

Utlenianie i redukcja

5 Utlenianie i redukcja

Zakres materiału do zajęć

1. Reaktywność metali
2. Metale szlachetne i nieszlachetne
3. Szereg napięciowy metali
4. Utlenianie i redukcja
5. Szereg oksydacyjno -redukcyjny
6. Potencjały normalne
7. Pospolite utleniacze i reduktory
8. Wpływ pH na potencjał redoks

Cel doświadczenia

Wprowadzenie pojęć: stopień utleniania, utleniacz, reduktor, reakcja utleniania, reakcja redukcji. Zapoznanie z elektronową interpretacją reakcji redoks. Określenia reaktywności i szlachetności metali, a także wpływu stężenia na kierunek przebiegu reakcji redoks.

Pytania wprowadzające

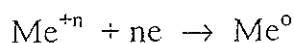
- Co to jest półogniwo?
- Co to jest potencjał elektrody?
- podaj sposób tworzenia szeregu napięciowego metali.
- W jakiej części układu okresowego pierwiastków znajdziesz pierwiastki o najsilniej podkreślonych właściwościach redukcyjnych i utleniających
- Jakich informacji na temat metali dostarcza nam szereg napięciowy elektrod metalicznych.

I. część teoretyczna

1. Metale wykazują pewną reaktywność, która wynika z łatwości oddawania zewnętrznych elektronów i przechodzenia w kationy. Reaktywność chemiczna metalu zależy przede wszystkim od liczby elektronów, które jego atom musi oddać w celu uzyskania struktury walencyjnej helowca. Im mniejsza jest ich liczba tym większa reaktywność metalu.

Każdy metal posiada naturalną dążność do przechodzenia w stan jonowy. Jednocześnie każdy jon posiada dążność do przechodzenia w obojętny atom. Dla różnych metali dążności te mają różną wartość. Ze względu na powyższe właściwości podzielono metale na szlachetne i nieszlachetne. Metale szlachetne to metale, których dążność do przechodzenia w obojętne atomy jest znacznie większa niż dążność do istnienia w stanie jonowym. Metale nieszlachetne wykazują dążność do istnienia w stanie jonowym niż w postaci obojętnych atomów.

Każdemu przejściu atomu w jon lub odwrotnie towarzyszy przenoszenie ładunku t. j. elektronów (głównie z powłoki walencyjnej).



Można zatem powiedzieć, że metale nieszlachetne to te, które chętnie oddają swoje elektrony, zaś metale szlachetne oddają je trudno.

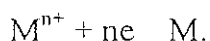
Zgodnie z podanymi wyżej rozważaniami, metal zanurzony w roztworze wodnym swojej soli powinien albo roztwarzać się (metal nieszlachetny), albo też jony z soli powinny ulegać reakcji zobojętniania (metal szlachetny). Wskutek zachodzących reakcji metal winien wykazywać pewien potencjał elektryczny - ujemny dla metali nieszlachetnych (utrata elektronów przy przejściu w stan jonu), lub dodatni dla metali szlachetnych (pobór elektronów celem zobojętnienia jonu). Stosując odpowiednie przyrządy pomiarowe (galwanometry) można określić znak i wielkość tego potencjału. Metale o najniższym potencjale (największa wartość ze znakiem minus) będą najmniej szlachetne. Jednocześnie wynika stąd, że dla każdej pary metali jeden będzie bardziej szlachetny od drugiego, winien więc

mieć większą od drugiego dążność do istnienia w postaci niejonowej, winien więc zastąpić metal mniej szlachetny, który przejdzie w stan jonowy.

Na podstawie tej właściwości uszeregowano metale w szereg elektrochemiczny. W szeregu tym metale mniej szlachetne będą wypierały metale bardziej szlachetne z roztworu ich soli.

Podobnie jak metale zachowuje się wodór. Może on istnieć w postaci jonowej oraz obojętnych cząsteczek. Ze względu na swoją zdolność do jonizacji zajmuje on określone miejsce w szeregu elektrochemicznym. Wodór, którego potencjał przyjęto umownie za równy zeru, dzieli metale na dwie grupy: metale szlachetne (półszlachetne) i metale nieszlachetne. Te ostatnie np. cynk, żelazo, cyna, których potencjał redoks jest niższy od potencjału wodoru (ujemny) wypierają wodór z kwasów, a więc rozpuszczają się w kwasach. Metale półszlachetne i szlachetne np. antymon, miedź, rtęć, złoto mają wyższy potencjał od potencjału wodoru i nie mogą go rugować (wypierać) z kwasów; są zatem nierozpuszczalne w kwasach nieutleniających. Metale te można rozpuścić działając na nie silnymi utleniaczami.

Metal zanurzony do roztworu swoich jonów tworzy układ zwany półogniwem. Między metalem, a roztworem powstaje potencjał elektryczny. Dla reakcji elektrodowej:



potencjał ten określony jest przez równanie Nernsta

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln a$$

w którym R - oznacza stałą gazową

T - temperaturę bezwzględną, wartościowość jonu -n

a F - stałą Faradaya. W większości przypadków aktywność (a) można zastąpić stężeniem jonów w roztworze.

E° standardowy (normalny) potencjał elektrody, który jest stały dla danego metalu i stanowi w istocie potencjał elektrody dla jednostkowej aktywności jonów. Jest wielkością charakterystyczną dla półogniwa. Jest to potencjał określony dla warunków standardowych. Pomiar potencjału normalnego odbywa się względem ogniwa wodorowego (normalna elektroda wodorowa). Jest to ogniwo zbudowane

z drutu lub blaszki platynowej pokrytej czernią platynową i zanurzoną w roztworze zawierającym jony wodorowe o stężeniu 1mol/dm^3 oraz obmywanej strumieniem gazowego wodoru pod ciśnieniem 1013 hPa (1 atmosfery).

Tabela potencjałów normalnych dla niektórych metali

Półogniwo	E_0 (V)
Li/Li ⁺	- 3,01
K/K ⁺	- 2,92
Ba/Ba ²⁺	- 2,92
Sr/Sr ²⁺	- 2,289
Ca/Ca ²⁺	- 2,84
Na/Na ⁺	- 2,71
Mg/Mg ²⁺	- 2,38
Al./Al ³⁺	- 1,66
Mn/Mn ²⁺	- 1,05
Zn/Zn ²⁺	- 0,76
Cr/Cr ³⁺	- 0,71
Fe/Fe ²⁺	- 0,44
Cd./Cd ²⁺	- 0,40
Co/Co ²⁺	- 0,28
Ni/Ni ²⁺	- 0,22
Sn/Sn ²⁺	- 0,14
Pb/Pb ²⁺	- 0,13
Fe/Fe ³⁺	- 0,04
H ₂ /2H ⁺	- 0,00
Bi/Bi ³⁺	+ 0,20
Sb/Sb ³⁺	+ 0,20
As/As ³⁺	+ 0,30
Cu/Cu ²⁺	+ 0,34
Ag/Ag ²⁺	+ 0,80

Hg/Hg ²⁺	+ 0,87
Pt/Pt ²⁺	+ 1,20
Au/Au ³⁺	+ 1,42

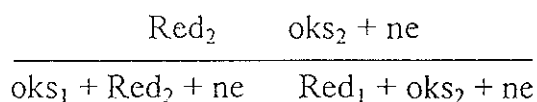
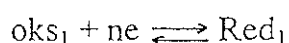
Pierwiastki uszeregowane w kolejności rosnących standardowych potencjałów elektrodowych tworzą tzw. szereg napięciowy metalu.

Rodzaje utleniania i redukcji

- Szereg utleniająco - redukujący

Reakcje przeniesienia elektronów prowadzą do zmiany stopnia utlenienia pierwiastków, które wymieniają elektrony.

Redukcja polega na przyłączeniu elektronów, a więc związana jest ze zwiększeniem ładunku ujemnego (z obniżeniem stopnia utlenienia). Utlenianie polega na oddawaniu elektronów, a więc jest związana ze zwiększeniem się ładunku dodatniego (z podwyższeniem stopnia utlenienia). Oddawanie elektronów jest procesem utleniania, zaś ich pobieranie procesem redukcji. Obie reakcje są ze sobą sprzężone i zachodzą według równania



oks - oznacza utleniacz, Red - reduktor, n - liczbę elektronów.

Reakcje przeniesienia elektronów zachodzą również między związkami tych samych pierwiastków występujących na różnym stopniu utlenienia. Jeżeli elektroda platynowa zanurzona jest w roztworze zawierającym utleniacz i częściowo zredukowaną postać utleniacza (np. Fe³⁺ i Fe²⁺ lub MnO₄⁻ i Mn²⁺) wykaże naładowanie elektryczne, gdyż między platyną, a roztworem zaistnieje pewna różnica potencjałów, zwana potencjałem red-oks. Potencjał red-oks zależy od charakteru utleniacza i reduktora i od ich stężeń w roztworze.

Zestawiając ze sobą tego typu związki otrzymujemy półogniwo utleniająco-redukujące.

Wielkością charakterystyczną dla takich ogniw są ich normalne potencjały oksydacyjno-redukcyjne.

Potencjał normalny układu red-oks to potencjał jaki wykazuje ten układ gdy stężenia formy utlenionej i zredukowanej są sobie równe.

Potencjał redoks takiego układu wyrażamy wzorem Nersta

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[oks]}{[red]}$$

$$[oks] = [red] \Rightarrow \lg 1 \quad (\text{gdyż } \lg 1 = 0)$$

$$E = E^{\circ}$$

Reakcja między dwoma układami red-oks jest możliwa tylko wtedy gdy ich potencjały są różne; im większa jest różnica tych potencjałów tj. Im bardziej oddalone są dane 2 układy w szeregu potencjałów red-oks tym energiczniej mogą ze sobą reagować.

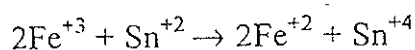
Analogicznie do szeregu napięciowego metali istnieje także szereg napięciowy utleniaczy i reduktorów uszeregowanych według ich potencjału utleniającego. W szeregu tym najbardziej dodatnie wartości potencjałów przypadają silnym utleniaczom, a najbardziej ujemne - najsilniejszym reduktorom

TABELA 2 - podaje wartość potencjałów normalnych niektórych układów red/oks.

Układ red/ox	E_o (V)	Układ red/ox	E_o (V)
S/S ²⁻	- 0,51	IO ₃ ⁻ /I ⁻	+ 1,09
Cr ³⁺ /Cr ²⁺	- 0,41	IO ₃ /I ₂	+ 1,20
Sn ⁴⁺ /Sn ²⁺	+ 0,15	MnO ₂ /Mn ²⁺	+ 1,23
I ₂ /2I ⁻	+ 0,54	Cr ₂ O ₇ ²⁻ /Cr ³⁺	+ 1,33
AsO ₄ ³⁻ /AsO ₃ ³⁻	+ 0,56	Cl ₂ /2Cl ⁻	+ 1,36
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	+ 0,77	ClO ₃ ⁻ /Cl ⁻	+ 1,45
ClO ⁻ /Cl ⁻	+ 0,89	MnO ₄ ⁻ /Mn ²⁺	+ 1,51

NO_3^-/NO	+ 0,96	$\text{Pb}^{4+}/\text{Pb}^{2+}$	+ 1,69
NO_2^-/NO	+ 1,00	$\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$	+ 1,69
$\text{Br}_2/2\text{Br}^-$	+ 1,07	$\text{F}_2/2\text{F}^-$	+ 2,85

Podobnie jak w szeregu napięciowym metali, metal mniej szlachetny wypiera z roztworu metal bardziej szlachetny, tak w szeregu oksydacyjno-redukcyjnym substancja o bardziej ujemnym potencjale jest w stanie zredukować układy o bardziej od niej dodatnim potencjale. Wartość potencjału red-oks decyduje więc o położeniu równowagi reakcji utleniania i redukcji. Znajomość wartości potencjału red-oks pozwala przewidzieć, że na przykład kation Fe^{+3} utlenia kation Sn^{+2} według równania



natomiast kation Sn^{+4} nie utleni kationu Fe^{+2}

Silne utleniacze mają wysoki potencjał dodatni, a silne reduktory - wysoki potencjał ujemny. Potencjały utleniania wskazują, które jony będą utleniać lub redukować jony, nie informują jednak o szybkości reakcji, może tu być konieczne użycie katalizatora.

Na przebieg reakcji utleniania i redukcji ma często wpływ obecność jonów H^+ lub OH^- , ponieważ biorą one udział w reakcjach red-ox

np:

stosując wzór Nersta otrzymujemy

$$E = E^0 + \frac{0,059}{5} \log \frac{a_{\text{MnO}_4^-} \cdot a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{Mn}^{2+}}} \quad \log a_{\text{H}^+} = -\text{pH}$$

$$E = E^0 - \frac{0,059}{5} \text{pH} + \frac{0,059}{5} \log \frac{a_{\text{MnO}_4^-}}{a_{\text{Mn}^{2+}}}$$

Jak wynika z równania, gdy reakcja przebiega z udziałem protonu, obniżenie pH, czyli podwyższenie kwasowości środowiska, zwiększa potencjał układu.

W przypadku reakcji redoks, w którym biorą udział jony OH^- potencjał redoks układu wzrasta w miarę wzrostu pH. Układ jest zatem silniejszym utleniaczem w środowiskach bardziej alkalicznych.

W reakcjach red-ox podobnie jak w innych reakcjach substancje reagują ze sobą w ilościach proporcjonalnych do ilości moli. Mol substancji w reakcjach

red-ox oblicza się dzieląc masę cząsteczkową substancji przez ilość elektronów pobranych lub oddanych w czasie reakcji przez cząsteczkę, atom lub jon. Ta sama substancja może wykazywać różną wartość mola w zależności od reakcji.

II część doświadczalna

Doświadczenia

Doświadczenie 1

Sprzęt

probówki, pipeta

Odczynniki

roztwory soli: SnCl_2 , $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ag}(\text{NO}_3)$; metale: Zn, Sn, Pb, Cu, Ag.

Wykonania ćwiczenia

Według tabeli podanej niżej do probówek nalać po 3cm^3 roztworów soli oraz wrzucić po kawałku metalu o oczyszczonej powierzchni.

TABELA OBSERWACJI I WNIOSKÓW

Nr	Roztwór soli	Metal	Obserwacja	Wnioski, szlachetność metalu
1	SnCl_2	Zn		
2	FeCl_3	Zn		
3	FeCl_3	Sn		
4	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	Sn		
5	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	Pb		
6	$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$	Cu		
7	AgNO_3	Cu		
8	$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$	Ag		

Zanotować wyniki obserwacji zwracając uwagę na barwy roztworów oraz zachowanie się powierzchni metalu. Które roztwory zmieniły barwę? Które metale zmieniły swoją barwę? Na podstawie obserwacji napisać równania reakcji i określić szlachetność metali w poszczególnych probówkach.

Zgrupować wszystkie metale w szeregu według malejącej ich szlachetności.

Doświadczenie 2

Sprzet

probówki, palnik, łapa, pipeta

Odczynniki

5 mol/dm³ HCl, Mg, Zn, Cu, Pb, Fe.

Wykonanie ćwiczenia

Do 5 probówek wlać po 3 cm³ 5 mol/dm³ HCl i dodać kolejno do każdej probówki dokładnie oczyszczony kawałek metalu:

TABELA OBSERWACJI I WNIOSKÓW

Nr	Metal	Obserwacje
1	Mg	
2	Zn	
3	Cu	
4	Pb	
5	Fe	

Zanotować wyniki obserwacji przebiegu reakcji natychmiast po wrzuceniu metalu i w ciągu następnych 10 minut (wydzielanie pęcherzyków gazu, rozpuszczanie się metalu, zmiana barwy roztworu). Jeżeli reakcja przebiega wolno probówkę należy podgrzać.

W których probówkach reakcja zaszła najszybciej? Napisać równania reakcji i uszeregować metale i wodór według ich reaktywności.

Doświadczenie 3

Sprzet

probówki, palnik, łapa

Odczynniki

roztwory FeCl_3 , SnCl_2 , $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, FeSO_4 , SnCl_4

Wykonanie ćwiczenia

a) Do probówki wlać 5 ml roztworu FeCl_3 i 3 ml roztworu SnCl_2 . Probówkę ogrzać a następnie dodać kilka kropel roztworu $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

b) Do probówki wlać 3 ml roztworu FeSO_4 i 5 ml roztworu SnCl_4 . Wstrząsnąć i dodać kilka kropel roztworu $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

Niebieski osad z $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ świadczy o obecności jonów Fe^{2+} zaś z jonami Fe^{3+} powstaje brunatne zabarwienie. Zanotować obserwacje w a) i b). W której probówce zaszła reakcja. Napisać równanie reakcji.

Który układ jest silniejszym utleniaczem $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ czy $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$.

Doświadczenie 4

Sprzęt

probówki, pipeta

Odczynniki

I w KI, skrobia 6 mol/dm³ NaOH, 6 mol/dm³ H₂SO₄

Wykonanie ćwiczenia

Do probówki wlać 2cm³ roztworu I₂ w KI, a następnie 2 krople roztworu skrobi.

Jakie zabarwienie przybiera roztwór? Co powoduje to zabarwienie?

Następnie dodać 6 moli NaOH aż do odbarwienia się roztworu. Z kolei do tej samej probówki dodać kroplami 6 mol/dm³ H₂SO₄ aż do ponownej zmiany barwy roztworu.

Jaki jest wpływ jonów H⁺ i OH⁻ na kierunek przebiegu reakcji?

Doświadczenie 5

Sprzet

probówki

Odczynniki

roztwory KMnO_4 , H_2SO_4 , NaHSO_4 , NaOH

Wykonanie ćwiczenia

Przygotować 3 probówki z poniżej podanymi roztworami

Nr	Roztwory	Obserwacje
1	10 kr KMnO_4 + 5 kr 12 H_2SO_4 + 10 kr NaHSO_3	
2	10 kr KMnO_4 + 5 kr H_2O + 10 kr NaHSO_3	
3	10 kr KMnO_4 + 5 kr 12 MNaOH + 10 kr NaHSO_3	

Obserwować zabarwienie roztworów. Jakie stopnie utlenienia uzyskuje mangan w wyniku poszczególnych reakcji?

Napisać równanie reakcji jonowo cząsteczkowo.

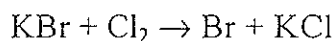
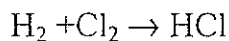
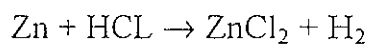
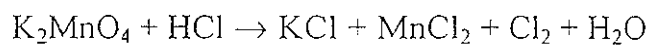
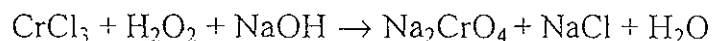
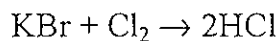
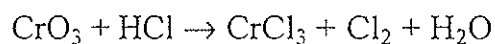
Wyliczyć wartość mola KMnO_4 w każdej z tych reakcji

Pytania kontrolne

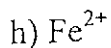
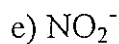
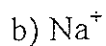
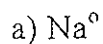
1. Co to jest potencjał elektrochemiczny?
2. Co to jest normalny potencjał elektrochemiczny metali?
3. Co to jest potencjał utleniająco - redukujący?
4. Jaki potencjał red-ox mają silne utleniacze, a jaki silne reduktory?
5. Jaki jest podział metali?
6. Co to jest szereg napięciowy metali i szereg red-ox?
7. Dlaczego wodór znajduje się w szeregu elektrochemicznym?

Pisanie równań reakcji red-ox

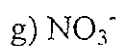
1. Wskaż, utleniacz i reduktor a następnie dobierz współczynniki w reakcjach:



2. Które z podanych atomów lub jonów mogą odgrywać rolę utleniacza. Uzasadnij równaniami reakcji.



3. Które z podanych atomów lub jonów mogą odgrywać rolę reduktora. Uzasadnij równaniami reakcji.



4. Na podstawie tablicy potencjałów normalnych ustal czy:

a) bizmut może wypierać wodór z kwasów

b) kadm może wypierać jony cynowe - Sn^{4+}

c) jony An^{3+} mogą utlenić jony Cl^-

d) jony H^+ mogą zredukować Sn^{2+}

e) jony Sn^{2+} mogą zredukować Fe^{3+}

f) H_2 może zredukować jony Br_2

Zadania

1. Ile gazowego H_2S w warunkach normalnych należy użyć do reakcji 5g KMnO_4 w środowisku kwaśnym?
2. 10,0g sproszkowanego żelaza wprowadzono do roztworu siarczanu miedzi. Po pewnym czasie osad metali odsączono, wysuszono i stwierdzono, że waży 10,16g. Ile miedzi wydzielilo się z roztworu?
3. 5g pewnego metalu wrzucono do roztworu soli srebrnej. Metal rozpuścił się tworząc jony dwudodatnie, a wydzielone srebro miało masę 16,6g. Oblicz masę atomową metalu.

Literatura

1. T. Lipiec, Z. Szał - Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej; W-wa 1988.
2. A. Bielański - Chemia ogólna i nieorganiczna ; PWN W-wa 1981.
3. L. Pauling - Chemia ogólna; PWN W-wa 1963.
4. Z. Galus - Ćwiczenia rachunkowe z chemii analitycznej; PWN W-wa 1982.
5. J. Minczewski, Z. Marczenko - Chemia analityczna. Tom 1; PWNW-wa 1975.