

Wyznaczanie stopni utlenienia odbywa się według odpowiednich reguł (tab. 9.1).

Tab. 9.1. Reguły wyznaczania stopni utlenienia

	Reguła	Przykład
1.	W stanie wolnym atomy pierwiastków mają stopień utlenienia 0, niezależnie od liczby atomów w cząsteczce.	$\overset{0}{\text{O}}_2, \overset{0}{\text{H}}_2, \overset{0}{\text{C}}, \overset{0}{\text{Fe}}, \overset{0}{\text{O}}_3$
2.	Atom fluoru w związkach przyjmuje zawsze stopień utlenienia -I.	$\overset{-1}{\text{LiF}}, \overset{-1}{\text{CaF}}_2, \overset{-1}{\text{HF}}$
3.	Atom tlenu w związkach chemicznych ma stopień utlenienia -II, z wyjątkiem nadtlenuków, ponadtlenków oraz związków z fluorem.	$\overset{-II}{\text{CaO}}, \overset{-II}{\text{KOH}}, \overset{-II}{\text{HNO}}_3$ $\overset{-1}{\text{H}}_2\overset{-1}{\text{O}}_2, \overset{-1/2}{\text{K}}\overset{-1/2}{\text{O}}_2, \overset{II}{\text{OF}}_2$
4.	Atom wodoru w związkach chemicznych przyjmuje stopień utlenienia I, z wyjątkiem wodorków metali położonych w 1 i 2 grupie układu okresowego, w których przyjmuje stopień utlenienia -I.	$\overset{I}{\text{HCl}}, \overset{I}{\text{LiOH}}, \overset{I}{\text{H}}_2\overset{I}{\text{C}}\overset{I}{\text{O}}_3, \overset{I}{\text{H}}_2\overset{I}{\text{O}}$ $\overset{-1}{\text{NaH}}, \overset{-1}{\text{CaH}}_2$
5.	Atomy metali położonych w 1 grupie układu okresowego mają stopień utlenienia I, a położonych w 2 grupie – stopień utlenienia II.	$\overset{I}{\text{KOH}}, \overset{I}{\text{NaBr}}$ $\overset{II}{\text{CaCl}}_2, \overset{II}{\text{MgO}}$
6.	Suma stopni utlenienia wszystkich atomów pierwiastków wchodzących w skład związku chemicznego jest równa 0.	$\overset{II}{\text{Ca}}\overset{-II}{\text{O}}, \overset{I}{\text{Na}}\overset{-II}{\text{O}}\overset{I}{\text{H}}, \overset{I}{\text{H}}\overset{-I}{\text{Br}}, \overset{I}{\text{H}}\overset{IV}{\text{C}}\overset{-II}{\text{O}}_3$
7.	Stopień utlenienia atomu pierwiastka w jonie prostym jest równy jego ładunkowi. Suma stopni utlenienia wszystkich atomów wchodzących w skład jonu złożonego jest równa ładunkowi tego jonu.	$\overset{-II}{\text{O}}^{2-}, \overset{I}{\text{H}}^+, \overset{-I}{\text{Cl}}^-, \overset{I}{\text{Cu}}^+, \overset{III}{\text{Fe}}^{3+}$ $\overset{IV}{\text{S}}\overset{-II}{\text{O}}_3^{2-}, \overset{III}{\text{N}}\overset{-II}{\text{O}}_2^-, \overset{VII}{\text{Br}}\overset{-II}{\text{O}}_4^-$

9.3. Wyznaczanie stopni utlenienia

Stosując powyższe reguły, można wyznaczyć stopnie utlenienia atomów pierwiastków w związkach chemicznych oraz jonach złożonych.

PRZYKŁAD 1.

Wyznacz stopień utlenienia atomu węgla w związku o wzorze sumarycznym H_2CO_3 .

a) Ustalamy stopnie utlenienia atomów pierwiastków według reguł z tabeli 9.1. Atom wodoru ma stopień utlenienia I, a tlen ma stopień utlenienia -II:



b) Suma stopni utlenienia wszystkich atomów pierwiastków w związku chemicznym jest równa 0, stąd uwzględniając indeksy stechiometryczne, otrzymujemy:

$$\begin{aligned} (I \cdot 2) + (x \cdot 1) + (-II \cdot 3) &= 0 \\ 2 + x - 6 &= 0 \\ x &= 4 \end{aligned}$$

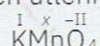
Odpowiedź: Atom węgla występuje na IV stopniu utlenienia.

9.1).

PRZYKŁAD 2.

Wyznacz stopień utlenienia atomu manganu w związku o wzorze sumarycznym KMnO_4 .

a) Ustalamy stopnie utlenienia atomów pierwiastków według reguł z tabeli 9.1. Potas leży w pierwszej grupie układu okresowego, więc atom potasu ma stopień utlenienia I, a atom tlenu ma stopień utlenienia -II:



b) Suma stopni utlenienia wszystkich atomów pierwiastków w związku chemicznym jest równa 0, stąd uwzględniając indeksy stechiometryczne, otrzymujemy:

$$\begin{aligned} (\text{I} \cdot 1) + (x \cdot 1) + (-\text{II} \cdot 4) &= 0 \\ 1 + x - 8 &= 0 \\ x &= 7 \end{aligned}$$

Odpowiedź: Atom manganu występuje na VII stopniu utlenienia.

PRZYKŁAD 3.

Wyznacz stopień utlenienia atomu fosforu w jonie o wzorze PO_4^{3-} .

a) Ustalamy stopnie utlenienia atomów wszystkich pierwiastków według reguł z tabeli 9.1.

Atom tlenu ma stopień utlenienia -II:



b) Suma stopni utlenienia wszystkich atomów wchodzących w skład jonu złożonego jest równa ładunkowi tego jonu, stąd uwzględniając indeksy stechiometryczne, otrzymujemy:

$$\begin{aligned} (x \cdot 1) + (-\text{II} \cdot 4) &= -3 \\ x - 8 &= -3 \\ x &= 5 \end{aligned}$$

Odpowiedź: Atom fosforu występuje na V stopniu utlenienia.

Należy pamiętać, że dany pierwiastek w różnych związkach chemicznych może mieć różne stopnie utlenienia, na przykład: w siarkowodorze H_2S atom siarki występuje na -II stopniu utlenienia, w kwasie siarkowym(IV) H_2SO_3 – na IV stopniu utlenienia, a w tlenku siarki(VI) SO_3 – na VI.

9.4. Interpretacja reakcji utleniania-redukcji

Na podstawie zmiany stopni utlenienia pierwiastków uczestniczących w reakcji redoks można sformułować inną definicję procesów utleniania oraz redukcji: w procesach utleniania pierwiastki oddają elektrony, czyli podwyższają swój stopień utlenienia, natomiast w procesach redukcji pierwiastki pobierają elektrony, czyli obniżają swój stopień utlenienia.

Każdy z procesów zachodzących w reakcjach utleniania-redukcji możemy umownie zapisać w postaci dwóch oddzielnych równań nazywanych **równaniami częst-**

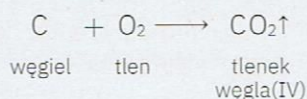
kowymi (połówkowymi). W reakcji magnezu z siarką przebieg zachodzących procesów, uwzględniając zmianę stopni utlenienia pierwiastków, możemy zapisać w postaci równań cząstkowych:

utlenianie: $\overset{0}{\text{Mg}} - 2e^- \longrightarrow \overset{\text{II}}{\text{Mg}}$ (atom magnezu oddaje elektrony, czyli podwyższa swój stopień utlenienia – jest reduktorem)

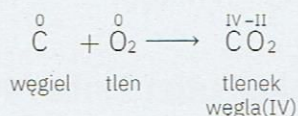
redukcja: $\overset{0}{\text{S}} + 2e^- \longrightarrow \overset{-\text{II}}{\text{S}}$ (atom siarki pobiera elektrony, czyli obniża swój stopień utlenienia – jest utleniaczem)

W równaniach tych należy sprawdzić, czy zgodnie z zasadą zachowania ładunku elektrycznego liczba oddanych i pobranych elektronów w obu powyższych równaniach jest taka sama. Należy również sprawdzić, czy liczba atomów wszystkich pierwiastków po stronach produktów i substratów wynosi tyle samo, czyli czy spełnione jest prawo zachowania masy. W przypadku powyższych reakcji prawa zachowania ładunku elektrycznego oraz zachowania masy są spełnione – oznacza to, że w równaniach cząstkowych prawidłowo zapisano zachodzące procesy utleniania i redukcji.

Należy pamiętać, że stopień utlenienia jest pojęciem umownym i nie zawsze odpowiada faktycznemu oddawaniu i pobieraniu elektronów przez atomy oraz nie odzwierciedla zjawisk zachodzących podczas reakcji. Dzieje się tak na przykład podczas reakcji spalania węgla w tlenie:



Biorąc pod uwagę stopnie utlenienia pierwiastków, spróbujemy opisać procesy utleniania oraz redukcji zachodzące podczas tej reakcji. W pierwszej kolejności ustalamy stopnie utlenienia pierwiastków: pierwiastki w stanie wolnym mają stopień utlenienia 0, tlen w związkach ma stopień utlenienia –II, stopień utlenienia węgla w tlenku węgla(IV) wyznaczony według powyższych reguł wynosi IV:



Następnie ustalamy utleniacz i reduktor w zachodzącej reakcji oraz układamy równania cząstkowe procesów utleniania oraz redukcji:

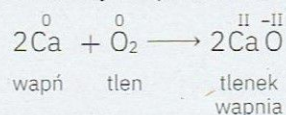
utlenianie: $\overset{0}{\text{C}} - 4e^- \longrightarrow \overset{\text{IV}}{\text{C}}$ (atom węgla oddaje elektrony, czyli podwyższa swój stopień utlenienia – jest reduktorem)

redukcja: $\overset{0}{\text{O}_2} + 2 \cdot 2e^- \longrightarrow 2 \overset{-\text{II}}{\text{O}}$ (atom tlenu pobiera elektrony, czyli obniża swój stopień utlenienia – jest utleniaczem)

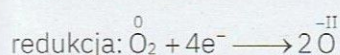
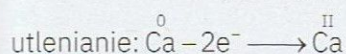
Cząsteczka tlenu O_2 jest dwuatomowa i oba atomy tlenu przyjmują po dwa elektrony, stąd zapis $+2 \cdot 2e^-$.

W powyższych równaniach liczba elektronów oddanych oraz pobranych jest taka sama, jest też spełnione prawo zachowania masy. Oznacza to, że równania cząstkowe procesów utleniania i redukcji zostały zapisane prawidłowo.

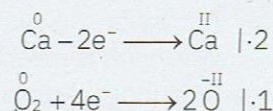
Liczba elektronów pobranych i oddanych w równaniach cząstkowych nie zawsze jest taka sama. Na przykład w reakcji wapnia z tlenem opisaną równaniem:



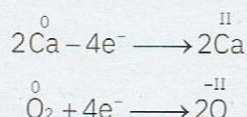
w równaniach cząstkowych:



liczba oddanych i pobranych elektronów w równaniach cząstkowych jest różna. W takim przypadku należy znaleźć najmniejszą wspólną wielokrotność dla liczby elektronów pobranych i oddanych. W przypadku powyższych równań cząstkowych jest to cztery. By w obu równaniach liczby elektronów oddanych i pobranych się zgadzały, należy pierwsze równanie pomnożyć przez dwa, a drugie – przez jeden:



Stąd otrzymujemy:



W obu równaniach liczba elektronów oddanych oraz pobranych jest teraz taka sama. Oznacza to, że równania cząstkowe procesów utleniania i redukcji zostały zapisane prawidłowo. Warto zwrócić uwagę, że współczynnik stechiometryczny 2 przy atomach wapnia w pierwszym równaniu cząstkowym jest uwzględniony po obu stronach w ogólnym równaniu reakcji.

Układanie równań cząstkowych oraz uzgadnianie liczby pobranych i oddanych elektronów w procesach utleniania-redukcji na podstawie równań cząstkowych nazywamy **bilansem elektronowym**.



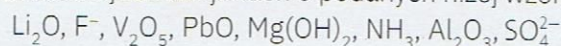
PODSUMOWANIE

- Reakcje, w których zachodzi umowny proces oddawania elektronów przez jedne atomy oraz przyjmowania ich przez inne atomy, nazywamy reakcjami utleniania-redukcji lub reakcjami redoks.
- Utlenianie to proces, w którym atomy lub jony oddają elektrony, a substancję ulegającą utlenianiu, czyli oddającą elektrony, nazywamy reduktorem.
- Redukcja to proces, w którym atomy lub jony pobierają elektrony, a substancję ulegającą redukcji, czyli pobierającą elektrony, nazywamy utleniaczem.
- Stopień utlenienia pierwiastka w związku chemicznym to liczba pobranych lub oddanych elektronów przez jego atomy, przy założeniu, że w cząsteczce tego związku wszystkie wiązania są wiązaniami jonowymi.
- W procesach utleniania pierwiastki podwyższają swój stopień utlenienia, a w procesach redukcji pierwiastki obniżają swój stopień utlenienia.



POLECENIA KONTROLNE

1. Stosując reguły wyznaczania stopni utlenienia, oblicz stopnie utlenienia pierwiastków w substancjach lub jonach o podanych niżej wzorach:



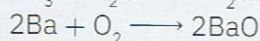
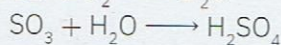
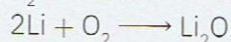
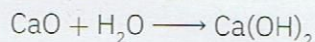
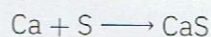
2. Oblicz stopień utlenienia atomu:

a) chloru w związkach: HCl , HClO , HClO_2 , HClO_3 , HClO_4 ;

b) azotu w związkach: N_2O , NO , NH_3 , HNO_2 , NO_2 , HNO_3 .

Wskaż, które z podanych związków mogą być tylko utleniaczami albo tylko reduktorami.

3. Spośród poniższych reakcji wybierz reakcje utleniania-redukcji. Wskaż w nich utleniacz i reduktor. Napisz w zeszycie równania cząstkowe oraz przeprowadź bilans elektronowy:



10. Ogniw

Czy wiecie, jakie elektryczne...
uderzenia pioru...
rówka o mocy...
podejmowała...
nich także Be...
odgromowej...
dziś nie potra...
wykorzystać...
rych energie...
w elektrowni...

10.1. Reakcje elek

Reakcje utlen...
nego. Aby...
elektrycznej...
stek obdar...
licznych...
wołany na...
przewodni...
ne do jego...

Z kolei w...
wie jonow...
bierania...
cych się...
elektron...
otrzyma...

10.2

Jako p...
tryczne...
nazwa...
żabyt...
potra...

10. Ogniwa galwaniczne

Czy wiecie, jaka ilość energii elektrycznej jest wyzwolana w wyniku wyładowań elektrycznych podczas burzy? Naukowcy wyliczyli, że podczas pojedynczego uderzenia pioruna wydziela się średnio energia wystarczająca do tego, by żarówka o mocy 5 W świeciła bez przerwy przez ponad 3 lata. Wielu naukowców podejmowało próby zmagazynowania energii wyładowań elektrycznych. Wśród nich także Benjamin Franklin, któremu zawdzięczamy wynalezienie instalacji odgromowej, chroniącej nasze domy przed uderzeniem pioruna. Niestety, do dziś nie potrafimy magazynować energii wyładowań elektrycznych, by móc je wykorzystać w życiu codziennym. Potrafimy za to konstruować układy, w których energia chemiczna jest zamieniana na prąd elektryczny – i to nie tylko w elektrowniach.

10.1. Reakcje utleniania-redukcji jako źródła prądu elektrycznego

Reakcje utleniania-redukcji są stosowane jako chemiczne źródła prądu elektrycznego. Aby dowiedzieć się, dlaczego jest to możliwe, przypomnijmy definicję prądu elektrycznego. Najprościej mówiąc prąd elektryczny to uporządkowany ruch cząstek obdarzonych ładunkiem elektrycznym – w przypadku przewodników metalicznych cząstkami tymi są elektrony. Ten uporządkowany ruch cząstek jest wywołany napięciem elektrycznym, czyli różnicą potencjałów na dwóch końcach przewodnika, w którym elektrony obdarzone ujemnym ładunkiem są przyciągane do jego dodatniego bieguna.

Z kolei w reakcjach utleniania-redukcji, w których powstają substancje o budowie jonowej, dochodzi do rzeczywistego oddawania elektronów przez jedne i pobierania ich przez inne atomy. Reakcje takie są zatem źródłem przemieszczających się elektronów. Jeżeli zatem w sposób kontrolowany będziemy „odbierać” elektrony oddawane przez jedne atomy i „przekazywać” je innym, to możemy otrzymać źródło prądu elektrycznego.

10.2. Budowa ogniwa galwanicznego

Jako pierwszy fakt, że reakcje utleniania-redukcji mogą być źródłem prądu elektrycznego, zaobserwował włoski lekarz Luigi Galvani. Od jego nazwiska pochodzi nazwa ogniów „galwaniczne”. W 1780 roku Galvani odkrył, że mięśnie kończyny żaby dotykane dwoma różnymi, połączonymi ze sobą metalami się kurczą. Nie potrafił jednak wytłumaczyć zaobserwowanego przez siebie zjawiska, podobnie

jak włoski wynalazca **Aleksander Volta**, który w 1800 roku skonstruował pierwsze chemiczne źródło prądu nazywane obecnie ogniwo.

Doświadczenie

Ogniwo Volty

Przebieg doświadczenia:

Do zlewki o pojemności 50 cm³ wlej około 25 cm³ wodnego roztworu kwasu siarkowego(VI) o stężeniu 2 mol/dm³ i zanurz w nim dwie oczyszczone papierem ściernym płytki: cynkową i miedzaną (rys. 10.1). Dwa przewody elektryczne podłącz jednym końcem do płytek, a drugim – do diody 1,2 V i zaobserwuj, czy dioda się zaświeci (obserwacje przeprowadź w zaciemnionym pomieszczeniu).

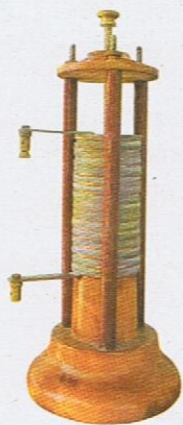
Powtórz doświadczenie, łącząc płytki z woltomierzem w zakresie od 0 do 2V. Podłącz zacisk ze znakiem „-” do płytki miedzianej, a zacisk ze znakiem „+” do cynkowej oraz odwrotnie. Zaobserwuj, w którym przypadku można odczytać napięcie prądu. Zanotuj w zeszyte odczyt z woltomierza.



Rys. 10.1. Schemat budowy ogniwa Volty.

Obserwacje:

Po połączeniu płytki cynkowej i miedzianej przewodem elektrycznym w obwodzie dioda się świeci. Można dokonać odczytu napięcia prądu, gdy zacisk woltomierza ze znakiem „-” jest połączony z płytką cynkową.



Rys. 10.2. Jedna z wersji ogniwa skonstruowanego przez Voltę, nazwana stołem Volty, została zbudowana z na przemian ułożonych krążków miedzianych i cynkowych rozdzielonych sukniem nasączonym roztworem kwasu siarkowego(VI). W 1801 roku Volta zaprezentował ją Napoleonowi Bonaparte.



Choć zbudowane w powyższym doświadczeniu ogniwo wygląda nieco inaczej niż pierwotnie skonstruowane przez Voltę, wykorzystuje ono reakcje chemiczne zachodzące w tym ogniwie (rys. 10.2).

Wyjaśnienie zjawisk zachodzących w ogniwie Volty stało się możliwe dopiero po odkryciu budowy atomów oraz procesu dysocjacji elektrolitycznej, co miało miejsce ponad 100 lat później

– pod koniec popłynął prąd

W zlewce z roztworem jedynie cynkowe płytki (metali). Jest

Cząsteczki kwasu siarkowego(VI) rozpadają się na jony H⁺ i SO₄²⁻

Ponieważ jony H⁺ biorą udział w reakcji

Następnie następuje

Najprościej można sobie wyobrazić proces utleniania cynku do jonów Zn²⁺ i do wodoru. W tym czasie zachodzi reakcja redukcji kwasu siarkowego(VI) do siarkowodoru. Na granicy faz między cynkową a miedzią następuje przepływ elektronów. W wodnym roztworze kwasu siarkowego(VI) przekazywane są elektrony. W doświadczeniu z diodą ze znakiem „-” mamy do czynienia z gromadzeniem ładunku. Przepływ elektronów nadmiar elektronów mieszczących się w redukcji. Takie

pierw-

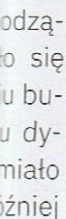
wasu
e pa-
elek-
i za-
onym



olty.



szym
wyglą-
wotnie
e, wy-
micz-
niwie



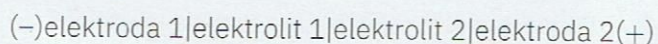
Ogniwo galwaniczne to układ, w którym w wyniku zachodzących reakcji chemicznych do otoczenia jest przekazywana energia w postaci prądu elektrycznego. Ogniwo jest zbudowane z dwóch półogniw. **Półogniwo** to układ zbudowany z **elektrody** – przewodnika metalicznego lub grafitu oraz **elektrolitu** – substancji o budowie jonowej (kwasy, wodorotlenki lub sole), w postaci roztworu wodnego lub w postaci stopionej, przewodzącej prąd elektryczny. Elektrode, na której zachodzi proces utleniania, nazywamy **anodą**. Stanowi ona ujemny biegun ogniwa, umownie oznaczany znakiem „-”. Elektrode, na której zachodzi proces redukcji, nazywamy **katodą**. Jest ona dodatnim biegunem ogniwa, umownie oznaczanym znakiem „+”. Można zatem powiedzieć, że ogniwo to układ, w którym następuje przekazywanie elektronów między dwoma półogniwami.

Zgodnie z powyższymi definicjami w ogniwie Volty płytka cynkowa to elektroda ujemna (anoda), płytka miedziana to elektroda dodatnia (katoda), a elektrolitem jest wodny roztwór kwasu siarkowego(VI). W ogniwie tym jedno półogniwo stanowi płytka cynkowa zanurzona w roztworze kwasu siarkowego(VI), a drugie półogniwo – płytka miedziana zanurzona w roztworze tego kwasu. Procesy zachodzące w półogniwach możemy przedstawić w postaci równań nazywanych **równaniami półowowymi**:

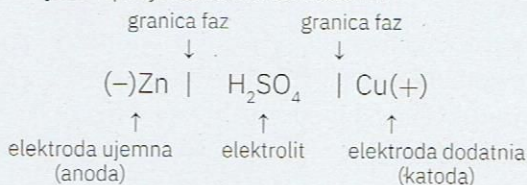
płytkę cynkową – elektroda ujemna (anoda): $(-)Zn - 2e^- \longrightarrow Zn^{2+}$ (utlenianie)

płytkę miedzianą – elektroda dodatnia (katoda): $(+)2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$ (redukcja)

Skład chemiczny ogniwa zapisuje się w postaci schematu wskazującego ich bieguny – należy zaczynać od bieguna ujemnego oraz oddzielać je pionowymi kreskami oznaczającymi granice faz, w kolejności:



Ponieważ w ogniwie Volty obie elektrody są zanurzone w roztworze tego samego elektrolitu, ogniwo to jest opisywane schematem:



Choć ogniwo skonstruowane przez Voltę nie ma obecnie większego zastosowania w praktyce, jego odkrycie było jednak kluczowe w zrozumieniu, że odpowiednio zaplanowane i kontrolowane reakcje chemiczne mogą być źródłem prądu elektrycznego. W 1881 roku na cześć odkrycia ogniwa przez Voltę jednostkę napięcia elektrycznego nazwano „woltem”.

Od nazwiska Volty niektóre ogniwa są nazywane woltaicznymi, na przykład ogniwa fotowoltaiczne.

10.3. Ogniwo

Ogniwo Volty... ce. Gdybyśmy... wa, to zaczęła... tak, gdyż wraz... zmniejsza się... doru H^+ , przez... szeniem różni... ten nazywa się... że cynk roztwa... przereagował... powiednia ilość... bez względu na... też nie, a skutk... nazywamy ogni...

Z praktycznego... calnych ma og... Georgesa Leclan... chęgo. Można...

Elektrode ujem... (katodę) – pr... NH_4Cl (rys. 1... gdyż elektro...

Reakcje zachod... wie Leclan... dziej złożony... w przypadku... Pręt grafitowy... rolę elektro... bierze udział... micznej, ale... nie w przekazy... nów między... wodem elektro... tworem elektro... tym na elektro... następującej...