

2

Reakcje utleniania i redukcji

Wstęp

Reakcje utleniania i redukcji, zwane także procesami redoks, charakteryzują się tym, że w czasie ich przebiegu następuje wymiana elektronowa między substratami reakcji. Oddawanie elektronów zwane jest **reakcją utleniania**, a przyjmowanie to **reakcją redukcji**. Atom bądź jon przyjmujący elektrony to **utleniacz**, a atom bądź jon oddający elektrony to **reduktor**.

W procesach utleniania i redukcji zmieniają się stopnie utlenienia zarówno utleniacza (utleniaczy), jak i reduktora (reduktorów), przy czym **stopień utlenienia** definiowany jest jako **liczba elektronów przyjętych bądź oddanych w momencie tworzenia związku chemicznego**, przy założeniu, że ma on budowę jonową. Atomy bądź jony przyjmując elektrony, **redukują się** (zmniejszają swój stopień utlenienia), a oddając – **utleniają się** (zwiększają swój stopień utlenienia). W reakcji może brać udział kilka utleniaczy lub reduktorów, lecz zawsze **suma elektronów pobranych musi być równa sumie elektronów oddanych**.

Tabela 2.1. Typowe utleniacze i reduktory

| Utleniacze (substancje, które w procesach redoks przyjmują elektrony) | Reduktory (substancje, które w procesach redoks oddają elektrony) |
|--|--|
| aktywne niemetale w stanie wolnym – pierwiastki elektrododatnie: F ₂ , O ₂ , O ₃ , Cl ₂ , Br ₂ ... | aktywne metale w stanie wolnym – pierwiastki elektrododatnie: Na, K, Mg, Ca, Ba, Fe, Zn ... |
| kationy wodorowe H ⁺ (H ₃ O ⁺) z kwasów nieutleniających* | wodór w stanie wolnym H ₂ ⁰ , mniej aktywne niemetale np. węgiel C ⁰ , siarka S ⁰ ... |
| kationy metali na wyższym stopniu utlenienia: Fe ³⁺ , Ni ³⁺ , Sn ⁴⁺ , Cu ²⁺ , Hg ²⁺ ... | kationy metali na niższym stopniu utlenienia: Fe ²⁺ , Ni ²⁺ , Sn ²⁺ , Cu ⁺ ... |
| aniony, zawierające atomy na wyższych stopniach utlenienia: NO ₃ ⁻ , MnO ₄ ⁻ , Cr ₂ O ₇ ²⁻ , CrO ₄ ²⁻ ... | aniony, zawierające atomy na niższych stopniach utlenienia: I ⁻ , Br ⁻ , Cl ⁻ , S ²⁻ , SO ₃ ²⁻ , C ₂ O ₄ ²⁻ ... |

* Do kwasów utleniających zalicza się kwasy, których aniony reszt kwasowych w reakcjach redoks przyjmują elektrony, np. HNO₃, H₂SO₄ stęż.

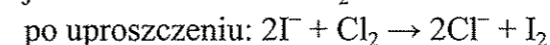
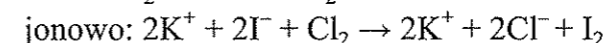
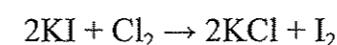
Kwasami nieutleniającymi są kwasy, których kationy wodorowe w reakcjach redoks przyjmują elektrony:
2H⁺ + 2e → H₂

Miarą zdolności utleniających lub redukujących jest potencjał poszczególnych układów redoks. Im wyższa jest jego wartość liczbowa, tym silniejsze właściwości utleniające; im niższa – tym silniejsze właściwości redukujące (patrz tabela 11.4).

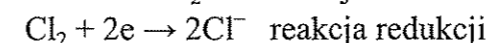
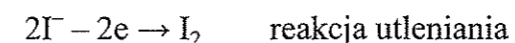
Dobierając współczynniki w równaniach reakcji utleniania i redukcji, należy kierować się następującymi zasadami:

- atomy pierwiastków w stanie wolnym mają stopień utlenienia zero,
- suma stopni utlenienia atomów poszczególnych pierwiastków w cząsteczce związku chemicznego jest równa zeru,
- suma stopni utlenienia atomów poszczególnych pierwiastków w jonie jest równa ładunkowi tego jonu,
- stopień utlenienia atomu tlenu w cząsteczkach związków chemicznych (z wyjątkiem nadtlenków i fluorku tlenu OF₂) wynosi –II,
- stopień utlenienia wodoru (z wyjątkiem wodoroków metali) wynosi I,
- do opisu stopni utlenienia atomów poszczególnych pierwiastków stosuje się cyfry rzymskie,
- ładunki jonów oznacza się cyframi arabskimi.

Przykład 1



Z powyższego zapisu wynika, że kationy potasu nie brały udziału w reakcji. Aniony jodkowe oddały swe elektrony (utleniły się), a chlor przyjął elektrony (zredukował się). Zapisujemy to za pomocą tzw. reakcji półowkowych:



W przykładzie tym aniony jodkowe (I⁻) są reduktorem, a chlor (Cl₂) jest utleniaczem.

Specyfika procesów utleniania i redukcji wymusza specjalny sposób doboru współczynników stechiometrycznych tego typu reakcji: za pomocą stopni utlenienia lub ładunków jonów rzeczywiście znajdujących się w roztworach. Tok postępowania oparty na stopniach utleniania atomów poszczególnych pierwiastków jest następujący:

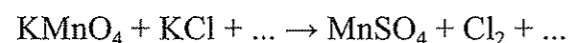
1. Wskazanie w schemacie równania reakcji atomów lub jonów zmieniających stopień utlenienia.
2. Zapisanie schematu równania reakcji w postaci jonowej, uwzględniającej jedynie jony lub atomy biorące udział w reakcji.
3. Zapisanie równań reakcji półowkowych.
4. Sporządzenie bilansu elektronowego, pamiętając, że:
suma elektronów pobranych = suma elektronów oddanych.



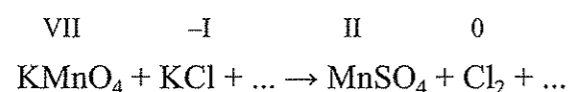
- Przeniesienie współczynników do schematu równania zapisanego w postaci jonowej.
- Zsumowanie ładunków po obu stronach schematu równania „jonowego”.
- Uzupełnienie schematu równania jonami H^+ lub OH^- w celu wyrównania ładunku po obu stronach równania.
- Przeniesienie współczynników stechiometrycznych z równania jonowego do cząsteczkowego.
- Zbilansowanie jonów lub cząsteczek niebiorących udziału w procesie redoks.

Przykład 2

Za pomocą równań reakcji połówkowych dobierz środowisko reakcji oraz współczynniki stechiometryczne poniższego procesu.



Ad 1.



Pamiętając, że stopień utlenienia tlenu wynosi $-II$, a potasu I (I grupa układu okresowego), sumujemy:

$$1 \cdot (I) + x + 4 \cdot (-II) = 0, \quad \text{stąd } x = VII$$

Oznacza to, że przed reakcją mangan jest na stopniu utlenienia VII. Po reakcji jon manganu jest związany z jonem siarczanowym (VI) o ładunku $2-$, zatem jon manganu ma ładunek $2+$. Jest to równocześnie stopień utlenienia manganu w $MnSO_4$. Chlor przed reakcją jest na stopniu utlenienia $-I$ (ładunek jonu „-”), a po reakcji na stopniu 0.

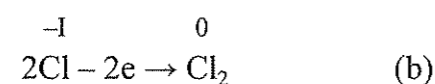
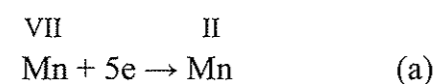
Ad 2.

Zapis schematu równania reakcji w formie jonowej:



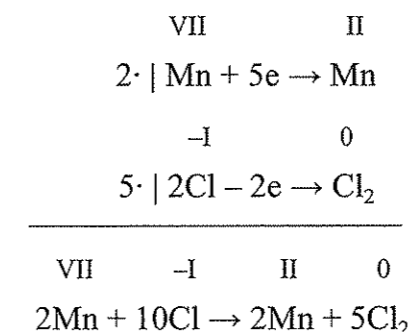
Ad 3.

Równania reakcji połówkowych:



Ad 4.

Jeśli suma elektronów pobranych ma być równa sumie elektronów oddanych, to równanie (a) należy pomnożyć przez 2, a (b) przez 5. Wówczas:



Ad 5.

Współczynniki z równań reakcji połówkowych należy przenieść do schematu równania reakcji jonowej, czyli:

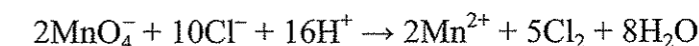


Ad 6.

W powyższym równaniu suma ładunków jonów po lewej stronie to: $2 \cdot (-1) + 10 \cdot (-1) = -12$, a po prawej: $2 \cdot (+2) = +4$. Po lewej stronie jest zatem „niedomiar” ładunków dodatnich.

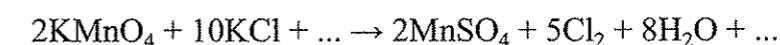
Ad 7.

„Niedomiar” ładunków dodatnich należy skompensować dodając 16 moli jonów H^+ . Jony te w połączeniu z tlenem z anionu manganianowego(VII) utworzą (po stronie produktów) 8 moli wody.



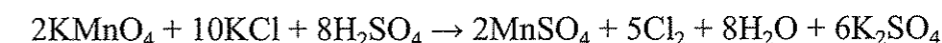
Ad 8.

Współczynniki z równania jonowego należy przenieść do schematu równania cząsteczkowego otrzymując:



Ad 9.

Jony H^+ można „dodać” w postaci kwasu siarkowego(VI), więc po stronie produktów pojawia się siarczan(VI) potasu.



W omawianej reakcji utleniaczem są aniony manganianowe(VII), a reduktorem aniony chlorkowe.

Przedstawiony powyżej sposób doboru środowiska reakcji i jej współczynników stechiometrycznych wykorzystuje stopnie utlenienia atomów poszczególnych pierwiastków. Jednak zarówno metale, jak i niemetale na wyższych stopniach utlenienia zazwyczaj występują w postaci anionów tlenowych, takich jak: MnO_4^- (mangan na VII stopniu utlenienia), NO_3^- (azot na V stopniu utlenienia), $Cr_2O_7^{2-}$ (chrom

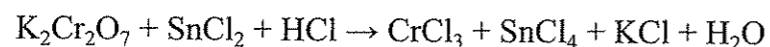


na VI stopniu utlenienia). Tak więc dobierając współczynniki w równaniach reakcji redoks, można posłużyć się ładunkami jonów realnie istniejących w roztworach. Wówczas sposób postępowania jest następujący:

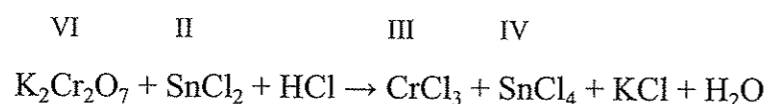
1. Wskazanie w schemacie równania reakcji atomów lub jonów zmieniających stopień utlenienia.
2. Zapisanie schematu równania reakcji w postaci jonowej uwzględniającej jedynie jony biorące udział w reakcji.
3. Zapisanie schematów reakcji półkowych.
4. Uzgodnienie atomów bądź jonów poszczególnych pierwiastków w schematach reakcji półkowych.
5. Sporządzenie bilansu elektronowego, pamiętając, że:
suma elektronów pobranych = suma elektronów oddanych.
6. Przeniesienie współczynników stechiometrycznych z równania jonowego do cząsteczkowego i zbilansowanie jonów niebiorących udziału w procesie redoks.

Przykład 3

Za pomocą równań reakcji półkowych dobierz współczynniki stechiometryczne poniższego procesu.



Ad 1.



W powyższym procesie stopień utlenienia zmieniają atomy chromu i cyny. Atomy cyny są na stopniu utlenienia odpowiednio II i IV – w roztworze występują jako jony Sn^{2+} i Sn^{4+} . Atomy chromu w $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ przed reakcją są na stopniu utlenienia VI i w roztworze występują w postaci jonów $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Cr(III) w roztworze (po stronie produktów) występuje w postaci jonów Cr^{3+} .

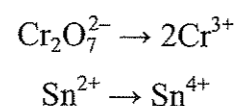
Ad 2.

Zapis w formie jonowej:



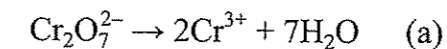
Ad 3.

Schematy równań reakcji półkowych:

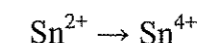
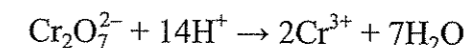


Ad 4.

W schemacie $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+}$ nie zgadza się liczba atomów tlenu. Po lewej stronie jest ich 7, a po prawej nie ma żadnego. Należy więc „dopisać” je do prawej strony w postaci 7 moli wody, aby nie zmieniły swego stopnia utlenienia.

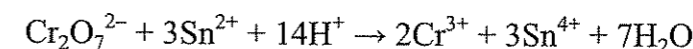
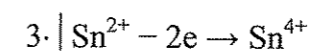
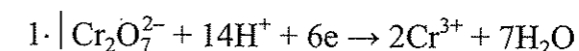


Teraz do lewej strony schematu (a) równania półkowego należy „dopisać” 14 jonów H^+ .



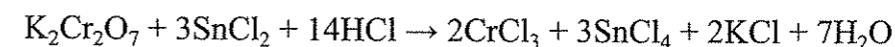
Ad 5.

Po uzgodnieniu sumy jonów poszczególnych pierwiastków należy uzgodnić ładunek po obu stronach równań półkowych i zsumować je stronami.



Ad 6.

Przeniesienie współczynników do równania cząsteczkowego i uzgodnienie jonów niebiorących udziału w procesie redoks.



CZEŚĆ EKSPERYMENTALNA

Doświadczenie 1

Do trzech ponumerowanych probówek wlać po 0,5 cm³ roztworu manganianu(VII) potasu (KMnO_4). Do probówki 1 dodać około 1 cm³ rozcieńczonego kwasu siarkowego(VI) (H_2SO_4), do probówki 2 dodać około 1 cm³ rozcieńczonej zasady sodowej (NaOH), a do probówki 3 dodać około 1 cm³ wody. Następnie do każdej z probówek dodać krystaliczny azotan(III) sodu (NaNO_2).

Obserwacje i wnioski:

W probówce 1 fioletowy roztwór odbarwił się, w probówce 2 fioletowy roztwór zmienił barwę na kolor zielony, w probówce 3 powstał brunatny osad.

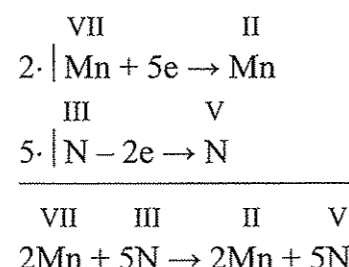
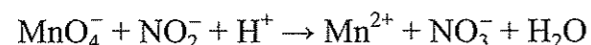


Odbarwienie roztworu w probówce 1 świadczy o redukcji jonów MnO_4^- do bezbarwnych jonów Mn^{2+} . Zmiana barwy roztworu w probówce 2 świadczy o redukcji jonów MnO_4^- do zielonych jonów MnO_4^{2-} . Pojawienie się brunatnego osadu w probówce 3 świadczy o redukcji jonów MnO_4^- do MnO_2 .

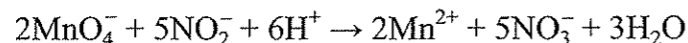
Schemat reakcji przebiegającej w probówce 1:



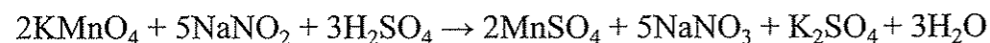
jonowo:



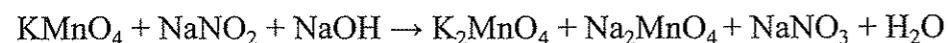
czyli:



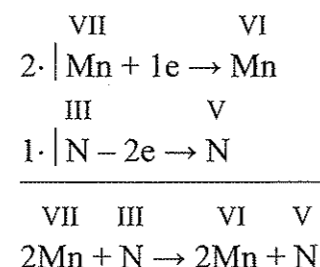
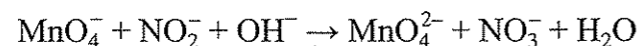
a w zapisie cząsteczkowym:



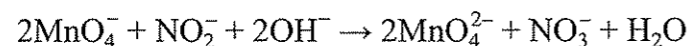
Schemat reakcji przebiegającej w probówce 2:



jonowo:



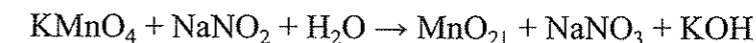
czyli:



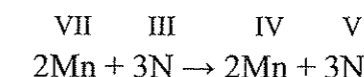
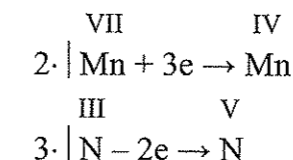
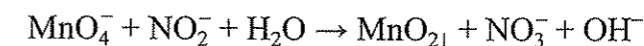
a w zapisie cząsteczkowym:



Schemat reakcji przebiegającej w probówce 3:



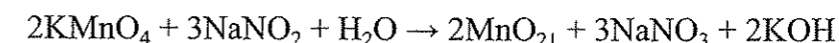
jonowo:



czyli:



a w zapisie cząsteczkowym:



Podsumowując wyniki tych doświadczeń, należy stwierdzić, że aniony manganianowe(VII) (MnO_4^-) mają najsilniejsze właściwości utleniające w środowisku kwaśnym (reakcja 5-elektronowa), słabsze w środowisku obojętnym (reakcja 3-elektronowa), a najsłabsze w środowisku zasadowym (reakcja 1-elektronowa).

Doświadczenie 2

Uzupełnij poniższą tabelę wykonując eksperymenty w następujący sposób: do czystej probówki wlej około 1 cm³ „odczynnika 1”, dodaj około 1 cm³ rozcieńczonego kwasu siarkowego(VI) (jeśli jest to zalecane), a następnie około 1 cm³ „odczynnika 2”. Zanotuj obserwacje. Zapisz równania przebiegających reakcji chemicznych.

| Lp. | Odczynnik 1 | Odczynnik 2 | Obserwacja | Równanie reakcji chemicznej |
|-----|---|-----------------------------------|------------|-----------------------------|
| 1. | KI* | H ₂ O ₂ | | |
| 2. | KI | Fe(NO ₃) ₃ | | |
| 3. | KI | CuSO ₄ | | |
| 4. | Na ₂ S ₂ O ₃ | I ₂ w KI | | |
| 5. | FeSO ₄ * | NaNO ₂ | | |
| 6. | SnCl ₂ * | KMnO ₄ | | |
| 7. | FeSO ₄ * | KMnO ₄ | | |
| 8. | Na ₂ SO ₃ * | KMnO ₄ | | |
| 9. | H ₂ O ₂ (30%)* | KMnO ₄ | | |

* Należy zakwaszyć roztwór dodając kilka kropli rozcieńczonego H₂SO₄.

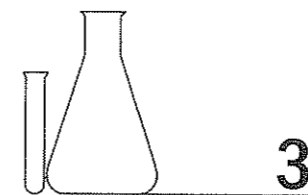


2.3. Za pomocą równań reakcji połówkowych uzupełnij schematy poniższych reakcji redoks, wskaż utleniacz i reduktor.

- $\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Cl}^- + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{S}^{2-} + \text{SO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{S} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{NO}_2^- + \text{I}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{NO} + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{MnO}_4^- + \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{NO}_3^- + \text{OH}^-$
- $\text{Fe}^{2+} + \text{ClO}_4^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Cl}^- + \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{MnO}_4^- + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{MnO}_4^- + \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Cu} + \text{NO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Ag} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

2.4. Za pomocą równań reakcji połówkowych uzupełnij schematy poniższych reakcji redoks, wskaż utleniacz i reduktor. Uwaga: ... może oznaczać jeden lub kilka substratów bądź produktów reakcji.

- $\text{Bi}^{3+} + \text{SnO}_2^{2-} + \dots \rightarrow \text{Bi} + \text{SnO}_3^{2-} + \dots$
- $\text{AsO}_3^{3-} + \text{I}_2 + \dots \rightarrow \text{AsO}_4^{3-} + \text{I}^- + \dots$
- $\text{Cr}^{3+} + \text{Br}_2 + \dots \rightarrow \text{CrO}_4^{2-} + \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Br}^- + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \dots \rightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{Br}_2 + \dots$
- $\text{BiO}_3^- + \text{Mn}^{2+} + \dots \rightarrow \text{Bi}^{3+} + \text{MnO}_4^- + \dots$
- $\text{SO}_3^{2-} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \dots \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{Cr}^{3+} + \dots$
- $\text{S}^{2-} + \text{MnO}_4^- + \dots \rightarrow \text{S} + \text{Mn}^{2+} + \dots$
- $\text{Cr}^{3+} + \text{BiO}_3^- + \dots \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{Bi}^{3+} + \dots$
- $\text{MnO}_4^- + \text{Mn}^{2+} + \dots \rightarrow \text{MnO}_2 + \dots$
- $\text{NO}_3^- + \text{Zn} + \dots \rightarrow \text{NH}_3 + [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$
- $\text{Al} + \text{NO}_3^- + \dots \rightarrow \text{N}_2 + \text{AlO}_2^- + \dots$
- $\text{Sn}^{2+} + \text{BrO}_3^- + \text{Cl}^- + \dots \rightarrow \text{SnCl}_6^{2-} + \text{Br}^- + \dots$
- $\text{MnO}_2 + \text{ClO}_3^- + \dots \rightarrow \text{MnO}_4^- + \text{Cl}^- + \dots$
- $\text{Fe}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \dots \rightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{Fe}^{3+} + \dots$
- $\text{MnO}_4^- + \text{NO}_2^- + \dots \rightarrow \text{MnO}_4^{2-} + \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{BrO}^- + \text{CrO}_2^- + \dots \rightarrow \text{Br}^- + \text{CrO}_4^{2-} + \dots$
- $\text{AsH}_3 + \text{Au}^{3+} + \dots \rightarrow \text{AsO}_4^{3-} + \text{Au} + \dots$
- $\text{HgS} + \text{Cl}^- + \text{NO}_3^- + \dots \rightarrow \text{HgCl}_4^{2-} + \text{NO} + \text{S} + \dots$
- $\text{Zn} + \text{NO}_3^- + \dots \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{Zn}^{2+} + \dots$



3

Analiza jakościowa związków nieorganicznych

Wstęp

Analiza jakościowa jest działem chemii analitycznej obejmującym metody wykrywania pierwiastków i związków wchodzących w skład analizowanej próbki. Stosowane obecnie metody analizy jakościowej można podzielić na chemiczne i instrumentalne.

Metody chemiczne są oparte na reakcjach badanych jonów lub cząsteczek i przeprowadza się je głównie w roztworach. Efekt reakcji powinien być łatwy do zaobserwowania (np. wytrącenie osadu, pojawienie się, zanik lub zmiana barwy roztworu).

W analizie jakościowej możliwe jest również stosowanie tzw. **suchych metod**, pozwalających na wykrycie składników próbki bez stosowania reakcji w roztworach (np. barwienie płomienia palnika gazowego przez wiele pierwiastków).

Metody instrumentalne (fizykochemiczne) stosowane do analizy jakościowej próbek nieorganicznych pozwalają na ustalenie ich składu pierwiastkowego, np. przez analizę emitowanego lub absorbowanego promieniowania elektromagnetycznego zależnego od składu związku (metody emisyjnej lub absorpcyjnej spektrometrii atomowej), stwierdzenie obecności izotopów promieniotwórczych (metody radiometryczne) i określenie struktury sieci krystalicznej (metody rentgenowskie).

Zwykle analizując związki nieorganiczne pod względem jakościowym, badamy roztwory soli, których wzór ogólny można zapisać jako M_nR_m (M – symbol kationu, R – symbol reszty kwasowej). W związku z tym całą analizę jakościową podzielono na **analizę kationów, anionów i soli**.