



# REAKCJE UTLENIANIA I REDUKCJI

Andrzej  
Szymański



## Stopnie utlenienia pierwiastków – część 1

Stopień utlenienia pierwiastka w związku równy jest ładunkowi jaki przyjąłby atom tego pierwiastka po zerwaniu wszystkich wiązań. W reakcjach chemicznych (poza reakcjami utleniania-redukcji) wiązania w związkach ulegają zerwaniu zawsze w taki sam sposób, dlatego stopień utlenienia jest cechą charakterystyczną danego pierwiastka.

W jonie prostym pierwiastek ma stopień utlenienia równy ładunkowi tego jonu (np. w solach żelazawych, zawierających kation  $\text{Fe}^{2+}$ , żelazo ma stopień utlenienia  $\text{II}+$ ). Częściej stopień utlenienia trzeba ustalić z pominięciem informacji z dysocjacji związku na jony. Stosuje się wtedy ogólne zasady postępowania, spośród których najważniejsze, to:

- suma stopni utlenienia atomów tworzących cząsteczkę wynosi zero, czyli:
  - w  $\text{KMnO}_4$  mamy:  $\text{K}^{\text{I}+}$ ,  $4\text{O}^{\text{II}-}$ , więc musi być  $\text{Mn}^{\text{VII}+}$ , bo:  
$$\text{st. utl. Mn} + \text{st. utl. K} + 4 \cdot \text{st. utl. O} = 0$$
  - w  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  mamy:  $7\text{O}^{\text{II}-}$ , a ponieważ pozostaje niezrównoważony ładunek  $2-$ , więc na dwa atomy chromu przypada ładunek  $12+$ , dlatego musi być  $\text{Cr}^{\text{VI}+}$ , bo:  
$$2 \cdot \text{st. utl. Cr} + 7 \cdot \text{st. utl. O} = \text{ładunek jonu } \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$$
- jeżeli w związku jest kilka atomów tego samego pierwiastka, trzeba niekiedy przyjąć inny stopień utlenienia dla każdego z nich, czyli:
  - w  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  mamy:  $4\text{O}^{\text{II}-}$  oraz  $2\text{Pb}^{\text{II}+}$  i  $\text{Pb}^{\text{IV}+}$

## Stopnie utlenienia pierwiastków – część 2

Dodatni stopień utlenienia pierwiastka nie może przekraczać liczby elektronów w atomie na zewnętrznej powłoce. Ujemny stopień utlenienia pierwiastka nie może być niższy niż liczba elektronów potrzebnych do zapełnienia zewnętrznej powłoki elektronowej.

### Przykłady:

wodór – H: stopnie utlenienia I-, 0, I+

tlen - O: stopnie utlenienia II-, I-, 0 (II+ w wyjątkowych przypadkach, np. OF<sub>2</sub>)

azot - N: stopnie utlenienia III-, II-, I-, 0, I+, II+, III+, IV+, V+

Stopień utlenienia atomu jest równy ładunkowi tworzonego przez ten atom jonu prostego.

Rzadko jednak jony proste mają ładunki dochodzące do 4+ (kationy) lub 2- (aniony), podczas gdy stopień utlenienia tworzących je atomów może wynosić VII+ i IV-.

Cyframi arabskimi oznacza się ładunek jonów (np. Fe<sup>2+</sup>, S<sup>2-</sup>), zaś rzymskimi - stopień utlenienia atomów, niezależnie od tego, jaki tworzą jon lub związek (np. Fe<sup>II+</sup> lub Fe(II) w jonie FeCl<sup>+</sup>; S<sup>II-</sup> w cząsteczce H<sub>2</sub>S).

## Stopnie utlenienia pierwiastków – część 3

Jaki jest sens i znaczenie stopnia utlenienia?

Różnica stopnia utlenienia jest najczęściej stosowana jako podstawa klasyfikacji związków danego pierwiastka. Ze względu na to, że stopień utlenienia pierwiastka w związkach charakteryzuje jego właściwości chemiczne, podział taki prowadzi do utworzenia grup związków o podobnych właściwościach, które można porównywać ze sobą. Przykładowo, mające podobne właściwości chemiczne związki żelaza na stopniu utlenienia  $\text{II}+$ , wyraźnie różnią się od związków żelaza na stopniu utlenienia  $\text{III}+$ .

Z drugiej strony, różnice pomiędzy właściwościami związków  $\text{Fe(II)}$  i  $\text{Fe(III)}$ , są zdecydowanie większe, niż pomiędzy właściwościami związków  $\text{Fe(III)}$  i  $\text{Al(III)}$  lub  $\text{Fe(II)}$  i  $\text{Mn(II)}$ .



## Wprowadzenie do reakcji utleniania i redukcji – część 1

**Podstawowe typy reakcji chemicznych:**

1. reakcje przenoszenia protonów (reakcje kwas-zasada)
2. reakcje przenoszenia jonów (reakcje kompleksowania)
3. reakcje przenoszenia elektronów (reakcje utleniania i redukcji)

**Reakcje przenoszenia protonów i jonów można zaklasyfikować do reakcji przenoszenia masy.  
Reakcje przenoszenia elektronów są natomiast reakcjami przenoszenia masy i ładunku.**

Reakcje utleniania i redukcji, to reakcje w których biorą udział (pośród innych reagentów):

- utleniacz (cząsteczka lub jon zawierające atom zdolny do przyłączania elektronów)
- reduktor (cząsteczka lub jon zawierające atom zdolny do oddawania elektronów).

**Relacja pomiędzy utleniaczem i reduktorem jest następująca:**



**Przykłady sprzężonych par utleniacz-reduktor:**



**Reakcje utleniania i redukcji mogą przebiegać w układach wielofazowych (niejednorodnych):**



## Wprowadzenie do reakcji utleniania i redukcji – część 2

### Chemiczne reakcje utleniania i redukcji

Elektrony nie istnieją w stanie wolnym w roztworze. Aby utleniacz mógł przyłączyć elektrony, w roztworze musi być reduktor który je odda. W wyniku reakcji utleniacz i reduktor przechodzą w odpowiednie formy sprzężone z nimi, tworząc typowy układ dwóch sprzężonych par utleniacz-reduktor (charakterystyczny dla każdej reakcji redox):

w ujęciu ogólnym:



przykład:



### Elektrochemiczne reakcje utleniania i redukcji

Wymianę elektronów można wywołać także stosując zewnętrzne źródło prądu (elektroliza). Elektrolizer wyposażony jest w dwie elektrody:

anodę (zachodzi na niej utlenianie) i katodę (zachodzi na niej redukcja):





## Wprowadzenie do reakcji utleniania i redukcji – część 3

### Podsumowanie - utlenianie i redukcja

Utlenianie prowadzi do podwyższenia stopnia utlenienia.

Redukcja prowadzi do obniżenia stopnia utlenienia.

### Podsumowanie - utleniacze i reduktory

- utleniacz przejmuje elektrony od substancji utlenianej
  - utleniacz ulega redukcji
- utleniacz zawiera pierwiastek, którego stopień utlenienia maleje

Typowe utleniacze:  $F_2$ ,  $O_2$ ,  $Cl_2$ ,  $H_2O_2$ ,  $HNO_3$ ,  $KMnO_4$ ,  $K_2Cr_2O_7$ ,  $PbO_2$ ,  $SnCl_4$ ,  $FeCl_3$

- reduktor dostarcza elektrony substancji redukowanej
  - reduktor ulega utlenieniu
- reduktor zawiera pierwiastek, którego stopień utlenienia rośnie

Typowe reduktory:  $H_2$ ,  $Na$ ,  $Mg$ ,  $C$ ,  $CO$ ,  $H_2S$ ,  $KI$ ,  $Na_2SO_3$ ,  $Na_2S_2O_3$ ,  $FeSO_4$ ,  $SnCl_2$

## Uzgadnianie równań reakcji utleniania i redukcji – część 1

### Uzgadnianie równań reakcji redoks metodą bilansu elektronów

Uzgodnić równanie reakcji redoks:



Elektrony wymieniane w reakcjach utleniania i redukcji:

| Reakcja    | Zapis reakcji                                                      | Przyporządkowane elektrony |
|------------|--------------------------------------------------------------------|----------------------------|
| utleniania | $\text{Cr}^{\text{III}} - 3\bar{\text{e}} = \text{Cr}^{\text{VI}}$ | 2                          |
| redukcji   | $\text{Bi}^{\text{V}} + 2\bar{\text{e}} = \text{Bi}^{\text{III}}$  | 3                          |



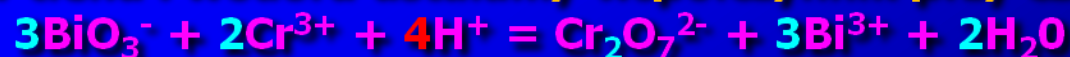
Wpisujemy przy odpowiednich formach bizmutu i chromu współczynniki wynikające z bilansu elektronów:



Z bilansu ładunku ustalamy współczynnik przy jonach wodorowych:



Z bilansu atomów tlenu i wodoru ustalamy współczynnik przy cząsteczkach wody:



Równanie uzgodnione:





## Uzgadnianie równań reakcji utleniania i redukcji – część 2

### Uzgadnianie równań reakcji redoks metodą równań połówkowych

Uzgodnić równanie reakcji redoks:



1. układamy zbilansowane równanie utleniania reduktora



2. układamy zbilansowane równanie redukcji utleniacza



3. uzgadniamy równanie redukcji utleniacza z równaniem utleniania reduktora (przez sprowadzenie do postaci z identyczną liczbą elektronów):



4. sumujemy równanie redukcji utleniacza i równanie utleniania reduktora:



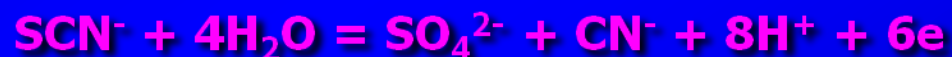
Redukując elektrony i identyczne formy pierwiastków,  
uzyskujemy równanie uzgodnione:



## Układanie reakcji redoks z gotowych półreakcji

Jest to różne zagadnienie od uzgadniania równań reakcji redoks metodą równań połówkowych. Gotowe półreakcje redoks mogą być zapisane w różnej konwencji, dlatego konieczne trzeba uzgodnić ich zapis przed złożeniem końcowej reakcji.

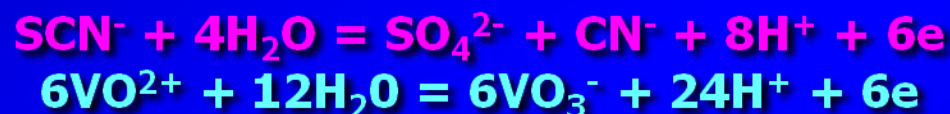
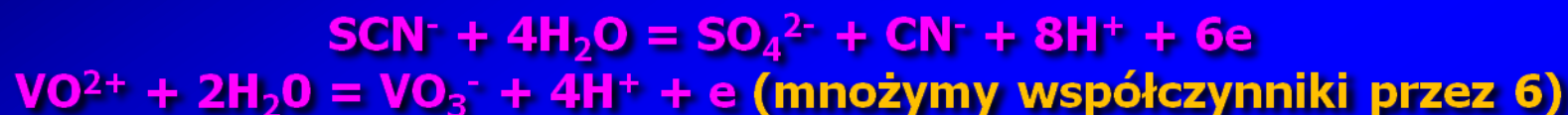
Z półreakcji proszę zestawić reakcję redoks pomiędzy jonami  $\text{SCN}^-$  a utleniaczem:



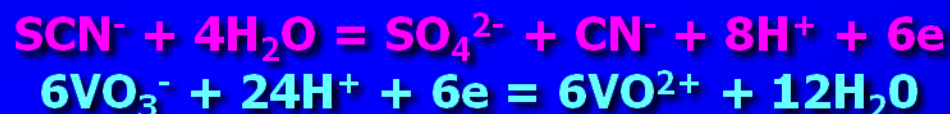


## Układanie reakcji redoks z gotowych półreakcji - rozwiązanie

1. Sprowadzamy obydwie równania do takiego zapisu, w którym będzie w nich po tyle samo elektronów:



2. Drugie równanie podpisujemy pod pierwszym tak, aby utleniacz ( $\text{VO}_3^-$ ) znalazł się po tej samej stronie co jony  $\text{SCN}^-$  w pierwszym równaniu:



3. Sumujemy równania stronami:



4. Redukujemy takie same składniki:



Końcowa reakcja:



W reakcji redoks współistnieje układ dwóch sprzężonych par utleniacz-reduktor:



Moc współistniejących utleniaczy i reduktorów można oszacować po składzie mieszaniny reakcyjnej w stanie równowagi. Załóżmy, że równowaga reakcji przesunięta jest w prawo. Oznacza to, że  $\text{Ox}_1$  utlenia  $\text{Red}_2$ , czyli  $\text{Ox}_1$  jest silniejszym utleniaczem niż  $\text{Ox}_2$ . Z tym silniejszym utleniaczem  $\text{Ox}_1$  zawsze sprzężony jest w parze słabszy z reduktorów –  $\text{Red}_1$ .

### Równanie Nernsta

Pojęcie mocy utleniającej lub redukującej konkretnego układu, jest pojęciem względnym, zależnym od tego jak została skomponowana mieszanina reakcyjna. Musi więc istnieć jakaś wielkość fizykochemiczna, umożliwiająca porównywanie utleniaczy i reduktorów pod względem ich mocy. Wielkością tą jest potencjał redoks układu, który można wyliczyć ze wzoru Nernsta (dla ogólnej reakcji:  $\text{Ox} + n\text{e}^- = \text{Red}$ ):

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$$

gdzie:  $E^\circ$  – potencjał normalny danego układu redoks (V),  $R$  – stała gazowa (8.314 J/K·mol),  $T$  – temperatura bezwzględna (K),  $n$  – liczba elektronów wymieniana w reakcji,  $F$  – liczba Faradaya (96490 C),  $a_{\text{Ox}}$ ,  $a_{\text{Red}}$  – aktywności utleniacza i sprzężonego z nim reduktora (mol/l).

Po podstawieniu wartości wielkości stałych, zamienieniu logarytmu naturalnego na dziesiętny i uwzględnieniu, że w zazwyczaj stosowanych układach redoks współczynniki aktywności utleniacza i reduktora są równe ( $\gamma_{\text{Ox}} = \gamma_{\text{Red}}$ ), równanie Nernsta można zapisać w postaci:

$$E = E^\circ + \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$



## Moc utleniaczy i reduktorów – część 2

### Przewidywanie kierunku reakcji elektrochemicznych

Jeżeli do roztworu zawierającego układ redoks  $\text{Fe}^{3+} + \bar{e} = \text{Fe}^{2+}$  zanurzy się bierną chemicznie elektrodę (np. drut platynowy), to po pewnym czasie, w wyniku wymiany elektronów ze składnikami roztworu, przyjmie on potencjał równowagowy (wzór Nernsta):

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0.059 \cdot \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

Jeżeli do elektrody platynowej przyłoży się potencjał  $E' > E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$ , to równowaga pomiędzy elektrodą i roztworem zostanie naruszona, co spowoduje wymianę elektronów w tym układzie, aż do zrównania się potencjału z potencjałem przyłożonym do elektrody.

W tym czasie w roztworze zachodzi utlenianie jonów  $\text{Fe}^{2+}$ :



Wartość ilorazu  $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$  będzie wzrastała, aż do zrównania się potencjałów ( $E' = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$ ) w nowym stanie równowagi.

Gdyby w tym samym układzie do elektrody platynowej przyłożyć potencjał  $E' < E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$ , to w roztworze, aż do osiągnięcia nowego stanu równowagi, zachodzić będzie redukcja:



W czasie osiągnięcia nowego stanu równowagi stopniowo maleje wartość ilorazu  $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ .

## Moc utleniaczy i reduktorów – część 3

### Przewidywanie kierunku reakcji elektrochemicznych - podsumowanie

Przyłożenie do elektrody platynowej wyższego potencjału od wartości równowagowej dla układu  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ , powodowało utlenianie  $\text{Fe}^{2+}$  do  $\text{Fe}^{3+}$  (przypadek 1), aż do osiągnięcia nowego stanu równowagi. Po przyłożeniu potencjału niższego, w wyprowadzonym ze stanu równowagi układzie zachodziła redukcja  $\text{Fe}^{3+}$  do  $\text{Fe}^{2+}$  (przypadek 2), aż do ponownego osiągnięcia stanu równowagi.

Takie same jakościowo efekty można byłoby wygenerować bez ingerencji zewnętrznej, wprowadzając do roztworu zawierającego układ redoks  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  w stanie równowagi, odpowiednio: utleniacz o wyższym potencjale utleniającym od jonów  $\text{Fe}^{3+}$  (przypadek 1) lub reduktor o niższym potencjale redukującym od jonów  $\text{Fe}^{2+}$  (przypadek 2).

### Wniosek

W każdym układzie redoks utleniaczem jest forma o wyższym potencjale, zaś reduktorem forma o niższym potencjale.

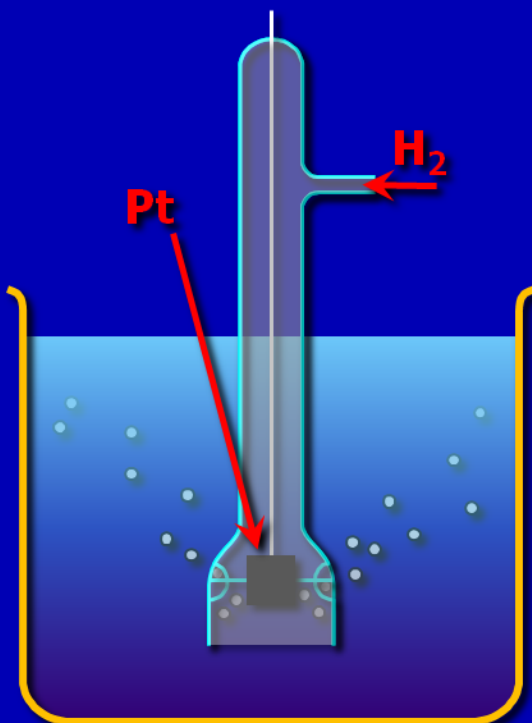
Możliwe jest więc odpowiednie komponowanie reagentów w reakcji redoks, w zależności od oczekiwanych efektów. Aby jednak tak „planować” pożądany przebieg reakcji redoks, lub przewidywać efekt końcowy dowolnej reakcji redoks, niezbędna jest znajomość potencjałów standardowych ( $E^\circ$ ) poszczególnych układów redoks.



## Wyznaczanie potencjałów standardowych dla układów redoks – część 1

Metody bezpośredniego pomiaru potencjału nie istnieją. Potrafimy wyznaczyć tylko różnicę pomiędzy potencjałami dwóch elektrod. Żeby więc wyznaczyć potencjały standardowe dla wszystkich układów redoks, konieczne jest zbudowanie ogniwa i zmierzenie różnicy potencjałów. W takim ogniwie jedną z elektrod (półogniw) jest elektroda badana, zaś drugą – standardowa elektroda wodorowa, dla której przyjęto potencjał standardowy  $E^{\circ}_{\text{H}^+/\text{H}_2}=0$ .

### Schematyczna budowa elektrody wodorowej



### Opis budowy elektrody wodorowej

W szklaną bańkę wtopiony jest drut platynowy, połączony z blaszką platynową o dużej powierzchni, która pokryta jest czernią platynową. Blaszka zanurzona jest w roztworze wodnym  $\text{H}_2\text{SO}_4$  lub  $\text{HCl}$  o aktywności jonów wodorowych  $a_{\text{H}^+}=1$  i omywana czystym wodorem pod ciśnieniem  $p_{\text{H}_2}=1 \text{ atm}$ .

## Wyznaczanie potencjałów standardowych dla układów redoks – część 2

### Siła elektromotoryczna ogniwa (SEM)

Zbudujmy ogniwo na bazie elektrody cynkowej (anoda) i elektrody wodorowej (katoda):



Siła elektromotoryczna (SEM) ogniwa równa jest różnicy potencjałów elektrycznych wchodzących w jego skład półogniw, w ogniwie niepracującym:

$$\text{SEM} = E_{\text{Katody}} - E_{\text{Anody}} > 0$$

Uwzględniając, że potencjał standardowy elektrody wodorowej wynosi  $E^{\circ}_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0$  oraz

$a_{\text{H}^+} = a_{\text{Zn}^{2+}} = 1$  i  $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$ , otrzymujemy, że  $E_{\text{Katody}} = 0$  i ostatecznie:

$$\text{SEM} = -E_{\text{Anody}} = -E^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} > 0$$

Zatem, zmierzona wartość siły elektromotorycznej takiego ogniwa jest równa standardowemu potencjałowi elektrycznemu pierwiastka stanowiącego anodę (ze zmienionym znakiem).

**Uwaga!** Gdy elektroda wodorowa zostanie połączona w ogniwo z elektrodą z pierwiastka o dodatnim, wyższym od wodoru potencjale, to elektroda wodorowa pełni rolę anody, a siła elektromotoryczna ogniwa  $\text{SEM} = E_{\text{Katody}} = E^{\circ}_{\text{Katody}} > 0$ , jest liczbowo równa standardowemu potencjałowi chemicznemu pierwiastka stanowiącego katodę.

Wyznaczone (jak wyżej) i tabelaryzowane (np. w zbiorach wielkości fizykochemicznych) wartości potencjałów standardowych różnych układów redoks, są podstawą do porównywania mocy utleniaczy i reduktorów.



## Wybrane potencjały standardowe układów redoks w roztworach wodnych – część 1

| Reakcja połówkowa redukcji                                                                            | E° [V] | Reakcja połówkowa redukcji                                                                      | E° [V]    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| $\text{H}_4\text{XeO}_6 + 2\text{H}^+ + 2\bar{\text{e}} = \text{XeO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$         | +3.02  | $\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\bar{\text{e}} = \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ | +0.17     |
| $\text{F}_2 + 2\bar{\text{e}} = 2\text{F}^-$                                                          | +2.87  | $2\text{H}^+ + 2\bar{\text{e}} = \text{H}_2$                                                    | 0 (umowa) |
| $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\bar{\text{e}} \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$                           | +2.05  | $\text{Pb}^{2+} + 2\bar{\text{e}} = \text{Pb}$                                                  | -0.13     |
| $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{\text{e}} = 2\text{H}_2\text{O}$                          | +1.78  | $\text{Ni}^{2+} + 2\bar{\text{e}} = \text{Ni}$                                                  | -0.25     |
| $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{\text{e}} = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$               | +1.51  | $\text{Cd}^{2+} + 2\bar{\text{e}} = \text{Cd}$                                                  | -0.40     |
| $\text{Au}^{3+} + 3\bar{\text{e}} = \text{Au}$                                                        | +1.40  | $\text{Fe}^{2+} + 2\bar{\text{e}} = \text{Fe}$                                                  | -0.44     |
| $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 7\bar{\text{e}} = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ | +1.33  | $\text{S} + 2\bar{\text{e}} = \text{S}^{2-}$                                                    | -0.48     |
| $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\bar{\text{e}} = 2\text{H}_2\text{O}$                                    | +1.23  | $\text{Zn}^{2+} + 2\bar{\text{e}} = \text{Zn}$                                                  | -0.76     |
| $\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 4\bar{\text{e}} = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$                     | +0.96  | $\text{Mn}^{2+} + 2\bar{\text{e}} = \text{Mn}$                                                  | -1.18     |
| $\text{Ag}^+ + \bar{\text{e}} = \text{Ag}$                                                            | +0.80  | $\text{Al}^{3+} + 3\bar{\text{e}} = \text{Al}$                                                  | -1.66     |
| $\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{\text{e}} = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$                | +0.60  | $\text{Mg}^{2+} + 2\bar{\text{e}} = \text{Mg}$                                                  | -2.36     |
| $\text{I}_2 + 2\bar{\text{e}} = 2\text{I}^-$                                                          | +0.54  | $\text{Na}^+ + \bar{\text{e}} = \text{Na}$                                                      | -2.71     |
| $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{\text{e}} = \text{Cu}$                                                        | +0.34  | $\text{Li}^+ + \bar{\text{e}} = \text{Li}$                                                      | -3.05     |

## Wybrane potencjały standardowe układów redoks w roztworach wodnych – część 2

### Podsumowanie

Potencjały standardowe obecnie znanych i zbadanych półogniw mieszczą się w zakresie od **+3.02 V** dla układu  $\text{H}_4\text{XeO}_6/\text{XeO}_3$ , do **-3.05** dla układu  $\text{Li}^+/\text{Li}$ .

Tablica zawierająca wartości potencjałów standardowych podstawowych układów redoks poszczególnych pierwiastków (uszeregowane w kolejności od najwyższych dodatnich do najniższych ujemnych) nosi nazwę **szeregu napięciowego pierwiastków**.

Niekiedy tablica zorganizowana według podanych wyżej zasad zawiera tylko standardowe potencjały redoks dla podstawowych układów pierwiastków metalicznych (jon metalu/metal) – wtedy nazywana jest **szeregiem napięciowym metali**.

### Uwaga!

**Szereg napięciowy pierwiastków (metali)**, obok wersji tabelarycznej, często przedstawiany jest w wersji graficznej, jako pionowa lub pozioma oś liczbowa, z naniesionymi na niej wartościami potencjałów standardowych.



## Układy utleniająco-redukujące wody

Charakterystyka właściwości redoks wody jest niezwykle istotna, bo woda to podstawowy rozpuszczalnik w chemii nieorganicznej.

Wodę cechują dwa układy redoks. Może on występować w charakterze utleniacza:



z potencjałem  $E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2} = +0.059 \cdot \log[\text{H}^+]$

albo reduktora:



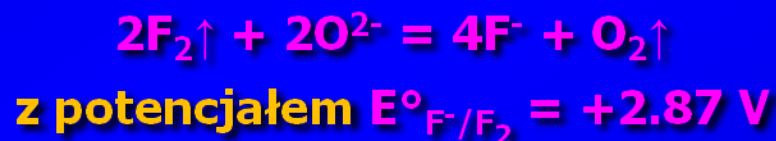
z potencjałem  $E^\circ_{\text{OH}^-/\text{O}_2} = 1.23 + 0.059 \cdot \log[\text{H}^+]$

Powyższe reakcje są bardzo powolne. Jony pochodzące od wody zazwyczaj nie osiągają stanu równowagi z rozpuszczonymi w wodzie utleniaczami i reduktorami. W wielu przebiegających w wodzie procesach redoks można wpływ wody pominąć, ale w obecności bardzo mocnych utleniaczy i reduktorów musi być on uwzględniany.

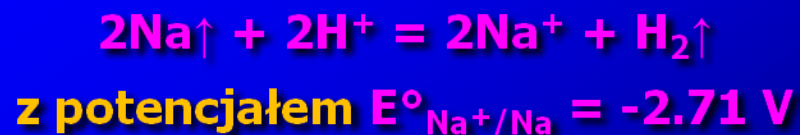
## Utleniacze i reduktory bardzo mocne

Bardzo mocne utleniacze i reduktory są nietrwałe w roztworach wodnych – reagują z wodą z dużą szybkością.

Nietrwały w roztworze wodnym jest fluor -  $F_2$  - który natychmiast wiąże elektrony, tworząc aniony fluorkowe -  $F^-$  ( $F_2\uparrow + 2e^- = 2F^-$ ). Aniony te nie wykazują żadnej dążności do utraty elektronów. Zachodzi zatem w tych warunkach reakcja, której efekty są nie do odwrócenia znanymi obecnie chemicznymi układami redoks:



Metaliczny sód -  $Na$  - jest bardzo mocnym reduktorem. – nie może istnieć w kontakcie z wodą. Po bardzo burzliwej reakcji przechodzi w kation sodu -  $Na^+$ , który w roztworze wodnym traci całkowicie swoje zdolności utleniające. Zachodzi reakcja praktycznie niemożliwa do odwrócenia znanymi chemicznymi układami redoks:



## Pozorne (rzeczywiste) potencjały redoks – część 1

Potencjały standardowe różnych układów redoks wyznaczone są w warunkach standardowych, w roztworze zawierającym wyłącznie badany układ redoks w nieskończenie dużym rozcieńczeniu. Tak wyznaczony potencjał jest wielkością termodynamiczną, gdyż stężenie jonów w tym przypadku jest równe ich aktywności. W roztworach rzeczywistych, stężenia mogą być znacznie wyższe, zaś efektywne wartości potencjałów poszczególnych układów – znacznie odbiegające od wyznaczonych w warunkach standardowych.

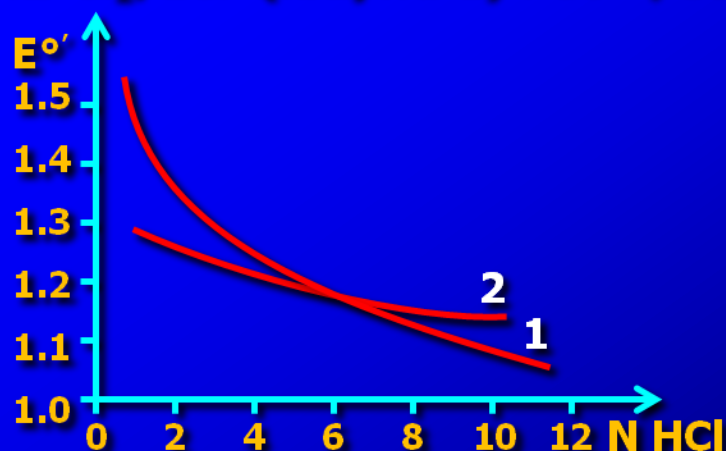
Dla reakcji redoks zachodzącej w roztworze o wysokich (zmiennych) stężeniach reagentów:



wzór na potencjał tego układu ma postać:

$$E = E^{\circ'}_{\text{Ox/Red}} + \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b}$$

gdzie:  $E^{\circ'}_{\text{Ox/Red}}$  – **pozorny (rzeczywisty) potencjał standardowy danego układu redoks**.  
Na rysunku pokazano zależności potencjału formalnego od stężenia kwasu solnego dla układów redoks  $\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$  (krzywa 1) i  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  (krzywa 2):





## Pozorne (rzeczywiste) potencjały redoks – część 2

Układy redoks mają różną wrażliwość na zmianę środowiska w którym działają. Względnie mało wrażliwymi na zmianę środowiska są np. układy  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  oraz  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$ . W tabeli zebrano wartości pozornych potencjałów standardowych ( $E^\circ'$ ) dla kilku wybranych układów redoks.

| Układ                                         | Środowisko                 | $E^\circ'$ [V] | Układ                                        | Środowisko                 | $E^\circ'$ [V] |
|-----------------------------------------------|----------------------------|----------------|----------------------------------------------|----------------------------|----------------|
| $\text{As}^{\text{V}}/\text{As}^{\text{III}}$ | 1N HCl                     | +0.58          | $\text{I}_2/2\text{I}^-$                     | 3N HCl                     | +0.60          |
|                                               | 1N NaOH                    | -0.07          |                                              | 6N NaCl                    | +0.52          |
|                                               | 5N NaOH                    | -0.16          | $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$ | 1N $\text{HNO}_3$          | +1.27          |
| $\text{Sn}^{\text{IV}}/\text{Sn}^{\text{II}}$ | 9N $\text{H}_2\text{SO}_4$ | +0.40          |                                              | 1N HCl                     | +1.09          |
|                                               | 1N HCl                     | +0.15          |                                              | 1N $\text{H}_2\text{SO}_4$ | +1.07          |
|                                               | 0.1N HCl                   | +0.07          | $\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$                   | 0.3N HCl                   | +1.54          |
| $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$               | 2N $\text{HClO}_4$         | +0.75          |                                              | 1N HCl                     | +1.39          |
|                                               | 1N $\text{HClO}_4$         | +0.70          |                                              | 4N HCl                     | +1.26          |
|                                               | 2N $\text{HNO}_3$          | +0.74          |                                              | 12N HCl                    | +1.04          |
|                                               | 1N $\text{HNO}_3$          | +0.70          | $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$              | 1N $\text{HClO}_4$         | +1.70          |
|                                               | 1N $\text{H}_2\text{SO}_4$ | +0.67          |                                              | 1N $\text{HNO}_3$          | +1.61          |
|                                               | 1N HCl                     | +0.67          |                                              | 1N $\text{H}_2\text{SO}_4$ | +1.44          |
|                                               | 5N $\text{H}_3\text{PO}_4$ | +0.53          |                                              | 1N HCl                     | +1.28          |

## Stała równowagi reakcji redoks

Dla ogólnego równania reakcji redoks:



wyrażenie na stałą równowagi ( $K_{\text{Redox}}$ ) przyjmuje postać:

$$K_{\text{Redox}} = \frac{[\text{Ox}_1]^{n_2} \cdot [\text{Red}_2]^{n_1}}{[\text{Red}_1]^{n_2} \cdot [\text{Ox}_2]^{n_1}}$$

natomiast wyrażenia na potencjał obydwu układów redoks wynikają z równania Nernsta:

$$\text{Red}_1 = \text{Ox}_1 + n_1 \bar{e} \quad E_{\text{Red}} = E^\circ_{\text{Red}} + \frac{0.059}{n_1} \cdot \log \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]}$$

$$\text{Ox}_2 + n_2 \bar{e} = \text{Red}_2 \quad E_{\text{Ox}} = E^\circ_{\text{Ox}} + \frac{0.059}{n_2} \cdot \log \frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]}$$

W stanie równowagi  $E_{\text{Red}} = E_{\text{Ox}}$ . Po podstawieniu odpowiednich wyrażeń na potencjały i przekształceniach, otrzymuje się równanie na wartość stałej równowagi reakcji redoks:

$$\log K_{\text{Redox}} = (E^\circ_{\text{Ox}} - E^\circ_{\text{Red}}) \frac{n_1 \cdot n_2}{0.059}$$

Wzór ten pozwala z potencjałów normalnych obliczyć wartość stałej równowagi, czyli wyznaczyć stopień przereagowania substratów (inaczej mówiąc: wzór ten pozwala nie tylko wskazać preferowany kierunek przebiegu reakcji, ale też ściśle ilościowo charakteryzować stan układu w chwili osiągnięcia równowagi).

## Stała równowagi reakcji redoks

Obliczmy stałą równowagi reakcji utleniania jonów  $\text{Fe}^{2+}$  za pomocą jonów manganianowych(VII) –  $\text{MnO}_4^-$ :



Standardowe potencjały redoks reduktora ( $\text{Fe}^{2+}$ ) i utleniacza ( $\text{MnO}_4^-$ ) wynoszą:

$$E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = +0.77 \text{ V}$$

$$E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = +1.52 \text{ V}$$

Liczba elektronów biorących w cząstkowych reakcjach redukcji i utleniania wynosi:



Podstawiając dane do wzoru na stałą równowagi, otrzymujemy:

$$\log K_{\text{Redox}} = (1.52 - 0.77) \frac{1 \cdot 5}{0.059}$$

$$\log K_{\text{Redox}} = 63.5$$

$$K_{\text{Redox}} = 3 \cdot 10^{63}$$

Można zatem uznać, że reakcja utleniania  $\text{Fe}^{2+}$  przez  $\text{MnO}_4^-$  jest praktycznie całkowicie przesunięta w prawo.



## Przewidywanie kierunku (możliwości) przebiegu reakcji redoks – część 1

Często, zamiast ścisłej wartości stałej równowagi, interesuje nas jakościowa ocena preferowanego kierunku przebiegu reakcji redoks. Dodatkowo istotne bywa także rozpatrzenie, czy w przewidywanym układzie reakcyjnym będą odgrywały ważną rolę jony wodorowe, obecne często w środowisku reakcji. Dalej podano prostą graficzną metodę ilościowego rozpatrywania tego typu równowag.

### Zadanie

W kwaśnym przedziale pH linia redox wodoru ma postać:



zaś niżej wymienione reakcje są opisane liniami równoległymi do osi pH:



Określić możliwość reakcji:

1. Magnezu metalicznego (Mg) z jonami bizmutu ( $\text{Bi}^{3+}$ )
2. Magnezu metalicznego (Mg) z jonami cynku ( $\text{Zn}^{2+}$ )
3. Bizmutu metalicznego (Bi) z jonami cynku ( $\text{Zn}^{2+}$ )

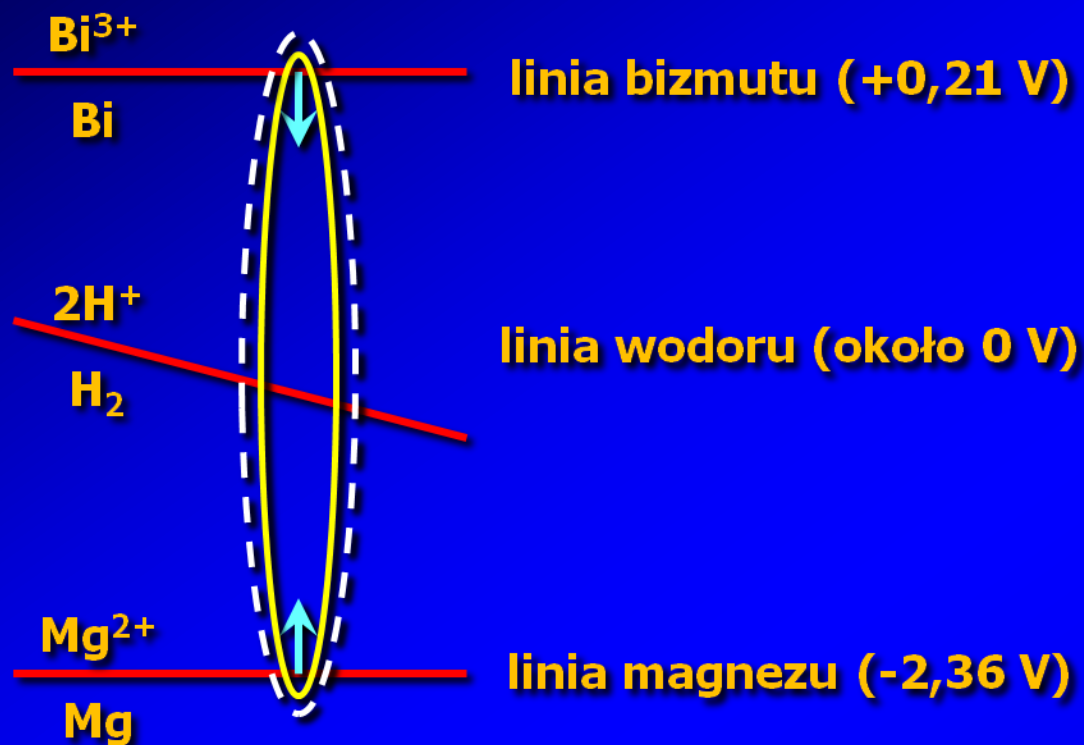
**Przewidywanie kierunku (możliwości)  
przebiegu reakcji redoks – część 2**

**Uwagi ogólne**

**Należy pamiętać o tym, że rozpatrując możliwość przebiegu dowolnej reakcji w środowisku kwaśnym, zawsze trzeba też brać pod uwagę możliwość przebiegu reakcji z jonami wodorowymi (nawet gdy wprost nie sugeruje tego treść zadania!!!).**

**Jeżeli linia wodoru znajduje się pomiędzy dwoma liniami redox, na których rozpatrujemy możliwość przebiegu reakcji, to znaczy, że jony wodorowe w rozpatrywanym układzie nie odgrywają roli potencjalnego reagenta.**

Przewidywanie kierunku (możliwości)  
przebiegu reakcji redoks – część 3



Jedyną możliwą reakcją w takim układzie jest utlenianie magnezu metalicznego jonami bizmutu, czyli zachodzi reakcja

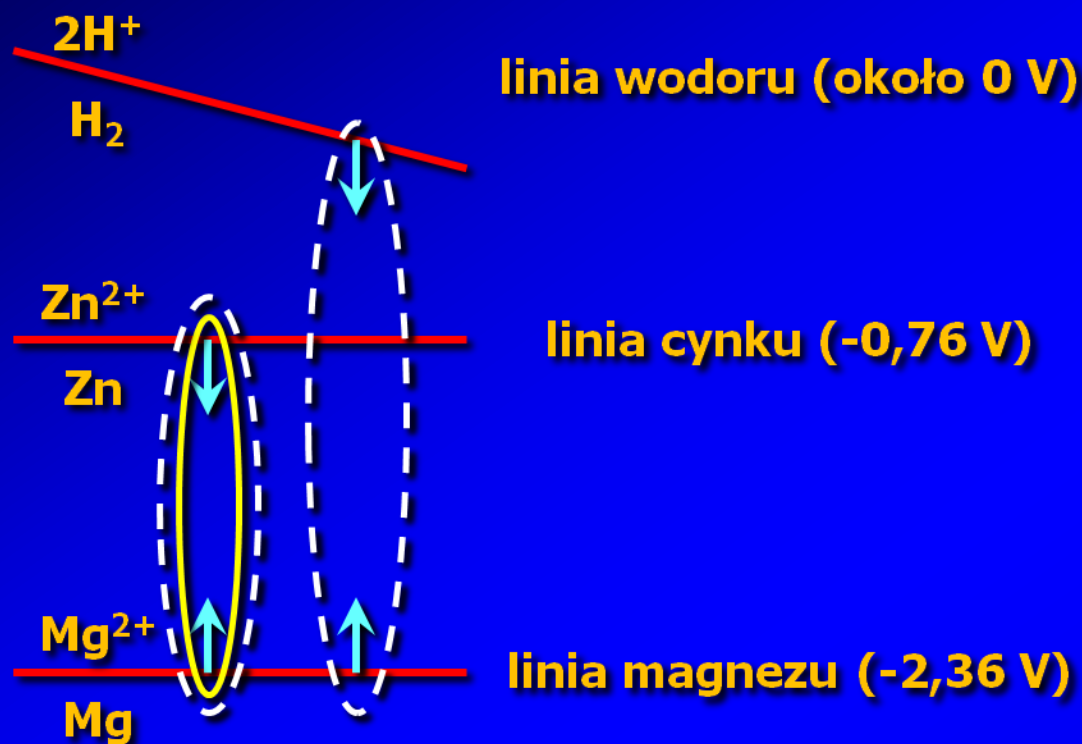


**Uwaga!**

Owalną linią ciągłą zaznaczono reakcję z treści zadania, zaś owalną linią przerywaną – reakcję jaka jest możliwa w danym układzie do zrealizowania



Przewidywanie kierunku (możliwości)  
przebiegu reakcji redoks – część 4



Teoretycznie w takim układzie  
możliwa jest reakcja jonów cynku  
z magnezem metalicznym



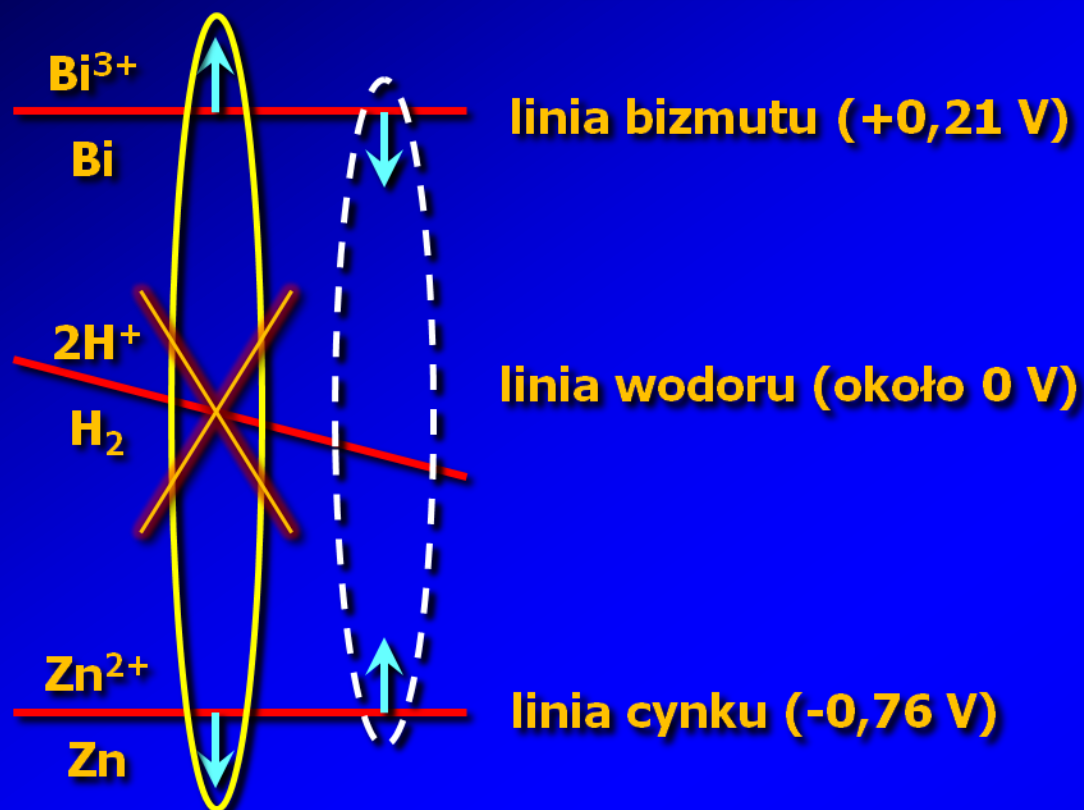
ale w praktyce magnez  
metaliczny będzie utleniany  
jonami wodorowymi  $H^+$ , które są  
silniejszym utleniaczem niż jony  
cynku, czyli zajdzie reakcja



**Uwaga!**

Owalną linią ciągłą zaznaczono reakcję z treści zadania, zaś owalną linią przerywaną – reakcję jaka jest możliwa w danym układzie do zrealizowania

Przewidywanie kierunku (możliwości)  
przebiegu reakcji redoks – część 5



Jedyną możliwą reakcją w tym układzie jest utlenianie cynku metalicznego jonami bizmutu, czyli nie zachodzi reakcja



**Uwaga!**

Owalną linią ciągłą zaznaczono reakcję z treści zadania, zaś owalną linią przerywaną – reakcję jaka jest możliwa w danym układzie do zrealizowania

## Powolne reakcje redoks

Potencjały standardowe (normalne) układów redoks, charakteryzują jednoznacznie układ w stanie równowagi, nie podają jednak jak szybko stan równowagi jest osiągany, ani nie mówią nic o mechanizmie ich utleniającego bądź redukującego działania.

Istnieją układy redoks, których potencjał utleniający (redukujący) jest wystarczająco wysoki, aby w konkretnych reakcjach mogły działać jak silne utleniacze (reduktory).

Mimo to reakcje te nie zachodzą z wyraźnym efektem w krótkim czasie, gdyż mają wystarczające do przebiegu uwarunkowania termodynamiczne, ale są wolne kinetycznie.

Przykładowo, w środowisku kwaśnym potencjał standardowy układu  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  wynosi  $E^\circ = +1.52 \text{ V}$ , zaś układu  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}/\text{CO}_2$ ,  $E^\circ = -0.49 \text{ V}$ . Te wartości pokazują, że nawet słabe utleniacze powinny utleniać w roztworze jon szczawianowy. W praktyce, ze względu na bardzo wolny przebieg tej reakcji, wyraźny efekt utleniania widoczny jest tylko dla utleniaczy bardzo mocnych ( $E^\circ > 1.23 \text{ V}$ ) i tylko na gorąco. Między innymi z wyraźną szybkością na gorąco utlenia szczawiany manganian(VII) potasu:



**Bilans elektronowy:**

| Reakcja    | Zapis reakcji                                                 | Przyporządkowane elektrony |
|------------|---------------------------------------------------------------|----------------------------|
| utleniania | $\text{C}^{\text{III}+} - \bar{e} = \text{C}^{\text{IV}+}$    | 5/·2/10                    |
| redukcji   | $\text{Mn}^{\text{VII}+} + 5\bar{e} = \text{Mn}^{\text{II}+}$ | 1/·2/2                     |



## Zahamowane reakcje redoks

Teoretycznie, wartość potencjału standardowego układu  $2\text{H}^+/\text{H}_{2(g)}$  ( $E^\circ = 0 \text{ V}$ ) wskazuje, że gazowy wodór powinien w środowisku kwaśnym redukować wszystkie utleniacze o potencjale  $E^\circ > 0 \text{ V}$ . W rzeczywistości takie reakcje są bardzo powolne, bo zdolności redukujące cząsteczek  $\text{H}_2$  są zahamowane bardzo wysokim potencjałem pierwszego etapu redukującego działania  $\text{H}_2$ , jakim jest tworzenie atomowego wodoru gazowego –  $\text{H}_{(g)}$ :



W przypadku zahamowania procesu rozkładu wody, mamy do czynienia z wysokim potencjałem wydzielania atomowego wodoru gazowego:



W odróżnieniu od gazowego wodoru, reakcje tlenu cząsteczkowego z różnymi reduktorami przebiegają bez zahamowań. Dlatego wszystkie układy redoks jakie mogłyby reagować z tlenem, chroni się od kontaktu z nim, np. poprzez odtlenianie mieszanin reakcyjnych za pomocą przedmuchiwania gazowego azotu.

## Indukowane reakcje redoks

Aby „uaktywnić” niektóre układy redoks, dodaje się do mieszaniny reakcyjnej niewielką ilość jakiegoś reagenta, spełniającego funkcję katalizatora.

Przykładowo, jony nadsiarczanowe –  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  zazwyczaj stosuje się jako utleniacze w obecności jonów srebra –  $\text{Ag}^+$ . Nadsiarczany bardzo łatwo utleniają jony srebra:



Powstające w tej reakcji kationy  $\text{Ag}^{2+}$  są bardzo silnymi utleniaczami ( $E^\circ = +1.90 \text{ V}$ ).

Tak więc podczas utleniania nadsiarczanami jonów  $\text{Fe}^{2+}$ , w rzeczywistości nie zachodzi jednoetapowa reakcja:



ale proces dwuetapowy, gdzie przenośnikiem mocy utleniającej jonów nadsiarczanowych są jony  $\text{Ag}^+$ :



## Amfotery redoks

Pierwiastki tworzące związki na minimum trzech różnych stopniach utlenienia, mają na pośrednich stopniach utlenienia formy, mogące w reakcjach redoks pełnić rolę reduktorów bądź utleniaczy – w zależności od tego, czy kontaktują się z silnym utleniaczem, czy z silnym reduktorem. Takie jony (cząsteczki) nazywane są amfoterami redoks.

Niżej podano szeregi kilku form manganu, bromu, tlenu i azotu na różnych stopniach utlenienia, zaznaczając kolorem niebieskim formy wykazujące cechy amfoterów redoks:

### mangan



### brom



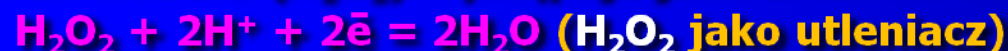
### tlen



### azot



Przykładowo, nadtlenek wodoru ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) występuje jako składnik dwóch układów redoks:



W reakcjach z reduktorami (np. jonami jodkowymi –  $\text{I}^-$ )  $\text{H}_2\text{O}_2$  reaguje jako utleniacz:



zaś w reakcjach z utleniaczami (np. anion manganianowy(VII) –  $\text{MnO}_4^-$ ) – jako reduktor:





## Amfolity redoks – reakcje dysproporcjonowania

Szczególnym typem reakcji redoks są reakcje dysproporcjonowania.

Ulegają im niektóre formy na pośrednim stopniu utlenienia, pierwiastków tworzących związki na minimum trzech różnych stopniach utlenienia.

Dysproporcjonowanie, to jednoczesna redukcja i utlenianie tego samego związku (jonu). Forma ulegająca reakcji dysproporcjonowania jest więc swego rodzaju „amfolitem redoks” (przez analogię do amfolitów kwasowo-zasadowych).

Przykładowo, tlen w  $\text{H}_2\text{O}_2$  ma stopień utlenienia 1-, a może występować też w innych postaciach na stopniu utlenienia 0 (w cząsteczce  $\text{O}_2$ ) oraz 2- (w cząsteczce  $\text{H}_2\text{O}$ ).

Połówkowe reakcje utleniania i redukcji dla nadtlenu wodoru mają postać:



Po ich zsumowaniu i uporządkowaniu, otrzymujemy końcową postać reakcji:



Do „amfolitów redoks” należą między innymi: fluorowce, z wyjątkiem fluoru ( $\text{X}_2$ ,  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{At}$ ), tlenowce, z wyjątkiem tlenu (siarka -  $\text{S}_8$  kryst, selen -  $\text{Se}_{\text{kryst}}$ , tellur -  $\text{Te}_{\text{kryst}}$ ), liczne tlenki metali na pośrednich stopniach utlenienia (np.  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_4$ ,  $\text{AgO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ), sole niektórych metali (np.  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{In}^+$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Au}^+$ ,  $\text{Ag}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$ ), niektóre sole kwasów tlenowych (np.  $\text{OsO}_4^{2-}$ ,  $\text{RuO}_4^{2-}$ ).

## Wpływ kwasowości roztworu na reakcje redoks

Składnikami wielu układów redoks są jony wodorowe –  $\text{H}^+$  i wodorotlenowe –  $\text{OH}^-$ :



Dla ogólnego zapisu tego typu reakcji:



można wyprowadzić zależności na potencjał takiego układu:

dla utleniacza (reakcja 1) 
$$E_{\text{Ox}} = E^\circ_{\text{Ox}} - 0.059 \frac{m_1}{n_1} \cdot \text{pH} - \frac{0.059}{n_1} \log \frac{a_{\text{Ox}_1}}{a_{\text{Red}_1}}$$

dla reduktora (reakcja 2) 
$$E_{\text{Red}} = E^\circ_{\text{Red}} - 0.826 \frac{m_2}{n_2} + 0.059 \frac{m_2}{n_2} \text{pH} - \frac{0.059}{n_2} \log \frac{a_{\text{Ox}_2}}{a_{\text{Red}_2}}$$

Podstawiając do otrzymanych równań wartości charakterystyczne dla rozpatrywanych układów  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  i  $\text{Cr}(\text{OH})_3/\text{CrO}_4^{2-}$ , otrzymujemy wyniki świadczące o dużym wpływie pH na ich potencjał:

| Układ redoks                               | Potencjał układu |                |                 |
|--------------------------------------------|------------------|----------------|-----------------|
| $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$            | +1.52 V (pH=0)   | +1.24 V (pH=3) | +0.95 V (pH=6)  |
| $\text{Cr}(\text{OH})_3/\text{CrO}_4^{2-}$ | -1.39 V (pH=1)   | -0.79 V (pH=7) | -0.29 V (pH=12) |

## Osady (substancje stałe) a reakcje redoks

Najbardziej typowym połączeniem reakcji strąceniowych i reakcji redoks, są reakcje redukcji kationów metalicznych do metali. Można je przeprowadzić reduktorami działającymi w roztworze, lub wykorzystać metale o wystarczająco silnej mocy redukującej (reakcje cementacji):



Często utlenianie lub redukcja związku przebiega z jednoczesnym strącaniem trudno rozpuszczalnych osadów, np.:



Czasami bardzo trudno rozpuszczające się osady można rozpuścić dzięki reakcji redoks z jednoczesnym kompleksowaniem:



Właśnie taki efekt obserwuje się także podczas rozpuszczania metali szlachetnych w wodzie królewskiej:





## Graficzny obraz właściwości redoks pierwiastków

Istnieją trzy główne sposoby graficznego obrazowania właściwości redoks pierwiastków:

- diagramy Latimera
- diagramy Frosta (Frosta-Ebswortha)
- diagramy (wykresy) Pourbaix.

### Diagramy Latimera

**Diagramy Latimera** konstruuje się, zapisując w szeregu od lewej do prawej strony kolejne formy danego pierwiastka, poczynając od formy w której jest on na najwyższym stopniu utlenienia. Na kresce (lub strzałce) pomiędzy kolejnymi formami zapisywany jest potencjał, przy którym następuje to przejście. Zaznacza się także układy, w których zachodzi dysproporcjonowanie. Ze względu na zależność potencjałów redoks od pH, diagramy Latimera wykonuje się dla roztworów kwaśnych i alkalicznych.

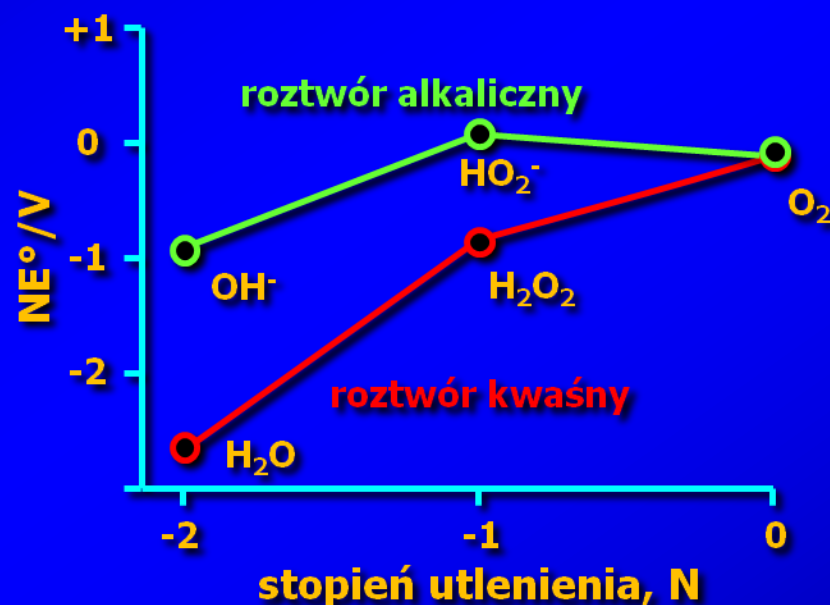
**Przykładowe diagramy Latimera dla żelaza i chloru:**

|                    |                     |                       |                   |                        |                   |                        |                       |                       |               |                       |               |
|--------------------|---------------------|-----------------------|-------------------|------------------------|-------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|---------------|-----------------------|---------------|
| stopień utlenienia | +6                  |                       | +3                |                        | +2                |                        | 0                     |                       |               |                       |               |
| roztwór kwaśny     | $\text{FeO}_4^{2-}$ | $\xrightarrow{+1.9}$  | $\text{Fe}^{3+}$  | $\xrightarrow{+0.771}$ | $\text{Fe}^{2+}$  | $\xrightarrow{-0.440}$ | $\text{Fe}$           |                       |               |                       |               |
| roztwór alkaliczny | $\text{FeO}_4^{2-}$ | $\xrightarrow{+0.9}$  | $\text{Fe(OH)}_3$ | $\xrightarrow{-0.56}$  | $\text{Fe(OH)}_2$ | $\xrightarrow{-0.89}$  | $\text{Fe}$           |                       |               |                       |               |
| stopień utlenienia | +7                  |                       | +5                |                        | +3                |                        | +1                    |                       | 0             |                       | -1            |
| roztwór kwaśny     | $\text{ClO}_4^-$    | $\xrightarrow{+1.19}$ | $\text{ClO}_3^-$  | $\xrightarrow{+1.21}$  | $\text{ClO}_2^-$  | $\xrightarrow{+1.64}$  | $\text{HClO}$         | $\xrightarrow{+1.63}$ | $\text{Cl}_2$ | $\xrightarrow{+1.35}$ | $\text{Cl}^-$ |
| roztwór alkaliczny | $\text{ClO}_4^-$    | $\xrightarrow{+0.36}$ | $\text{ClO}_3^-$  | $\xrightarrow{+0.33}$  | $\text{ClO}_2^-$  | $\xrightarrow{+0.66}$  | $\text{ClO}^-$        | $\xrightarrow{+0.40}$ | $\text{Cl}_2$ | $\xrightarrow{+1.35}$ | $\text{Cl}^-$ |
|                    |                     |                       |                   |                        |                   |                        | $\xrightarrow{+0.89}$ |                       |               |                       |               |

## Diagramy Frosta

**Diagramy Frosta** to sposób graficznej ilustracji trwałości form na poszczególnych stopniach utlenienia, względem formy podstawowej dla danego pierwiastka – na zerowym stopniu utlenienia. Najbardziej stabilna jest forma położona najniżej na diagramie Frosta.

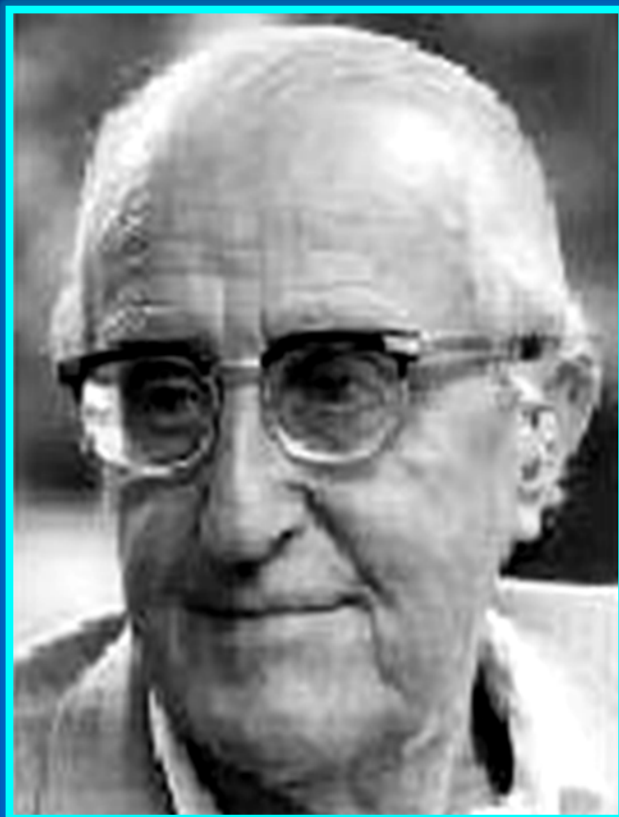
**Przykładowy diagram Frosta dla tlenu:**



**$NE^\circ [V]$**  – iloczyn stopnia utlenienia pierwiastka w danej formie ( $N$ ) i standardowego potencjału przejścia z danej formy do formy podstawowej (na zerowym stopniu utlenienia).

## Przegląd wykresów Pourbaix

Szereg napięciowy charakteryzuje właściwości redoks poszczególnych pierwiastków w środowisku silnie kwaśnym. Poszerzeniem tej charakterystyki na wszystkie roztwory wodne są wykresy korozyjne (tzw. wykresy Pourbaix).



**Marcel Pourbaix**  
**(1904÷1998)**

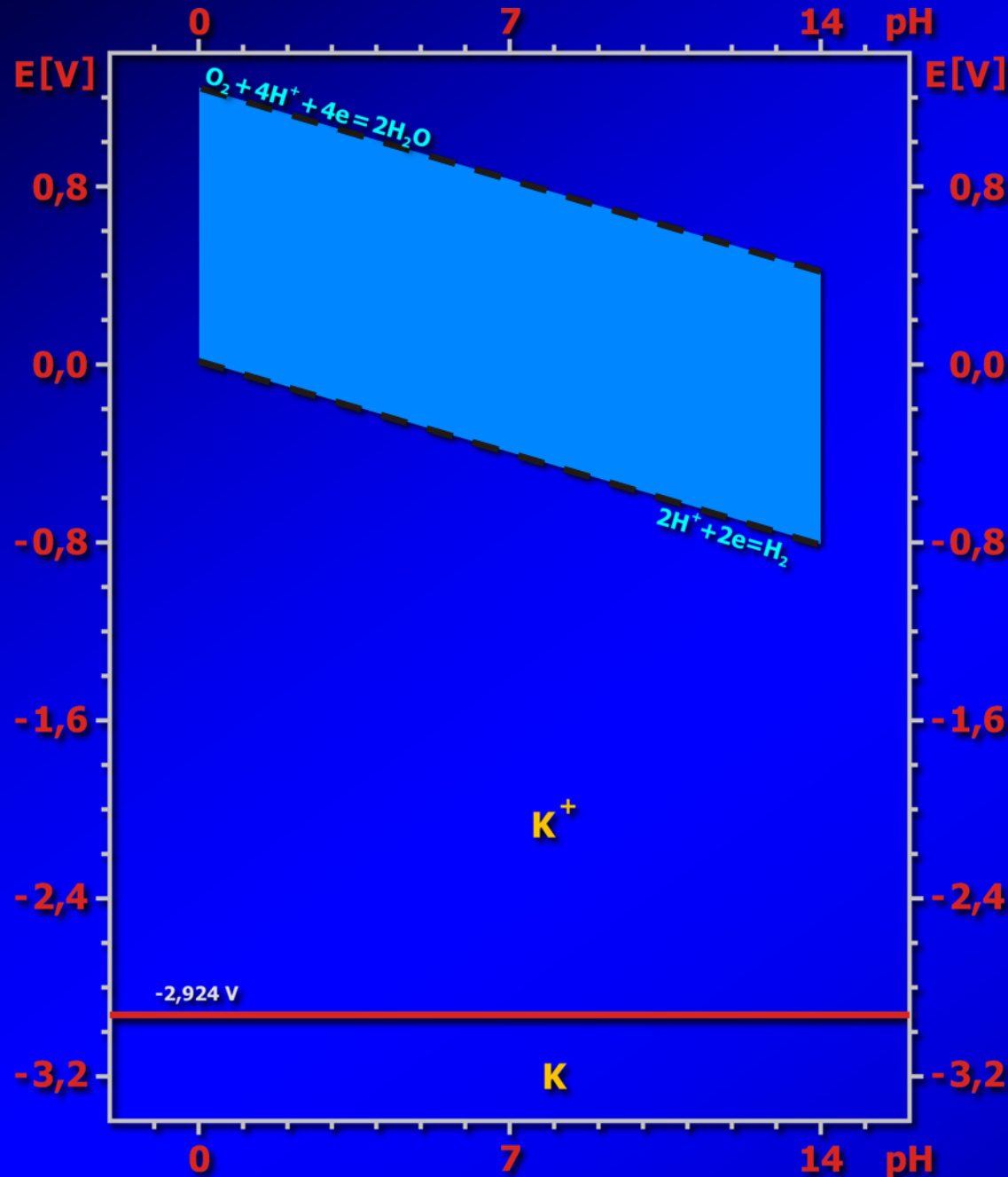
**Marcel Pourbaix** – wybitny belgijski specjalista z elektrochemii teoretycznej i technicznej, urodził się w 1904 roku, w Rosji. W 1938 roku wprowadził do nauki o korozji wymyślony przez siebie sposób prezentacji właściwości korozyjnych pierwiastków w roztworach wodnych, w postaci wykresów  $E=f(\text{pH})$ , znanych dzisiaj jako wykresy korozyjne lub tzw. wykresy Pourbaix.

W 1951 roku powołał do życia CEBELCOR – jedno z pierwszych i najważniejszych na świecie centrów badań teoretycznych i doświadczalnych w obszarze korozji.



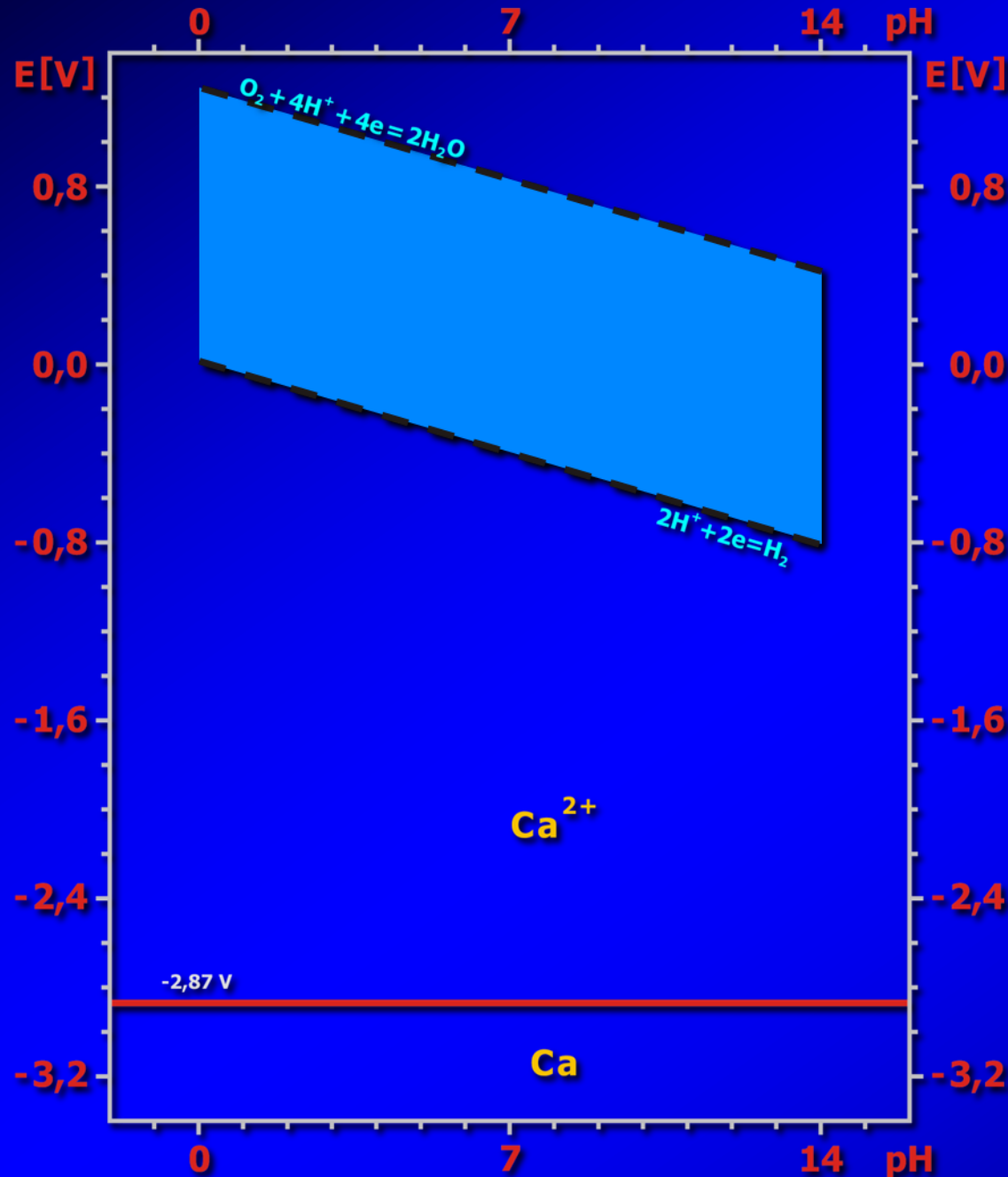
## Przegląd wykresów Pourbaix

Pourbaix  
40



Wykres Pourbaix dla potasu

Wszystkie litowce mają tego samego typu wykres Pourbaix jak pokazany wykres dla potasu (jest to wykres charakterystyczny dla metali tworzących związki dobrze rozpuszczalne w wodzie, w całym zakresie pH).

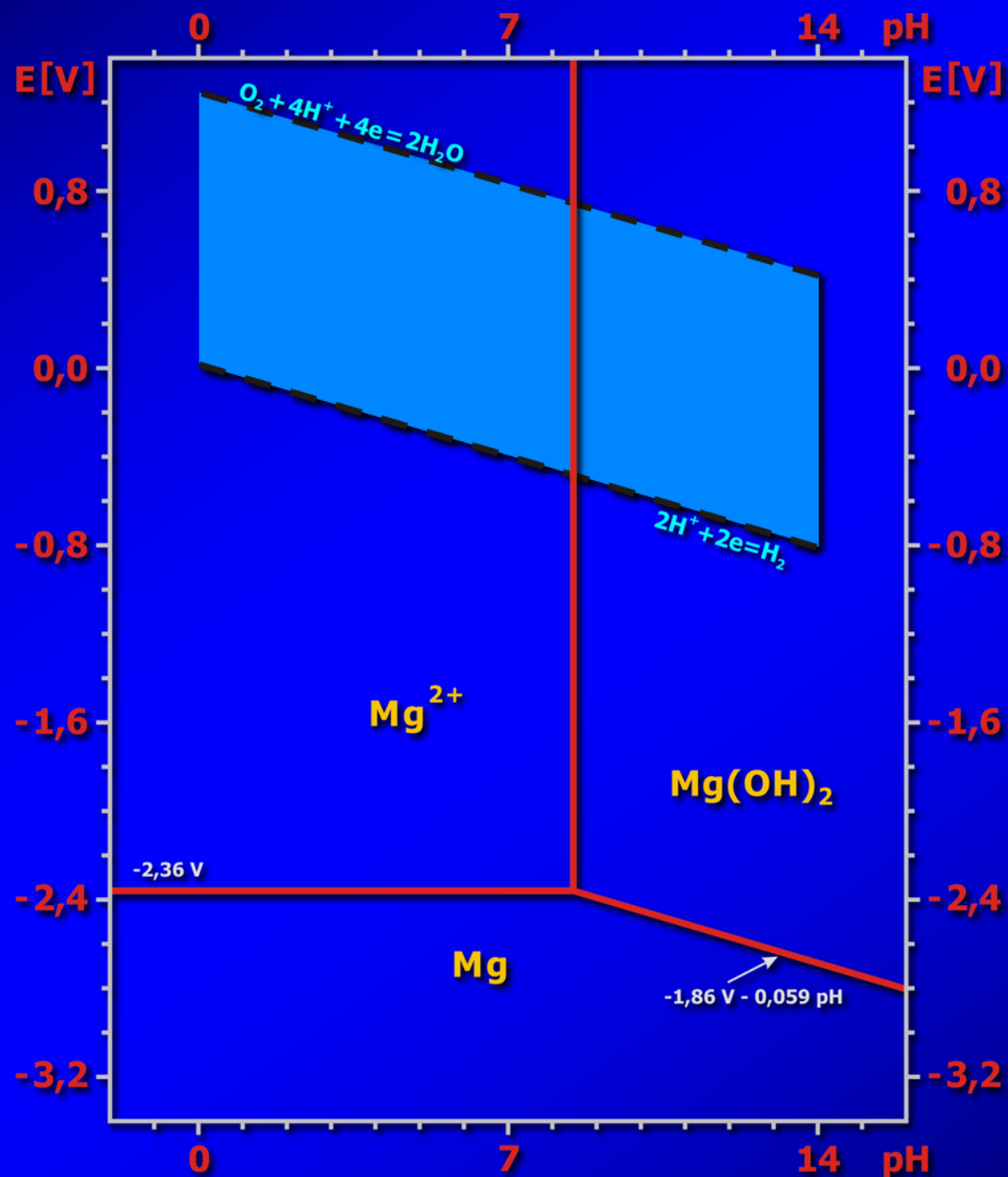


Wykres Pourbaix dla wapnia

Typy wykresów Pourbaix dla  
berylowców:

- podobne do wykresów litowców (Ca, Sr, Ba)
- dla metali tworzących nierozpuszczalne wodorotlenki (Mg)
- dla metali amfoterycznych (Be).

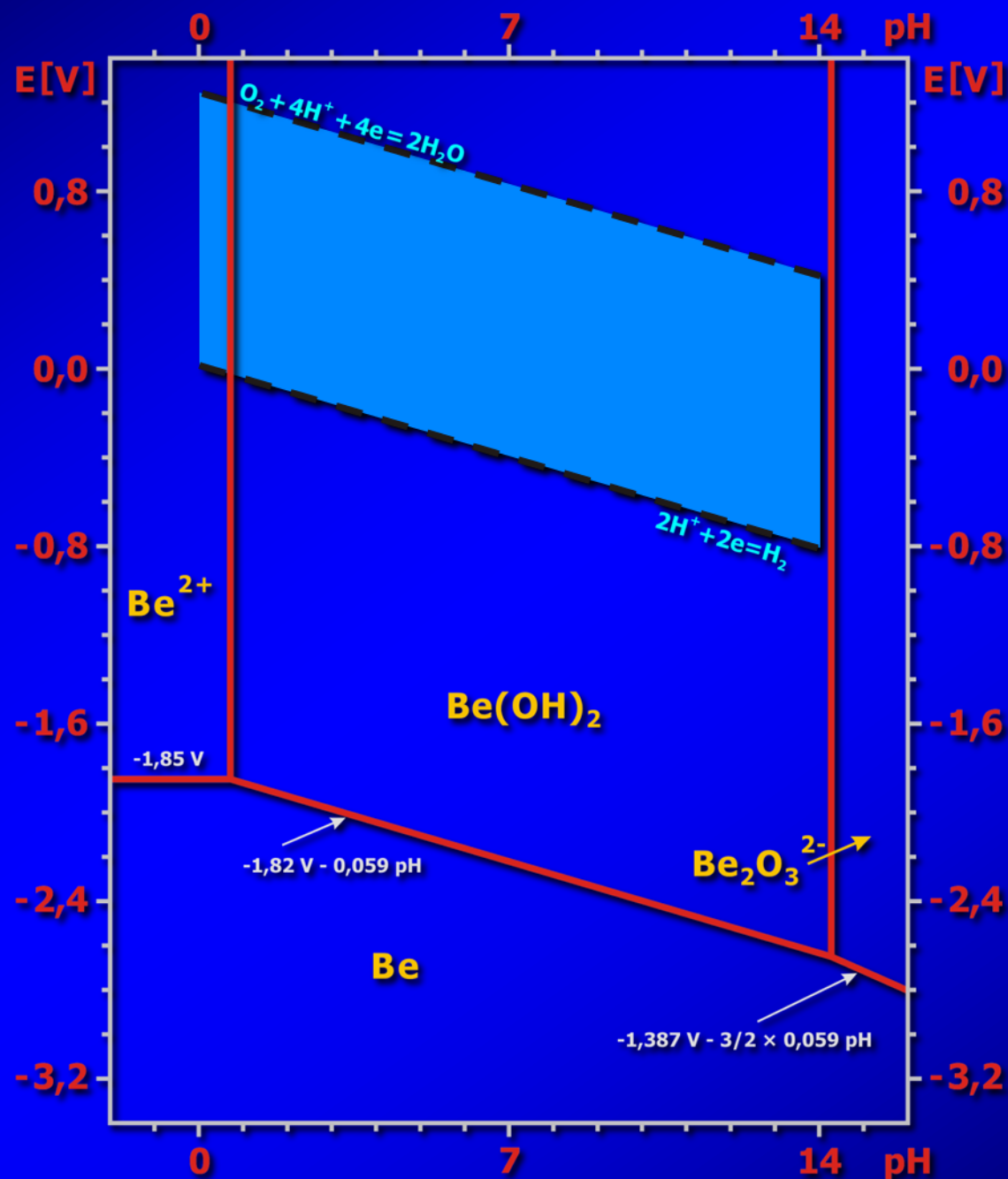
# Przegląd wykresów Pourbaix



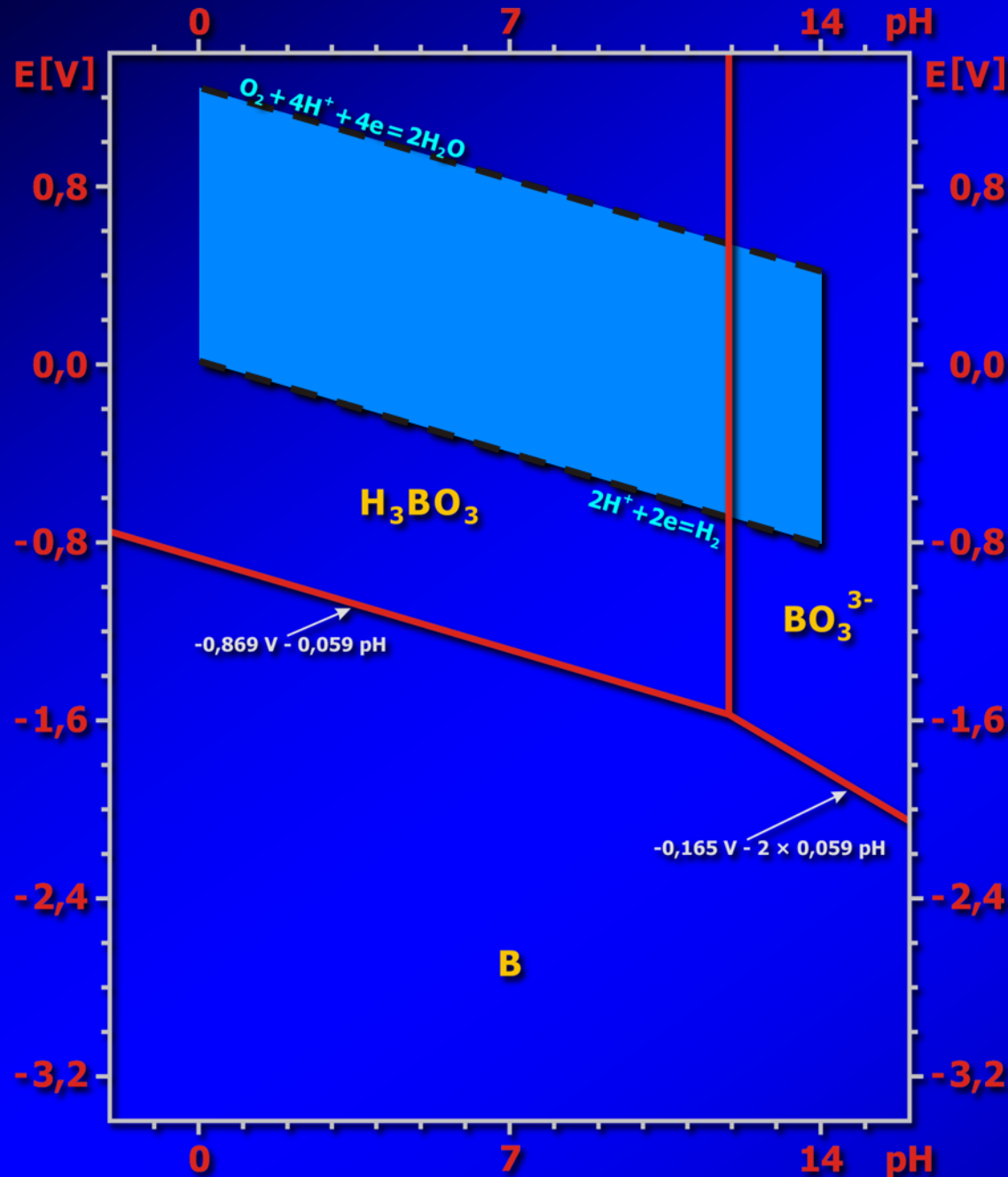
Wykres Pourbaix dla magnezu



# Przegląd wykresów Pourbaix



Wykres Pourbaix dla berylu

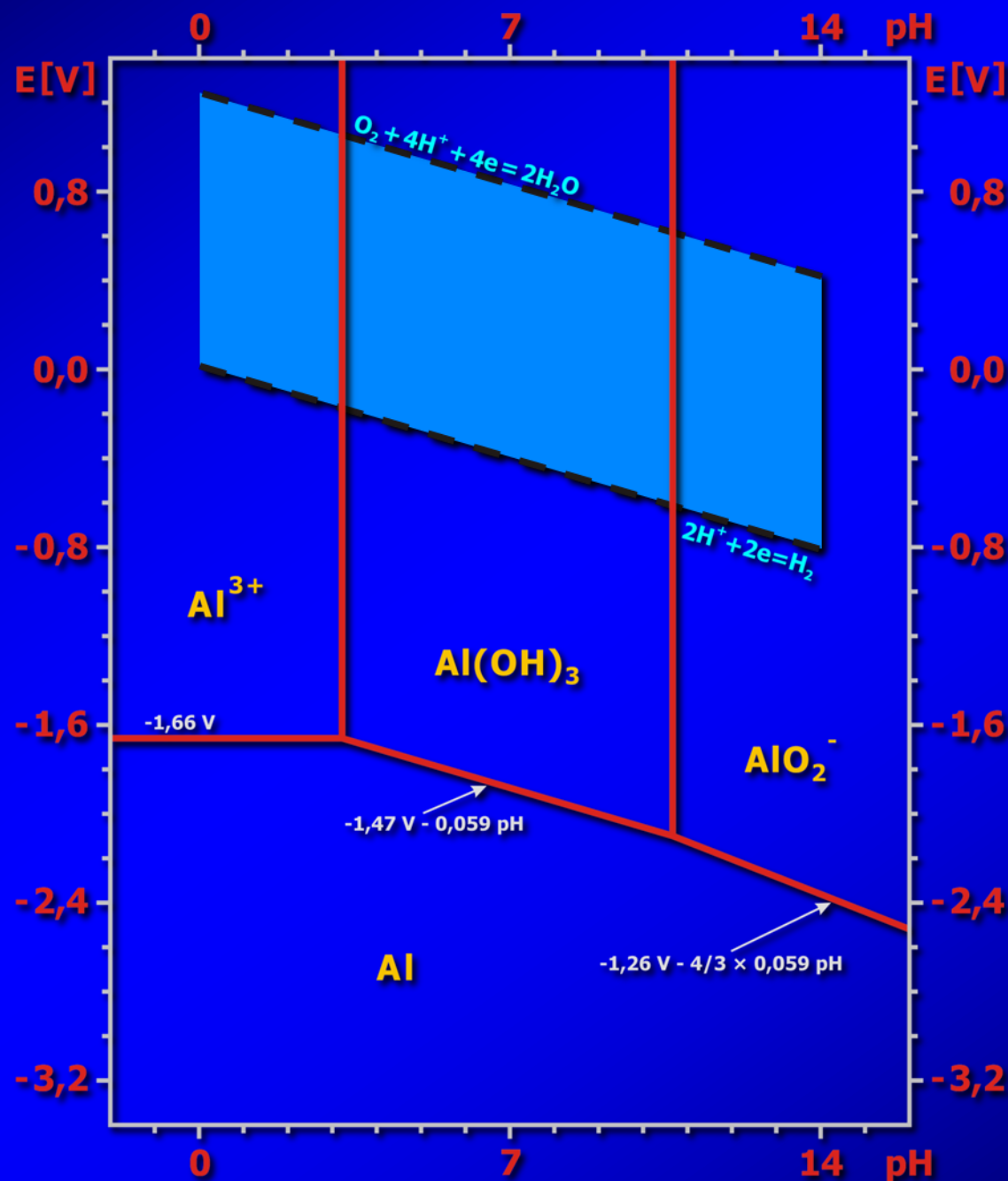


Wykres Pourbaix dla boru

Typy wykresów Pourbaix dla  
borowców:

- charakterystyczne dla niemetalu (**B**)
- dla metali amfoterycznych dających jeden szereg soli (**Al**, **Ga**)
- dla metali amfoterycznych dających dwa szeregi soli (**In**, **Tl**).

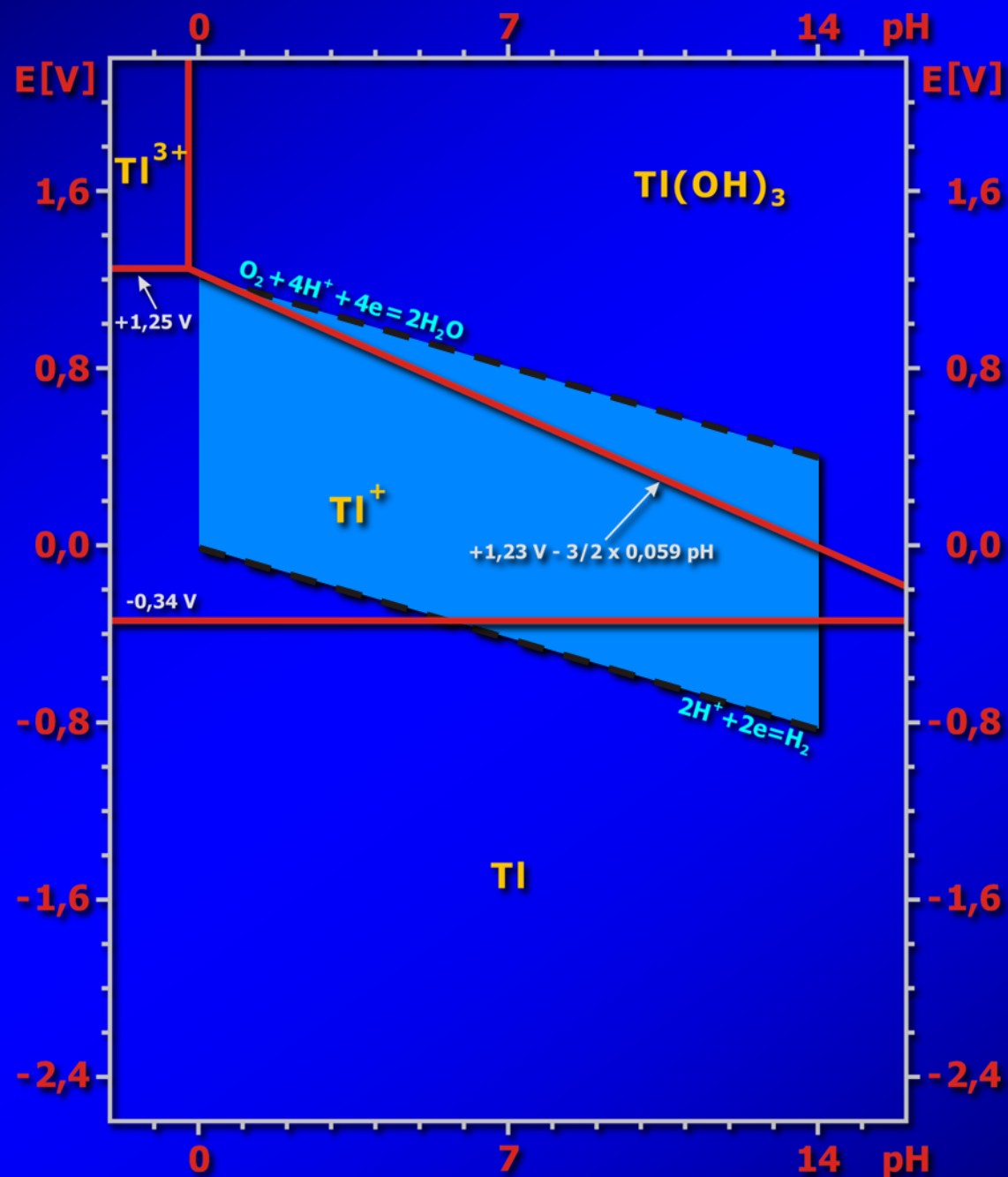
# Przegląd wykresów Pourbaix



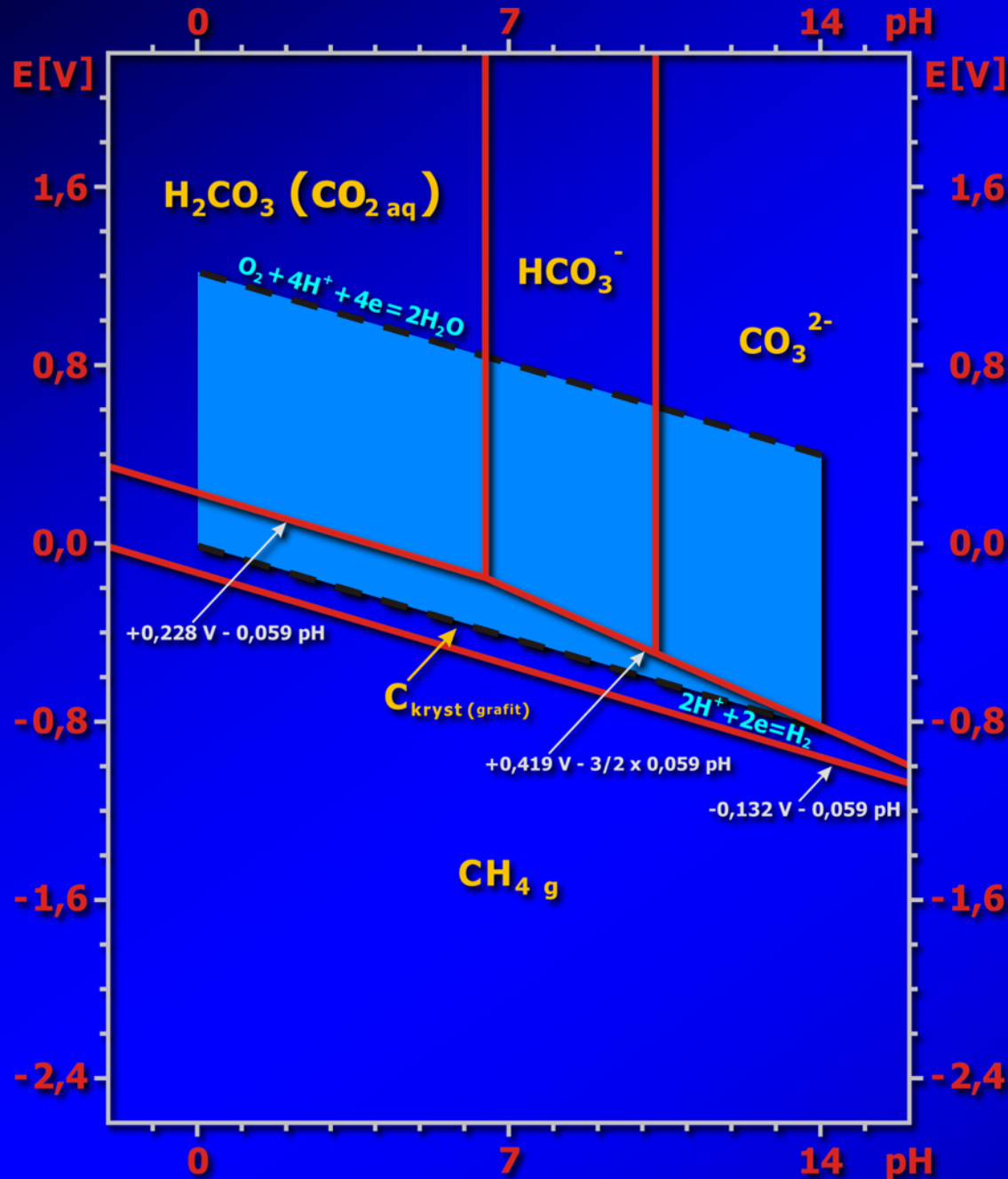
Wykres Pourbaix dla glinu



# Przegląd wykresów Pourbaix



Wykres Pourbaix dla talu



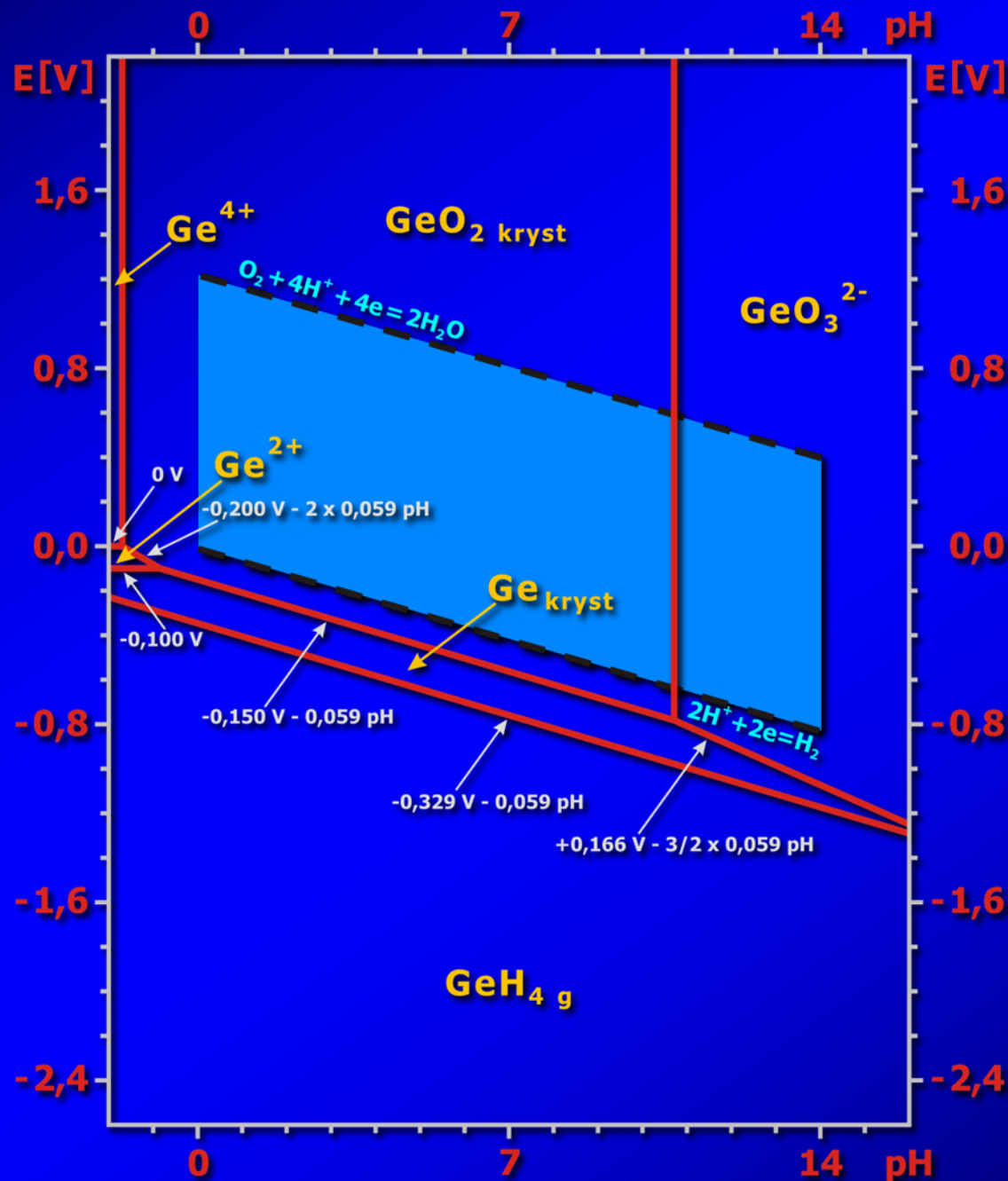
Wykres Pourbaix dla węgla

Typy wykresów Pourbaix dla

węglowców:

- dla niemetalu (C, Si)
- dla półmetali (Ge)
- dla metali amfoterycznych dających dwa szeregi soli (Sn, Pb).

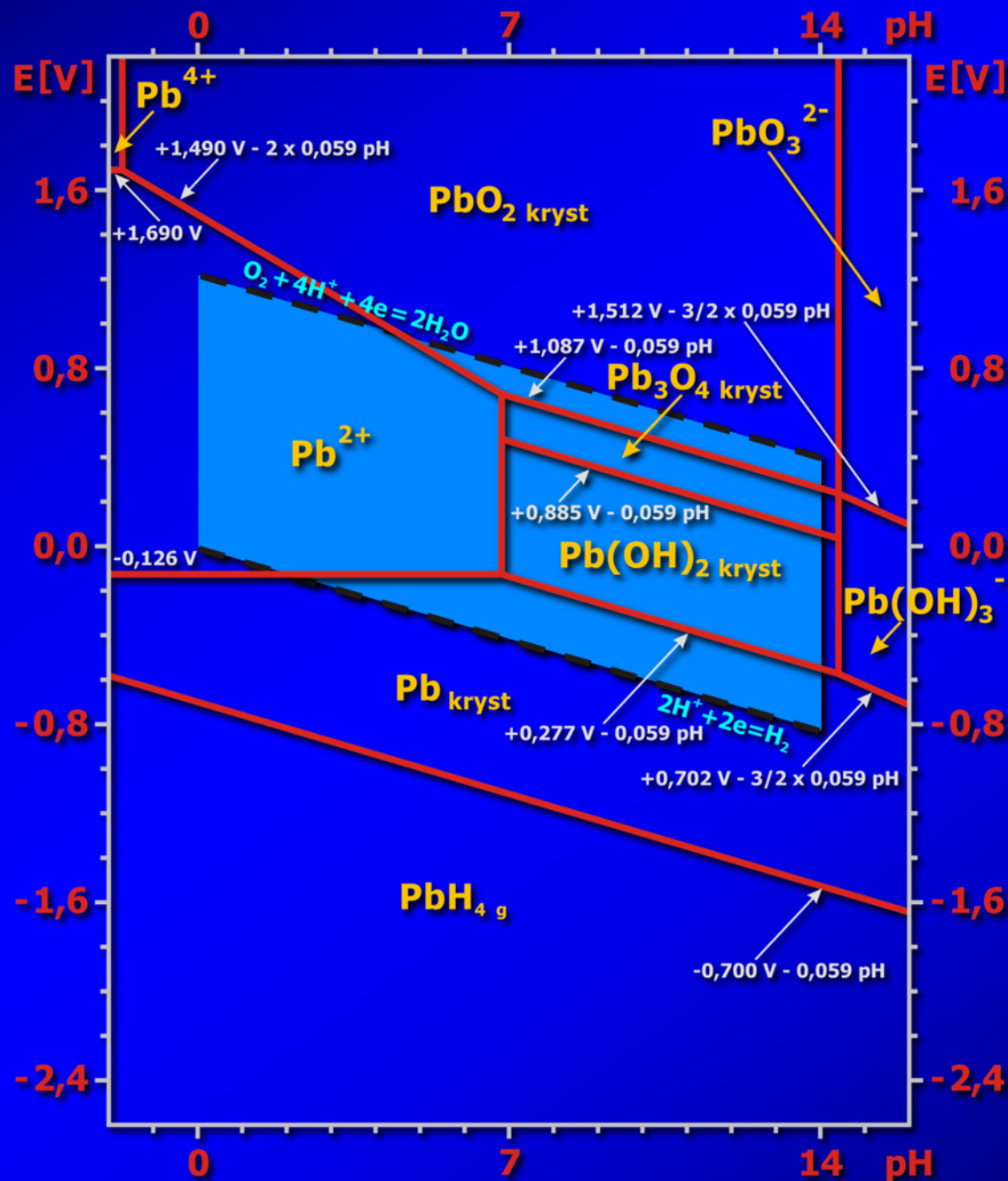
# Przegląd wykresów Pourbaix



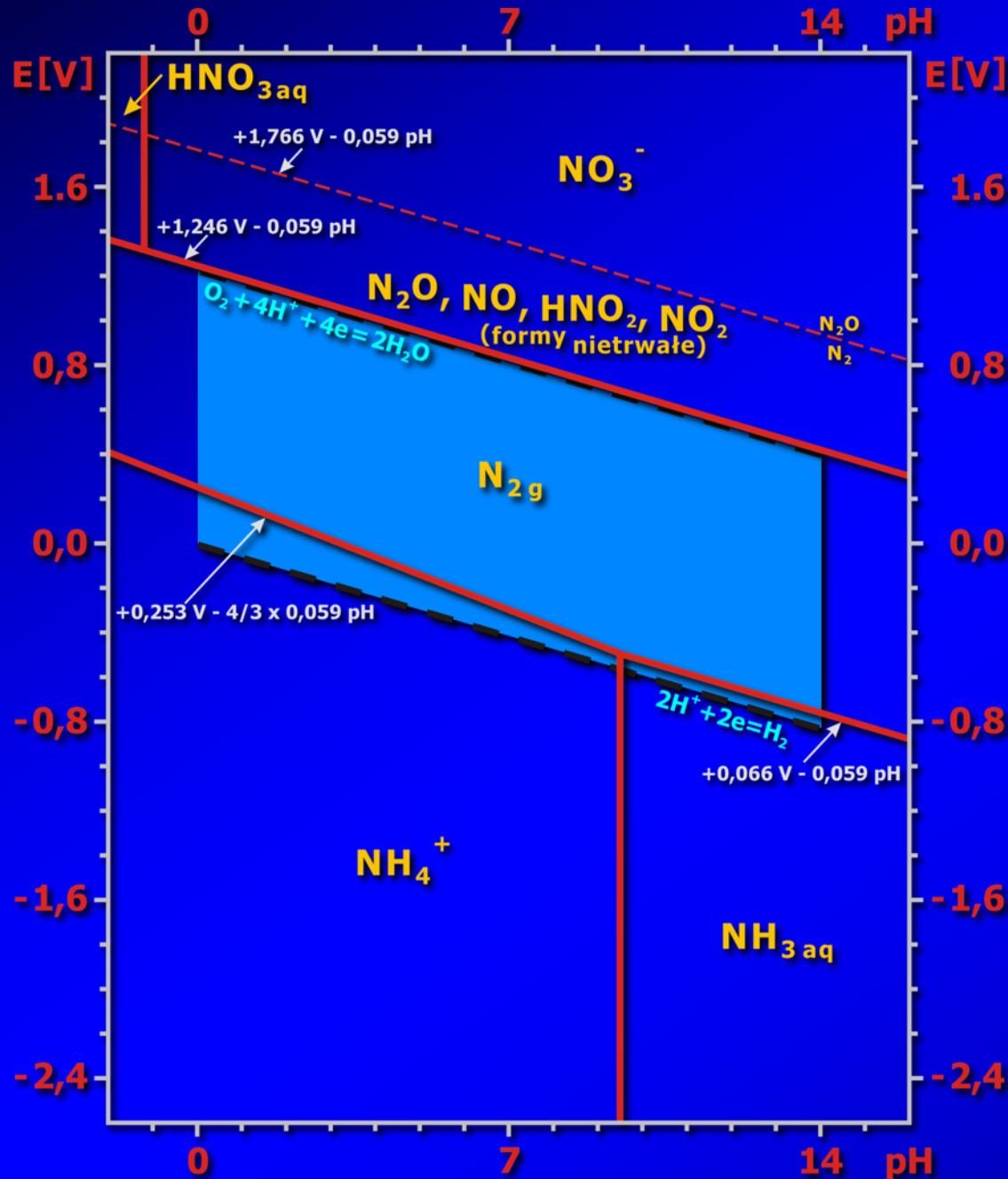
Wykres Pourbaix dla germanu



# Przegląd wykresów Pourbaix



Wykres Pourbaix dla ołowiu

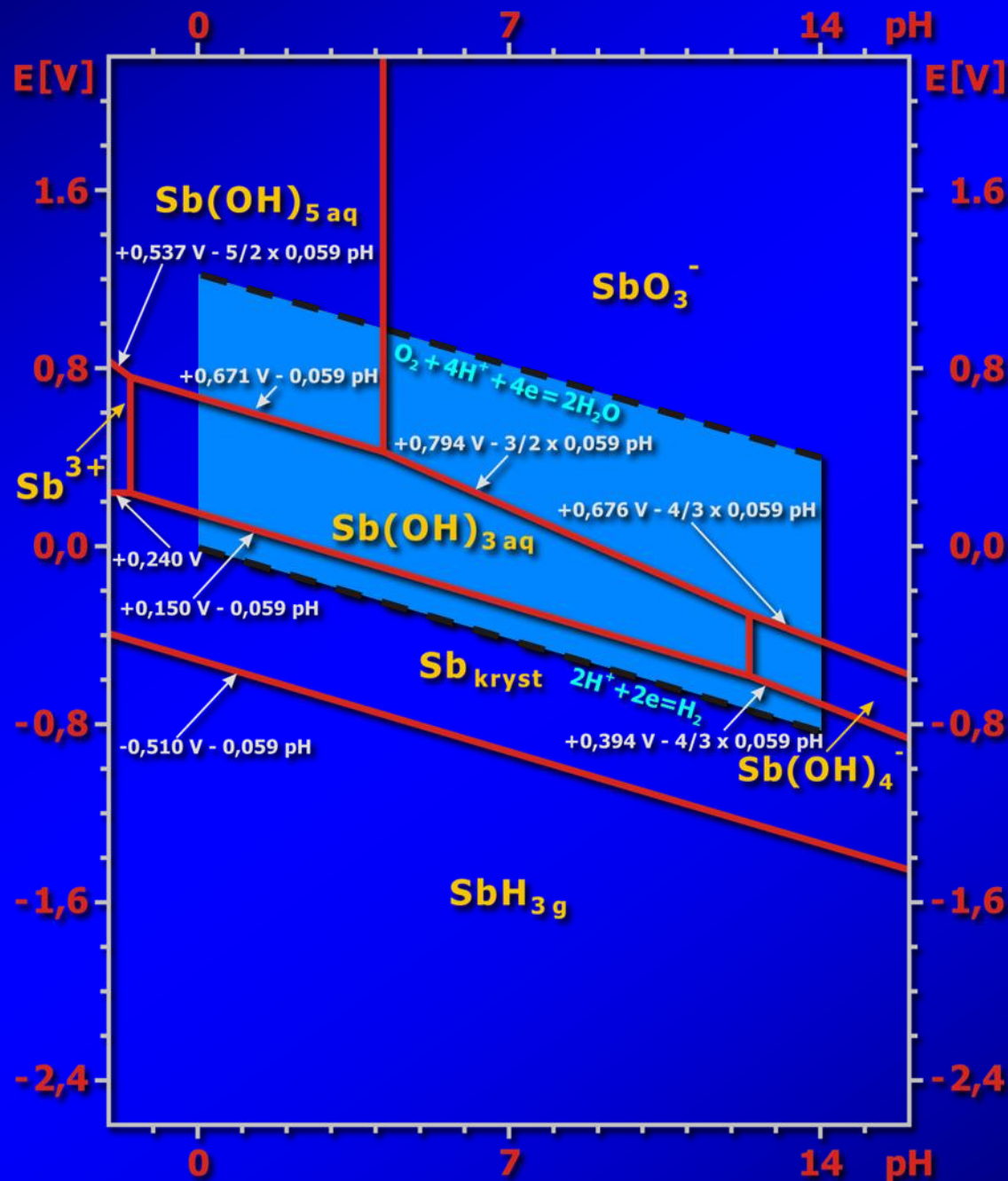


Wykres Pourbaix dla azotu

## Typy wykresów Pourbaix dla azotowców:

- dla niemetalu (**N**, **P**)
- dla półmetali (w tym jeden – antymon – wykazujący cechy amfoteryczne) (**As**, **Sb**)
- dla metali tworzących jeden szereg soli (**Bi**) (na wyższym stopniu utlenienia +V bizmut jest półmetalem).

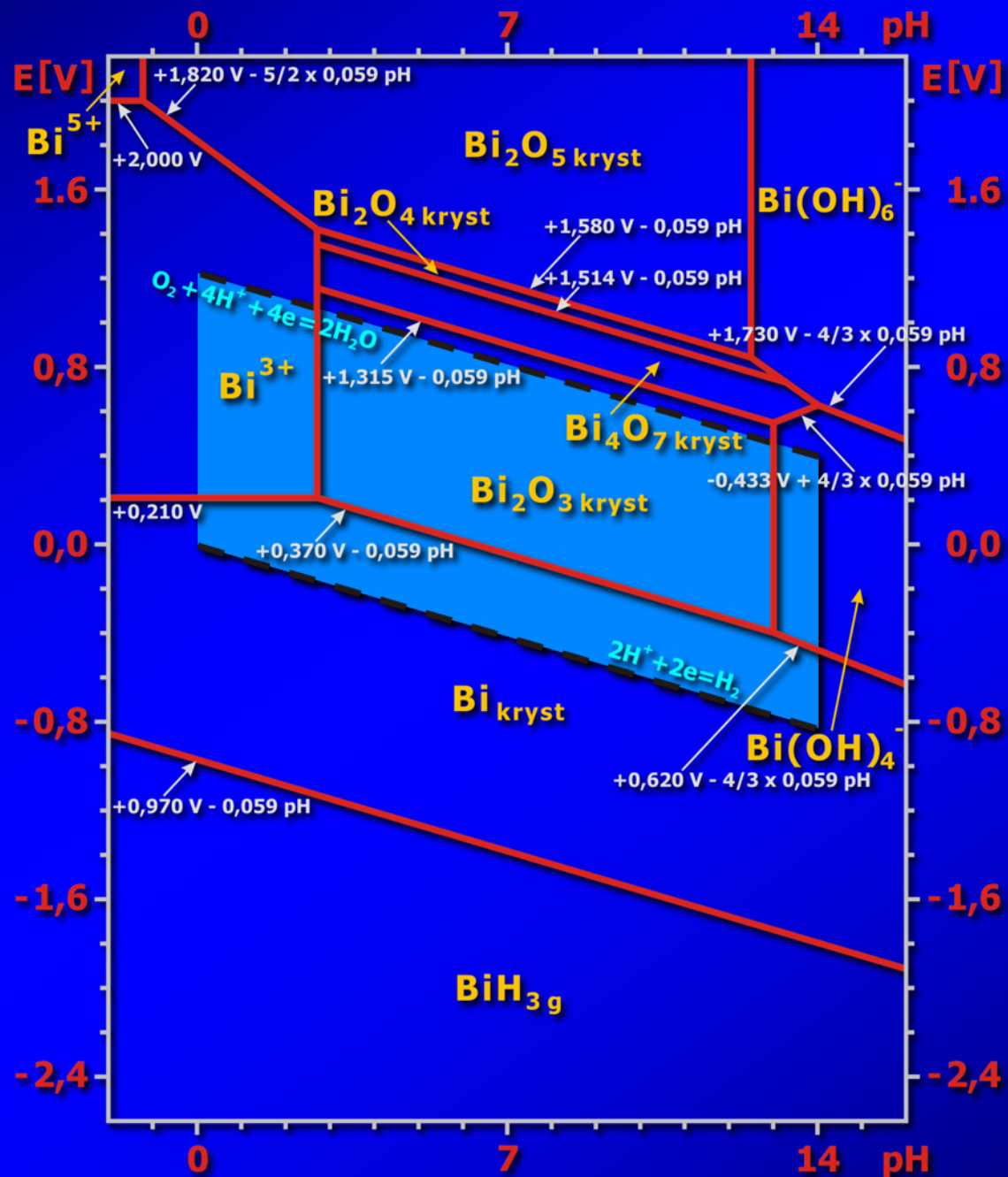
# Przegląd wykresów Pourbaix



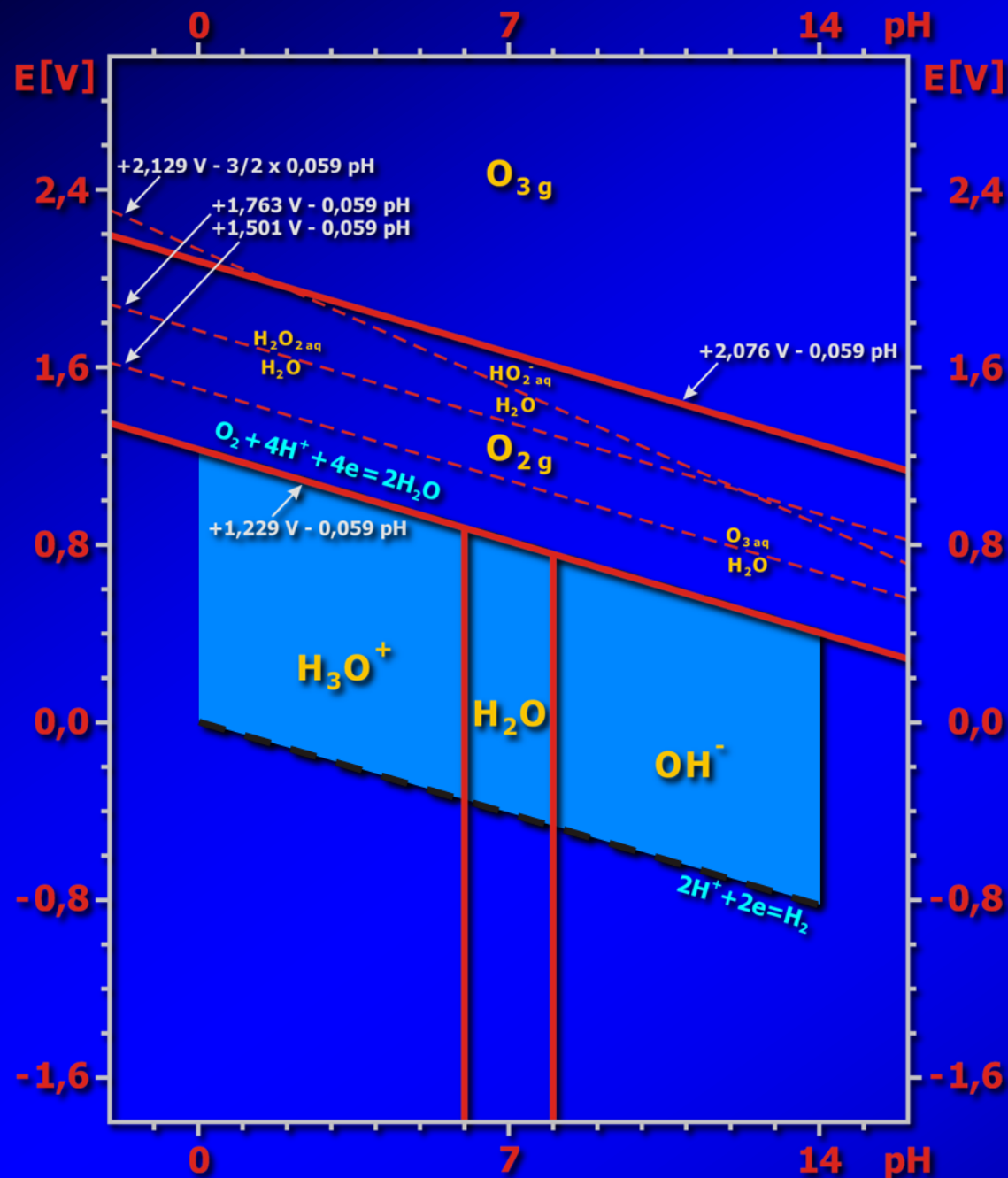
Wykres Pourbaix dla antymonu



## Przegląd wykresów Pourbaix



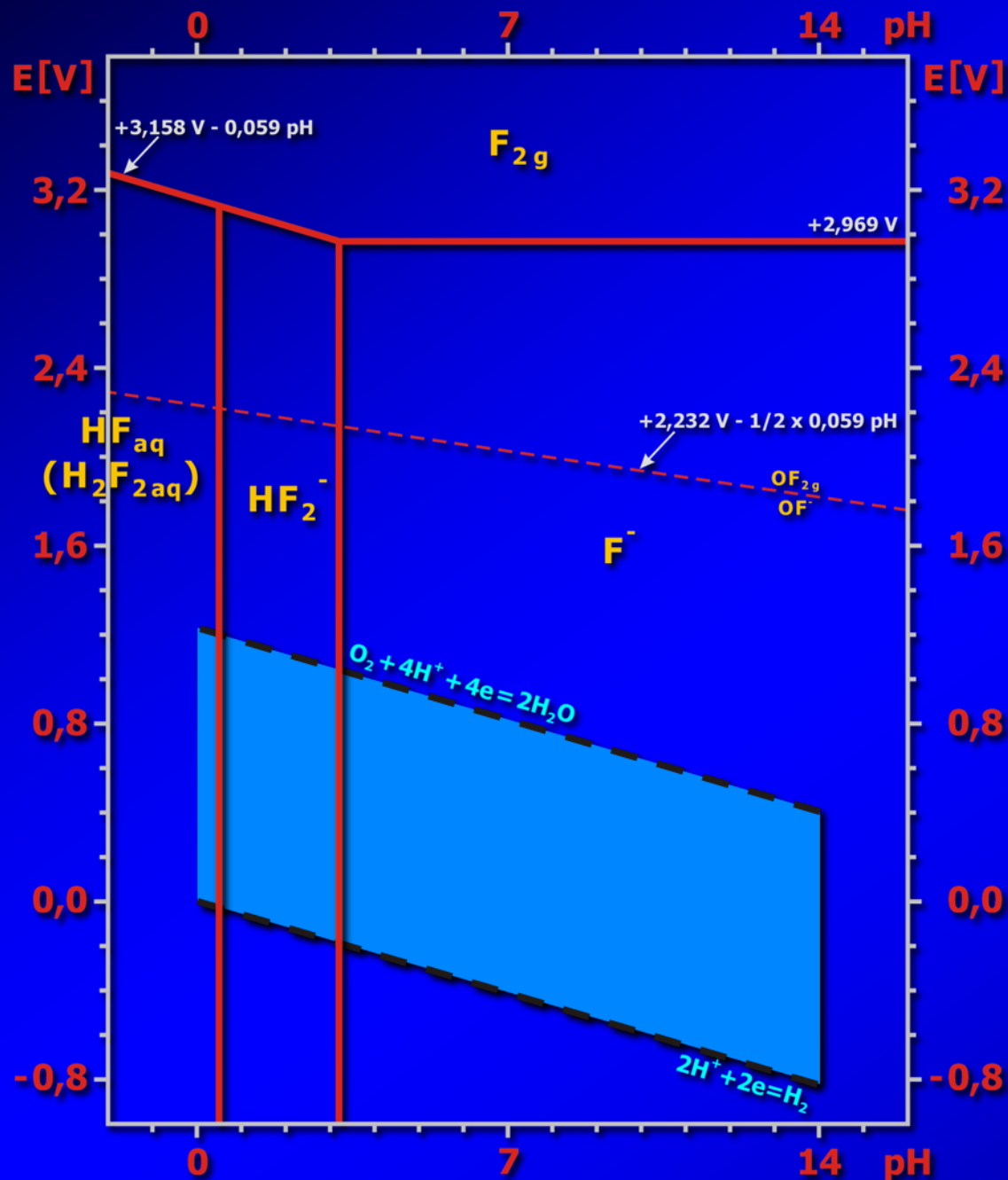
## Wykres Pourbaix dla bizmutu



Wykres Pourbaix dla tlenu

## Typy wykresów Pourbaix dla tlenowców:

- dla niemetalu (O, S, Se)
- dla półmetali (Te)
- dla metali tworzących dwa szeregi soli (Po)



Wykres Pourbaix dla fluoru

## Typy wykresów Pourbaix dla fluorowców:

- dla niemetalu (uwaga! – jod w specyficznych warunkach tworzy kation  $I^+$ ) (F, Cl, Br, I)
- dla metali (czasami zaliczany do półmetali) (At)



## Rysowanie wykresów Pourbaix

Naszkuć wykres  $E = f(\text{pH})$  (wykres Pourbaix) według równań:



oraz



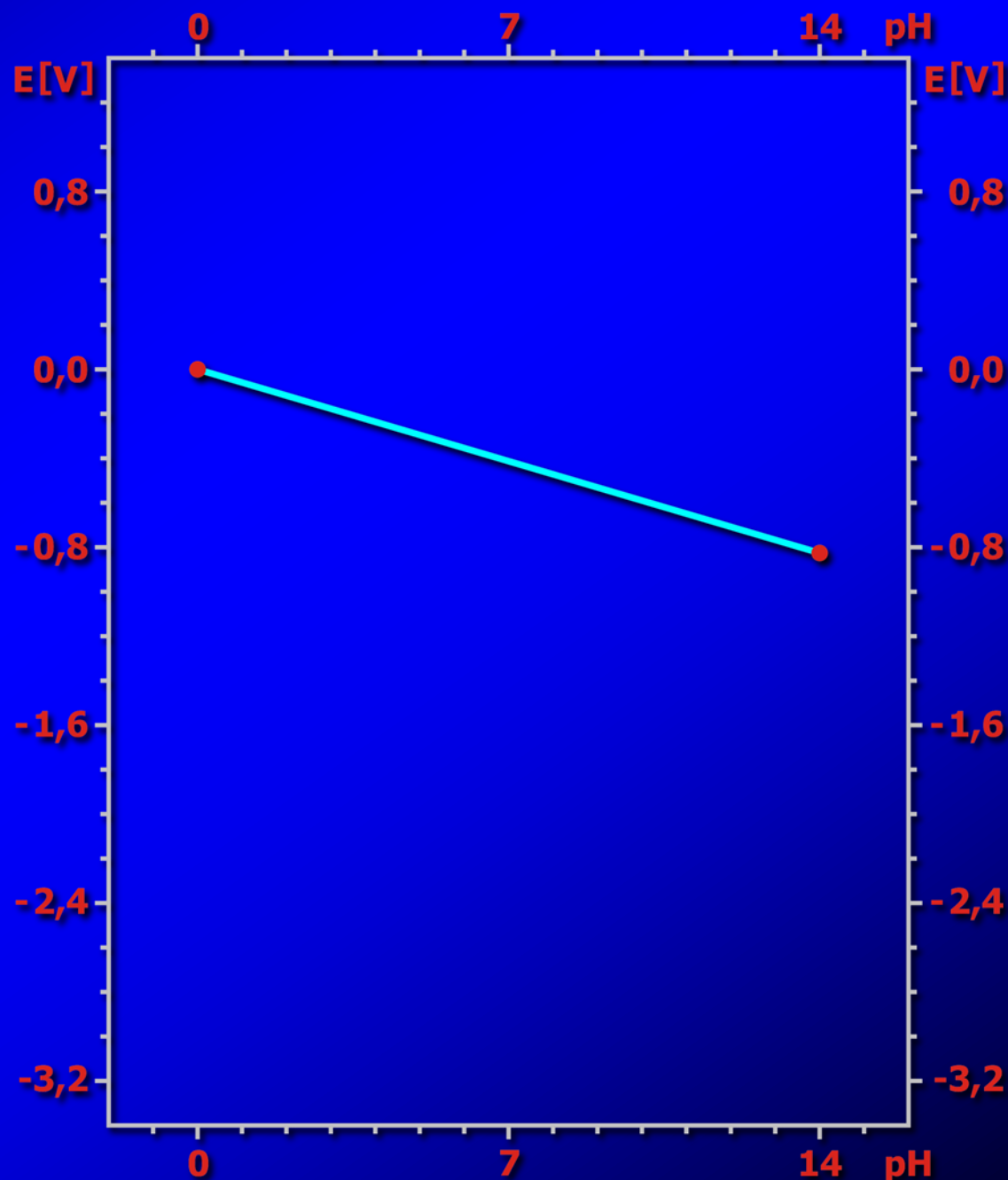
# Rysowanie wykresów Pourbaix

Rysujemy linię wodoru,  
wstawiając do wzoru na potencjał  
 $E = -0,059 \cdot \text{pH}$   
wartości  $\text{pH}=0$  i  $\text{pH}=14$ .

Otrzymane wartości potencjału:

$$E(\text{pH}=0)=0,$$

$$E(\text{pH}=14)=-0,83 \text{ V}$$



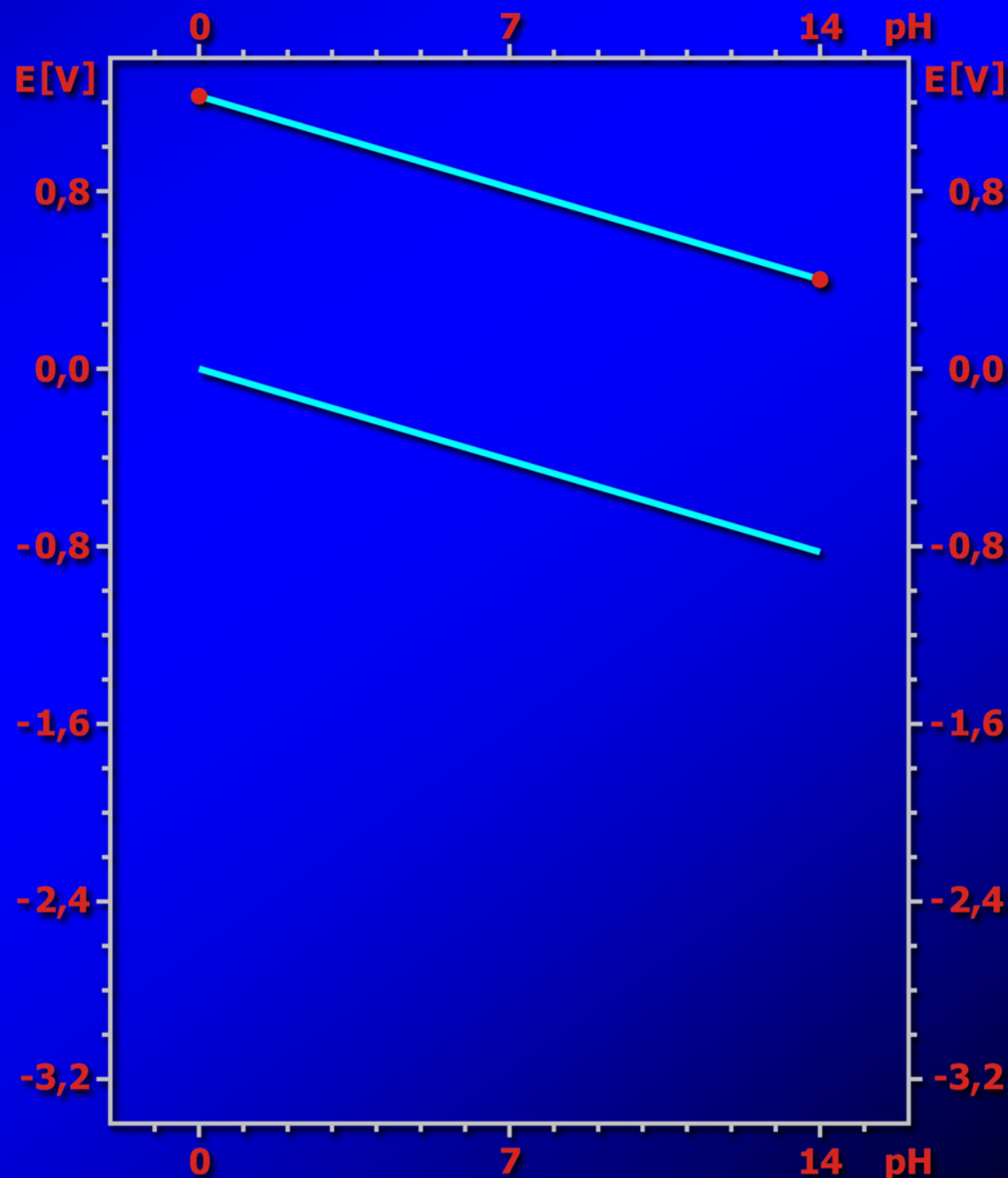
# Rysowanie wykresów Pourbaix

Rysujemy linię tlenu,  
wstawiając do wzoru na potencjał  
 $E = +1,22 - 0,059 \cdot \text{pH}$   
wartości  $\text{pH}=0$  i  $\text{pH}=14$ .

Otrzymane wartości potencjału:

$$E(\text{pH}=0) = +1,22 \text{ V},$$

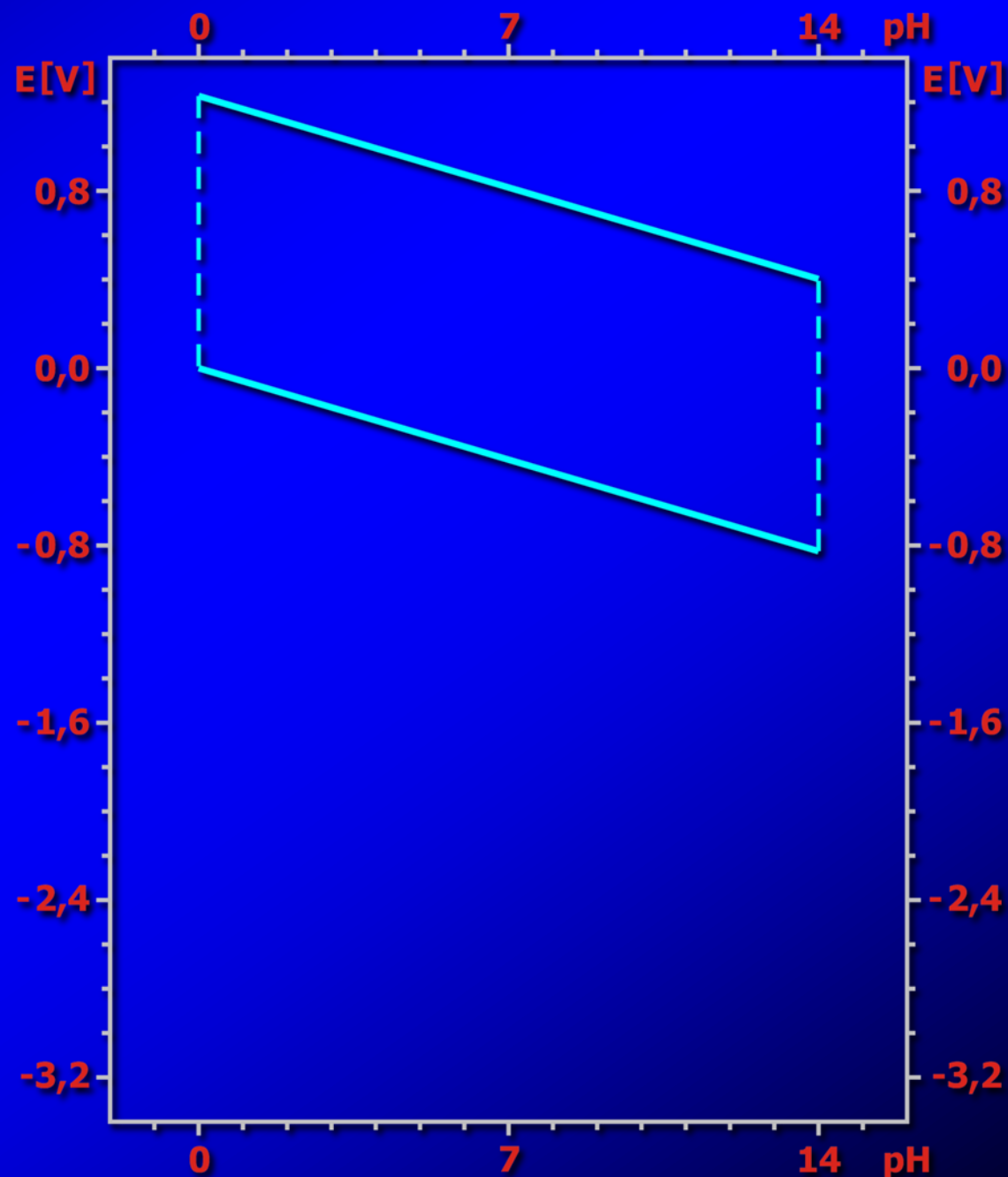
$$E(\text{pH}=14) = +0,39 \text{ V}$$





# Rysowanie wykresów Pourbaix

Rysujemy pionowe linie przerywane  
 pomiędzy linią wodoru i linią tlenu  
 – w ten sposób powstaje  
 obszar trwałości wody.



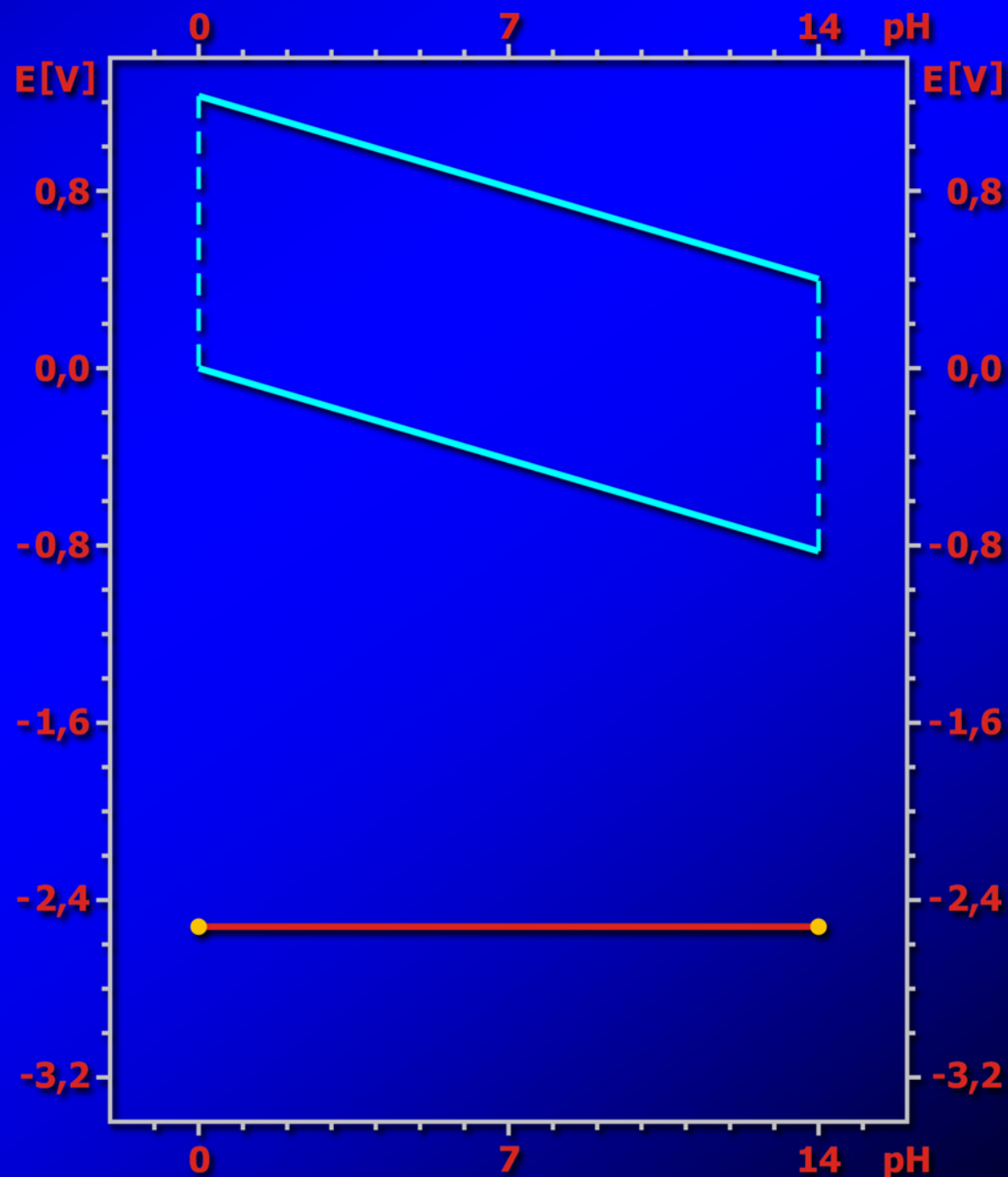
# Rysowanie wykresów Pourbaix

Rysujemy linię lantanu pomiędzy wartościami pH=0 i pH=14.

Otrzymane wartości potencjału:

$$E(\text{pH}=0) = -2,52 \text{ V},$$

$$E(\text{pH}=14) = -2,52 \text{ V}$$



# Rysowanie wykresów Pourbaix

Rysujemy linię lantan/tlenek lantanu,  
wstawiając do wzoru na potencjał

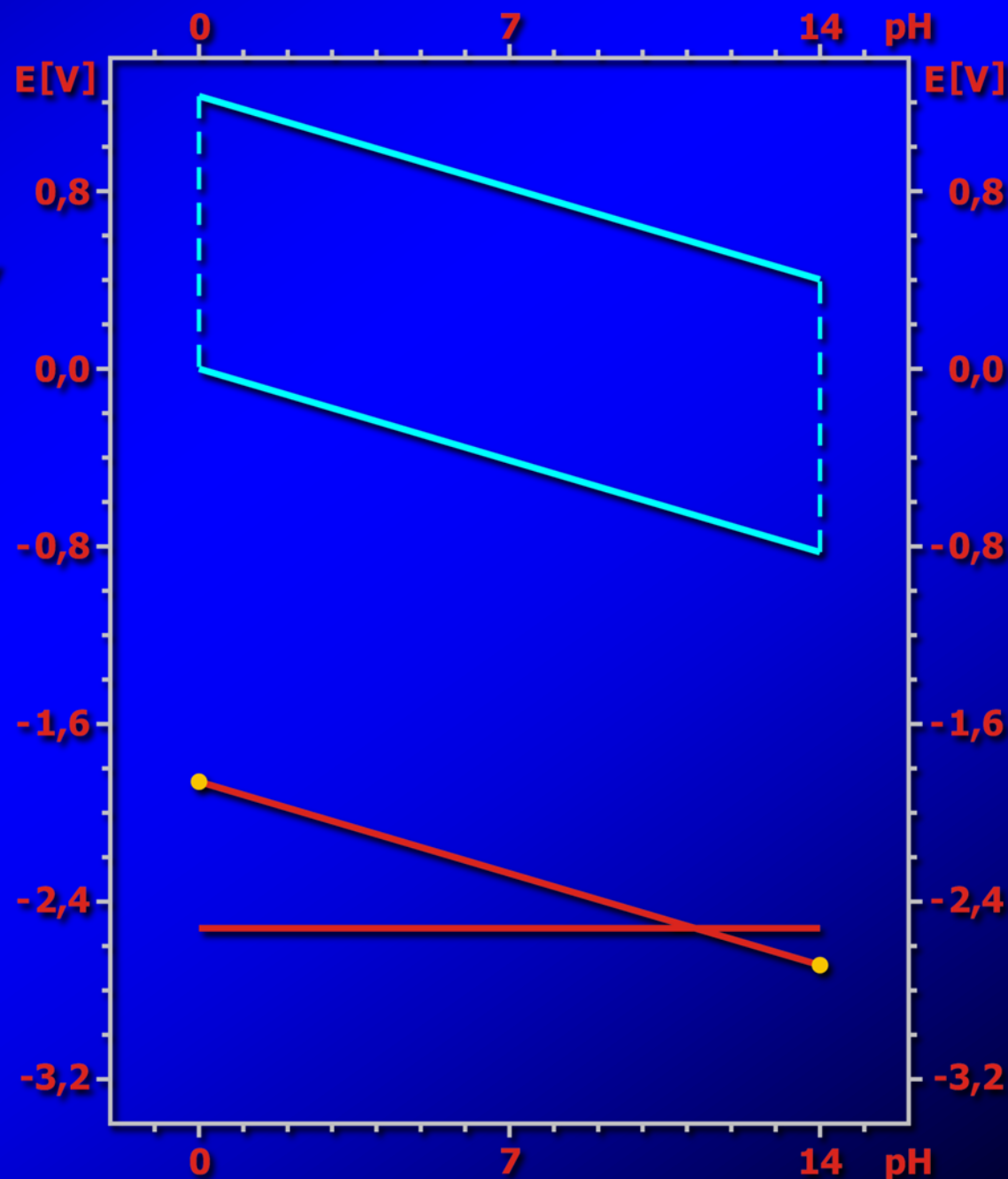
$$E = -1,856 - 0,059 \cdot \text{pH}$$

wartości  $\text{pH}=0$  i  $\text{pH}=14$ .

Otrzymane wartości potencjału:

$$E(\text{pH}=0) = -1,856 \text{ V},$$

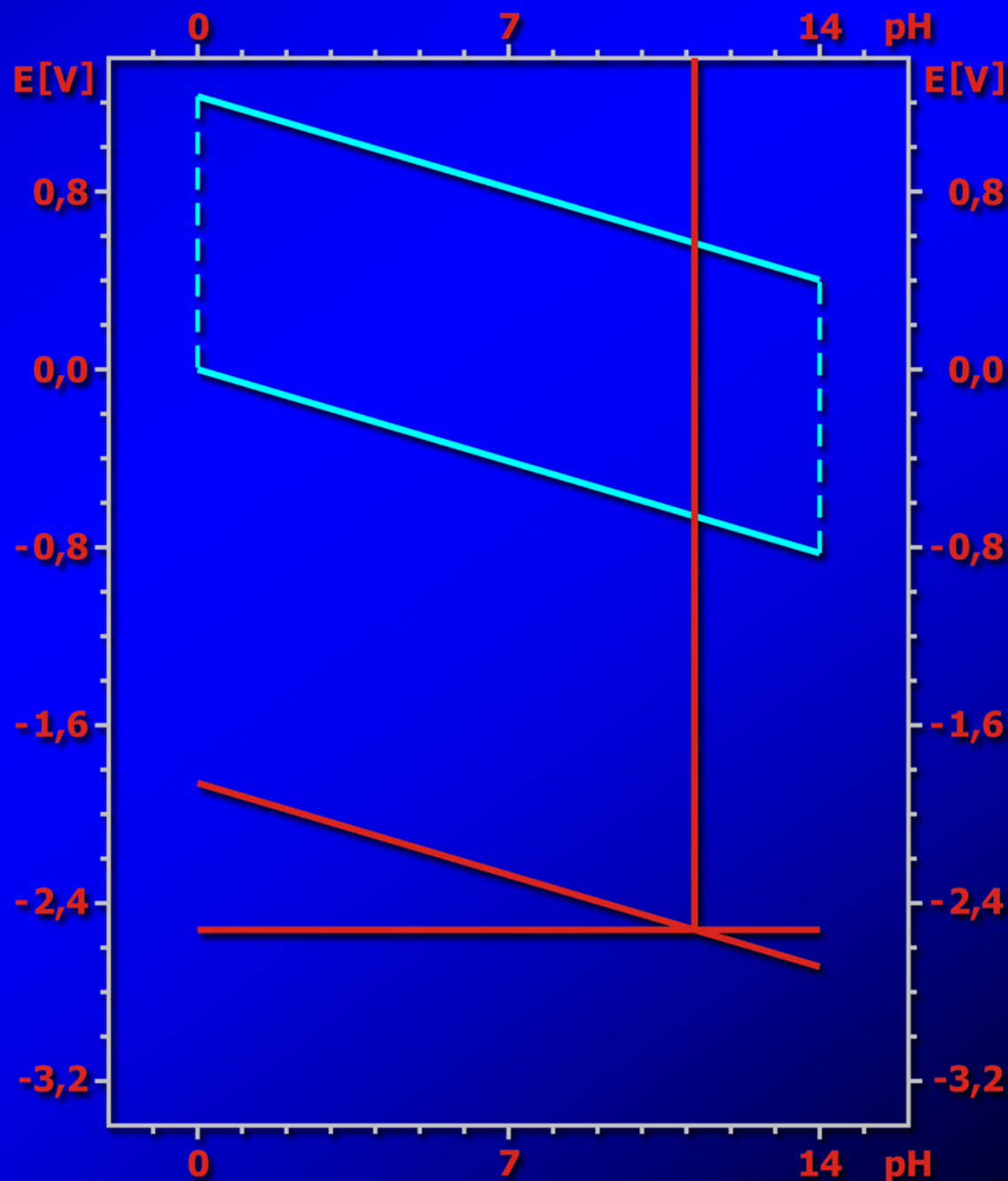
$$E(\text{pH}=14) = -2,682 \text{ V}$$





# Rysowanie wykresów Pourbaix

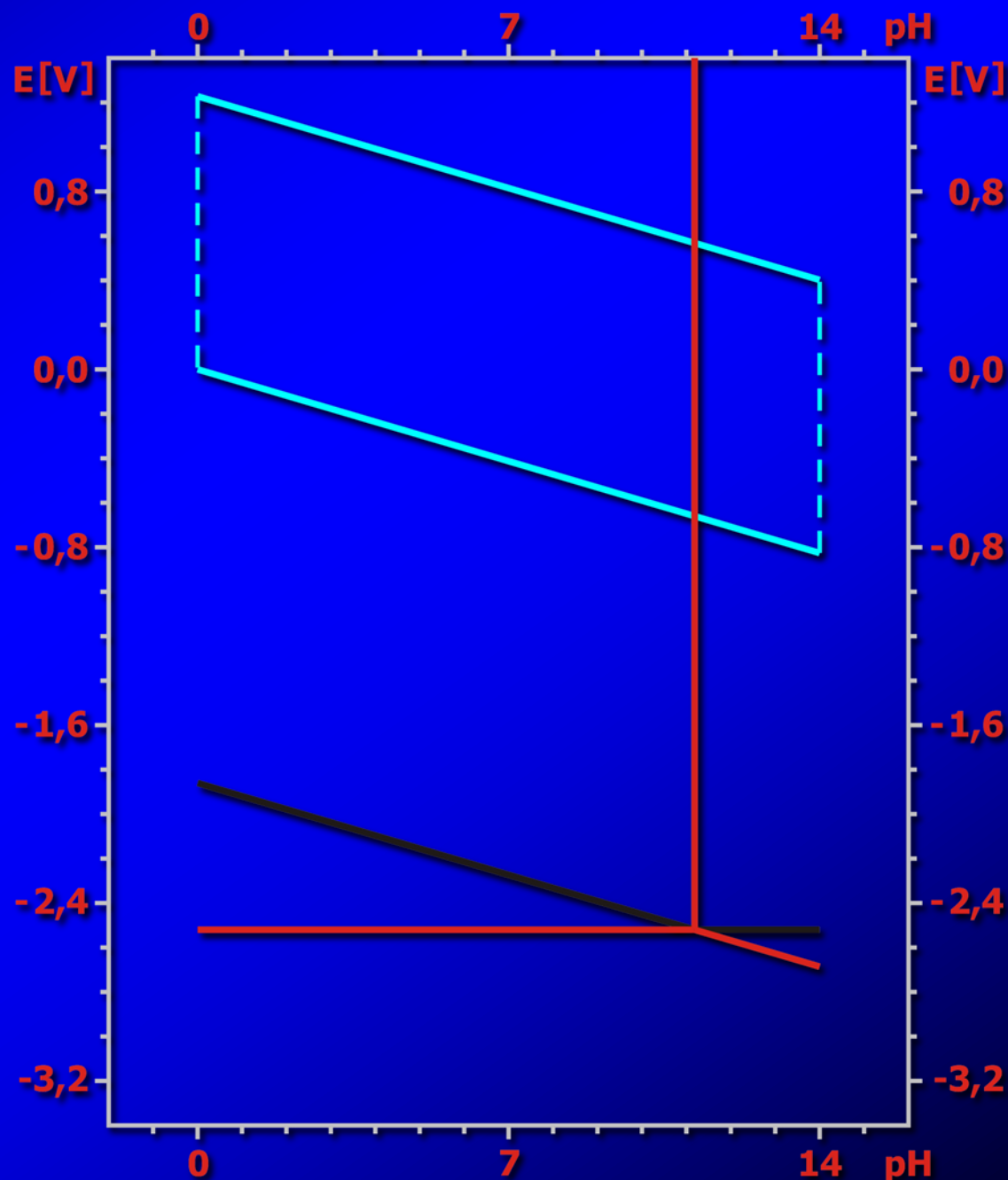
Od punktu przecięcia linii lantanu  
 w górę rysujemy pionową linię  
 oddzielającą obszar dobrze  
 rozpuszczalnych w wodzie związków  
 lantanu ( $\text{La}^{3+}$ ) od obszaru osadu  
 tlenku lantanu ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ).



## Rysowanie wykresów Pourbaix

Idąc od dołu wykresu (od ujemnych wartości potencjałów) zostawiamy te odcinki dwóch linii lantanu, które pojawiają się jako pierwsze (te odcinki, które idą nad nimi - na wykresie na czarno - nie mają żadnego sensu fizykochemicznego).

Ostatecznie likwidujemy te odcinki linii lantanu, które nie mają sensu fizykochemicznego.



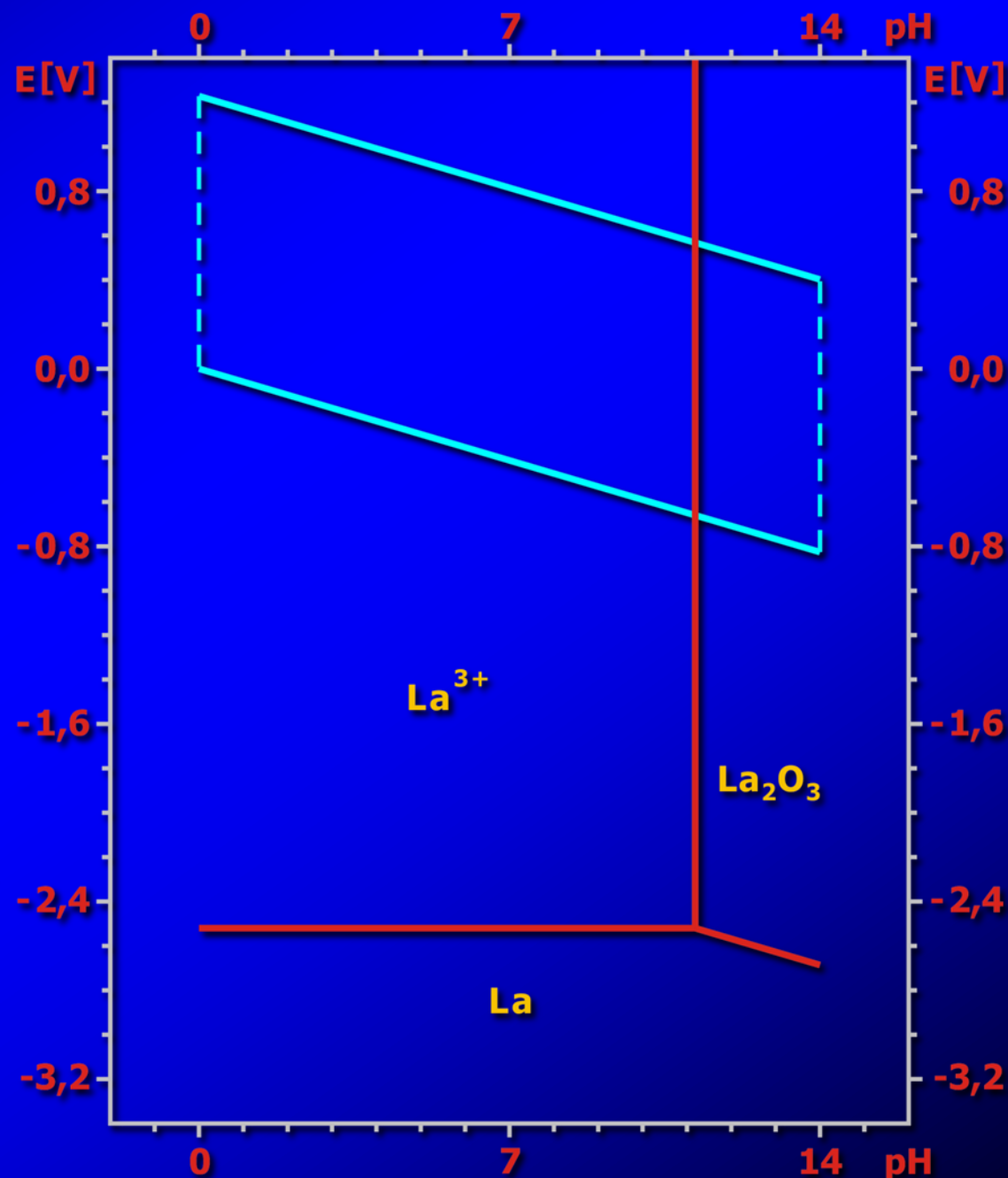
# Rysowanie wykresów Pourbaix

Końcowy wykres Pourbaix dla lantanu, na który nanosimy symboliczne oznaczenia poszczególnych form pierwiastka:

La – obszar metalu w stanie podstawowym

La<sup>3+</sup> – obszar rozpuszczalnych w wodzie związków lantanu

La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – obszar osadu tlenku lantanu, nierozpuszczalnego w wodzie.





## Rysowanie wykresów Pourbaix

Naszkić wykres  $E = f(\text{pH})$  (wykres Pourbaix) według równań:

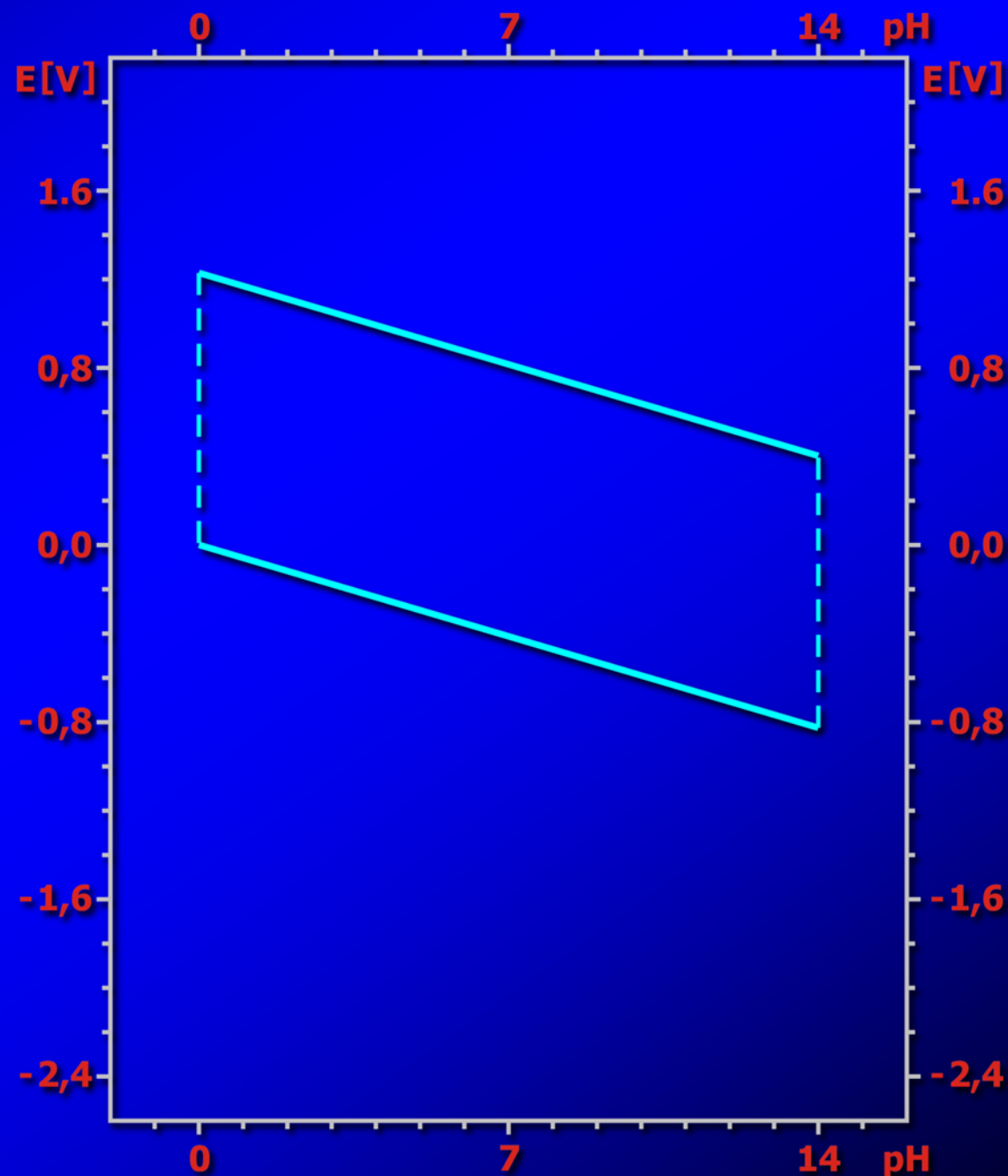


oraz



# Rysowanie wykresów Pourbaix

Wszystkie etapy do momentu  
 uzyskania wykresu z naniesionym  
 obszarem trwałości wody,  
 wykonuje się analogicznie jak  
 w rozwiązaniu zadania 3.



# Rysowanie wykresów Pourbaix

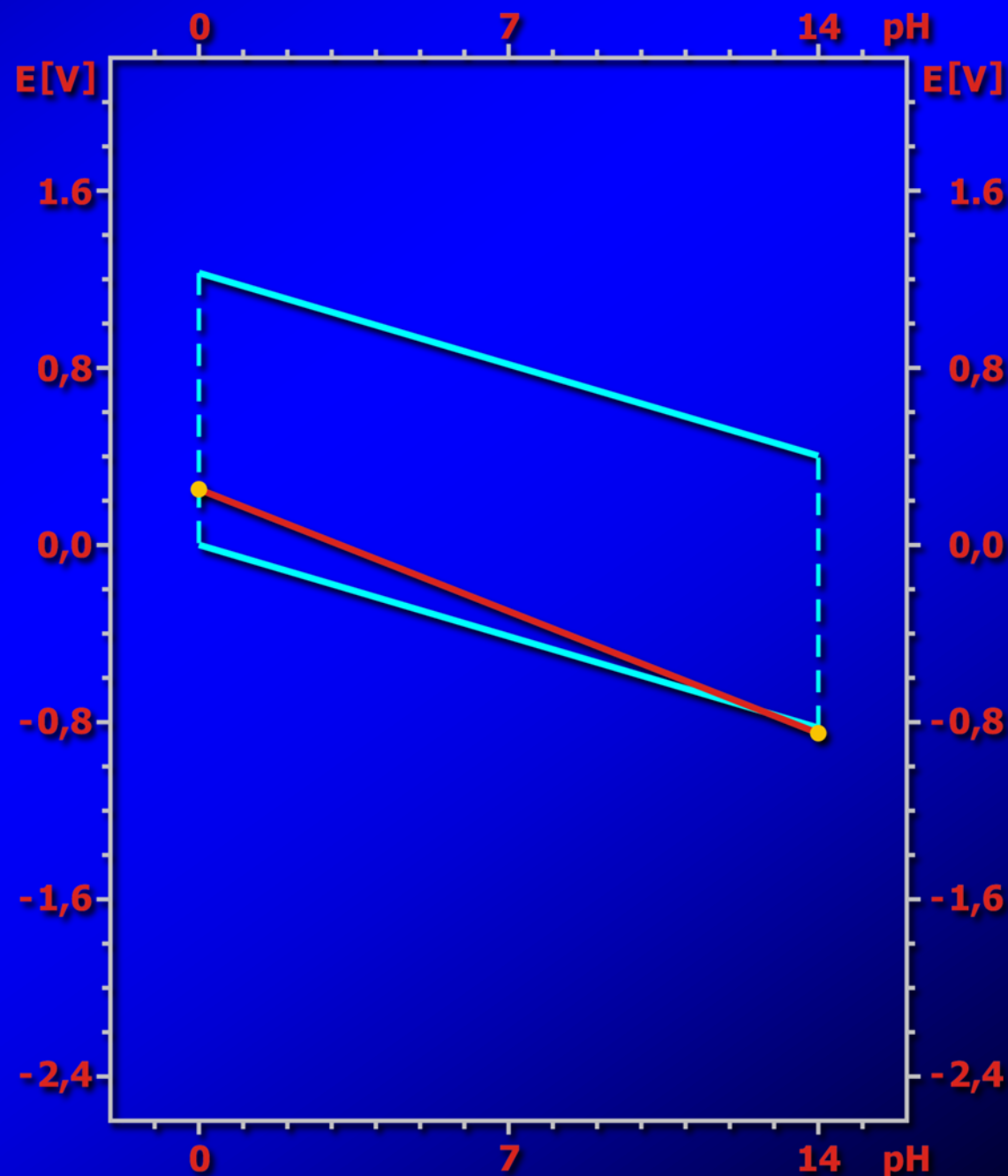
Rysujemy linię kationu amonowego,  
 wstawiając do wzoru na potencjał  

$$E = +0,253 - 4/3 \cdot 0,059 \cdot \text{pH}$$
 wartości  $\text{pH}=0$  i  $\text{pH}=14$ .

Otrzymane wartości potencjału:

$$E(\text{pH}=0) = +0,253 \text{ V},$$

$$E(\text{pH}=14) = -0,848 \text{ V}$$





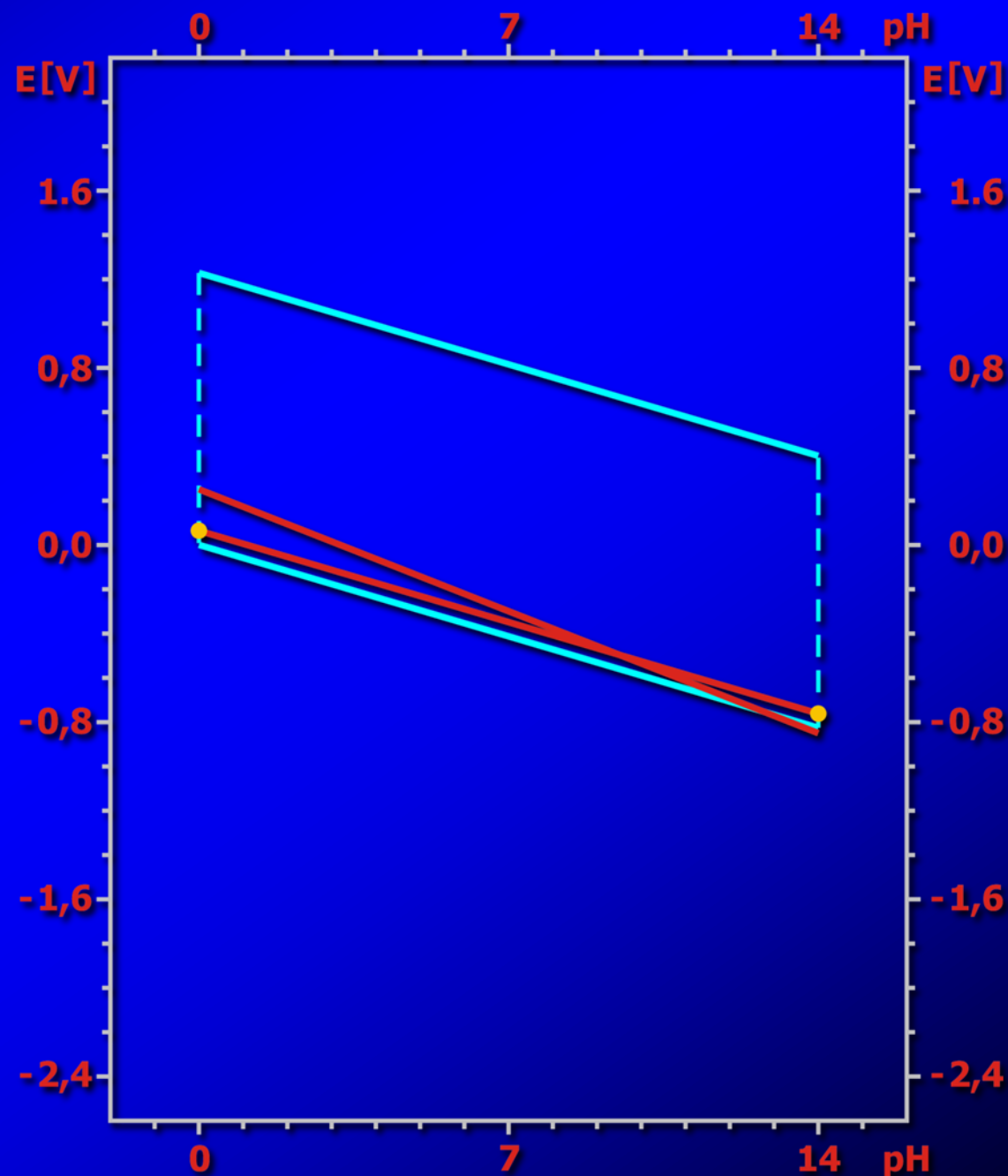
# Rysowanie wykresów Pourbaix

Rysujemy linię amoniaku,  
 wstawiając do wzoru na potencjał  
 $E = +0,066 - 0,059 \cdot \text{pH}$   
 wartości  $\text{pH}=0$  i  $\text{pH}=14$ .

Otrzymane wartości potencjału:

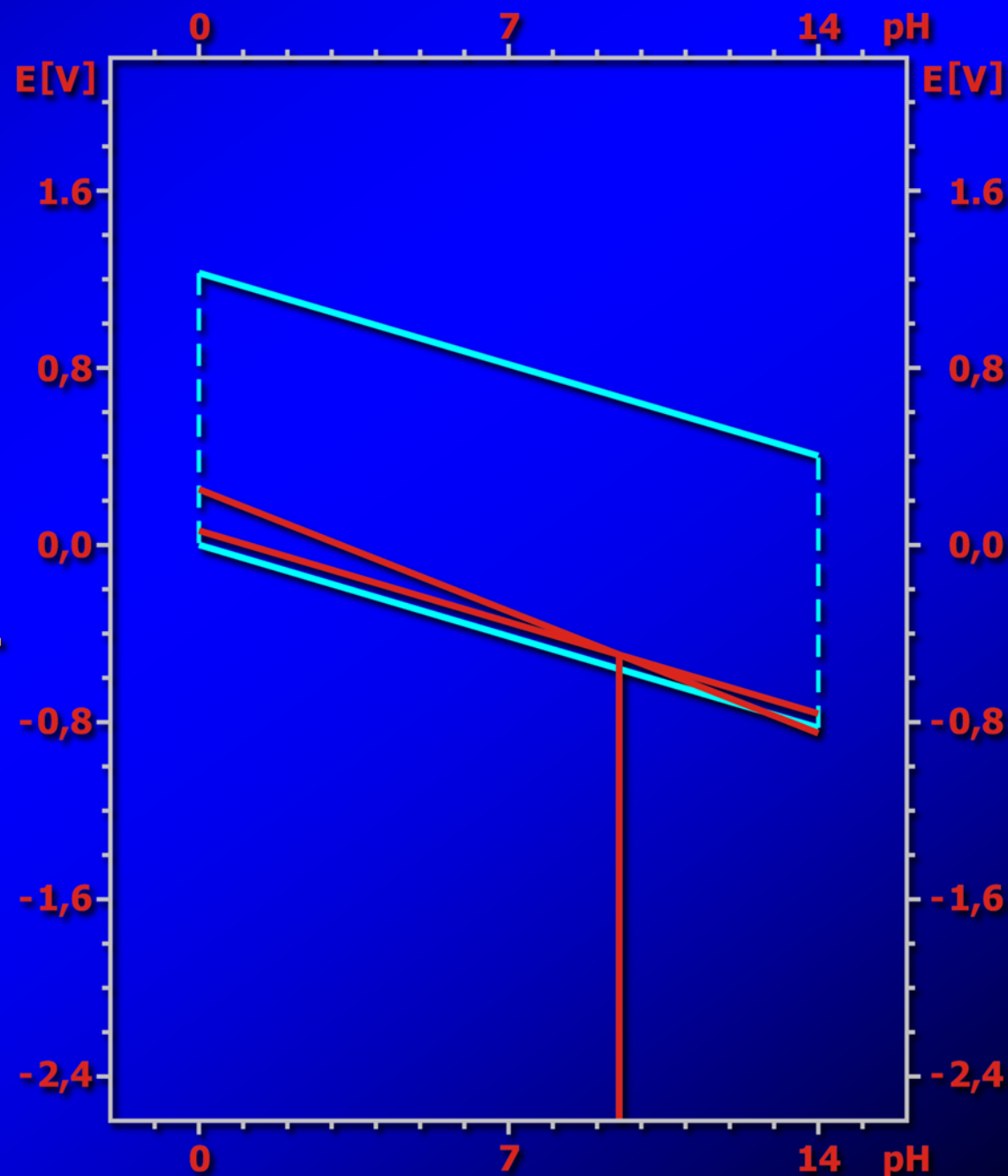
$$E(\text{pH}=0) = +0,066 \text{ V},$$

$$E(\text{pH}=14) = -0,76 \text{ V}$$



# Rysowanie wykresów Pourbaix

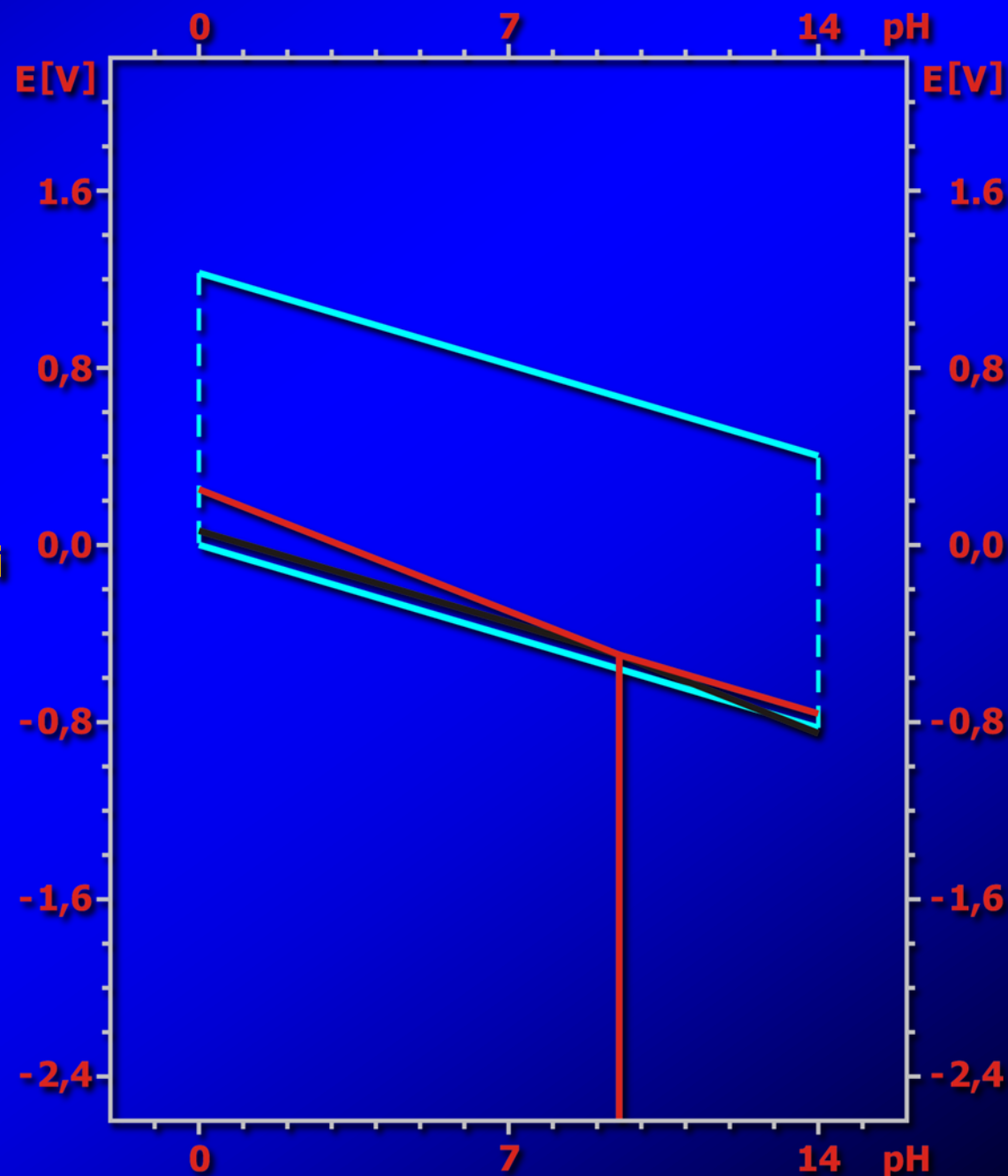
Od punktu przecięcia linii amoniaku  
 z linią kationu amonowego, w dół  
 rysujemy pionową linię oddzielającą  
 obszar wodnych roztworów soli  
 amonowych ( $\text{NH}_4^+$ ) od obszaru  
 wodnych roztworów amoniaku ( $\text{NH}_3$ ).



## Rysowanie wykresów Pourbaix

Idąc od dołu wykresu (od ujemnych wartości potencjałów) zostawiamy te odcinki linii amoniaku i linii kationu amonowego, które pojawiają się jako pierwsze (te odcinki, które idą nad nimi - na wykresie na czarno - nie mają żadnego sensu fizykochemicznego).

Te odcinki linii amoniaku i kationu amonowego, które nie mają sensu fizykochemicznego, likwidujemy.





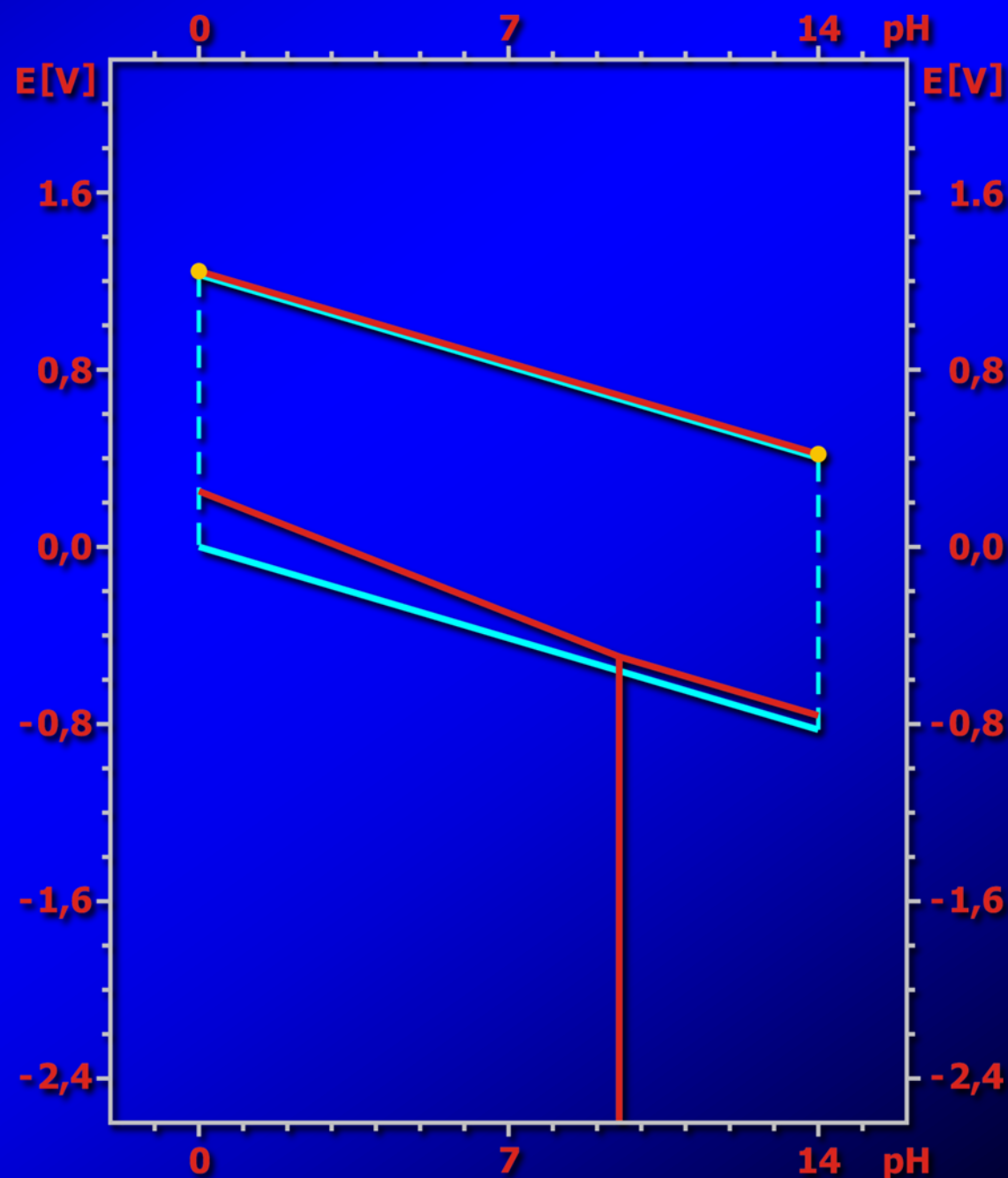
# Rysowanie wykresów Pourbaix

Rysujemy linię azotanów,  
 wstawiając do wzoru na potencjał  
 $E = +1,246 - 0,059 \cdot \text{pH}$   
 wartości  $\text{pH}=0$  i  $\text{pH}=14$ .

Otrzymane wartości potencjału:

$$E(\text{pH}=0) = +1,246 \text{ V},$$

$$E(\text{pH}=14) = +0,42 \text{ V}$$



# Rysowanie wykresów Pourbaix

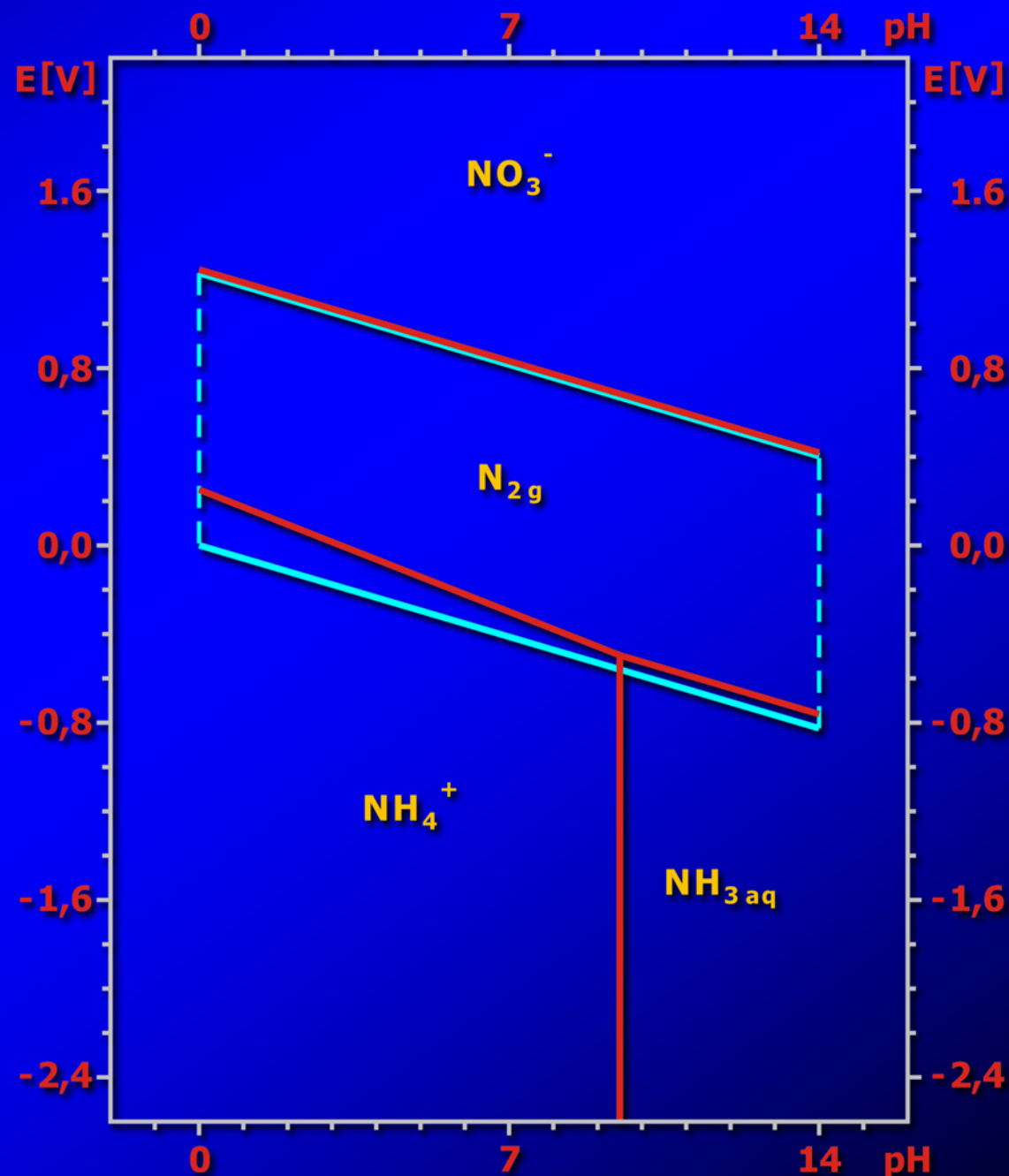
Końcowy wykres Pourbaix dla azotu,  
na który nanosimy symboliczne  
oznaczenia poszczególnych form  
pierwiastka:

$\text{NH}_4^+$  – obszar roztworów wodnych  
soli amonowych

$\text{NH}_3$  – obszar roztworów wodnych  
amoniaku

$\text{N}_2$  – obszar zaabsorbowanego  
w wodzie azotu gazowego

$\text{NO}_3^-$  – obszar wodnych roztworów  
azotanów







# REAKCJE UTLENIANIA I REDUKCJI

**Andrzej  
Szymański**