

Ćwiczenie nr 1: Reakcje redoks

Autorki: Katarzyna Kazimierczuk, Anna Dołęga

1. WSTĘP

Reakcje redoks polegają na przenoszeniu (wymianie) elektronów pomiędzy atomami.

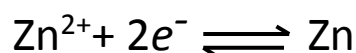
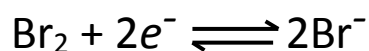
Utlenianie jest to utrata elektronów, zaś redukcja to uzyskanie elektronów.

Utleniacz jest to cząstka, która utlenia inne cząstki, zaś sama się redukuje. Reduktor redukuje inne cząstki w wyniku czego zostaje utleniony.

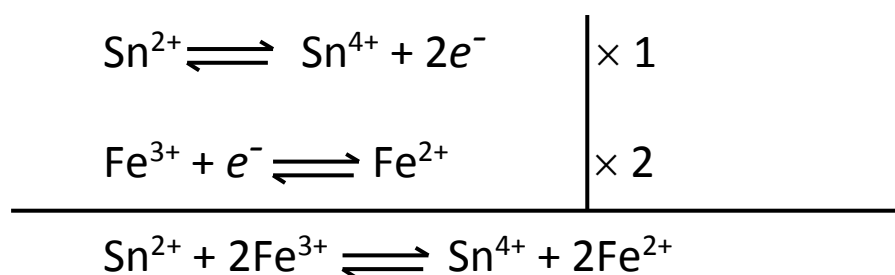
Utlenianie zawsze zachodzi łącznie z redukcją. Reakcje oddawania i pobierania elektronów można zapisywać oddzielnie za pomocą równań połówkowych, w których występują elektrony (należy pamiętać, że swobodne elektrony w układach chemicznych mogą istnieć w bardzo minimalnych stężeniach). **Utleniacz i odpowiadający mu reduktor nazywamy układem redoks.** Substancje tworzące układ redoks różnią się od siebie zawartością elektronów:



Przykłady:



Kombinacja dwóch układów redoks opisuje reakcję redoks. Liczba elektronów oddanych przez jeden układ redoks jest równa liczbie elektronów pobranych przez drugi układ redoks np.:



Przebieg reakcji wymiany elektronów jest określony przez potencjał redoks reagentów. Potencjał redoks nosi także nazwę potencjału półogniwa lub potencjału elektrodowego.

W układzie zawierającym metal w roztworze jego soli wytwarza się różnica potencjałów pomiędzy metalem a jego uwodnionymi jonami:



Potencjał półogniwa jest określony przez równanie Nernsta, które dla rozcieńczonych roztworów ma postać:

$$E = E^{\circ} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]}$$

gdzie:

- **R** – uniwersalna stała gazowa $8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- **T** – temperaturę wyrażoną w kelwinach
- **n** - liczba elektronów wymienianych w reakcji półokowej
- **F** – stała Faradaya równa $96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ (ładunek liczby Avogadro elektronów $N_{\text{Ae}} \cdot e$)
- **[red]** – stężenie molowe formy zredukowanej
- **[ox]** – stężenie molowe formy utlenionej

W równaniu tym E° oznacza potencjał standardowy w temp. $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ i przy jednostkowym stężeniu lub ciśnieniu. Potencjał standardowy jest miarą tendencji metalu do przechodzenia do roztworu – określa zdolność utleniającą i redukującą substancji. **Układ redoks o wyższym E° (ukł. utleniający) odbiera elektrony od układu o niższym E° (ukł. redukującego)**. Im większa różnica potencjałów tym większa jest siła napędowa reakcji redoks. W trakcie reakcji potencjały półogniw reakcji redoks zmieniają się w taki sposób, że w stanie równowagi zrównują się $E_1 = E_2$.

Uwaga: Większość reakcji redoks zachodzi w warunkach niestandardowych! Gdy reakcja zachodzi zmieniają się stężenia reagentów i zmienia się siła napędowa reakcji.

Ogniwo galwaniczne jest to urządzenie, w którym wytwarzany jest prąd elektryczny – strumień elektronów w przewodniku – dzięki przebiegowi samorzutnej reakcji chemicznej redoks. Ogniwo galwaniczne składa się z dwóch elektrod czyli metalicznych przewodników w kontakcie z elektrolitem. Reakcje utlenienia i redukcji (reakcje elektrodowe) zachodzą w różnych obszarach ogniwa. Siła elektromotoryczna (SEM) ogniwa jest miarą zdolności ogniwa do spowodowania przepływu elektronów. Standardową SEM (wszystkie cząstki w stanach standardowych) obliczamy jako różnicę potencjałów standardowych:

$$E^{\circ} = E^{\circ} (\text{katoda}) - E^{\circ} (\text{anoda})$$

Potencjałem standardowym elektrody jest SEM ogniwa, w którym drugą elektrodą jest elektroda wodorowa ($E^{\circ}=0,0 \text{ V}$). Elektroda wodorowa składa się ze szklanej rury, w której stale płynie wodór pod określonym ciśnieniem omywając folię platynową. Folia jest dodatkowo pokryta rozdrobnioną platyną, która adsorbuje wodór: H^+/H_2 . Platyna nie uczestniczy w reakcji. Standardowa elektroda wodorowa: $C_{\text{H}^+} = 1 \text{ M}$, $p_{\text{H}_2} = 10^5 \text{ Pa}$

Uwaga: Potencjały redoks nie są wielkościami absolutnymi!

Uwaga: jeżeli w układzie mamy do czynienia z kilkoma utleniaczami to ten o wyższym potencjale redoks będzie używany jako pierwszy!

Tabela 1 Określanie zdolności utleniającej/redukującej układów redoks

Rodzaj substancji	Potencjał standardowy	Przykłady	E ^o , [V]
Utleniacz silny	> (+1,5)	$F_2 + 2e^- = 2F^-$	+2,87
Utleniacz słaby	(+0,5) ÷ (+1,0)	$H_2SeO_3 + 4H^+ + 4e^- = Se + 3H_2O$	+0,75
Reduktor słaby	(+0,0) ÷ (+0,5)	$HAsO_2 + 3H^+ + 3e^- = As + 2H_2O$	+0,25
Reduktor silny	< (-0,5)	$Li^+ + e^- = Li$	-3,09

Tabela 2 Potencjały standardowe wybranych układów redoks

REAKCJA	Potencjał standardowy E ^o , [V]
$F_2 + 2e^- = 2F^-$	+2,87
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,51
$Cl_2 + 2e^- = 2Cl^-$	+1,36
$Br_2 + 2e^- = 2Br^-$	+1,065
$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- = MnO_2 + 4OH^-$	+1,23
$IO_3^- + 6H^+ + 6e^- = I^- + 3H_2O$	+1,04
$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- = NO + 2H_2O$	+0,96
$Hg^{2+} + 2e^- = Hg$	+0,85
$MnO_4^- + e^- \rightarrow MnO_4^{2-}$	+0,54
$I_2 + 2e^- = 2I^-$	+0,54
$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$	+0,337
$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- = H_2SO_3 + H_2O$	+0,158
$2H^+ + e^- = H_2$	0,0
$Pb^{2+} + 2e^- = Pb$	-0,126
$Zn^{2+} + 2e^- = Zn$	-0,76
$Al^{3+} + 3e^- = Al$	-1,67
$Mg^{2+} + 2e^- = Mg$	-2,34
$Na^+ + e^- = Na$	-2,71

Tak jak już stwierdzono powyżej, przebieg reakcji redoks jest zdeterminowany przez potencjały redoks reagujących substancji, zatem tabele potencjałów redoks mogą nam posłużyć do określania kierunku reakcji redoks między substancjami. Poniżej przedstawiono schemat, którym można się posługiwać przy próbach przewidywania przebiegu reakcji redoks dla reagentów, dla których znane są (zostały zmierzone) potencjały odpowiednich reakcji półokwowych:

- 1) Wybierz odpowiednie reakcje półokwowe z tablicy potencjałów,
- 2) Zapisz półokwową reakcję redukcji dla układu redoks o wyższym potencjale (zapisz obok E°),
- 3) Zapisz drugą reakcję półokwową jako reakcję utlenienia (zapisz obok E° z przeciwnym znakiem),
- 4) Zbilansuj elektrony (nie mnożymy potencjałów!),
- 5) Dodaj reakcje półokwowe i potencjały. **Dodatni potencjał ogniwa, w którym zachodzi opisana reakcja wskazuje na to, iż zapisana reakcja jest spontaniczna.**

Przykłady:

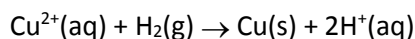
$$E^{\circ}(\text{NO}_3^-/\text{H}^+/\text{NO}) = + 0,96 \text{ V}$$

$$E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = + 0,34 \text{ V}$$

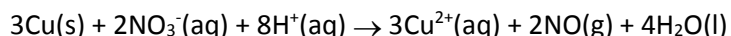
$$E^{\circ}(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,0 \text{ V}$$

$$E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = - 0,76 \text{ V}$$

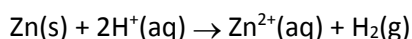
zatem



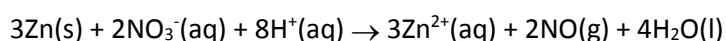
$$E^{\circ} = + 0,34 \text{ V}$$



$$E^{\circ} = + 0,62 \text{ V}$$



$$E^{\circ} = + 0,76 \text{ V}$$



$$E^{\circ} = + 1,72 \text{ V}$$

Wnioski:

Nie zachodzi reakcja: $\text{Cu} + \text{HCl} \times \rightarrow$ (samorzutna jest reakcja redukcji miedzi(II) przez wodór gazowy).

Zachodzą reakcje roztwarzania cynku w kwasie solnym oraz reakcje roztwarzania miedzi i cynku w kwasie azotowym.

Uwaga: W reakcji cynku z kwasem azotowym nie wydziela się wodór gdyż układ redoks $\text{NO}_3^-/\text{H}^+/\text{NO}$ jest silniejszym utleniaczem niż układ H^+/H_2 (ma wyższy potencjał redoks) i ten układ redoks będzie używany jako pierwszy!

Doświadczenie 1: Reakcje redoks pomiędzy metalami i jonami metali oraz metali z kwasem

a)

Odczynniki: 0,1M ZnSO₄, 0,1M CuSO₄, 0,1 M HgSO₄, blaszka miedziana, blaszka cynkowa

Aparatura: 3 probówki, statyw

Wykonanie doświadczenia:

Napełnij trzy probówki do 1/5 wysokości roztworami:

- probówka nr 1 - 0,1M ZnSO₄
- probówka nr 2 – 0,1M CuSO₄
- probówka nr 3 – 0,1 M HgSO₄

Zanurz blaszki metalowe do roztworów – do probówki nr 1 blaszkę miedzianą, do probówki nr 2 blaszkę cynkową, i do probówki nr 3 ponownie blaszkę miedzianą. Odczekaj od 2-5 minut. Zanotuj obserwacje. W sprawozdaniu wytłumacz zjawiska zachodzące w roztworach posługując się wartościami potencjałów standardowych z tabeli nr 2. Zapisz równania reakcji połówkowych i sumarycznych dla poszczególnych roztworów. Oblicz wartości SEM dla poszczególnych reakcji.

b)

Odczynniki: 2M HNO₃, 2M HCl, blaszka miedziana, blaszka cynkowa

Aparatura: 4 probówki, statyw

Wykonanie doświadczenia:

Napełnij cztery probówki do 1/5 wysokości roztworami:

- probówka nr 1 - 2M HNO₃
- probówka nr 2 – 2M HCl
- probówka nr 3 - 2M HNO₃
- probówka nr 4 – 2M HCl

W probówkach nr 1 i 2 zanurz kawałki blaszki cynkowej. Odczekaj od 2-5 minut. Zanotuj obserwacje. W probówkach nr 3 i 4 umieść kawałki blaszki miedzianej i ogrzej. Odczekaj od 2-5 minut. Zanotuj obserwacje. W oparciu o tabelę potencjałów wytłumacz zaobserwowane zjawiska. Zapisz równania reakcji lub wytłumacz czemu reakcja nie zachodzi. Oblicz wartości SEM dla poszczególnych reakcji.

Doświadczenie 2: Reakcje redoks pomiędzy chlorowcami i ich anionami

a)

Odczynniki: 0,1M Br₂, 0,01M Cl₂, 0,01M I₂ w KI, chloroform (CHCl₃)

Aparatura: 3 probówki, statyw

Wykonanie doświadczenia:

Napełnij trzy probówki roztworami:

- probówka nr 1 – 1 cm³, 0,1M Br₂
- probówka nr 2 – 1 cm³, 0,01M Cl₂
- probówka nr 3 – 1 cm³, 0,01M I₂ w KI

Do każdej probówki wlej po 1,5 cm³ chloroformu (CHCl₃). Wytrząśnij zawartość probówek. Zanutuj obserwacje.

b)

Odczynniki: 0,1M KBr, 0,01M KI, 1M H₂SO₄, chloroform (CHCl₃), woda chlorowa (Cl₂aq)

Aparatura: 2 probówki, statyw

Wykonanie doświadczenia:

Napełnij dwie probówki roztworami:

- probówka nr 1 – 0,5 cm³, 0,1M KBr
- probówka nr 2 – 0,5 cm³, 0,01M KI

Do każdej probówki wlej: 1,5 cm³ chloroformu (CHCl₃), 0,5 cm³ 1M H₂SO₄ i 1 cm³ wody chlorowej (Cl₂aq). Wytrząśnij zawartość probówek. Zanutuj obserwacje. Następnie do obu probówek dodaj kolejną porcję wody chlorowej (około 10 cm³) i wytrząśnij. Zanutuj obserwacje.

W sprawozdaniu podaj barwy chlorowców w wodzie i chloroformie (a). Zapisz równania reakcji (b).

Doświadczenie 3: Reakcje redukcji manganianu(VII) potasu w roztworach o różnych wartościach pH.

Własności utleniające manganianu(VII) potasu związane są ze środowiskiem reakcji. W zależności od odczynu roztworu otrzymujemy produkty reakcji redukcji jonu MnO₄⁻ na różnych stopniach utlenienia. Ponieważ w reakcjach prowadzonych w różnych środowiskach wymieniana jest różna liczba elektronów, zmieniają się proporcje używanych reagentów. Celem ćwiczenia będzie wyznaczenie molowego stosunku reagentów w reakcjach redukcji manganianu(VII) prowadzonych w

różnych środowiskach reakcji: kwaśnym, obojętnym i zasadowym. Jako reduktor użyty zostanie roztwór wodorosiarczynu sodu.

a) Reakcja manganianu(VII) potasu w środowisku kwaśnym.

Odczynniki: 0,02 M Na₂SO₃, 6 M H₂SO₄, 0,02 M KMnO₄

Aparatura: kolba stożkowa Erlenmayera (V=300 cm³), cylinder miarowy, 2 biurety

Wykonanie doświadczenia:

Czystą, zamocowaną w statywie biuretę przemyć 2x5 cm³ 0,02 M Na₂SO₃ a następnie napełnić 0,02 M Na₂SO₃ do kreski zerowej. Z tak przygotowanego roztworu w biurecie, do kolby stożkowej Erlenmayera (V=300 cm³) odmierzyć 20 cm³ roztworu Na₂SO₃ i dodać odmierzone cylindrem 15 cm³ 6 M H₂SO₄. Drugą biuretę przemyć 2x5 cm³ 0,02 M KMnO₄ a następnie napełnić 0,02 M KMnO₄ do kreski zerowej. Dodawać powoli i małymi porcjami roztwór KMnO₄ z biurety do kolby stożkowej zawierającej roztwór Na₂SO₃ do pojawienia się trwałego różowego zabarwienia. Zabarwienie powinno się utrzymywać przynajmniej 30 sekund i będzie lepiej widoczne gdy pod kolbę podłożymy kawałek białej bibuły. Odczytać objętość dodanego roztworu KMnO₄. Taką czynność nazywamy miareczkowaniem.

Powyższe czynności należy powtórzyć drugi raz i wyznaczyć proporcję molową reagentów jako średnią z dwóch pomiarów. Porównać wyniki z reakcjami połówkowymi manganianu(VII) i siarczanu(IV) z tabeli potencjałów.

b) Reakcja manganianu(VII) potasu w środowisku obojętnym.

Odczynniki: 0,02 M Na₂SO₃, 0,02 M KMnO₄

Aparatura: kolba stożkowa Erlenmayera (V=300 cm³), cylinder miarowy, 2 biurety

Wykonanie doświadczenia:

Czystą, zamocowaną w statywie biuretę napełnić 0,02 M Na₂SO₃ do kreski zerowej. Z tak przygotowanego roztworu w biurecie, do kolby stożkowej Erlenmayera (V=300 cm³) odmierzyć 20 cm³ roztworu Na₂SO₃. Drugą biuretę napełnić 0,02 M KMnO₄ do kreski zerowej. Miareczkować roztwór Na₂SO₃ roztworem manganianu(VII) do pojawienia się trwałego różowego zabarwienia. Zabarwienie powinno się utrzymywać przynajmniej 30 sekund. Odczytać objętość dodanego roztworu KMnO₄. **Uwaga: w trakcie reakcji wytrąca się w kolbie brunatny osad uwodnionego MnO₂ co nie oznacza końca miareczkowania!**

Miareczkowanie powtórzyć drugi raz i wyznaczyć proporcję molową reagentów jako średnią z dwóch pomiarów. Porównać wyniki z reakcjami połówkowymi manganianu(VII) i siarczanu(IV) z tabeli potencjałów.

c) Reakcja manganianu(VII) potasu w środowisku zasadowym.

Odczynniki: 0,02 M Na₂SO₃, 0,02 M KMnO₄, 12 M NaOH

Aparatura: kolba stożkowa Erlenmayera (V=300 cm³), cylinder miarowy, 2 biurety

Wykonanie doświadczenia:

Czystą, zamocowaną w statywie biuretę napełnić 0,02 M KMnO_4 do kreski zerowej. Z tak przygotowanego roztworu w biurecie, do kolby stożkowej Erlenmayera ($V=300 \text{ cm}^3$) odmierzyć 15 cm^3 roztworu KMnO_4 . Do kolby dodać również 15 cm^3 12 M NaOH oraz 50 cm^3 wody. Drugą biuretę napełnić 0,02 M Na_2SO_3 do kreski zerowej. Miareczkować roztwór manganianu(VII) roztworem Na_2SO_3 do pojawienia się trwałego zielonego zabarwienia. Zabarwienie powinno się utrzymywać przynajmniej 30 sekund. Odczytać objętość dodanego roztworu Na_2SO_3 .

Miareczkowanie powtórzyć kilka razy do uzyskania dwóch zgodnych wyników i wyznaczyć proporcję molową reagentów jako średnią z dwóch zgodnych pomiarów. Porównać wyniki z reakcjami półówkowymi manganianu(VII) i siarczanu(IV) z tabeli potencjałów.

W sprawozdaniu zapisz zbilansowane równania reakcji redukcji KMnO_4 w środowisku kwaśnym, obojętnym i zasadowym. Porównaj teoretyczny i wyznaczony eksperymentalnie stosunek molowy reagentów. Opisz barwy produktów reakcji redukcji manganianu(VII) w różnych środowiskach

LITERATURA

- L. Jones, P. Atkins: Chemia ogólna. *PWN*, Warszawa 2004 (oraz wydania następne).
- P. Atkins: Podstawy chemii fizycznej. *PWN*, Warszawa 2009.
- P. Atkins: Chemia fizyczna. *PWN*, Warszawa 2007.
- M. Sienko, R. Plane: Chemia. Podstawy zastosowania. *PWN*, Warszawa 1999.

Pytania:

1. Jak działają baterie w telefonach komórkowych? Na czym polega proces ich ładowania?
2. Opisz budowę i zasadę działania ogniwa Daniella.
3. Scharakteryzuj półogniwa pierwszego i drugiego rodzaju oraz półogniwa gazowe.
4. Opisz zasadę działania akumulatora samochodowego. Jak naładować akumulator?
5. Omów proces korozji metali (korozja chemiczna i elektrochemiczna). Jak zapobiegać korozji?
6. Opisz zastosowanie reakcji redoks w życiu codziennym.