

Elektrochemia
Wydział SiMR, kierunek IPEiH
II rok I stopnia studiów, semestr IV
dr hab. inż. Leszek Niedzicki

Reakcje redox i elektrody

Stopień utlenienia

- Stopień utlenienia to ładunek na atomie w związku, gdyby założyć, że wszystkie wiązania tego atomu są jonowe.
- Jest to tylko formalne określenie, oddające jednak istotę połączeń atomu, nawet jeśli związek ma charakter kowalencyjny. Pomaga też w rozumieniu natury reakcji danego związku (czy wiąże się z wymianą elektronów, czy też np. samych ligandów).

2

Stopień utlenienia

W kwasie siarkowym (H_2SO_4) określamy siarkę jako posiadającą „ładunek” +6. Samodzielnie taki kation nie mógłby istnieć. Wiemy jednak, że teoretycznie siarka ma taki ładunek, ponieważ wodór ma pojedynczy ładunek dodatni (+1; H^+) a tlen podwójny ujemny (-2; O^{2-}). Jeśli policzymy ładunki w kwasie siarkowym, to $2 \cdot (+1) + 4 \cdot (-2) = -6$.

Cząsteczka musi być obojętna, więc siarka musi mieć (umowny) ładunek +6.

Tlen i wodór też posiadają tylko umowny ładunek (stopień utlenienia), gdyż nie mogą istnieć samodzielnie. Np. w wodzie występują jako OH^- i H_3O^+ .

3

Stopień utlenienia

- Wodór może oddać tylko jeden elektron i prawie zawsze to robi (stąd ładunek +1), zaś tlen zwykle przyjmuje dwa elektrony (-2), więc stopień utlenienia odpowiada rzeczywistości na poziomie struktury elektronowej.

4

Stopień utlenienia

- Wyjątki od powyższej reguły zdarzają się, gdy wodór trafi na pierwiastek chętniej od niego oddający elektron, np. lit, sód lub magnez (I i II grupa okresu). Wówczas to one oddają elektron, a wodór go przyjmuje (i posiada stopień utlenienia -1), np. LiH , MgH_2 .
- Jedynym pierwiastkiem mocniej przyciągającym elektrony niż tlen jest fluor. W związkach z fluorem tlen ma stopień utlenienia +2 lub +1 (np. OF_2 lub O_2F_2).

5

Typy reakcji

W rzeczywistości drobina może ulec tylko trzem typom reakcji. Wszystkie bardziej skomplikowane reakcje w rzeczywistości składają się z szeregu tych reakcji (łącznie mogą zająć tylko 1+2):

1. Oderwanie lub przyłączenie ligandu do atomu centralnego (drobiny);
2. Oderwanie lub przyłączenie elektronu(ów) do atomu centralnego (drobiny);
3. Podział drobiny wielordzeniowej na mniejsze fragmenty lub stworzenie wielordzeniowej drobiny z kilku jednordzeniowych (etapami).

6

Reakcje utleniania-redukcji (red-ox)

Reakcje utleniania (ox)-redukcji (red) polegają na dostarczeniu (odebraniu) do atomu centralnego elektronów walencyjnych. Może się to zdarzyć, gdy atom, który bardzo chętnie pozbywa się elektronów odda je atomowi, który bardzo chętnie je przyjmuje. Z reguły (dużo wyjątków!), atomy z lewej strony układu pierwiastków oddają elektrony (donory), a te z prawej strony zwykle je przyjmują (akceptory).

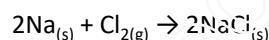
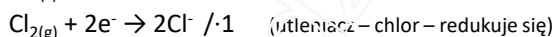
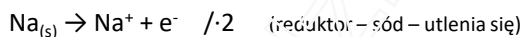
W układzie e_z - G_{ox} te reakcje przedstawia się jako ruch w lewo (oddawanie elektronów) i w prawo (przyjmowanie elektronów).

7

Reakcje połówkowe

- Proces utleniania-redukcji może być rozróżniony jako dwa osobne procesy – utleniania z jednej strony i redukcji z drugiej.

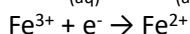
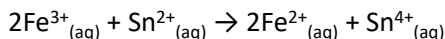
Z tego powodu piszemy zwykle osobno obie reakcje, następnie uzgadniamy ilość elektronów po obu stronach równań i dopiero uzyskujemy stechiometrię reakcji. Np.:



8

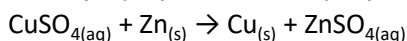
Reakcje redox

- Typowymi reakcjami redox są reakcje między metalami:



- $\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + \text{Zn}_{(s)} \rightarrow \text{Cu}_{(s)} + \text{Zn}^{2+}_{(aq)}$

Oczywiście jony nie są zawieszane w próżni, realna reakcja (przykładowa na tych jonach) to:

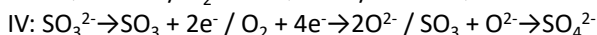
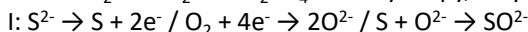
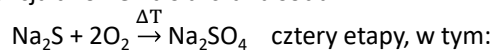


9

Reakcje red-ac i ox-bas (mieszane)

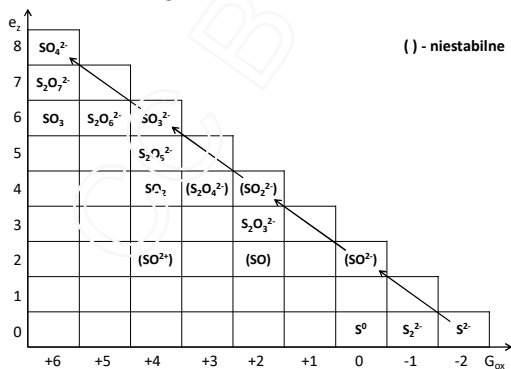
- W rzeczywistości bardzo duży odsetek reakcji to powiązane ze sobą reakcje utleniania/redukcji i kwasowo-zasadowych. Polegają one jednoczesnym oddaniu ligandu i pobraniu elektronu (ox-bas) lub jednoczesnym przyjęciu ligandu i oddaniu elektronu (red-ac).

- Przykładem takiej reakcji może być na przykład reakcja tworzenia siarczanu sodu:



10

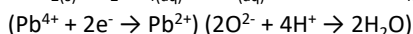
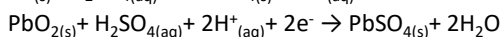
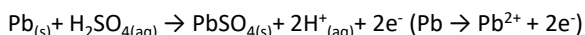
Reakcje red-ac i ox-bas



11

Reakcje red-ac i ox-bas

Reakcje zachodzące w akumulatorze kwasowo-ołowiowym (w tym przypadku zapis protonu jako $\text{H}^+_{(aq)}$ jest równoznaczny z zapisem „ H_3O^+ ” bez potrzeby uwzględniania wód w bilansie):



Lub spalanie termitu (np. $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al} \rightarrow \text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3$)

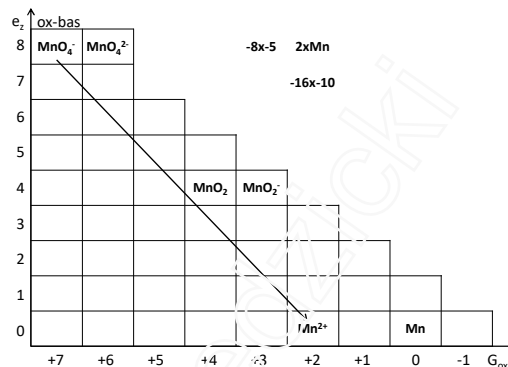
12

Reakcje red-ac i ox-bas

- Nadmanganian potasu (fioletowy/ciemnoróżowy, w kwasie robi się bezbarwny, bladoróżowy), reakcja zachodzi w całości w wodzie, więc nie ma potrzeby pisania przy wszystkich reagentach $_{(aq)}$:
 $2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 5\text{KNO}_2 \rightarrow 2\text{MnSO}_4 + 5\text{KNO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4$
 $(8\text{H}_3\text{O}^+ + \text{MnO}_4^- + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 12\text{H}_2\text{O}) / \cdot 2$
 $(\text{NO}_2^- + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_3^- + 2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^-) / \cdot 5$
- $$(16\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{MnO}_4^- + 10\text{e}^- \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 24\text{H}_2\text{O})$$
- $$(5\text{NO}_2^- + 15\text{H}_2\text{O} \rightarrow 5\text{NO}_3^- + 10\text{H}_3\text{O}^+ + 10\text{e}^-)$$

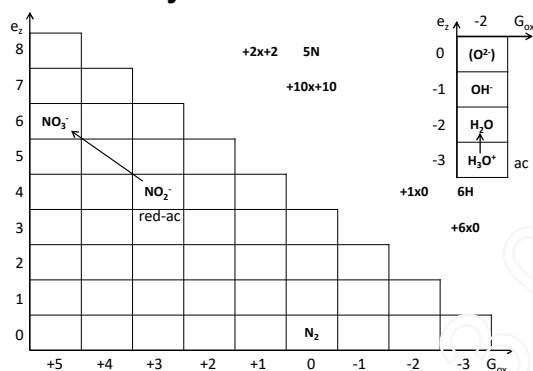
13

Reakcje red-ac i ox-bas



14

Reakcje red-ac i ox-bas



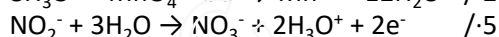
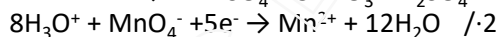
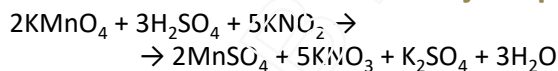
15

Zależność zachodzenia reakcji od pH

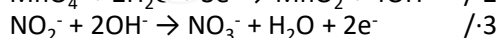
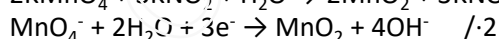
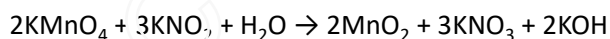
Obecność H_3O^+ lub OH^- w odpowiednim stężeniu może być traktowana jak obecność dowolnego innego składnika. Tak więc jeśli do zajścia reakcji potrzebne są protony (jony H^+) lub jony wodorotlenowe (OH^-), wówczas reakcja jest zależna od pH (a konkretnie od obecności danych jonów). Przykładem reakcji która zachodzi w różny sposób zależnie od pH jest reakcja KMnO_4 i KNO_2 .

16

Zależność zachodzenia reakcji od pH



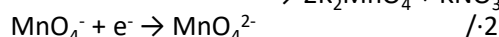
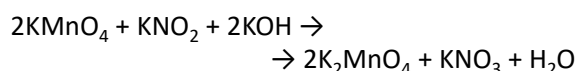
(wymagane jest niskie pH i w czasie reakcji zwiększa się pH)



(wymagane jest względnie obojętne pH i w czasie reakcji powstają jony OH^- - pH się zwiększa)

17

Zależność zachodzenia reakcji od pH



(potrzebne jest wysokie pH i w czasie reakcji obniża się w kierunku obojętne)

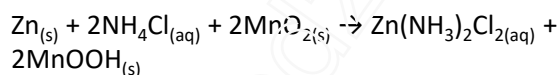
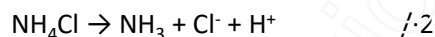
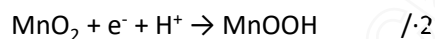
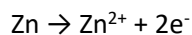
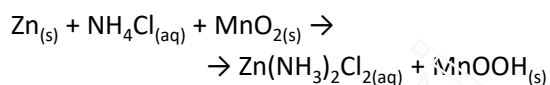
18

Kwasy, zasady, utleniacze, reduktory

- Kwas może przyjąć anion tlenkowy lub oddać proton.
- Zasada może oddać anion tlenkowy lub przyjąć proton.
- Utleniacz utlenia inne atomy (sam się redukuje). Utleniacz przyjmuje elektrony (zabiera innym).
- Reduktor redukuje inne atomy (sam się utlenia). Reduktor oddaje elektrony innym atomom.

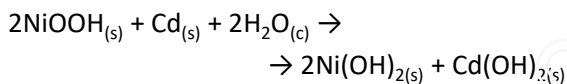
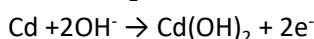
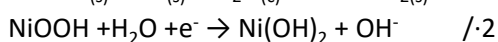
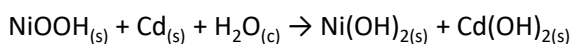
19

Reakcje redox (złożone)



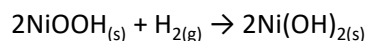
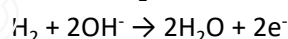
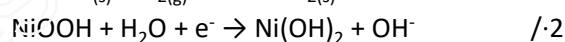
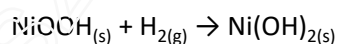
20

Reakcje redox (złożone)



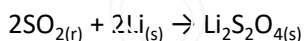
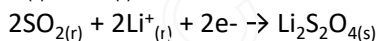
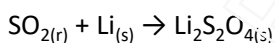
21

Reakcje redox (złożone)



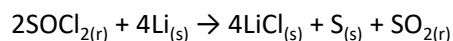
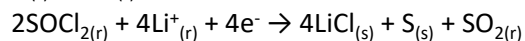
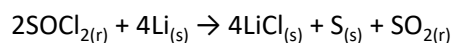
22

Reakcje redox (złożone)



23

Reakcje redox (złożone)



24