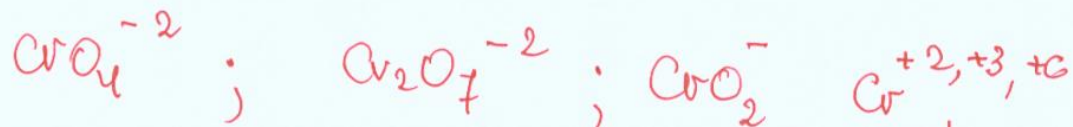
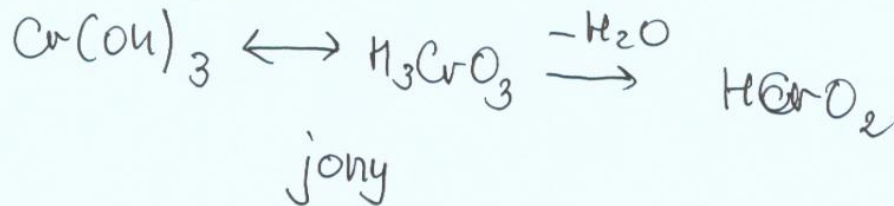
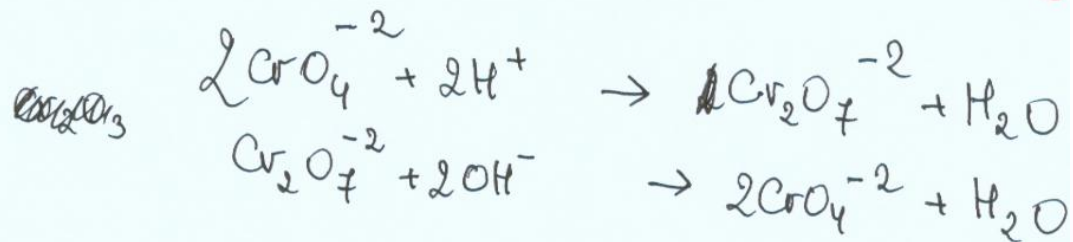
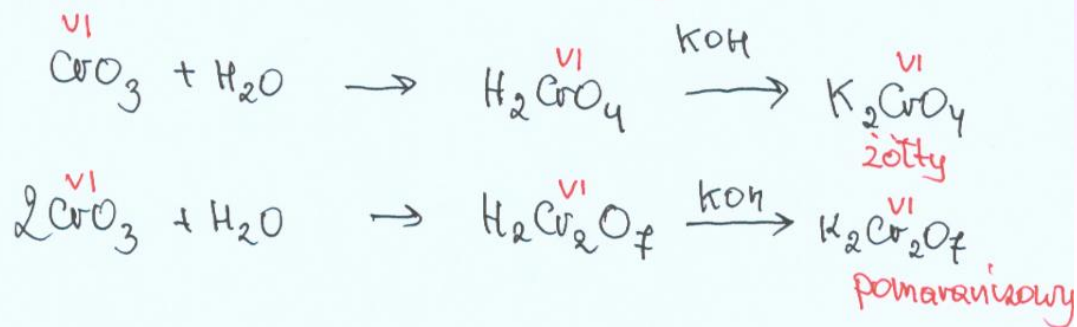


Reakcje utleniania i redukcji

Chrom

- CrO tlenek chromu II - zasadowy
 Cr_2O_3 tlenek chromu III - amfoteryczny
 CrO_3 tlenek chromu VI - kwasowy



Mangan

MnO tlenek manganu \underline{II}
 Mn_2O_3 tlenek manganu \underline{III}
 Mn_3O_4 tlenek manganu \underline{II}
dwumanganu \underline{III}

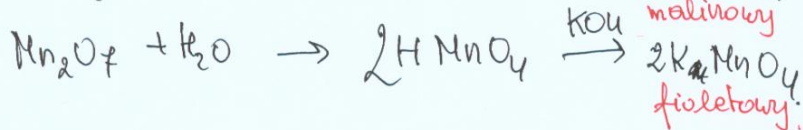
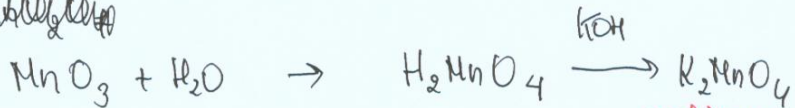
→ tlenki szarawe

MnO_2 tlenek manganu \underline{IV} — tlenek amfoteryczny

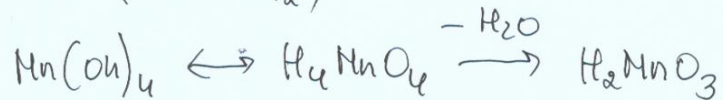
Mn_2O_3 tlenek manganu \underline{VI} — tlenki krasawe

Mn_2O_7 tlenek manganu \underline{VII} —

~~Mn_2O_3~~



MnO_2 ($MnO(OH)_2$)



MnO_4^{-2} ; MnO_4^{-1} ; MnO_3^{-2} ; $Mn^{+2, +3, +4, +6, +7}$

Stopień utlenienia

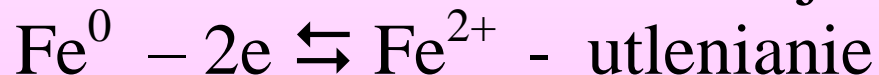
Stopniem utlenienia pierwiastka, wchodzącego w skład określonej substancji, nazywamy liczbę dodatnich lub ujemnych ładunków elementarnych, jakie przypisalibyśmy atomom tego pierwiastka, gdyby cząsteczki tej substancji miały budowę jonową.

Stopień utlenienia oznacza się liczbą rzymską za symbolem pierwiastka, np. Zn(II), Al(0).

Pierwiastki występujące na kilku stopniach utlenienia mają różne właściwości chemiczne oraz właściwości utleniająco - redukujące.

Ze wzrostem stopnia utlenienia rosną właściwości utleniające a maleją właściwości redukujące. Tlenki na najniższym stopniu utlenienia mają właściwości zasadowe, na stopniach pośrednich – amfoteryczne, a na najwyższym – kwasowe.

W reakcji redukcji i utlenienia („redoks”) następuje zmiana stopnia utlenienia: atomy utleniane zwiększają swój stopień utlenienia, natomiast atomy ulegające redukcji zmniejszają.



Zasady określania stopnia utlenienia

Przy określaniu stopnia utlenienia danego pierwiastka w związku chemicznym należy pamiętać o następujących regułach:

1. Suma stopni utlenienia wszystkich atomów wchodzących w skład cząsteczki obojętnej wynosi zero.
2. Tlen w związkach występuje przeważnie na $-II$ stopniu utlenienia z wyjątkiem nadtlenków $H_2O_2(-I)$, ponadtlenków $KO_2(-1/2)$, $OF_2(+II)$. Natomiast wodór w większości związków występuje na $+I$ stopniu utlenienia, wyjątek stanowią wodorki litowców i berylowców $(-I)$.
3. Pierwiastki występujące w stanie wolnym mają stopień utlenienia równy zero, niezależnie od złożoności cząsteczki, w której występuje: $H_2(0)$, $Na(0)$, $Cl_2(0)$.
4. Fluor występuje na $-I$ stopniu utlenienia.
5. Stopień utlenienia litowców wynosi $+I$, a berylowców $+II$.

Procesy chemiczne, podczas których atomy lub jony zmieniają swój stopień utlenienia na skutek pobierania lub oddawania elektronów nazywają się odpowiednio **reakcjami utleniania i redukcji**, czyli **redoks**.

Reakcje te są nierozzerwalnie ze sobą związane, czyli żadna z reakcji nie może przebiegać samodzielnie.

Gdy atomy jednego pierwiastka oddają swe elektrony utleniając się, to jednocześnie te elektrony zostaje pobrane przez atomy innego pierwiastka, który ulega redukcji.

Utlenianie (dezelektronacja) jest procesem chemicznym, podczas którego obojętne atomy, cząsteczki lub jony (reduktor) tracą elektrony, na skutek czego wzrasta ich stopień utlenienia.

Redukcja (elektronacja) jest procesem chemicznym, podczas którego obojętne atomy, cząsteczki lub jony (utleniacz) pobierają elektrony, co powoduje zmniejszenie ich stopień utlenienia.

W reakcji redoks:

Utleniacz powoduje utlenienie innych substancji, a sam ulega redukcji (elektronacji), obniżając swój stopień utlenienia.

Reduktor, natomiast powoduje redukcję innych substancji, a sam ulega utlenieniu (dezelektronacji), zwiększając swój stopień utlenienia.

Atomy, jony lub cząsteczki, które mają zdolność oddawania elektronów substancji redukowanej nazywamy **reduktorami** (elektronator), natomiast atomy, jony lub cząsteczki mające zdolność przyłączania elektronów od substancji utlenianej nazywamy **utleniaczami** (dezelektronator).

utleniacz (dezelektronator)



reduktor (elektronator)



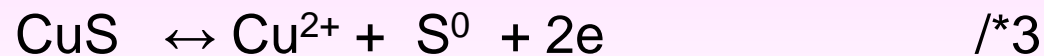
Do **utleniaczy** możemy zaliczyć:

1. Pierwiastki o dużej elektroujemności, niemetale grupy 16 i 17 układu okresowego, np. F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , O_2 .
2. Jony metali na wyższym stopniu utlenienia (Fe^{3+}), jony metali szlachetnych (Ag^+), jon wodorowy H^+ .
3. Kwasy utleniające: HNO_3 , stęż. H_2SO_4 i ich mieszaniny z innymi kwasami u substancjami utleniającymi.
4. Do najczęściej stosowanych utleniaczy należą: $KMnO_4$, K_2CrO_4 , $K_2Cr_2O_7$, PbO_2 , $KClO_3$, $K_2S_2O_8$.

Do **reduktorów** zaliczamy:

1. Pierwiastki elektrododatnie: Na, K, Mg, Ca.
2. Niemetale 14, 15 i 16 grupy układu okresowego: C , N , S.
3. Metale na zerowym stopniu utlenienia: Zn(0), Al(0).
4. Jony metali na niższym stopniu utlenienia: Fe²⁺ , Sn²⁺.
5. Wodór cząsteczkowy H₂.
6. Węgiel i tlenek węgla.
7. Jony niemetalii na niższym stopniu utlenienia, np.: S²⁻, SO₃²⁻, S₂O₃²⁻.
8. Aniony niektórych kwasów organicznych: C₂O₄²⁻, C₄H₄O₆²⁻.
9. Aniony kwasów nieorganicznych: Cl⁻, Br⁻, I⁻, SCN⁻, AsO₂⁻, Fe(CN)₆⁴⁻.

Przykład jonowo-elektronowego zapisu reakcji redukcji i utlenienia:



razem:



Sole dobrze rozpuszczalne w wodzie piszemy w postaci zdysocjowanej, natomiast sole trudno rozpuszczalne w postaci osadów.

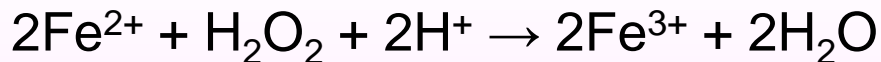
Amfotery redoks są to substancje zawierające atomy pierwiastka na pośrednim stopniu utlenienia, który może być utleniaczem lub reduktorem w zależności od tego, czy substancja, z którą reaguje ma większą lub mniejszą zdolność pobierania elektronów, np.: NO_2^- lub H_2O_2 .

Substancje te wobec silniejszych utleniaczy zachowują się jak reduktory, natomiast wobec silniejszych reduktorów zachowują się jak utleniacze.

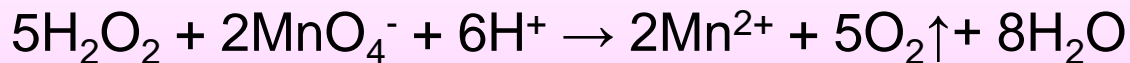
Substancje te mogą również ulegać reakcji dysproporcjonowania.

Przykład H_2O_2 :

- jako utleniacz



- jako reduktor w środowisku silniejszych utleniaczy, np.: $\text{KMnO}_4 / \text{H}^+$



Reakcja dysproporcjonowania (autoredukcyjność, dysmutacja), czyli reakcja samoutleniania i samoredukcji jest to rodzaj reakcji redoks, która przebiega samorzutnie prowadząc do utworzeniu produktu o wyższym i o niższym stopniu utlenienia z substratu o pośrednim stopniu utlenienia.

Pierwiastki ulegające tej reakcji, np.: siarka, azot, fosfor, mangan, rtęć.

Przykład Cl_2 :



razem:

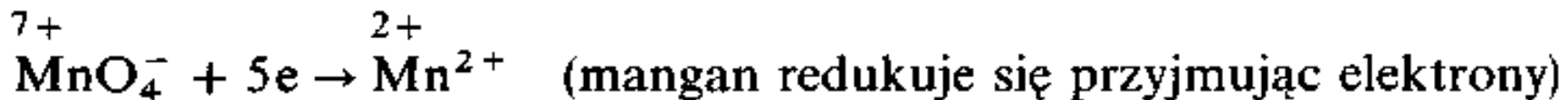
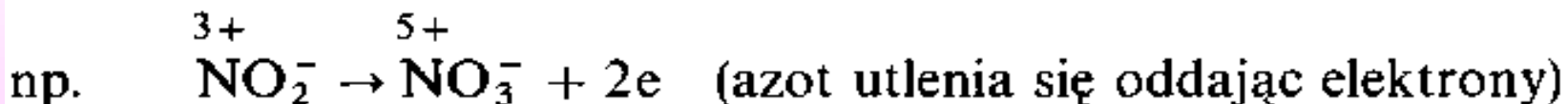


Reguły uzgadniania reakcji redoks

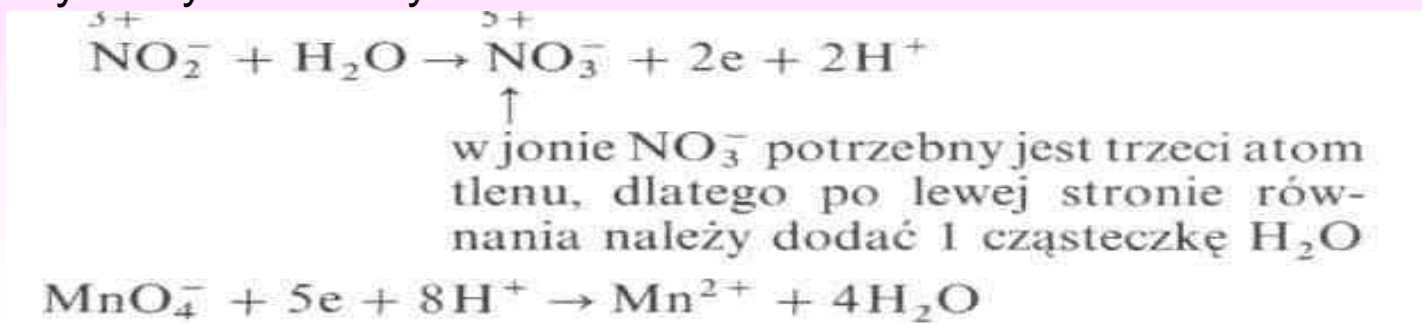
Procesy redukcji i utlenienia zapisuje się najpierw umownymi równaniami, noszącymi nazwę równań połówkowych, w których elektrony oznacza się symbolem e.

Rozliczanie reakcji redoks polega na:

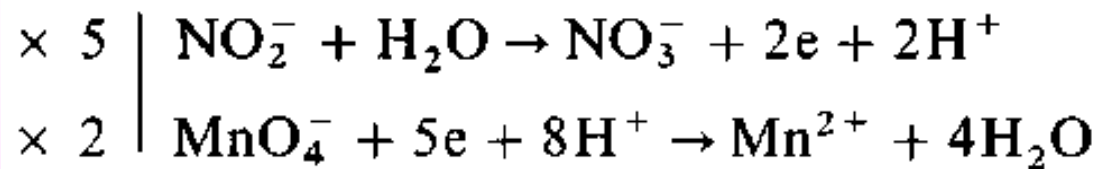
1. Wskazaniu w równaniu połówkowym atomów, których stopień utlenienia zmienił się w wyniku reakcji i zapisaniu po właściwej stronie oddanych lub przyjętych elektronów:



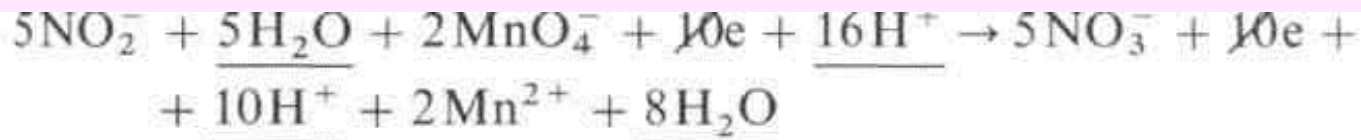
2. Uzgodnieniu pozostałych atomów w reakcji półkowej zgodnie z prawem zachowania masy i ładunku, przy czym można „manewrować” (uzupełniać rozliczenie) cząsteczkami wody, jonami H⁺ lub OH⁻ ~ w zależności od tego, czy reakcja przebiega w środowisku obojętnym, kwaśnym czy zasadowym.



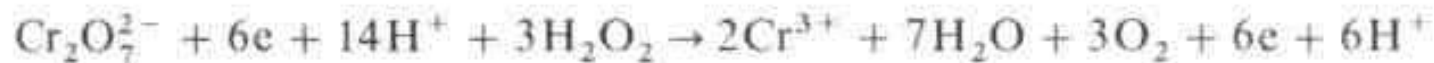
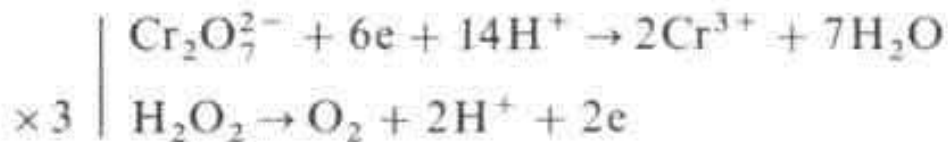
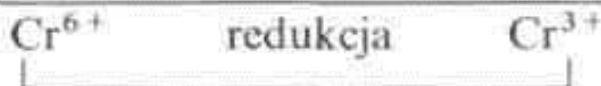
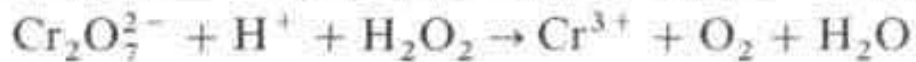
Pomnożeniu reakcji półkowych przez takie współczynniki, aby liczba oddanych elektronów równa była liczbie przyjętych:



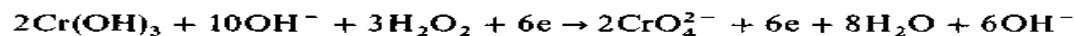
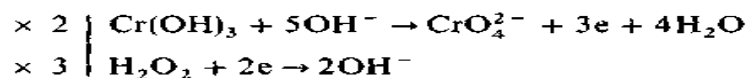
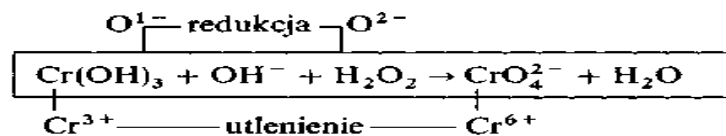
3. Dodaniu rozliczonych reakcji połówkowych stronami, a następnie „skróceniu” powtarzających się po obydwu stronach elektronów, jonów czy cząsteczek:



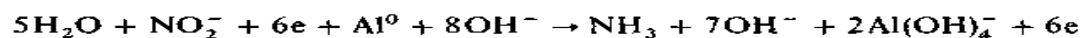
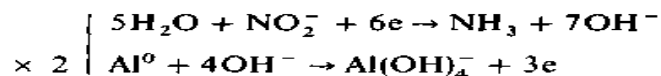
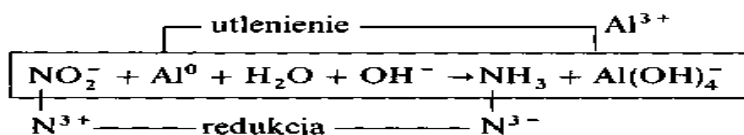
O^{1-} — utlenienie — O^0



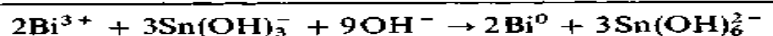
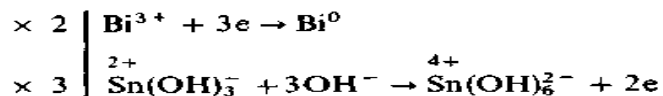
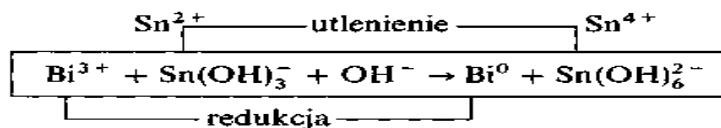
2



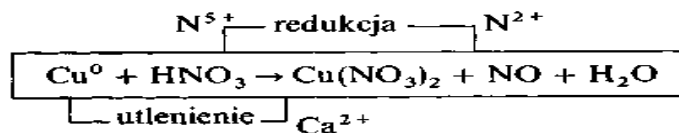
3

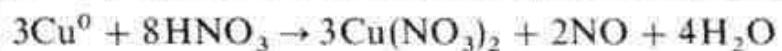
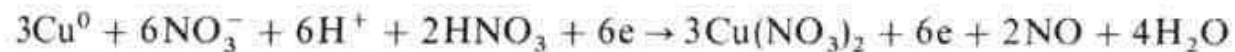
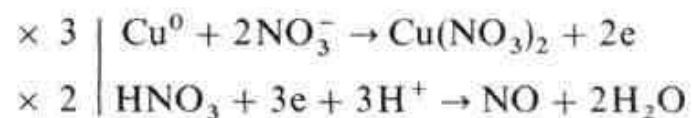


4

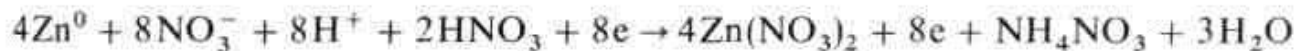
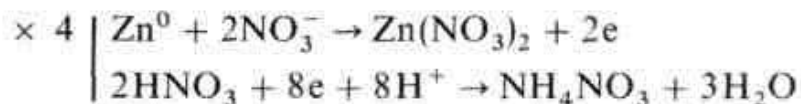
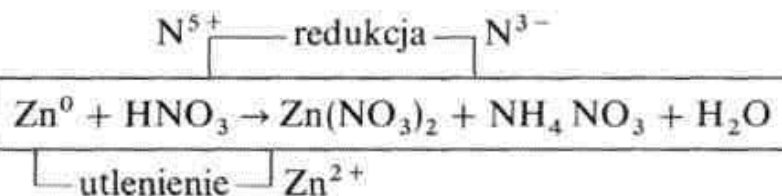


5





6



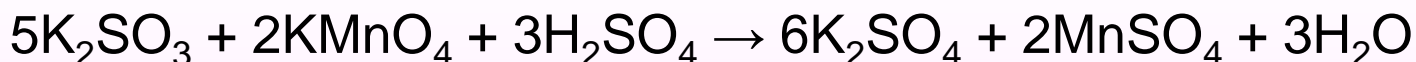
Wpływ środowiska na kierunek przebiegu reakcji redoks

Na powstawanie różnych produktów reakcji z tych samych substratów mają wpływ następujące warunki: temperatura, stężenie reagentów, pH roztworu, rozpuszczalnik. Wpływ tych warunków jest najlepiej widoczny w procesach, w których uczestniczą związki pierwiastków występujących na różnych stopniach utlenienia.

1. Zmiana stopnia utlenienia w zależności od odczynu środowiska

Redukcja KMnO_4 - wzrost stężenia jonów H^+ (obniżenie pH) powoduje wzrost zdolności utleniających,

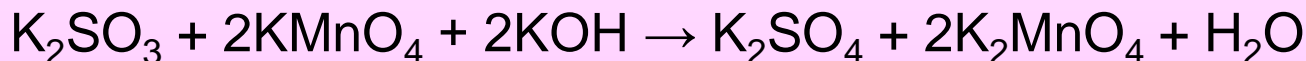
- środowisko kwaśne ($\text{MnVII} \rightarrow \text{MnII}$)



- środowisko obojętne, słabo zasadowe ($\text{MnVII} \rightarrow \text{MnIV}$)



- środowisko zasadowe ($\text{MnVII} \rightarrow \text{MnVI}$) - reakcja przebiega w środowisku silnie zasadowym i przy niedomiarze substancji redukującej.

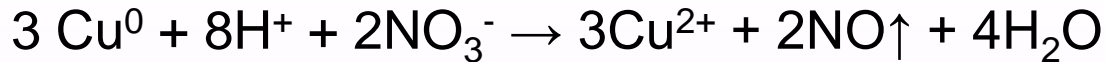


2. Wpływ stężenia reagentów na kierunek przebiegu reakcji

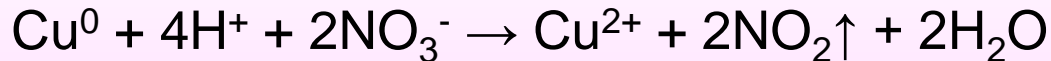
Zdolności utleniające kwasu azotowego (V) rosną ze wzrostem stężenia jonów NO_3^- i H^+ . Metale (szlachetne) o właściwościach redukujących nie wypierają wolnego wodoru z rozcieńczonych i stężonych roztworów kwasu azotowego (V), ale redukują jon NO_3^- do produktów gazowych NO (bezbarwny) lub NO_2 (brunatny) w zależności od stężenia kwasu.

Na przykład:

- w środowisku rozcieńczonego kwasu azotowego (V):



- w środowisku stężonego kwasu azotowego (V):

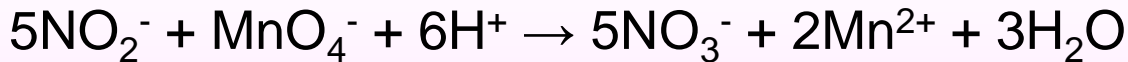


3. Wpływ silniejszych utleniaczy i reduktorów wobec słabszych utleniaczy i reduktorów

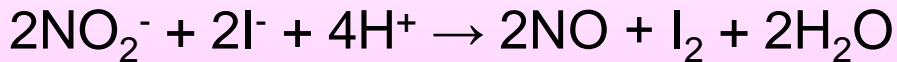
Pewne związki mogą wykazywać właściwości redukujące lub utleniające w zależności od właściwości drugiego substratu. Związki te wobec silniejszych utleniaczy wykazują właściwości redukujące, a w stosunku do silniejszych reduktorów spełniają rolę utleniaczy.

Na przykład:

a) kwas azotowy (III) i jego sole w reakcji z silniejszymi utleniaczami (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) w środowisku kwaśnym wykazuje właściwości redukujące



b) kwas azotowy (III) i jego sole w obecności silniejszych reduktorów (KI, H_2S) pełni rolę utleniacza



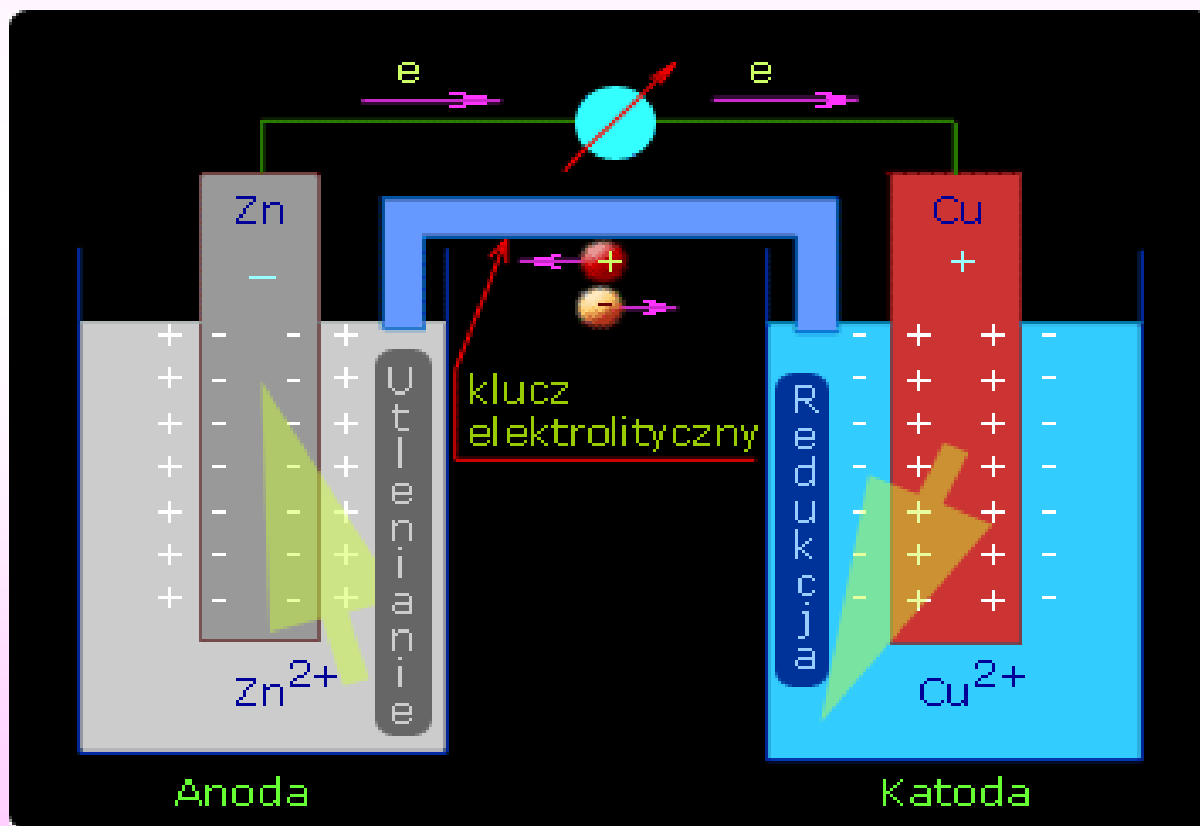
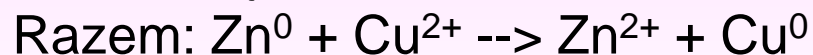
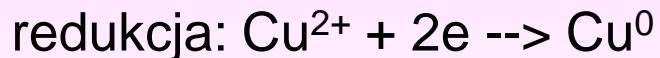
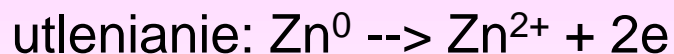
Ogniwa galwaniczne

Układ składający się z fazy metalicznej i otaczającego ją roztworu elektrolitów nosi nazwę **elektrody (półogniwa)**. W zależności od zdolności metalu do przechodzenia do roztworu w postaci jonów oraz stężenia jonów w roztworze - ładuje się on względem roztworu ujemnie lub dodatnio.

Z chwilą połączenia dwóch elektrod wskutek występującej różnicy potencjałów popłynie w obwodzie zewnętrznym prąd elektryczny.

Taki układ zbudowany z dwóch elektrod połączonych poprzez elektrolit tworzy **ogniwo galwaniczne**. Przyczyną przepływu elektronów z jednego półogniwa do drugiego przez obwód jest **różnica potencjałów wewnętrznych**, która powstaje pomiędzy półogniwami (elektrodami) takiego ogniwa.

Elektrony są oddawane jednej elektrodzie w wyniku półwkowej reakcji utlenienia, a pobierane są z drugiej elektrody w toku półwkowej reakcji redukcji:



Utlenianie zachodzi na elektrodzie zwanej anodą, a utlenianie cząstki uwalniają do niej elektrony. Redukcja zachodzi na drugiej elektrodzie, nazywanej katodą, a cząstki ulegające redukcji pobierają od niej elektrony.

Przyczyną przepływu elektronów z jednego półogniwa do drugiego przez obwód jest różnica potencjałów wewnętrznych, która powstaje pomiędzy półogniwami (elektrodami) takiego ogniwa.

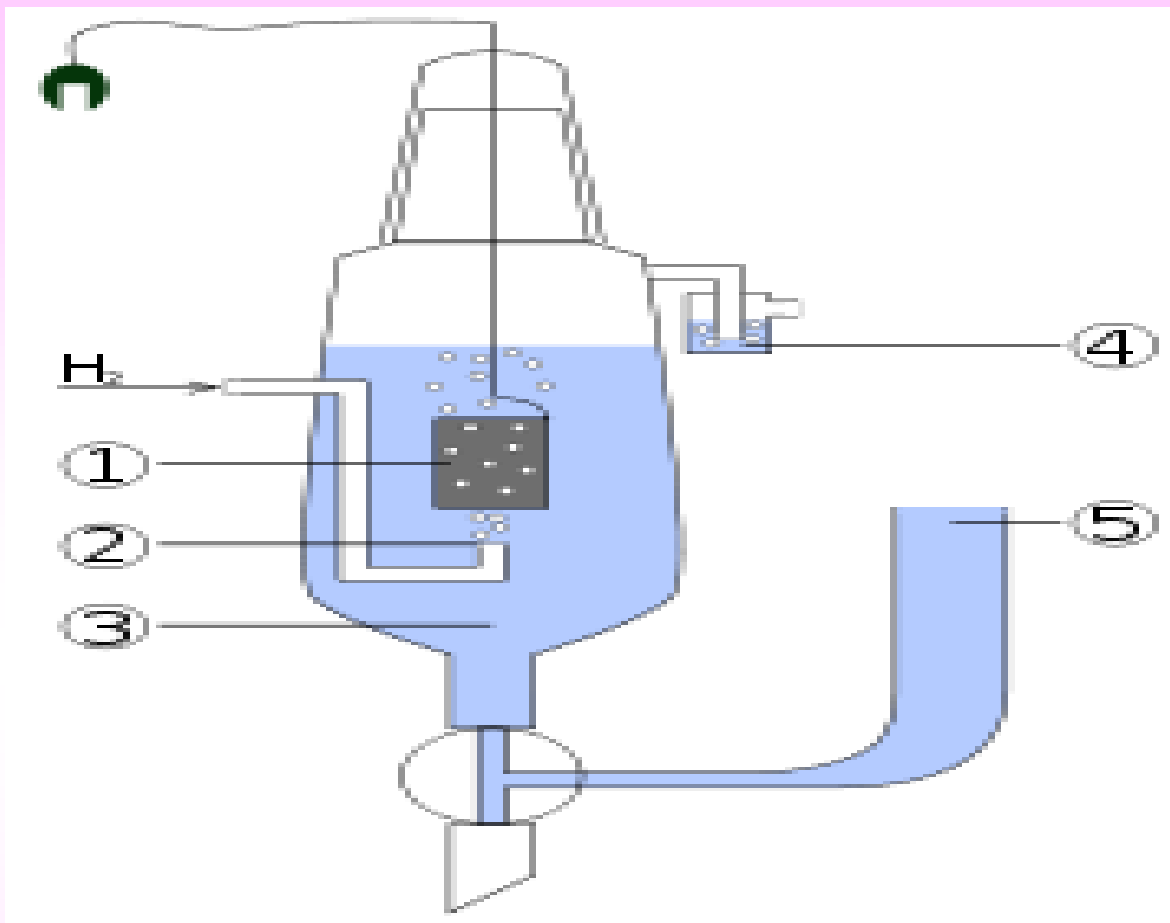
Potencjał danej elektrody metalicznej zanurzonej w roztworze własnych jonów o stężeniu 1 mol/dm^3 jest wyznaczany względem elektrody standardowej o (umownym) zerowym potencjale.

Taką elektrodą jest **standardowa elektroda wodorowa**. Jest to blaszka platynowa pokryta czernią platynową, omywana gazowym wodorem pod ciśnieniem normalnym $p = 1013 \text{ hPa}$, zanurzona w roztworze jonów wodorowych o stężeniu 1 mol/dm^3 .

Ogniwo złożone z elektrody o nieznanym potencjale i elektrody wodorowej pozwala na pomiar SEM (siła elektromotoryczna) oraz wyznaczenie potencjału badanej elektrody.

SEM jest równa różnicy potencjałów obu elektrod:

$$\text{SEM} = E_{\text{Kat}} - E_{\text{An}}$$



Elektroda wodorowa: 1) elektroda platynowa, 2) pęcherzyki wodoru, 3) roztwór kwasu, 4) płuczka blokująca dostęp tlenu, 5) zbiornik z zapasem elektrolitu

Równanie Nernsta – podstawowa zależność [elektrochemiczna](#) wyrażająca równowagowy [potencjał elektrody](#) (E) względem jej [potencjału standardowego](#) (E^0) i stężenia substancji biorących udział w procesie elektrodowym.

Ogólna postać równania:

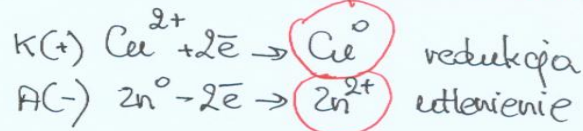
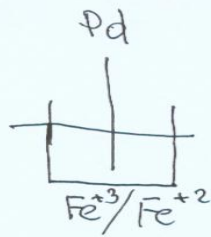
$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}}$$

lub dla [temperatury](#) 298 K i rozcieńczonych [roztworów](#), przy założeniu, że [współczynnik aktywności](#) jonów jest równy 1:

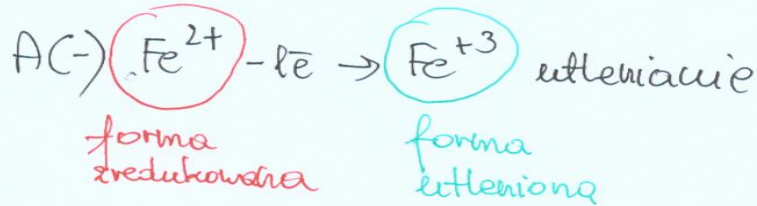
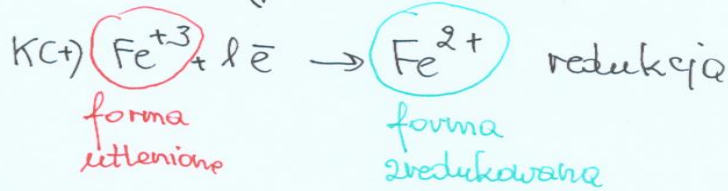
gdzie:

- **R** - [stała gazowa](#) równa $8.314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- **T** - [temperatura](#) wyrażona w [kelwinach](#)
- **z** - liczba [elektronów](#) wymienianych w [reakcji półokwowej](#)
- **a** - [aktywność molowa](#) [indywidualów chemicznych](#) biorących udział w reakcji elektrodowej
- **F** – [stała Faradaya](#) równa $96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$
- **[red]** – [stężenie molowe](#) formy [zredukowanej](#)
- **[ox]** – [stężenie molowe](#) formy *utlenionej*

$$E = E^0 + \frac{0.0591}{z} \log \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]}$$



↑ forma zredukowana
↓ forma utleniona



$$E = E_K - E_A$$

$$E = E_{\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{1} \lg [\text{Fe}^{3+}] - E_{\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}}^0 + \frac{0,059}{1} \lg [\text{Fe}^{2+}]$$

$$E = \left(E_{\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}}^0 - E_{\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}}^0 \right) + \frac{0,059}{1} \left(\lg [\text{Fe}^{3+}] - \lg [\text{Fe}^{2+}] \right)$$

forma utl. forma zreduk.

$$E = E^0 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$E = E^0 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{form. utlenionej}]}{[\text{form. zredukowanej}]}$$

Tabela 2.18

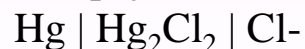
Normalne potencjały niektórych układów red-oks

Postać utleniona	Postać zredukowana	E ⁰ wolt
H ₂ O ₂	H ₂ O	+1,77
MnO ₄ ⁻	MnO ₂	+1,59 (przy [H ⁺] = 1)
MnO ₄ ⁻	Mn ²⁺	+1,50 (przy [H ⁺] = 1)
Ce ⁴⁺	Ce ³⁺	+1,45
PbO ₂	Pb ²⁺	+1,46 (przy [H ⁺] = 1)
BrO ₃ ⁻	Br ₂	+1,45 (przy [H ⁺] = 1)
Cl ₂	2Cl ⁻	+1,4
MnO ₂	Mn ²⁺	+1,35 (przy [H ⁺] = 1)
Cr ₂ O ₇ ²⁻	Cr ³⁺	+1,3 (przy [H ⁺] = 1)
O ₂	H ₂ O	+1,23 (przy [H ⁺] = 1)
IO ₃ ⁻	I ₂	+1,19 (przy [H ⁺] = 1)
Br ₂	2Br ⁻	+1,08
Fe ³⁺	Fe ²⁺	+0,76
H ₃ AsO ₄	H ₃ AsO ₃	+0,58 (przy [H ⁺] = 1)
I ₂	2I ⁻	+0,58
Fe(CN) ₆ ³⁻	Fe(CN) ₆ ⁴⁻	+0,4
Sn ⁴⁺	Sn ²⁺	+0,20
Cu ²⁺	Cu ⁺	+0,17
H ⁺	H ₂	+0,00
Ti ⁴⁺	Ti ³⁺	-0,04
S	S ²⁻	-0,55
Zn ²⁺	Zn	-0,76

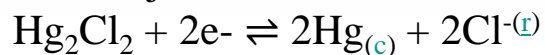
Normalne potencjały układów Cl₂/2Cl⁻, Br₂/2Br⁻, I₂/2I⁻ ...

Elektroda kalomelowa - [półogniwo](#), [elektroda](#), [elektroda drugiego rodzaju](#), którą stanowi [rtęć](#) stykająca się z [chlorkiem rtęci\(I\)](#) (w celu zabezpieczenia [elektrody](#) przed obecnością Hg_{2+} do sporządzenia jej nie używa się czystego [kalomelu](#), lecz pasty kalomelowej zawierającej niewielkie ilości rozdrobnionej rtęci) w roztworze [chlorku potasu](#) (KCl). Schematycznie tę elektrodę można przedstawić

następująco:



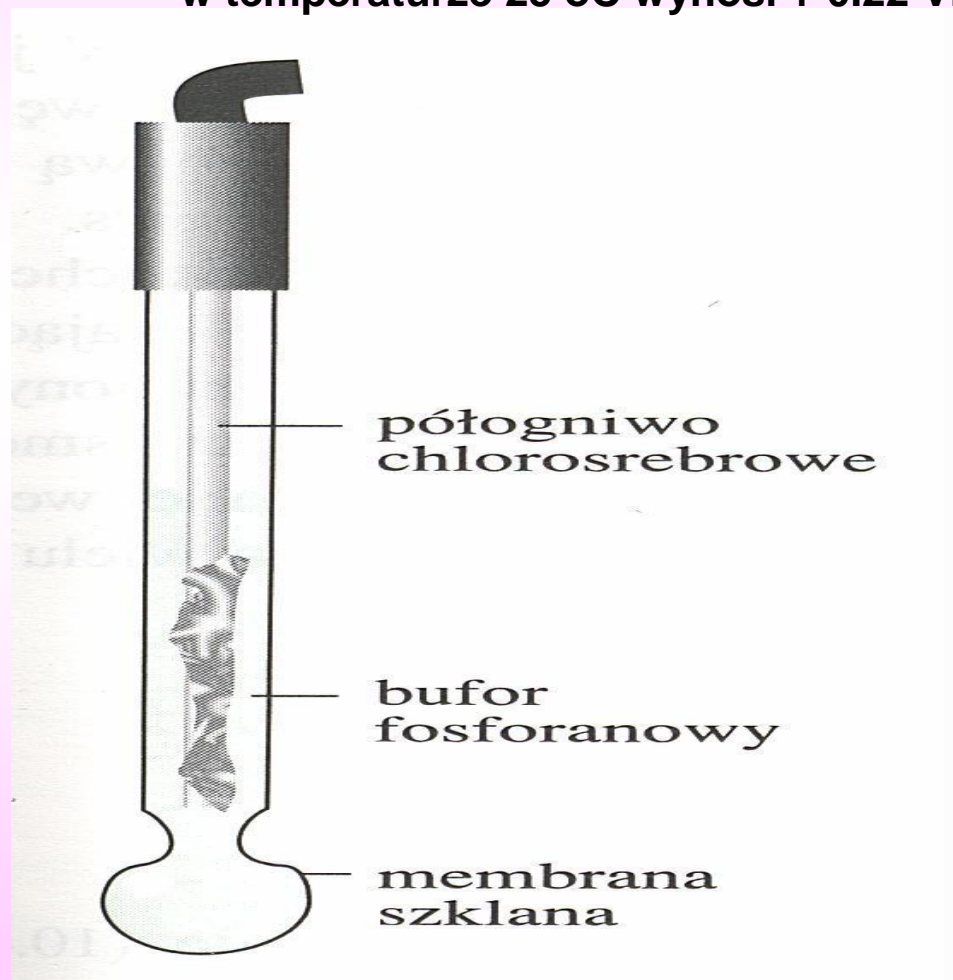
Reakcja elektrodowa:



wskazuje, że potencjał takiego półogniwa zależy od stężenia jonów chlorkowych. Stosując nasycony roztwór jonów Cl^- (np. KCl), uzyskuje się półogniwo o stałym potencjale, który w temperaturze $25\text{ }^\circ\text{C}$ wynosi $E = +0,2679\text{ V}$.

Elektroda kalomelowa jest często stosowana w praktyce laboratoryjnej jako półogniwo odniesienia do pomiaru potencjału innych półogniw, zamiast niewygodnej w użyciu [elektrody wodorowej](#).

Elektroda chlorosrebrowa ($\text{Ag(s)}|\text{AgCl(s)}|\text{Cl}^-$) jest to metaliczne srebro (w formie drutu lub płytki) pokryte warstwą chlorku srebra AgCl(s) zanurzonego w nasyconym roztworze chlorku potasu. Jej potencjał standardowy związany z reakcją elektrodową:
w temperaturze 25 oC wynosi + 0.22 V.



Szereg napięciowy (elektrochemiczny) metali

Szereg napięciowy metali stanowią metale uszeregowane według wzrastających potencjałów normalnych. Określa on aktywność chemiczną metali oraz ich tendencję do wzajemnego wypierania się z roztworów.

Znając położenie pierwiastka w szeregu napięciowym można przewidzieć różnice w aktywności pierwiastków, a także przewidywać kierunek reakcji samorzutnych.

Wartość potencjału normalnego jest miarą zdolności utleniająco-redukujących pary utleniacz-reduktor.

SZEREG NAPIĘCIOWY METALI:

K Ba Sr Ca Na Mg Al Mn Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn Pb **H** Cu Sb As Bi Hg Ag

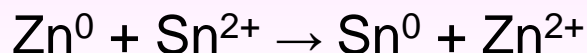
K Ba Sr Ca Na Mg Al - roz. w wodzie, kwasach nieutleniających i utleniających.

Mn Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn Pb – roz. w kwasach nieutleniających i utleniających.

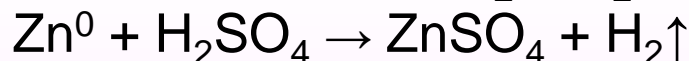
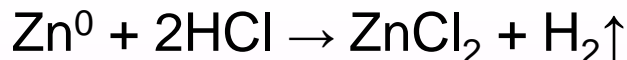
Cu Sb As Bi Hg Ag – roz. w kwasach utleniających.

Wnioski wynikające z szeregu napięciowego:

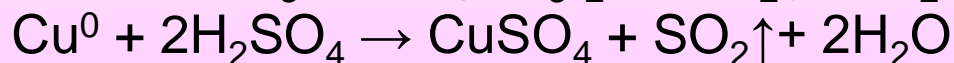
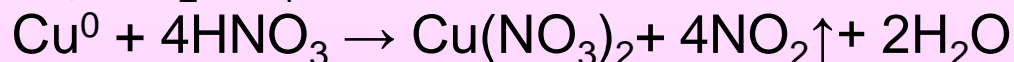
1. Metale o niższym potencjale standardowym wypierają z roztworu metal o wyższym potencjale. Zdolność wymiany elektronów jest tym większa im dalej od siebie są położone oba pierwiastki w szeregu elektrochemicznym.



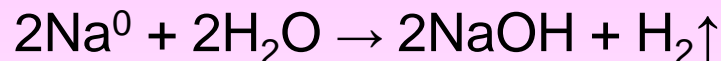
2. Metale (nie szlachetne) o ujemnym potencjale standardowym wypierają wodór z kwasów nie utleniających: HCl, rozc. H_2SO_4 . Wyjątek stanowią te metale, które tworzą z danym kwasem osad, np.: jony Pb^{2+} (PbCl_2 , PbSO_4).



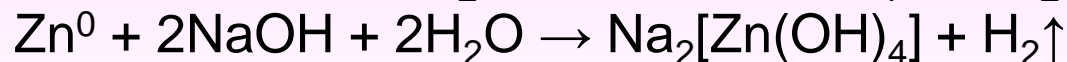
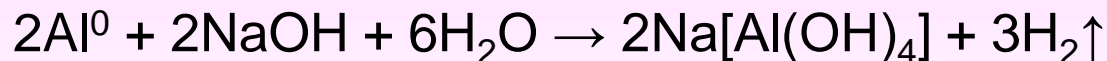
3. Metale (szlachetne) o dodatnim potencjale nie wypierają wodoru z kwasów nieutleniających. Roztwarzają się tylko w kwasach utleniających, a produktem reakcji są tlenki siarki lub azotu, np.: rozc. i stęż. HNO_3 , stęż. H_2SO_4 .



4. Metale bardzo aktywne wypierają wodór z wody.



5. Metale należące do grupy pierwiastków amfoterycznych wypierają wodór z roztworów wodorotlenków.



6. Metale w stanie wolnym wykazują właściwości redukujące (im niższy potencjał metalu tym silniejsze właściwości redukujące).

7. Dodatkowo jony metali wykazują właściwości utleniające (im wyższy potencjał danego metalu tym silniejsze właściwości utleniające).

Metale szlachetne są bierne chemicznie, trudniej przechodzą w stan jonowy (silne wiązanie metaliczne), charakteryzują się małą aktywnością chemiczną, są odporne na działanie czynników atmosferycznych (wilgoć, tlen), nie ulegają korozji.

Metale nieszlachetne - aktywność wzrasta im bardziej na lewo są położone w stosunku do wodoru, łatwo ulegają reakcji chemicznej (na powietrzu pokrywają się cienką warstewką tlenków lub wodorotlenków - pasywacja).

Wpływ pH na potencjał półogniwa redoks

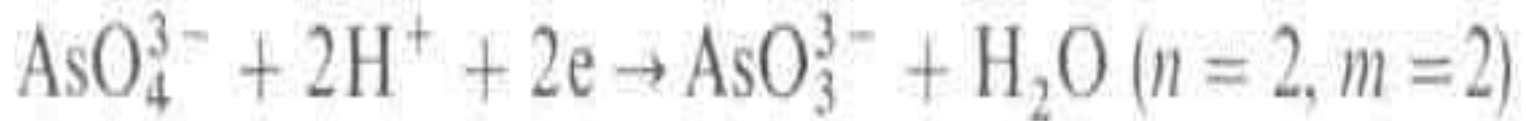
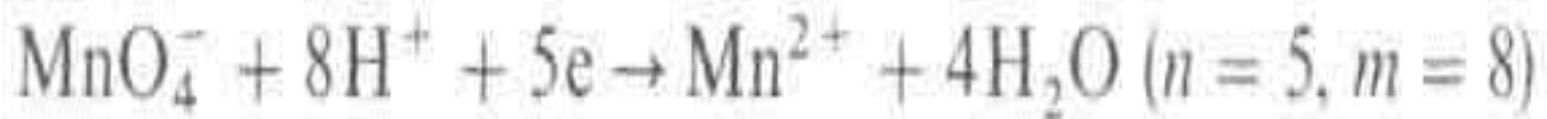
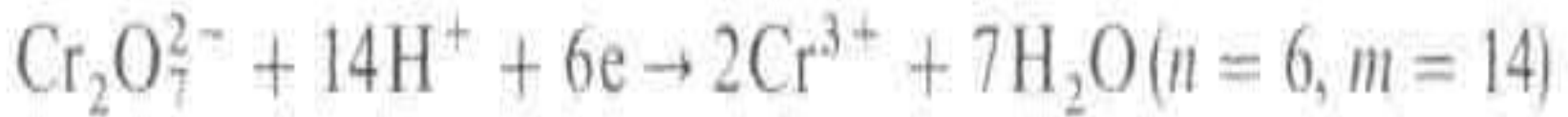
W przypadku utleniaczy, których redukcja przebiega z udziałem jonów wodorowych (MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), potencjał układu w wyraźny sposób zależy od kwasowości środowiska. Należy wówczas we wzorze Nernsta uwzględnić stężenie jonów wodorowych:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[c_{\text{utl.}}] \cdot [\text{H}^+]^m}{[c_{\text{red.}}]}$$

gdzie:

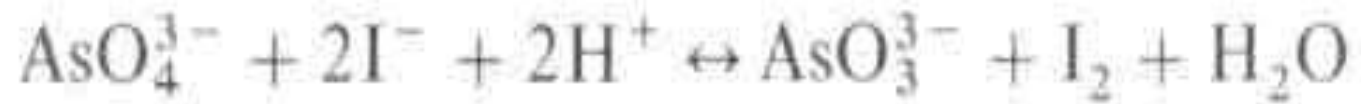
n — liczba wymienionych elektronów,

m — liczba moli jonów H^+ wynikająca ze stechiometrycznego zapisu reakcji, np.:



Potencjał utleniający manganianu (VII) maleje ze wzrostem pH dosyć znacznie — przy pH 3 $E = + 1,23$ V, przy pH 5 $E = + 1,07$ V, natomiast w roztworze obojętnym lub zasadowym jest jeszcze niższy i wynosi odpowiednio +0,58 V i 4-0,56 V.

Regulując stężenie jonu H^+ można wpływać nawet na kierunek reakcji. Na przykład reakcja:



jest odwracalna — w prawo przebiega tylko w silnie kwasowym środowisku, jeżeli natomiast zwiąże się jony wodorowe przez dodanie $NaHCO_3$, kierunek reakcji zostaje odwrócony w lewo.

Tabela 6.2. Potencjały półogniw metalicznych

Reakcja	Potencjał [V]	Reakcja	Potencjał [V]
$\text{Li}^+ + e \leftrightarrow \text{Li}$	-3,04	$\text{Cd}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Cd}$	-0,40
$\text{Cs}^+ + e \leftrightarrow \text{Cs}$	-3,02	$\text{Co}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Co}$	-0,28
$\text{Rb}^+ + e \leftrightarrow \text{Rb}$	-2,99	$\text{Ni}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Ni}$	-0,22
$\text{K}^+ + e \leftrightarrow \text{K}$	-2,92	$\text{Sn}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Sn}$	-0,14
$\text{Ba}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Ba}$	-2,90	$\text{Pb}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Pb}$	-0,13
$\text{Sr}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Sr}$	-2,89	$\text{Fe}^{3+} + 3e \leftrightarrow \text{Fe}$	-0,04
$\text{Ca}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Ca}$	-2,87	$\text{H}^+ + e \leftrightarrow 1/2\text{H}_2$	0
$\text{Na}^+ + e \leftrightarrow \text{Na}$	-2,71	$\text{Bi}^{3+} + 3e \leftrightarrow \text{Bi}$	+0,22
$\text{La}^{3+} + 3e \leftrightarrow \text{La}$	-2,37	$\text{Sb}^{3+} + 3e \leftrightarrow \text{Sb}$	+0,20
$\text{Mg}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Mg}$	-2,34	$\text{Cu}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Cu}$	+0,34
$\text{Al}^{3+} + 3e \leftrightarrow \text{Al}$	-1,67	$\text{Cu}^+ + e \leftrightarrow \text{Cu}$	+0,52
$\text{Mn}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Mn}$	-1,05	$\text{Ag}^+ + e \leftrightarrow \text{Ag}$	+0,80
$\text{Cr}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Cr}$	-0,86	$\text{Hg}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Hg}$	+0,87
$\text{Zn}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Zn}$	-0,76	$\text{Pt}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Pt}$	+1,20
$\text{Cr}^{3+} + 3e \leftrightarrow \text{Cr}$	-0,71	$\text{Au}^{3+} + 3e \leftrightarrow \text{Au}$	+1,42
$\text{Fe}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Fe}^0$	-0,44	$\text{Au}^+ + e \leftrightarrow \text{Au}^0$	+1,68

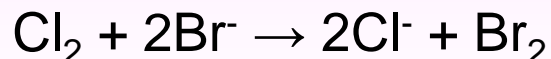
Tabela 6.3. Potencjały wybranych półogniw redoks

Reakcja	Potencjał [V]	Reakcja	Potencjał [V]
$\text{H}_2 + 2\text{e} \leftrightarrow 2\text{H}^-$	-2,23	$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \leftrightarrow \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+0,56
$\text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} \leftrightarrow \text{N}_2\text{H}_4 + 4\text{OH}^-$	-1,15	$2\text{HgCl}_2 + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{Cl}^-$	+0,62
$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{SO}_3^{2-} + \text{OH}^-$	-0,93	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	+0,68
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,83	$\text{Fe}^{3+} + \text{e} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0,76
$\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{AsO}_2^- + 4\text{OH}^-$	-0,71	$\text{BrO}^- + 2\text{e} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Br}^- + 2\text{OH}^-$	+0,76
$\text{S}^0 + 2\text{e} \leftrightarrow \text{S}^{2-}$	-0,55	$\text{HO}_2^- + 2\text{e} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 3\text{OH}^-$	+0,87
$2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \leftrightarrow \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	-0,49	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e} \leftrightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96
$\text{Ag}(\text{CN})_2^- + \text{e} \leftrightarrow \text{Ag} + 2\text{CN}^-$	-0,29	$\text{NO}_2^- + 2\text{H}^+ + \text{e} \leftrightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	+1,00
$\text{N}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \leftrightarrow \text{N}_2\text{H}_4$	-0,21	$\text{Br}_2 + 2\text{e} \leftrightarrow 2\text{Br}^-$	+1,07
$\text{Ti}^{4+} + \text{e} \leftrightarrow \text{Ti}^{3+}$	-0,04	$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e} \leftrightarrow \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,08
$2\text{H}^+ + \text{e} \leftrightarrow \text{H}_2$	0	$2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e} \leftrightarrow \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,19
$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Sn}^{2+}$	+0,15	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{ClO}^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	+0,15	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e} \leftrightarrow \text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{e} \leftrightarrow 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+0,17	$\text{Cl}_2 + 2\text{e} \leftrightarrow 2\text{Cl}^-$	+1,36
$\text{AgCl} + \text{e} \leftrightarrow \text{Ag}^0 + \text{Cl}^-$	+0,22	$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e} \leftrightarrow \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,44
$\text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e} \leftrightarrow \text{I}^- + 6\text{OH}^-$	+0,26	$\text{Ce}^{4+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Ce}^{2+}$	+1,45
$2\text{SO}_4^{2-} + 8\text{e} + 10\text{H}^+ \leftrightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 5\text{H}_2\text{O}$	+0,30	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e} \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,53
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + \text{e} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	+0,36	$\text{Pb}^{4+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Pb}^{2+}$	+1,69
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} \leftrightarrow 4\text{OH}^-$	+0,41	$2\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,77
$\text{I}_2 + 2\text{e} \leftrightarrow 2\text{I}^-$	+0,53	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e} \leftrightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$	+2,05
$\text{MnO}_4^- + \text{e} \leftrightarrow \text{MnO}_4^{2-}$	+0,54	$\text{F}_2 + 2\text{e} \leftrightarrow 2\text{F}^-$	+2,85
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} \leftrightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{OH}^-$	+0,56	$\text{F}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \leftrightarrow \text{H}_2\text{F}_2$	+3,03

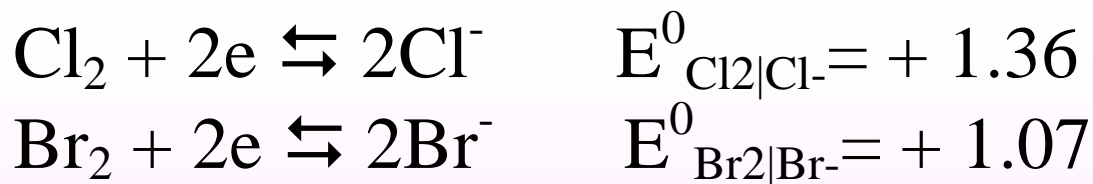
Przewidywanie kierunku przebiegu reakcji redoks

Znając wartość potencjału standardowego półogniwa możemy określić kierunku przebiegu reakcji utleniania i redukcji.

Przykładowo w celu określenia kierunku przebiegu reakcji:



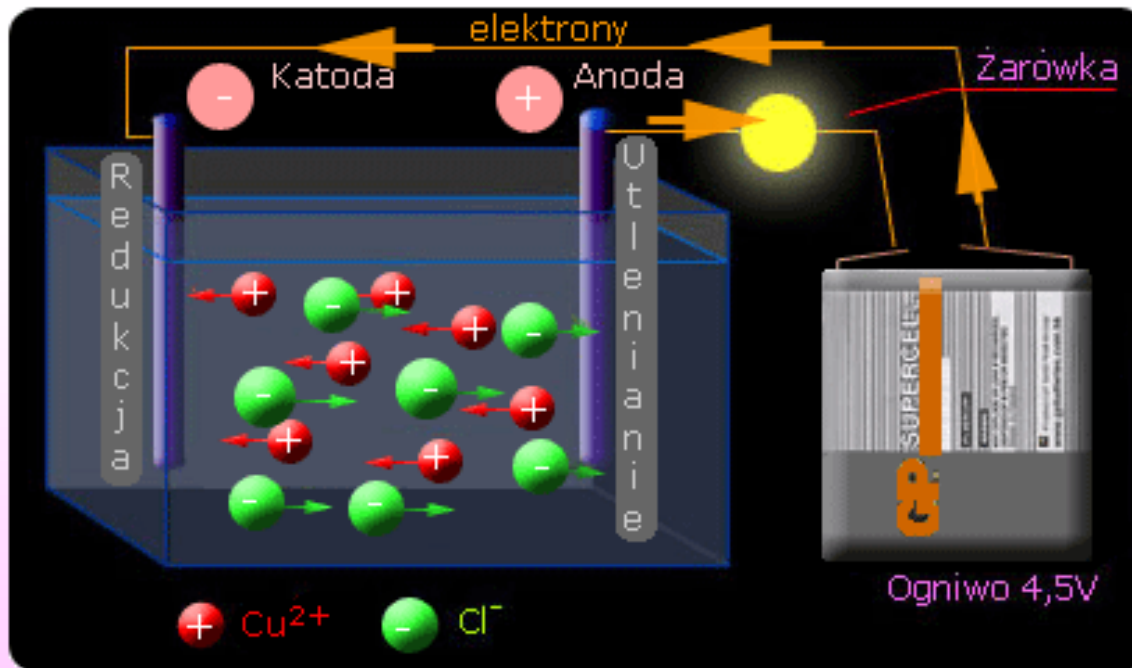
należy odszukać w tabeli potencjałów normalnych elektrod redoks wartości potencjałów reakcji półokowych



Utleniacz o wyższej wartości E^0 spowoduje utlenienie reduktora o niższej wartości E^0 .

Elektroliza jako układ utleniająco-redukcyjny

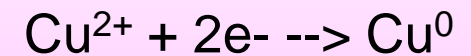
Elektroliza jest procesem wymuszonym, który przebiega w przewodniku elektrolitycznym, gdzie nośnikami ładunków elektrycznych są zarówno jony dodatnie (kationy) jak i ujemne (aniony). Ruch ładunków elektrycznych jest wymuszony poprzez podłączenie zewnętrznego źródła prądu stałego do elektrod zanurzonych w ciekłym przewodniku jonowym.



anoda:



katoda:



Podobnie jak w ogniwie galwanicznym utlenianie zachodzi na anodzie, a redukcja na katodzie.

W roztworze kationy poruszają się w kierunku elektrody zwanej katodą, a ujemnie naładowane aniony przesuwiają się w stronę dodatnio naładowanej elektrody zwanej anodą.

Katoda dostarcza elektrony kationom, przyłączając elektrony przechodzą w stan atomowy. Anoda odbiera elektrony od anionów, które oddają swe ujemne ładunki, przechodząc również w stan atomowy lub cząsteczkowy.

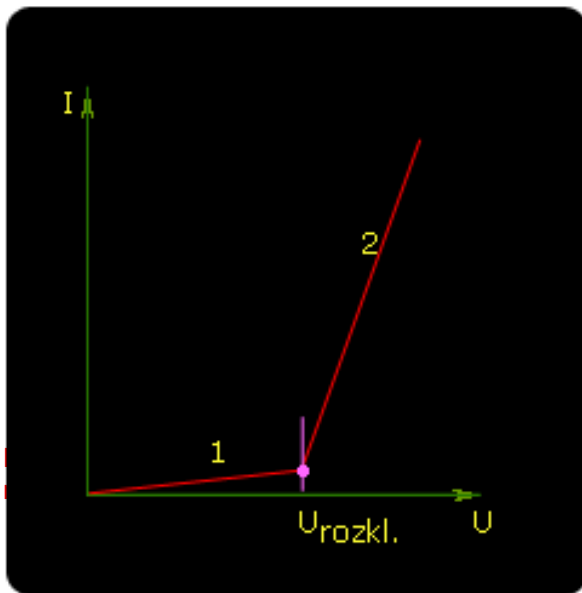
Wydzielanie się produktów elektrolizy ma miejsce dopiero wtedy gdy przyłożona z zewnętrznego źródła różnica potencjałów przekracza określoną wartość nazywaną **napięciem rozkładowym**.

Wielkość napięcia rozkładowego niezbędnego do przeprowadzenia jonów różnych pierwiastków w obojętne atomy zależy również od położenia pierwiastka w szeregu napięciowym. Najłatwiej redukują się jony kationy metali, które w szeregu napięciowym metali mają największe potencjały normalne, a najtrudniej metale o najmniejszych potencjałach normalnych.

Ta właściwość może być wykorzystywana do elektrolitycznego rozdzielania metali.

Na przykład jeżeli mamy w elektrolizerze roztwór mieszaniny soli różnych metali, np. soli cynku i miedzi, to można tak dobrać napięcie na elektrodach, by na katodzie wydzielala się tylko miedź a cynk pozostawał w roztworze.

Warunek: ich potencjały rozkładowe muszą się dostatecznie od siebie różnić (nie mniej niż 0,2V), w przeciwnym razie będą się one wydzielać na katodzie jednocześnie.



Przyczyną małego przyrostu wartości prądu dla odcinka 1 jest tzw. *polaryzacja elektrochemiczna elektrod*, polegająca na tym, że katoda i anoda pokrywają się warstewkami produktów elektrolizy. Wydzielone produkty elektrolizy powodują powstanie na elektrodach siły elektromotorycznej SEM, skierowanej przeciwnie jak przyłożone napięcie. Dopiero kiedy przyłożone do elektrod elektrolizera napięcie ogniwa galwanicznego jest co najmniej równe, a w praktyce nieco większe od siły elektromotorycznej utworzonego na elektrodach elektrolizera ogniwa, obserwujemy proces elektrolizy (rys. 14). Najmniejsze napięcie konieczne do wywołania elektrolizy nazywa się *napięciem rozkładowym*.

W praktyce na wartość napięcia rozkładowego $U_{rozkl.}$ jest powiększana o tzw. *nadnapięcie* η . Na wartość nadnapięcia wpływają;

- materiał elektrody oraz stan jej powierzchni
- gęstość prądu
- temperatura

Elektroliza stopionego chlorku sodowego NaCl

Ciekły stopiony NaCl zawiera podobnie jak kryształ jony Na^+ i Cl^- , dlatego po przyłożeniu napięcia do elektrod zachodzą na nich następujące reakcje:
reakcja katodowa $\text{Na}^+ + e \rightarrow \text{Na}$, polegająca na przyłączeniu elektronu dostarczonego przez katodę przez jon sodu, przez co jon ten przechodzi w obojętny atom.

reakcja anodowa $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2e$, polegająca na oddawaniu anodzie elektronów przez jony chloru (utlenianie jonów), przez co jony przechodzą w obojętne atomy łączące się w gazowe dwuatomowe cząsteczki chloru uchodzące ze stopu

Sumaryczny przebieg reakcji jest następujący



W wyniku elektrolizy ze stopionego chlorku sodu otrzymujemy przez elektrolityczny rozkład metaliczny sód przy katodzie i gazowy chlor wydzielony przy anodzie.

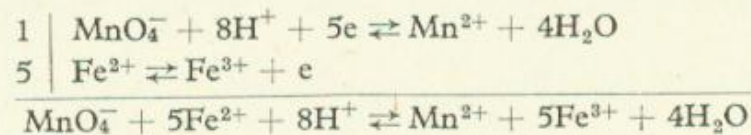
Elektroliza stężonego wodnego roztworu chlorku sodowego

Stężony wodny roztwór NaCl daje nieco inne produkty elektrolizy niż stopiona sól. Na katodzie wydzielą się wodór a na anodzie chlor. Przyłożone pole elektryczne powoduje uporządkowanie ruchu jonów w roztworze.

Ujemnie naładowane jony chloru wędrują do anody, oddają elektrony i przechodzą do stanu cząsteczkowego Cl₂. Dodatkowo jony sodu otrzymują na katodzie elektrony i stają się obojętnymi elektrycznie atomami. Atomy te reagują natychmiast z wodą w/g równania.



W efekcie końcowym przy katodzie wydzielą się wodór a roztwór osiąga duże stężenie NaOH.



$$K = \frac{[\text{Mn}^{2+}] \cdot [\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{Fe}^{2+}]^5 \cdot [\text{H}^+]^8}$$

W równaniu tym pomijamy $4\text{H}_2\text{O}$. Stężenie wody jest duże w stosunku do pozostałych składników i jako stałą wartość możemy je pominąć.

$$\text{I układ} \quad E = E^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} = 1,50 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

$$\text{II układ} \quad E = E^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{Fe}^{2+}]^5} = 0,76 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{Fe}^{2+}]^5}$$

Przy połączeniu dwóch elektrod zanurzonych w roztworach obu układów red-oks w stanie równowagi $\text{SEM} = 0$,

$$1,50 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} = 0,76 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{Fe}^{2+}]^5}$$

Po przekształceniu podobnie jak poprzednio:

$$\lg K = \frac{5(1,50 - 0,76)}{0,059} = \frac{5 \cdot 0,74}{0,059} \approx 62$$

skąd $K \approx 10^{62}$

Wynika stąd, że reakcja przebiega całkowicie z lewa na prawo, a więc w kierunku