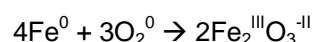


Utlenianie i redukcja

Początkowo termin „*utlenianie*” odnosił się do reakcji pierwiastków lub związków chemicznych z tlenem, a termin „*redukcja*” stosowano do określenia usunięcia tlenu ze związku. Później, gdy procesy te stały się bardziej zrozumiałe, znaczenie tych terminów uległo rozszerzeniu. *Obecnie tego typu reakcje są definiowane jako reakcje w których następuje przeniesienie elektronu z jednego atomu do drugiego.* W czasie tego procesu następuje *zmiana stopnia utlenienia* na każdym z atomów. Przenoszenie elektronów z jednego atomu do drugiego atomu zmienia stopień utlenienia pierwiastków. Przykładem takiej reakcji chemicznej jest rdzewienie żelaza.



W tej reakcji stopień utlenienia żelaza wzrasta od 0 do III. Odwrotnie tlen zmniejszył stopień utlenienia z 0 na –II.

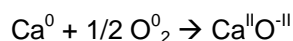
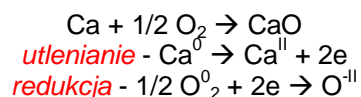
Utlenianie polega na oddawaniu elektronów przez atomy lub grupy atomów (proces deelektronizacji).

Redukcja polega na przyjmowaniu elektronów przez atomy lub grupy atomów.

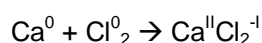
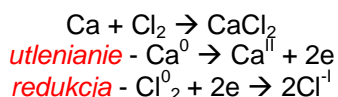
Odebranie elektronów możliwe jest tylko wówczas, gdy w układzie oprócz atomów, cząsteczek lub jonów oddających elektrony obecne są także atomy, cząsteczki lub jony zdolne do równoczesnego pobrania elektronów; *toteż proces utlenienia przebiega zawsze równolegle z procesem redukcji i odwrotnie, redukcji towarzyszy utlenienie.*

Przykłady reakcji utleniania-redukcji

1. Reakcja metalicznego wapnia z tlenem



2. Reakcja metalicznego wapnia z chlorem



Utleniacze

Zgodnie z elektronową interpretacją procesów utleniania-redukcji utleniaczami są atomy, jony

lub cząsteczki posiadające zdolność przyjmowania elektronów tzn. odbierania ich od innych atomów lub grup atomów, powodując w ten sposób ich utlenienie.

Utleniacze zatem, utleniając inne substancje, same ulegają redukcji.

Utleniaczami mogą być;

- pierwiastki najbardziej elektroujemne, a więc: fluor F_2 , Chlor Cl_2 , brom Br_2 oraz tlen O_2 ,
- związki chemiczne w których występują pewne pierwiastki na najwyższych stopniach utlenienia np. nadmanganian potasowy $KMn^{VII}O_4$, dwuchromian potasowy $K_2Cr^{VI}_2O_7$, nadtlenek wodoru $H_2O^{-1}_2$, azotan potasowy $KN^{V}O_3$, kwas azotowy $HN^{V}O_3$ i inne,
- jony, jak na przykład $N^{V}O_3^-$, $Mn^{VII}O_4^-$

Funkcję utleniacza w reakcji redoks można opisać w trojaki sposób;

Przeniesienie elektronu; Utleniacz usuwa elektrony z cząstki utlenianej.

Stopień utlenienia; Utleniacz zawiera pierwiastek, którego stopień utlenienia zmniejsza się.

Reakcja; Utleniacz jest cząstką, która ulega redukcji.

Reduktory

Reduktorami są atomy, jony lub cząsteczki posiadające zdolność oddawania elektronów innym atomom, jonom lub cząsteczkom, powodując redukcję tych substancji.

Reduktory w procesie redukcji same ulegają utlenieniu. Reduktorami są przede wszystkim pierwiastki najbardziej elektrododatnie, np. metale I grupy układu okresowego takie jak sód Na, potas K, i inne a także wodór i węgiel.

Ze związków chemicznych do reduktorów zaliczamy te, które posiadają atomy metali lub niemetalu na niższym stopniu utlenienia, np. chlorek cynowy $Sn^{II}Cl_2$, chlorek żelaza(II) $Fe^{II}Cl_2$, kwas siarkowy(IV) $H_2S^{IV}O_3$, azotan(III)sodu $NaN^{III}O_2$, tlenek węgla $C^{II}O$ itp.

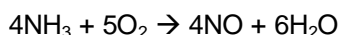
Podobnie jak utleniacz, również reduktor można opisać w trojaki sposób;

Przeniesienie elektronu; Reduktor dostarcza elektrony cząstce redukowanej.

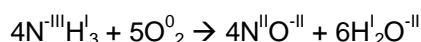
Stopień utlenienia; Reduktor zawiera pierwiastek, którego stopień utlenienia wzrasta.

Reakcja; Reduktor jest cząstką, która ulega utlenieniu.

W celu zidentyfikowania utleniaczy i reduktorów w reakcji redoks, sprawdzamy, których pierwiastków stopnie utlenienia uległy zmianie w wyniku reakcji. Za przykład posłuży nam reakcja amoniaku z tlenem.



Obliczamy stopnie utlenienia pierwiastków wszystkich reagentów, których wartości wynoszą odpowiednio.



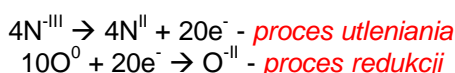
Stopień utlenienia azotu zmienił się z -III na II (utlenianie), a stopień utlenienia tlenu zmienia się z 0 na -II (redukcja). Ponieważ azot ulega utlenieniu, jest w tej reakcji reduktorem. Przeciwnie, ponieważ tlen ulega redukcji, możemy tlen uważać za utleniacz.

Dobieranie współczynników w równaniach reakcji utleniania i redukcji

Gdy dane są substraty i produkty równania redoks, równanie chemiczne można w zasadzie zbilansować przez sprawdzenie, tj. liczenie ilości atomów wszystkich pierwiastków występujących po lewej i prawej stronie równania chemicznego i dobranie takich wartości współczynników, kiedy

uzyskamy równość ilości atomów po lewej i prawej stronie równania chemicznego. Takie postępowanie może okazać się niepotrzebną stratą czasu i niepotrzebnym wysiłkiem w przypadku reakcji redoks, ponieważ często w tego typu reakcjach chemicznych liczba reagentów wynosi 5 - 8. Rozsądniej jest tutaj zastosować sposób systematyczny, oparty na zagadnieniu przenoszenia elektronów, który ma miejsce w reakcji redoks. A mianowicie w reakcjach chemicznych tego typu elektrony nie powstają i nie ulegają zniszczeniu; mogą być tylko przenoszone z jednego reagenta na drugiego, czyli *wszystkie elektrony utracone w procesie utlenienia muszą być pobrane w procesie redukcji* a to oznacza, że liczba elektronów oddanych przez reduktor jest równa liczbie elektronów przyłączonych przez utleniacz.

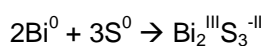
Aby wystąpiło zrównanie liczby elektronów oddawanych przez reduktor z liczbą elektronów przyjmowanych przez utleniacz w reakcji chemicznej musi brać udział odpowiednia liczba atomów utleniacza i reduktora. I te liczby atomów utleniacza i reduktora będziemy poszukiwali. Najwygodniej poszukiwania przeprowadza się w oparciu o *równania półówkowe*, tj. równania z których jedno przedstawia *proces utlenienia*, a drugie *proces redukcji*. Na przykład wyżej napisaną reakcję amoniaku z tlenem ($4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \rightarrow 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$) możemy przedstawić w postaci takiego zapisu.



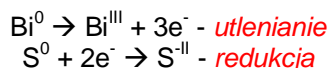
Reakcje półówkowe wyrażają dwa wkłady (utleniania i redukcji) w sumaryczną reakcję redoks.

Aby można było napisać równania półówkowe wcześniej musimy rozpoznać jakie cząstki uległy utlenieniu i redukcji. W tym celu obliczamy stopnie utlenienia wszystkich pierwiastków wchodzących w skład reagentów. Cząstki utleniane zawierają pierwiastek, którego stopień utlenienia wzrasta a cząstki redukowane zawierają pierwiastek, którego stopień utlenienia maleje. Oto przykład.

Przykład - reakcja bizmutu z siarką

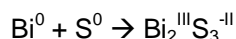


Utlenieniu uległ bizmut (Bi), którego stopień utlenienia wzrósł z 0 do III a redukcji siarka (S), której stopień utlenienia zmalał z 0 do -II. Odpowiednio napisane równania półówkowe mają postać.

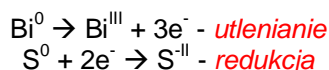


A w jaki sposób można wykorzystać równania półówkowe do bilansowania równań reakcji redoks?

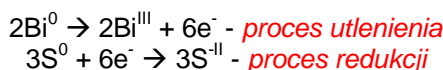
Dla wyjaśnienia posłużymy się wyżej napisaną reakcją bizmutu z siarką. Załóżmy że wyżej napisana reakcja chemiczna nie jest zbilansowana. Wtedy niezbilansowane równanie ma postać.



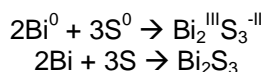
Ale odpowiednio napisane reakcje półówkowe są dokładnie takie same jak napisane wyżej.



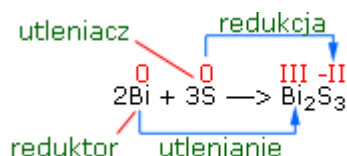
Dla zbilansowania reakcji należy w wyżej napisanym szkieletowym równaniu półówkowym zbilansować wszystkie pierwiastki. W tym celu półówkową reakcję utlenienia mnożymy przez 2, ponieważ we wzorze Bi_2S_3 przy bizmucie (Bi) mamy indeks 2. Podobnie półówkową reakcję redukcji mnożymy przez 3, ponieważ we wzorze Bi_2S_3 przy siarce (S) mamy indeks 3. Nowa postać zbilansowanych reakcji półówkowych jest następująca.



Zwróćmy teraz uwagę na ilość oddanych i przyjętych elektronów. Okazuje się, że są one równe. Wystarczy teraz dodać stronami obie reakcje półkowe i otrzymamy zbilansowane równanie reakcji redoks.

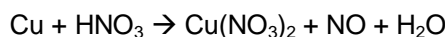


Rozpatrywaną reakcję można zapisać jako:

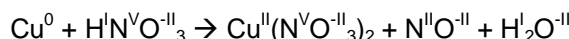


Wiele reakcji redoks zachodzi w roztworach wodnych i wtedy konieczne staje się włączyć do bilansu jony H^+ , OH^- lub cząsteczki H_2O . Przykładem może być reakcja miedzi ze stężonym kwasem azotowym opisana w ćwiczeniu do tego rozdziału. W tym przypadku przebieg bilansowania składa się z większej ilości etapów jak w reakcji bizmutu z siarką.

Przykład - reakcja miedzi metalicznej z rozcieńczonym kwasem azotowym(V)

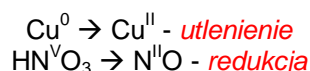


Obliczamy stopnie utlenienia i określamy, który pierwiastek uległ utlenieniu a który redukcji.

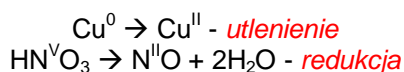


Etap 1. Rozpoznajemy cząstki utleniane i redukowane

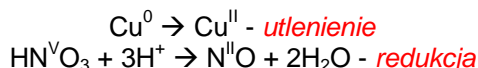
Utlenieniu uległa miedź (Cu), której stopień utlenienia wzrósł z 0 do II a redukcji azot (N), którego stopień utlenienia zmalał z V do II. W tym równaniu cząstką utlenianą jest miedź a cząstką redukowaną HNO_3 . Odpowiednio napisane równania półkowe mają postać.



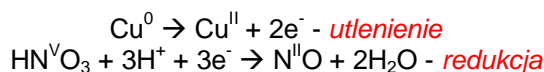
Etap 2. W półkowym równaniu redukcji należy zbilansować atomy tlenu, dopisując H_2O .



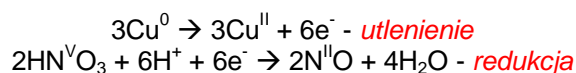
Etap 3. Z kolei musimy zbilansować atomy H, dopisując wodór w równaniu redukcji.



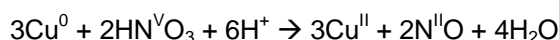
Etap 4. Teraz bilansujemy ładunek elektryczny. W tym celu po lewej stronie równania redukcji i po prawej stronie równania dopisujemy elektrony.



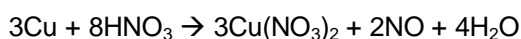
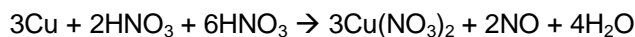
Etap 5. Wyrównujemy teraz ilości elektronów przekazywanych w procesie utleniania i redukcji. W tym celu równanie półkowe utleniania mnożymy przez 3 a równanie półkowe redukcji przez 2.



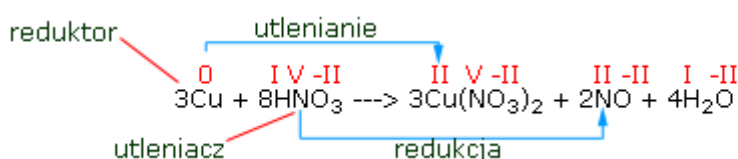
Etap 6. Teraz dodajemy stronami równania półkowe.



Ponieważ reakcja zachodzi w środowisku kwasu azotowego(V) a miedź po prawej stronie równania występuje w postaci kationu Cu^{+2} , jony H^+ zamieniamy na cząsteczkę HNO_3 i uzupełniamy masy po prawej stronie równania dopisując do kationu Cu^{+2} resztę kwasu azotowego(V).

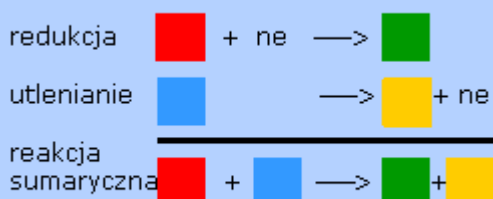


Rozpatrywaną reakcję można zapisać jako:



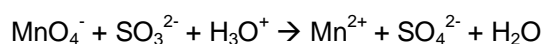
Procedura wyznaczania współczynników reakcji redoks powinna mieć przebieg następujący.

- rozpoznanie cząstek utlenionych i redukowanych
- układamy równania reakcji półkowych procesu utlenienia i procesu redukcji (bez elektronów),
- zbilansowanie wszystkich pierwiastków w reakcjach półkowych za wyjątkiem H i O,
- dodanie w razie potrzeby jonów H^+ , OH^- lub cząsteczki H_2O , w celu zbilansowania równania reakcji półkowych w odniesieniu do masy substancji.
- dobieramy najniższe wspólne mnożniki, aby zrównać liczbę elektronów oddanych przez reduktor z liczbą elektronów przyłączonych przez utleniacz
- mnożymy poszczególne reakcje półkowe przez wyznaczone mnożniki
- dodajemy stronami reakcje półkowe
- sprawdzamy czy w ostatecznym równaniu są zbilansowane masy oraz ładunki.



Poniższy przykład zapoznaje nas z tokiem postępowania podczas bilansowania równań reakcji redoks napisanych w postaci jonowej.

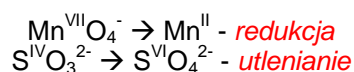
Przykład



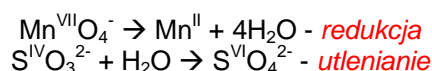
Etap 1. Rozpoznajemy cząstki utleniane i redukowane.

Po pierwsze trzeba określić, które atomy lub jony zmieniają swój stopień utlenienia. W danym przypadku atomy manganu z VII stopnia utlenienia przechodzą w jony manganu na II stopniu utlenienia, natomiast siarka ze stopnia utlenienia IV przechodzi na stopień utlenienia VI.

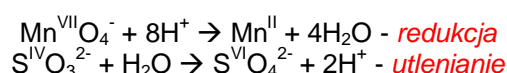
Etap 2. Na podstawie informacji z etapu 1 możemy napisać równanie szkieletowe



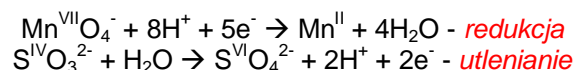
Etap 3. Bilansujemy atomy O, dopisując H₂O.



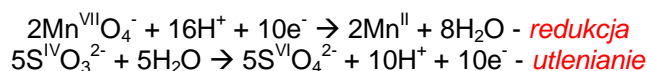
Bilansujemy atomy H, dopisując H⁺, tylko w równaniu redukcji.



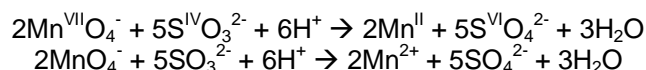
Etap 5. Bilansujemy ładunek elektryczny. Dopisujemy elektrony po lewej i prawej stronie równań



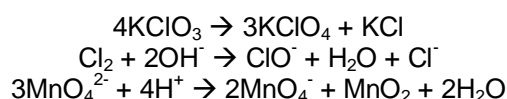
Etap 5. Równanie połówkowe redukcji mnożymy przez 2 a równanie połówkowe utleniania przez 5, aby w każdym z nich przenoszonych było 10 elektronów.



Dodajemy stronami oba równania.



Często spośród reakcji utlenienia-redukcji wyodrębnia się tzw. reakcje dysproporcjonowania. **Reakcje dysproporcjonowania** są to reakcje wewnętrznego utlenienia-redukcji. W reakcjach tych atomy (cząsteczki) danego pierwiastka lub cząsteczki danego związku ulegają jednocześnie utlenieniu i redukcji; np. reakcjami dysproporcjonowania są:



Poniższy przykład zapoznaje nas z tokiem postępowania podczas bilansowania równań reakcji dysproporcjonowania.

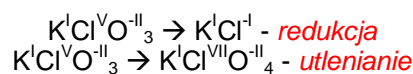
Przykład. Zbilansować nie zakończone równanie reakcji dysproporcjonowania - KClO₄ --> KClO₃ + KCl.

Etap 1. Rozpoznamy cząstki utleniane i zredukowane na podstawie ich zmian stopnia utlenienia.

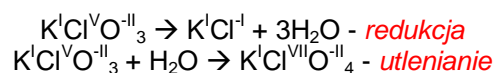


Substancją dysproporcjonowaną jest KClO_3 (chloran potasu), w którym atom chloru znajduje się na stopniu utlenienia V, a przechodzi na stopień utlenienia VII w KClO_4 i na -I w KCl .

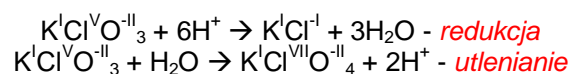
Etap 2 W tym równaniu cząstką utlenianą jest KClO_3 a cząstką redukowaną jest również KClO_3 -. Odpowiednio napisane równania półkowe mają postać.



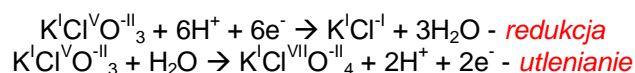
Etap 3. Bilansujemy atomy O, dopisując H_2O



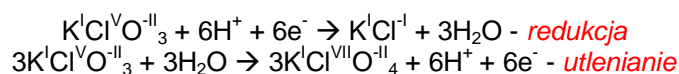
Bilansujemy atomy H, dopisując H^+ w obu równaniach.



Etap 4. Dopisujemy elektrony po lewej stronie równania redukcji i po prawej stronie równania utlenienia.



Etap 6. Półkowe równanie utlenienia mnożymy przez 3. Uzyskamy wtedy równość oddawanych i przyjmowanych elektronów.



Po dodaniu stronami równań półkowych i po uproszczeniach otrzymamy.

