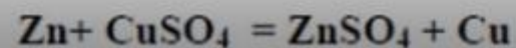


ELEKTRODA Cu: zachodzi redukcja \equiv KATODA znak +

ELEKTRONY: przez elektrodę Zn płyną do elektrody Cu gdzie są odbierane przez jony Cu^{+II}

JONY: przez klucz jony SO₄^{-II} płyną do anody

SUMARYCZNIE:





Pomiar potencjału, elektrody wzorcowe

Potencjał pojedynczej elektrody możemy mierzyć przy pomocy ogniwa, w którym jedną z elektrod jest **elektroda wzorcowa**, elektroda o znanym, niezmiennym w czasie potencjale, zwanym **potencjałem odniesieni.**

Jeżeli w ogniwie galwanicznym jedno półogniwo, zwane półogniwem odniesienia będzie zawsze takie samo

$X \mid \text{sól metalu } X \parallel \text{półogniwo odniesienia}$

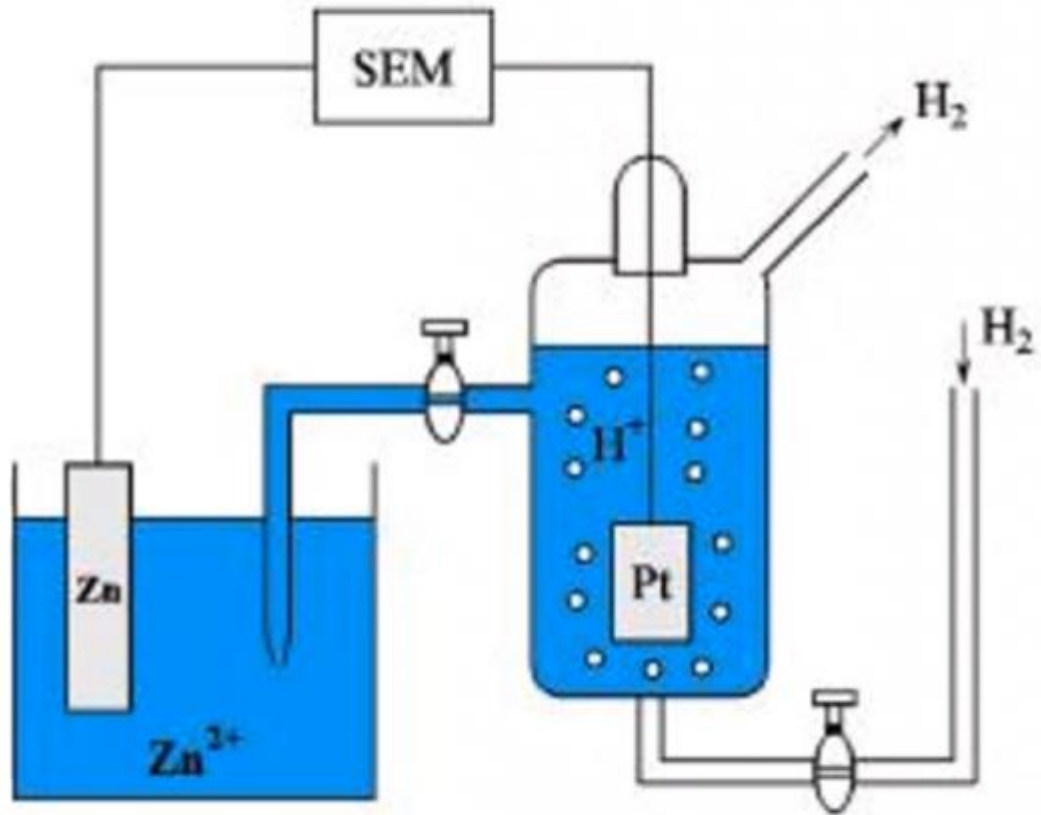
a każdy badany metal będzie zanurzony w roztworze jego soli o tym samym stężeniu molowym to różnica potencjałów w takim ogniwie pozwoli na ustawienie metali w szereg napięciowy.

Elektrodą odniesienia jest elektroda wodorowa



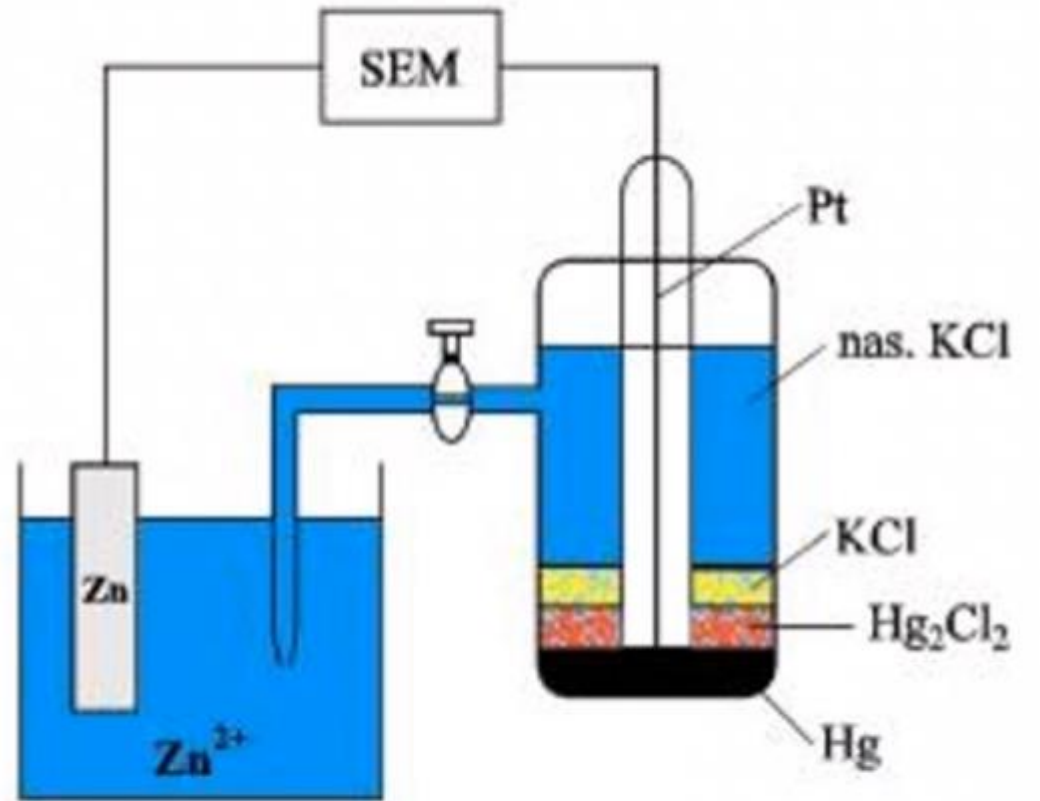
AGH

a)



$$a_{\text{H}^+} = 1$$
$$p_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$$

b)





Szereg napięciowy metali

Li K Ca Na Mg Al Mn Zn Cr Fe Co Ni Sn Pb H Cu Ag Pt Au

Metale nieszlachetne

aktywne chemicznie

Metale szlachetne

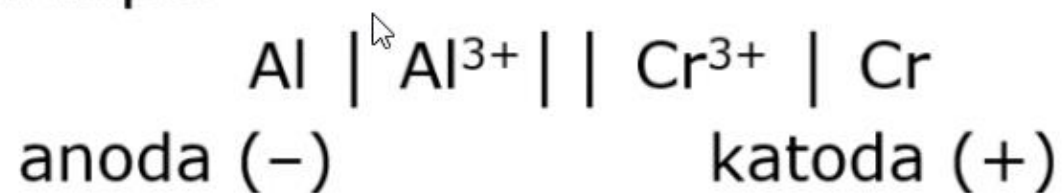
nieaktywne chemicznie

Szereg napięciowy metali

Na podstawie szeregu napięciowego metali można skonstruować ogniwo galwaniczne i podać jego prawidłowy zapis (określić anodę i katodę).

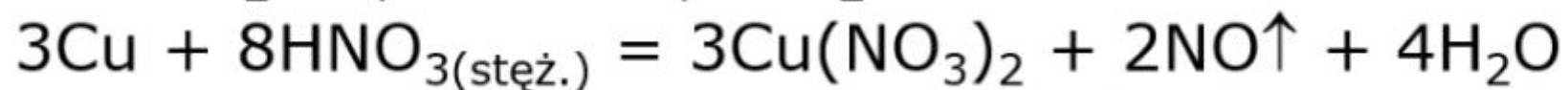
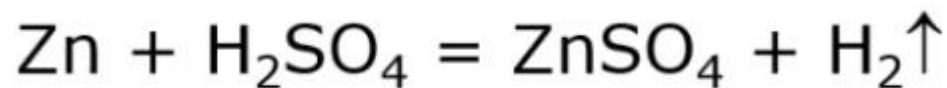
Przykład:

Ogniwo zbudowane z glinu i chromu zanurzonych w roztworach swoich soli ma zapis

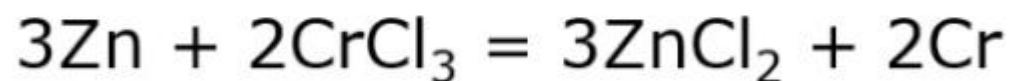


ponieważ glin leży po lewej stronie chromu w szeregu napięciowym metali.

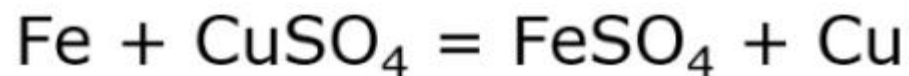
Rozpuszczanie metali w kwasach



Wypieranie metalu z roztworu jego soli



ale $\text{Cr} + \text{ZnCl}_2 =$ brak reakcji

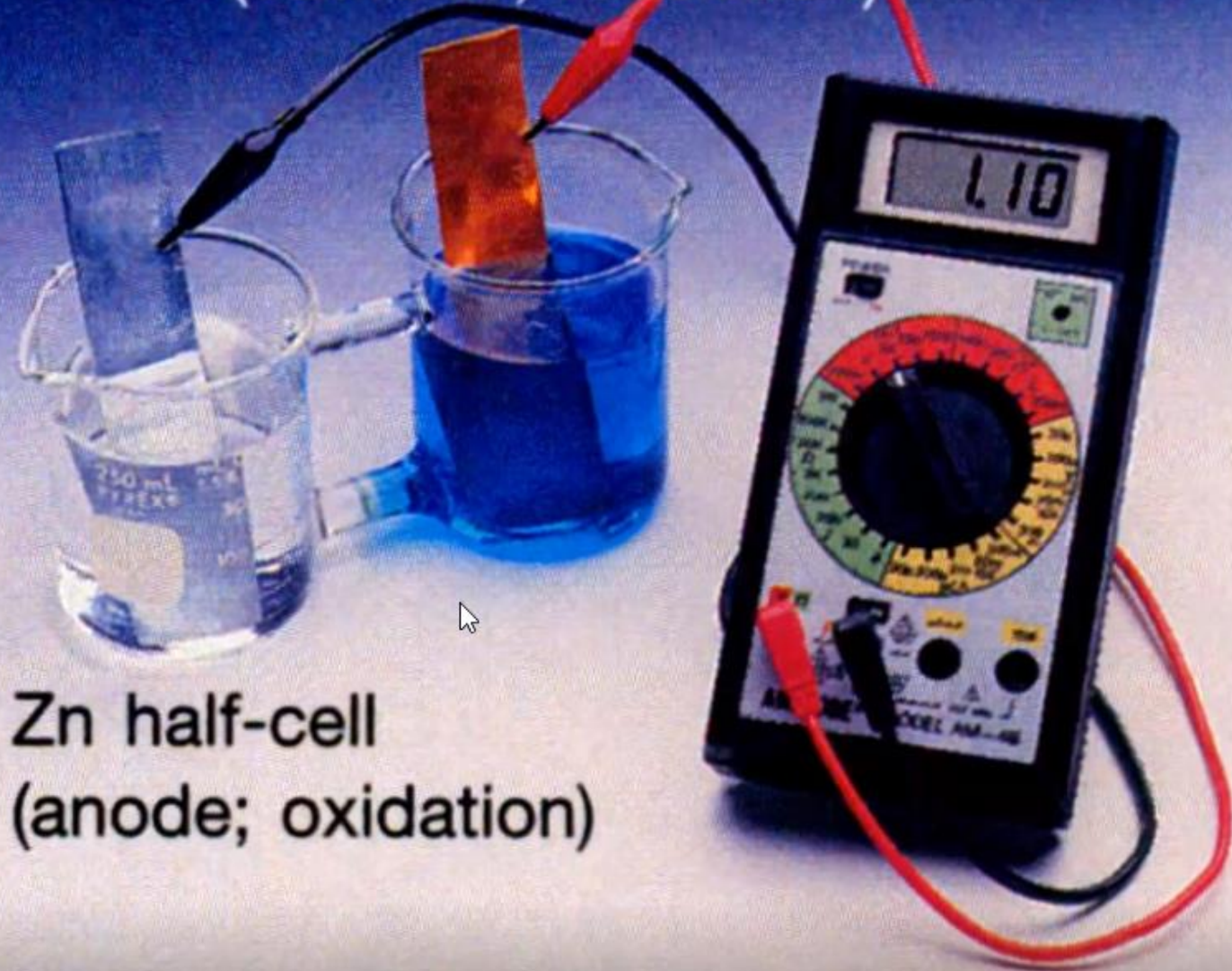


ale $\text{FeSO}_4 + \text{Cu} =$ brak reakcji

Szereg napięciowy metali względem standardowej wodorowej w 25°C. **zmierzone elektrody**

Metal	Reakcja	E⁰ V
Lit	$\text{Li}^+ + e = \text{Li}$	-3,045
Potas	$\text{K}^+ + e = \text{K}$	-2,925
Wapń	$\text{Ca}^{2+} + 2e = \text{Ca}$	-2,870
Sód	$\text{Na}^+ + e = \text{Na}$	-2,713
Aluminium	$\text{Al}^{3+} + 3e = \text{Al}$	-1,660
Cynk	$\text{Zn}^{2+} + 2e = \text{Zn}$	-0,763
Chrom	$\text{Cr}^{3+} + 3e = \text{Cr}$	-0,740
Żelazo (II)	$\text{Fe}^{2+} + 2e = \text{Fe}$	-0,440
Nikiel	$\text{Ni}^{2+} + 2e = \text{Ni}$	-0,250
Cyna	$\text{Sn}^{2+} + 2e = \text{Sn}$	-0,136
Ołów	$\text{Pb}^{2+} + 2e = \text{Pb}$	-0,126
Żelazo (III)	$\text{Fe}^{3+} + 3e = \text{Fe}$	-0,036
Wodór	$2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2 \text{ (gaz)}$	0,000
Miedź	$\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$	0,337
Rtęć	$\text{Hg}^{2+} + 2e = \text{Hg}$	0,792
Srebro	$\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}$	0,799
Pallad	$\text{Pd}^{2+} + 2e = \text{Pd}$	0,830

Cu half-cell
(cathode; reduction)



Zn half-cell
(anode; oxidation)

KONSEKWENCJE WYNIKAJĄCE Z POŁOŻENIA METALU W SZEREGU NAPIĘCIOWYM METALI

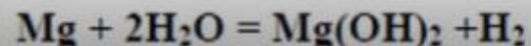
- metale o niższym potencjale normalnym wypierają z roztworów metale o wyższym potencjale:



- metale o ujemnym potencjale normalnym rozpuszczają się w kwasach wypierając z nich wodór:



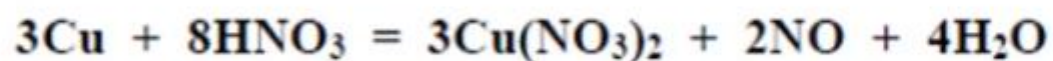
Mg, Al, Zn, Fe ogrzane rozkładają parę wodną:



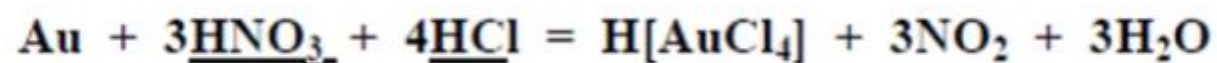
metale z grupy 1 wypierają wodór z wody na zimno, np.:



- metale o dodatnich potencjalach normalnych rozpuszczają się tylko w kwasach utleniających (HNO_3^* , H_2SO_4):



platyna i złoto rozpuszczają się tylko w wodzie królewskiej:

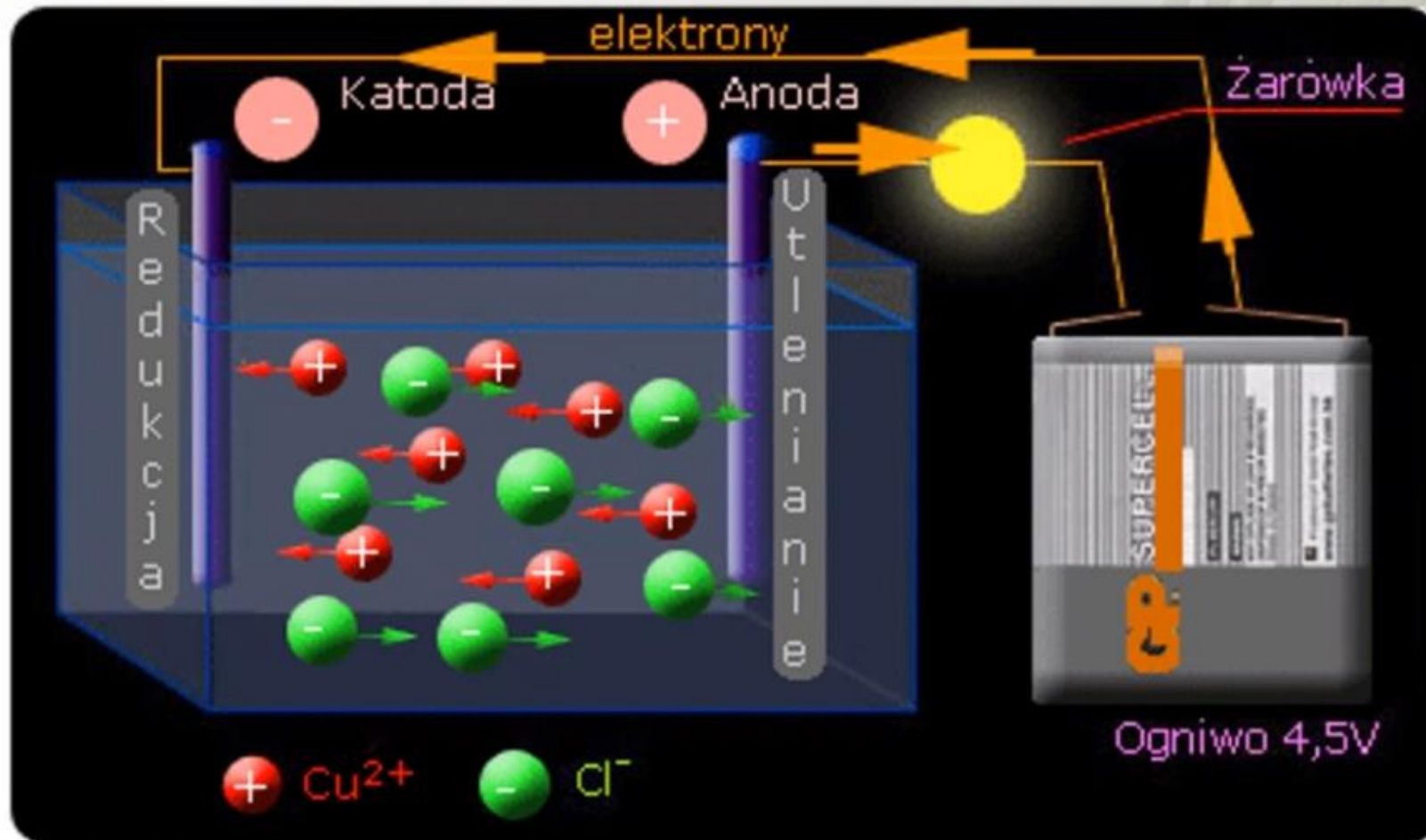


Ogniwo, w którym zachodzi elektroliza nazywa się **ogniwem elektrolitycznym**.

Elektrolizie poddaje się wodne roztwory elektrolitów lub stopione ciała stałe o budowie jonowej (sole, wodorotlenki oraz niektóre tlenki).

W roztworze wodnym lub w stopionej soli zanurza się płytki zwane elektrodami, do których zostaje podłączone źródło prądu.

Ogniwo elektrolityczne



Elektroliza kwasów beztlenowych, np. HCl

Katoda $H^+ + e = 1/2H_2 \uparrow$ redukcja

Anoda $Cl^- - e = 1/2Cl_2 \uparrow$ utlenianie

Elektroliza kwasów tlenowych, np. H₂SO₄, HNO₃

Katoda $H^+ + e = 1/2H_2 \uparrow$ redukcja

Anoda $H_2O - 2e = 1/2O_2 \uparrow + 2H^+$ utlenianie

W wyniku elektrolizy następuje rozkład wody, a stężenie kwasu stopniowo ulega zwiększeniu

Prawa Faradaya pozwalają obliczyć masę substancji wydzielonej na elektrodzie (katodzie lub anodzie) w wyniku elektrolizy.

I prawo określa wpływ czasu elektrolizy ***t*** w sekundach [s] i natężenia prądu ***I*** w amperach [A] na wydzieloną masę ***m*** w gramach [g]

$$m = k \cdot I \cdot t$$

gdzie ***k*** jest współczynnikiem proporcjonalności (równoważnik elektrochemiczny) zależnym od rodzaju substancji.

II prawo podaje zależność równoważnika elektrochemicznego k od rodzaju substancji (ładunku jonu z i masy molowej M wydzielonego pierwiastka)

$$k = \frac{M}{z \cdot F}$$

gdzie: F – stała Faradaya równa ładunkowi 96 500 C
(96 500 C = 1 F)

Oba prawa można połączyć i wyrazić następująco:

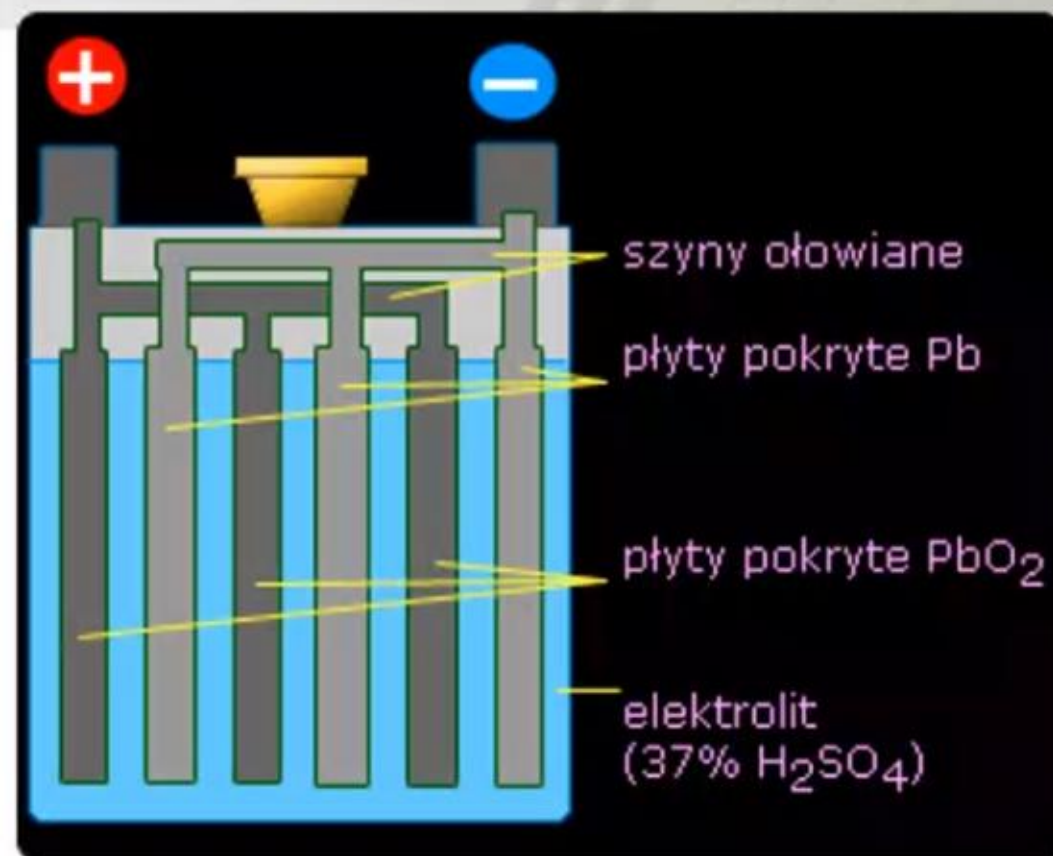
masa substancji wydzielonej w wyniku elektrolizy na dowolnej elektrodzie jest proporcjonalna do ładunku przepływającego przez elektrolit i masy molowej, a odwrotnie proporcjonalna do ładunku jonu ulegającego elektrolizie.

$$m = \frac{M}{z \cdot F} \cdot I \cdot t$$

Ładunek przepływający przez obwód elektryczny jest równy iloczynowi natężenia prądu w amperach i czasu w sekundach. Jeśli prąd ma natężenie 1A, to w czasie 1s przepływa ładunek 1C.

$$1\text{C} = 1\text{A} \cdot 1\text{s}$$

Np. ładunek 9600C (0,1 F) przepłynie przez obwód w czasie 16 minut, a prąd będzie miał natężenie 10 A.





Korozja jest to proces niszczenia materiałów w wyniku reakcji chemicznych i elektrochemicznych zachodzących podczas zetknięcia się materiału z otaczającym je środowiskiem gazowym lub ciekłym. Proces zaczyna się na powierzchni.

Ze względu na przyczyny zjawiska rozróżnia się dwa rodzaje korozji:

- chemiczną (utlenianie)
- elektrochemiczną

Odporność na korozję materiałów zależy głównie od:

1. Rodzaju materiału - składu chemicznego
2. Struktury
3. Stanu powierzchni

Proces korozji metali jest nazywany **rdzewieniem**. Produktem rdzewienia jest rdza, która okazuje się jest uwodnionym tlenkiem żelaza (III) o przybliżonym wzorze **$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$** .

Żelazo nie rdzewieje w suchym powietrzu i wodzie pozbawionej całkowicie tlenu a natomiast proces ten pojawia się, kiedy w wodzie pojawi się tlen a ulega przyspieszeniu w obecności kwasów, przy styczności z metalem mniej aktywnym oraz w obecności samej rdzy.

Pasywacja – proces, w którym substancja aktywna chemicznie w danym środowisku wytwarza na swojej powierzchni powłokę pasywną, utworzoną z produktów reakcji chemicznej tej substancji z otoczeniem. O pasywacji mowa jest wtedy, gdy powłoka ta jest całkowicie odporna na dalsze reakcje z tym środowiskiem i jednocześnie na tyle szczelna, że stanowi barierę ochronną dla reszty substancji, którą otacza.

