

1 Ćwiczenie 5

1.1 Reakcje utleniania - redukcji – wstęp teoretyczny

1.1.1 Procesy utleniania-redukcji

Reakcjami utleniania-redukcji nazywamy procesy chemiczne, którym towarzyszy zmiana stopnia utlenienia. Procesem utlenienia nazywamy przemianę związaną z oddawaniem elektronów, redukcją – z ich pobieraniem. Reagent oddający elektrony (ulegający utlenieniu) nazywamy reduktorem, pobierający elektrony (ulegający redukcji) – utleniaczem. Pamiętać należy iż procesy te są ściśle ze sobą powiązane, tj. procesowi utleniania jakiegoś atomu (zwiększeniu jego stopnia utlenienia), zawsze towarzyszy proces redukcji innego atomu (zmniejszenia jego stopnia utlenienia). Stopniem utlenienia nazywamy liczbę elektronów, związanych z atomem danego pierwiastka w związku chemicznym, które stanowią nadmiar lub niedomiar elektronów w stosunku do liczby atomowej tego pierwiastka. W jednoatomowych jonach nadmiar elektronów nazywamy ujemnym stopniem utlenienia, niedomiar – dodatnim stopniem utlenienia. Ponadto, wszystkie pierwiastki w stanie wolnym (atomowym bądź cząsteczkowym), mają stopień utlenienia równy zero. Jednak w jonach kompleksowych lub w związkach cząsteczkowych stopień utlenienia musi być obliczony z ładunków jonowych i stopni utlenienia innych, obecnych w danym związku, pierwiastków. W celu ułatwienia takich obliczeń należy zwrócić uwagę na fakt, iż w związkach pewna liczba pierwiastków charakteryzuje się zawsze tylko jednym stopniem utlenienia, różnym od zera, np.:

- tlen ma stopień utlenienia -2 (z wyjątkiem nadtlenków)
- wodór ma stopień utlenienia $+1$ (z wyjątkiem wodorków)
- metale alkaliczne (litowce) mają stopień utlenienia $+1$
- metale ziem alkalicznych (berylowce) mają stopień utlenienia $+2$

Korzystając z faktu, że stopień utlenienia obojętnej cząsteczki wynosi zero, a jonu kompleksowego jest z kolei równy jego wartościowości, można obliczyć stopnie utlenienia dowolnych atomów w cząsteczce. Pamiętać należy o możliwości występowania w cząsteczce tego samego pierwiastka na dwu różnych stopniach utlenienia (np.: w jonie tiosiarczanowym $S_2O_3^{2-}$ atomy siarki występują na stopniach utlenienia -2 i $+6$).

Każda reakcja utleniania-redukcji może być zapisana w formie dwóch reakcji połowicznych (połówkowych), z których jedna przedstawia proces utleniania, druga redukcji. Zapis taki pozwala w łatwy sposób znaleźć współczynniki stechiometryczne, mnożąc oba równania połowkowe przez czynniki prowadzące do zbilansowania ilości wymienianych elektronów (ilość elektronów oddawanych w procesie redukcji musi być równa ilości elektronów pobieranych w procesie utlenienia).

1.1.2 Potencjały normalne utleniania-redukcji

Często potrzebujemy informacji o zdolnościach oksydacyjno-redukcyjnych dwu substancji. Potrzebny jest zatem parametr pozwalający określić i porównywać moc utleniającą (redukującą) substancji. Nie jest możliwe określenie bezwzględnej tendencji do utleniania (redukcji), łatwo jednakże możemy określić względną zdolność do ulegania tego typu reakcjom. Normalny potencjał utleniania-redukcji jest wartością różnicy potencjałów elektrycznych standardowego półogniwa, w którym zachodzi interesujący nas proces utleniania-redukcji, względem standardowej elektrody wodorowej. Połowiczne reakcja redukcji ma ten sam, co do wartości, potencjał normalny co analogiczna reakcja utleniania, lecz różny co do znaku. Szeregiem elektrochemicznym metali nazywamy tablicę potencjałów normalnych, zestawionych w kolejności malejących wartości E_0 , ograniczających się do metali i wodoru.

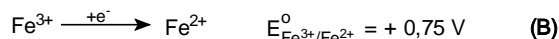
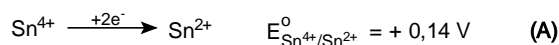
Wartość potencjału utleniania-redukcji w oczywisty sposób zależy od stężenia i temperatury. Wartości potencjałów normalnych odnoszą się do 298 K i stężeń (aktywności) substancji utleniającej (redukującej) wynoszących 1 M. Potencjał dla układu w innej temperaturze i przy innych stężeniach reagentów obliczamy z równania:

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{prod}}{a_{substr}}$$

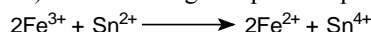
gdzie E_0 – potencjał normalny, R – stała gazowa, T – temperatura, F – stała Faradaya, a – aktywności substratów lub produktów, n – ilość elektronów wymienianych w reakcji utleniania (redukcji).

Wartości potencjałów normalnych pozwalają przewidzieć kierunek reakcji utleniania-redukcji.

- Porównując dwie reakcje połówkowe (1 i 2) o potencjałach normalnych E_0^1 i E_0^2 możemy stwierdzić, że jeśli $E_0^1 > E_0^2$ to postać utleniona z równania 2 będzie utleniała postać zredukowaną z równania 1 a jeśli $E_0^2 > E_0^1$, to postać utleniona z równania 1 będzie utleniała postać zredukowaną z równania 2. Dla zobrazowania tych zależności rozpatrzmy następujące połowiczne procesy utleniania-redukcji:



Wartość potencjału normalnego dla reakcji (A) jest niższa niż w przypadku reakcji (B). Wnioskować możemy zatem, że postać utleniona z równania (B) (jony Fe^{3+}) będą utleniać postać zredukowaną występującą w równaniu (A) (jony Sn^{2+}). Równanie ogólne procesu przyjmie zatem postać:



co jest zgodne z wynikiem eksperymentalnym; reakcja odwrotna nie zachodzi.

- Suma potencjałów normalnych obu reakcji połówkowych, w przypadku reakcji samorzutnych, musi być dodatnia, jeśli jest ujemna to zachodzi reakcja w kierunku przeciwnym, o ile przebiegu reakcji nie wymusi się dostarczając energię z zewnątrz.

1.1.3 Stałe równowagi reakcji utleniania-redukcji

W stanie równowagi reakcji utleniania-redukcji potencjały wyliczone dla obu procesów połówkowych muszą być równe. Otrzymujemy zatem:

$$E_1 = E_2$$

$$E_1 = E_1^0 + \frac{RT}{n_1 F} \ln \frac{a_{\text{prod}}^1}{a_{\text{subst}}^1}$$

$$E_2 = E_2^0 + \frac{RT}{n_2 F} \ln \frac{a_{\text{prod}}^2}{a_{\text{subst}}^2}$$

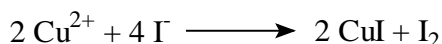
$$K = \frac{a_{\text{prod}}^2 a_{\text{subst}}^1}{a_{\text{subst}}^2 a_{\text{prod}}^1}$$

$$\lg K = \frac{(E_1^0 - E_2^0) n_1 n_2}{0,059}$$

Wartości K dla reakcji utleniania-redukcji są na ogół bardzo duże i wynoszą zazwyczaj $10^{20} - 10^{80}$, co świadczy o praktycznie całkowitym przesunięciu równowagi w kierunku produktów. Wartości stałych równowagi wskazują na to, że reakcje te przebiegają w kierunku tworzenia słabszych utleniaczy i reduktorów z mocniejszych. Reakcje utleniania-redukcji mogą być odwracalne jedynie w przypadku, jeśli wartości potencjałów normalnych obu reakcji połówkowych są zbliżone.

Na potencjał utleniania-redukcji duży wpływ mają procesy kompleksowania oraz wytrącania osadów, którym ulega jedna z form (utleniona bądź zredukowana) układu. Na przykład, jony Fe^{3+} tworzą trwałe kompleksy fluorkowe, FeF_6^{3-} , dlatego dodatek fluorków do roztworu zawierającego jony żelaza(II) i (III), zmniejsza znacznie zawartość jonów Fe^{3+} , co powoduje znaczne obniżenie potencjału utleniającego układu $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Obniżenie to jest tak duże, że łatwo przebiegająca w zwykłych warunkach reakcja utleniania jonów I jonami żelaza(III) może być zahamowana.

Przykładem wpływu procesów strącania na potencjał utleniania-redukcji może być reakcja jonów miedzi(II) z jonami jodkowymi przebiegająca zgodnie z równaniem:



Normalny potencjał utleniania-redukcji układu $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ wynosi 0,17 V, natomiast potencjał normalny układu $\text{I}_2/2\text{I}^-$ wynosi 0,53 V. Należało by zatem oczekiwać, że jony miedzi(I) powinny być utleniane przez jod do miedzi(II). Reakcja przebiega jednak w odwrotnym kierunku, czego przyczyną jest bardzo mała rozpuszczalność jodku miedzi(I) w wodzie.

Iloczyn rozpuszczalności CuI wynosi 10^{-12} , zatem stężenie jonów Cu^+ w 0,1 M roztworze jodku potasu wyniesie:

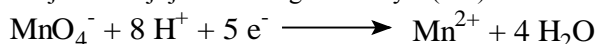
$$[\text{Cu}^+] = \frac{K_s(\text{CuI})}{[\text{I}^-]} = \frac{10^{-12}}{0,1} = 10^{-11} \text{ M}$$

Wobec tak niewielkiego stężenia potencjał utleniania-redukcji układu $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ wyniesie:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{red}]}{[\text{ox}]} = -0,17 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{0,1}{10^{-11}} = 0,76 \text{ V}$$

Dzięki takiemu wzrostowi potencjału jony Cu^{2+} utleniają jony jodkowe do jodu.

W przypadku gdy w reakcji biorą udział jony H^+ lub OH^- na przebieg reakcji utleniania-redukcji duży wpływ ma pH roztworu. Na przykład, reakcja redukcji jonów manganianowych(VII) w środowisku kwaśnym ma postać:



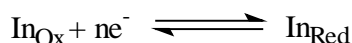
równanie na potencjał wygląda zatem następująco:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} = E^0 + 0,096 \text{pH} + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

Widzimy zatem, iż potencjał normalny jest funkcją pH, i maleje liniowo wraz z jego wzrostem.

1.1.4 Wskaźniki red-ox (utleniania-redukcji)

Wskaźnikami utleniania-redukcji nazywamy substancje barwne które tworzą układy utleniająco-redukujące, przy czym barwa utleniona wskaźnika (In_{Ox}) ma inne zabarwienie niż zredukowana (In_{Red}). Układ utleniacz-reduktor utworzony przez wskaźnik ma potencjał określony wzorem:

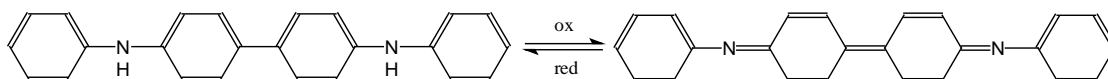


$$E = E_m^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{In}_{\text{Ox}}]}{[\text{In}_{\text{Red}}]}$$

przy czym E_m^0 określa potencjał przy którym $[\text{In}_{\text{Ox}}] = [\text{In}_{\text{Red}}]$. Brawa wskaźnika zależy od stężeń postaci utlenionej i zredukowanej. Podobnie jak w przypadku wskaźników alkacymetrycznych, zabarwienie pochodzące tylko od jednej z form obserwuje się w przypadku gdy stężenie tej formy jest ponad dziesięciokrotnie większe niż drugiej, co prowadzi do wniosku, że zakres zmiany barwy wskaźnika red-ox opisuje zależność:

$$E = E_m^0 \pm \frac{0,059}{n}$$

Przykładem przemian chemicznych towarzyszących zmianom barwy wskaźników red-ox mogą być reakcje difenylobenzyny w środowisku utleniającym, która przy potencjale utleniania-redukcji wynoszącym 0,76 V z formy bezbarwnej przechodzi w intensywnie fioletową.



1.2 Reakcje utleniania-redukcji – część eksperymentalna

CEL ĆWICZENIA

Zapoznanie z pojęciem reakcji utleniania-redukcji i układaniem równań chemicznych dla tych procesów.

ZAKRES OBOWIĄZUJĄCEGO MATERIAŁU

Pojęcie utleniania i redukcji, utleniacz, reduktor, stopień utlenienia, potencjał normalny, szereg elektrochemiczny, stała równowagi reakcji utleniania-redukcji, wskaźniki red-ox, układanie równań w reakcjach utleniania-redukcji.

UWAGA: Wodorotlenek sodu i potasu, nadtlenek wodoru oraz stężone kwasy: solny, siarkowy(VI) i azotowy są silnie żrące. Pracując z nimi obowiązuje stosowanie rękawic ochronnych i okularów. Roztwory azotanu srebra, indygokarminu oraz błękitu metylenowego są silnie płamiące.

PRZYGOTOWANIE ODCZYNNIKÓW

Przygotować:

50 cm³ 5 % roztworu CuCl₂

50 cm³ 5% roztworu ZnCl₂

OPIS ĆWICZENIA

a. Barwne reakcje utleniania-redukcji

Utlenianie Cr(III) do Cr(VI)

Do probówki z 2 ml 1 M roztworem azotanu(V) chromu(III) dodawaj powoli 2 M roztwór NaOH, aż do rozpuszczenia strącającego się początkowo wodorotlenku chromu(III), po czym dodaj około 1 ml 10% roztworu nadtlenku wodoru i ogrzewaj do zmiany barwy z zielonej, pochodzącej od jonów Cr³⁺ na żółtą (jony CrO₄²⁻).

Redukcja Cr(VI) do Cr(III).

Do 2 ml 0,5 M roztworu chromianu(VI) potasu dodaj 0,5 ml 1M roztworu kwasu siarkowego a następnie szczyptę siarczanu(IV) sodu. Zaobserwuj zmianę barwy.

Utlenianie Fe(II) do Fe(III)

Do 1 ml 1M roztworu FeSO₄ dodaj 0,5 ml 2 M roztworu NaOH, a następnie 0,5 ml 10% roztworu nadtlenku wodoru.

Utlenianie Mn(II) do Mn(VII).

Do 0,5 ml 1 M roztworu azotanu(V) manganu(II) dodaj roztwór sporządzony ze szczypty nadsiarczanu amonu, 2 ml wody, 1 ml 2 M kwasu azotowego i 1 ml 0,1 M roztworu azotanu srebra. Tak sporządzony roztwór ogrzać.

Redukcja Mn(VII) do Mn(II)

Do 1M roztworu FeSO₄ zakwaszonego kilkoma kroplami 1 M kwasu siarkowego dodawaj kroplami 0.2 M roztwór nadmanganianu potasu. Obserwuj zmiany barwy.

b. Redukcja Cu²⁺ do Cu⁰

Umieść w zlewce 50 cm³ 5 % roztworu CuCl₂. Wsyp małymi porcjami 3 g pyłu cynkowego. Zaobserwuj zachodzące zmiany. Następnie do zlewki zawierającej 50 cm³ 5% roztworu chlorku cynku wsyp ok. 3 g miedzi. Wytlumacz różnice w zachowaniu się zawartości obu zlewek, zapisz równania zachodzących reakcji.

c. Wpływ pH na przebieg reakcji utleniania-redukcji

Do trzech probówek wlej po 1 cm^3 $0,2\text{ M}$ roztworu nadmanganianu potasu a następnie do pierwszej probówki wlej kilka kropli 1 M roztworu H_2SO_4 zaś do drugiej kilka kropli 1 M roztworu NaOH . Po wymieszaniu zawartości każdej probówki wkraplaj powoli 10% nadtlenek wodoru (**UWAGA: Mieszanina może się silnie pieniać!**). Zaobserwuj zmiany w przebiegu i produktach reakcji. Zapisz równania zachodzących procesów.

d. Wpływ kompleksowania na reakcje utleniania-redukcji

W małej zlewce zmieszaj 5 cm^3 1 M roztworu siarczanu(VI) żelaza(II) i 5 cm^3 $0,4\text{ M}$ roztworu chlorku żelaza(III). Mieszaninę podziel na dwie równe części i przenieś do probówek. Do jednej z probówek dodaj stężony roztwór fluorku sodu (do zaniku barwy pochodzącej od jonów żelaza), do drugiej wlej porównywalną ilość wody. Następnie do obu próbek wlej po 1 cm^3 1 M roztworu jodku potasu. Zaobserwuj zmiany i podaj wyjaśnienie zjawiska wraz z zapisem zachodzących reakcji.