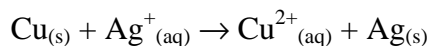


Reakcije redukcije i oksidacije - redoks reakcije

Stavimo li bakrenu žicu u 2%-tnu vodenu otopinu AgNO_3 nakon manje od sat vremena bezbojna otopina poplavi a sjajna površina metala se prekrije srebrnim iglicama! Što se događa?

Metalni bakar se otapa a srebrni ioni postaju srebrnom kovinom.*



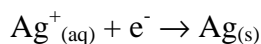
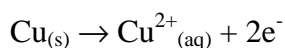
$\text{Cu}_{(s)}$ gubi elektrone i nastaju $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$ ioni a $\text{Ag}^+_{(aq)}$ ioni primaju elektrone i nastaje $\text{Ag}_{(s)}$.

Reakcije u kojima se izmjenjuju elektroni zovemo **redukcija i oksidacija** (skraćeno redoks reakcije).[#] Redoks reakcije se sastoje od istovremenih reakcija redukcije (tvar **prima** elektrone) i oksidacije (tvar **otpušta** elektrone). Tvar koja daje elektron je oksidirana a tvar koja primi elektron je reducirana.

$\text{Cu}_{(s)}$ daje elektrone i oksidiran je u $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$.

$\text{Ag}^+_{(aq)}$ prima elektrone i reduciran je $\text{Ag}_{(s)}$.

Gornju reakciju možemo podijeliti u dvije **polureakcije**.



Oksidirani i reducirani oblik tvari u polureakciji tvore **redoks-par**, označen s **Oks/Red**.

* Napisano stehiometrijski neuravnoteženo.

[#] Najzanimljivija kemijska teorija 18-tog stoljeća je flogistonska teorija, koja je trebala objasniti sagorijevanje. Njen najpoznatiji zastupnik, George Ernest Stahl (1666.-1734.) je vjerovao da:

- Sve tvari sadrže sastojak zvan flogiston.
- Priroda flogistona je jednaka u svim tvarima ali način njegovog vezivanja je različit.
- Tijekom sagorijevanja, kovine gube flogiston i predaju ga „pepelu“.
- Tvari koje su izgubile flogiston, mogu ga vratiti ako su zagrijavane s drugim tvarima koje su bogate flogistonom (napr. koks).

Međutim, zamjerke toj teoriji bijahu vrlo teško oborive:

- Flogiston nije moguće izolirati, izvagati, kemijski opisati, odnosno njegovo postojanje je samo hipotetsko.
- Pepeo nastao sagorijevanjem kovina je teži od sagorijelih kovina, a gubitak „flogistonske tvari“ bi morao uzrokovati smanjenje a ne povećanje mase.

Na kraju je „bitku“ izvojevao Lavoisier i flogistonska teorija je odbačena. Današnjim razumijevanje prirode tvari, može se utvrditi da su Stahlova promišljanja bila ispravna i prihvatljiva ako se flogiston jednostavno zamijeni elektronom!

U navedenom primjeru redoks-parovi su Cu^{2+}/Cu , odnosno Ag^+/Ag .

Polureakciju *dogovorno* pišemo kao redukciju: $\text{Oks} + \nu e^- \rightarrow \text{Red}$.

Redoks reakciju općenito pišemo: $a\text{Red}_1 + b\text{Oks}_2 \rightarrow d\text{Oks}_1 + e\text{Red}_2$

gdje s Oks i Red označavamo oksidirani odnosno reducirani oblik tvari.

Redoks reakcije uključuju najmanje *dvije promjene oksidacijskih brojeva* reagirajućih tvari.

Što možemo očekivati ako komad *Ag-metala uronimo vodenu otopinu Cu^{2+}* ?

Reakcija između Ag-metal i Cu^{2+} se ne odvija.

Reakcija Ag^+ s Cu je bila spontana, ali povratna reakcija to nije.

Po završetku reakcije – kad je reakcija u *ravnoteži* – očekujemo samo produkte prve reakcije tj. *bakrene ione i elementarno srebro!*

Međutim, ... !!!

Kemijska ravnoteža je stanje u kojem se reakcijski sustav barem prividno ne mijenja.

Varijable stanja kao što su temperatura i tlak su stalne, broj faza se ne mijenja, i koncentracije svih sastojaka sustava su stalne.

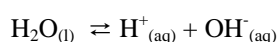
Reakcije se ipak odvijaju na molekulno-atomskoj skali (*dinamička ravnoteža*).

Kemijska vrste će uvijek postojati u ravnoteži s drugim oblikom same sebe. Drugi oblik može postojati u neizmjerljivoj količini ali će uvijek biti prisutan!*

Stoga kažemo da svaka reakcija ulazi u kemijsku ravnotežu.

Kemijska ravnoteža je kvantitativno opisana konstantom ravnoteže. Za navedenu općenitu redoks reakciju konstanta ravnoteže je definirana:

* Drugi oblici se stvaraju zbog spontanog povećanja entropije svemira (nemoguće je biti savršen!). Napr. čista voda je molekulni spoj i disocirani ioni koji postoje zajedno u ravnoteži:



U ravnoteži je koncentracija iona daleko manja od koncentracije molekula no sustav je ipak definiran ravnotežom.

$$K = \frac{c_{\text{Oks}_1}^d \times c_{\text{Red}_2}^e}{c_{\text{Red}_1}^a \times c_{\text{Oks}_2}^b}$$

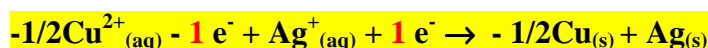
gdje su simbolom c obilježene koncentracije sudionika redoks reakcije a eksponenti nad koncentracijama predstavljaju stehiometrijske koeficijente sudionika reakcije.

Da bismo definirali konstantu ravnoteže reakcije bakra sa srebrnim ionima treba stehiometrijski uravnotežiti redoks reakciju odnosno odgovarajuće polureakcije.

Prvu polureakciju pišemo: $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}_{(\text{s})}$.

Drugu polureakciju pišemo: $\text{Ag}^{+}_{(\text{aq})} + 1 \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}_{(\text{s})}$.

Da bismo dobili ukupnu reakciju potrebno je izbalansirati izmjenjene elektrone a to možemo učiniti množenjem gornje jednačbe s $-1/2$ (ili donje s 2) i zbrajanjem jednačbi.



Konstantu ravnoteže definiramo:

$$K = \frac{c_{\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}}^{1/2} \times c_{\text{Ag}_{(\text{s})}}}{c_{\text{Cu}_{(\text{s})}}^{1/2} \times c_{\text{Ag}^{+}_{(\text{aq})}}}$$

Kao što se mogu definirati konstante ravnoteže za redoks reakcije, na isti način to je moguće učiniti za polureakcije u dogovorenom redukcijskom obliku:

$$K_1 = \frac{c_{\text{Red}_1}^d}{c_{\text{Oks}_1}^a} \text{ odnosno } K_2 = \frac{c_{\text{Red}_2}^e}{c_{\text{Oks}_2}^b}.$$

Konstanta ravnoteže ukupne redoks reakcije dana omjerom prve i druge konstante:

$$K = \frac{K_1}{K_2}.$$

Što je veća vrijednost konstante ravnoteže polureakcije to je oksidirani oblik redoks para skloniji redukciji.

Iz toga slijedi da se poznavanjem vrijednosti konstanti ravnoteže redoks polureakcija može predvidjeti spontani smjer odvijanja ukupne redoks reakcije.

Umjesto korištenja konstanti ravnoteže polureakcija, za predviđanje spontanog smjera odvijanja redoks reakcija koriste se standardni redukcijski potencijali (*vide infra*).

Elektrokemijski redoks procesi u načelu se zbivaju na granici dviju faza, najčešće krute i tekuće, koja se zove elektroda ili polučlanak.

Elektrode

Uranjanjem metalne površine u tekućinu dolazi do uspostavljanja dinamičke ravnoteže između

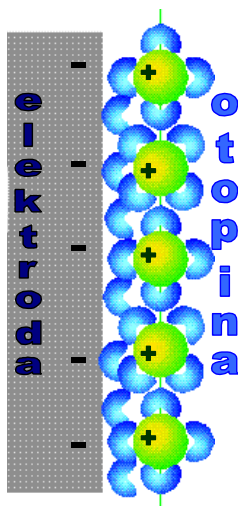
(a) solvatacije kovinskih iona – stvaranja iona na metalnoj površini i njihovog prelaska u tekuću fazu $\{M(s) \rightarrow M^{z+}(solv.) + z e^-(s)\}$

i

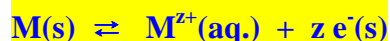
(b) izlučivanja kovine – neutralizacija kovinskih iona iz otopine na negativno nabijenoj površini elektrode $\{M^{z+}(solv.) + z e^-(s) \rightarrow M(s)\}$

Što je kovina **manje elektronegativna**, odnosno što joj je manja ionizacijska energija, veća je sklonost njezinih atoma da napuštaju površinu i stvaraju solvatirane ione u otopini, odnosno to je **površina kovine negativnija** nakon uspostavljanja ravnoteže.

Opisani sustav primjer je **kovinske elektrode** a razlika potencijala između dvije faze, tj. kovinske površine i otopine, zovemo **elektrodni potencijal**.



Izbijeni kationi na elektrodi ostavljaju elektrone te je elektroda nabijena negativno u odnosu na otopinu. Općenito, takva dinamička ravnoteža opisana je jednačom

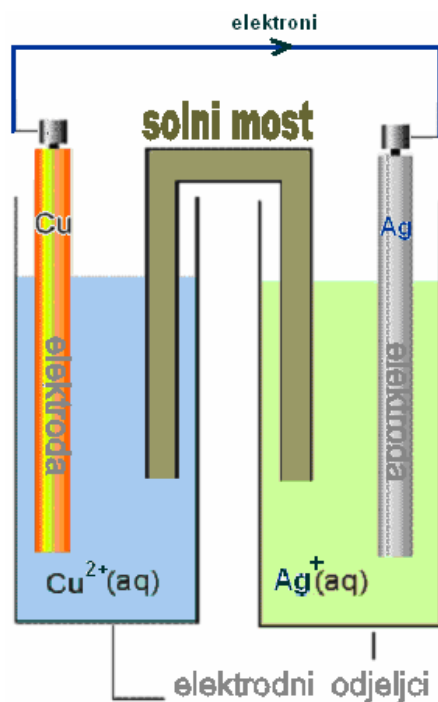


odnosno konstantom ravnoteže: $K = \frac{a_{M^{z+}(aq)} \times a_{e^-(s)}}{a_{M(s)}}$.

Naboj elektrode određen je vrijednošću K , odnosno vrstom i svojstvima metalne površine, te ponašanjem iona u otopini.

Ako na početku opisanu reakciju izvedemo na način da metalni komad bakra stavimo u jednu čašu s otopinom bakrenih iona, a u drugu čašu stavimo otopinu srebrnog nitrata i u nju uronimo komad srebra, polureakcije se ne mogu odvijati jer otpuštene elektrone s bakrene površine nema tko primati, a srebrni ioni nemaju od koga primati elektrone.

Međutim spojimo li čaše na način kako je to pokazano na sljedećoj slici, polureakcije će se odvijati, odnosno u sustavu će se odvijati opisana redoks reakcija.



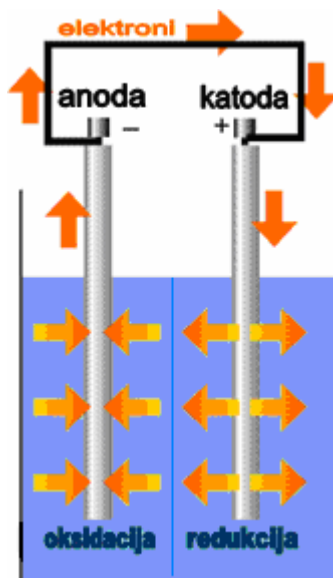
U tako dizajniranom sustavu u lijevoj čaši se otapa bakreni štapić a u desnoj čaši na štapiću srebra izbijaju se srebrni ioni.

Dakle, ukupna reakcija je jednaka onoj kad je u jednoj čaši uronjen komad bakra u otopinu srebrnih iona: $\frac{1}{2}\text{Cu}_{(s)} + \text{Ag}^+_{(aq)} \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + \text{Ag}_{(s)}$

U vanjskom strujnom krugu (žici) teče električna struja, a članak u kojem se spontanim odvijanjem redoks kemijske reakcije stvara električna struja zovemo **Galvanski članak**.

Elektrodu na kojoj se zbiva oksidacija zovemo **anoda**, a elektrodu na kojoj se zbiva redukcija zovemo **katoda**.

U galvanskom članku katoda je (pozitvnija) na višem potencijalu od anode.



Pri odvijanju spontane reakcije u galvanskom članku elektrone prima jedna elektroda (anoda, mjesto oksidacije) a predaje ih druga elektroda (katoda, mjesto redukcije). Tvar koja se reducira prima elektrone s katode ostavljajući je pozitivnom, a tvar koja se oksidira predaje elektrone anodi čineći je negativnom. Elektroni se u vanjskome električnom krugu gibaju usmjereno i mogu vršiti koristan (električki) rad.

Potencijal članka

Galvanski članak, u kojem reakcija članka **nije uravnotežena**, može u okolini proizvesti koristan (elektrokemijski) **rad** usmjerenim gibanjem elektrona u vanjskom električnom krugu. Takav električni rad ovisi o **potencijalnoj razlici između elektroda**.

Ova razlika u potencijalima elektroda zove se **potencijal članka** i mjeri se u voltima (**V**).

Visoki potencijal članka omogućava određenom broju elektrona koji se gibaju u vanjskom strujnom krugu da izvrši **veliki rad**, dok **niski potencijal članka** istom broju elektrona omogućava da izvrši daleko **manji rad**.

Članak u kojem je reakcija članka ušla **u ravnotežu** ne može proizvesti rad, njegov potencijal je **0 V**.

Maksimalni električni rad koji članak može izvršiti u okolini je određen Gibbsovom energijom reakcije u članku.

$$w_{e,maks.} = \Delta G$$

Maksimalnu izmjerenu razliku potencijala između elektroda članka zovemo **elektromotorna sila članka**, **EMS**.

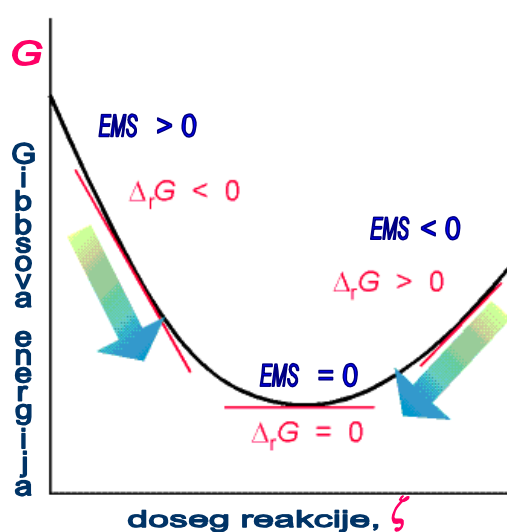
Električni rad jednak je umnošku električnog naboja i potencijala, $w_e = -Q \cdot E$, iz čega slijedi **odnos elektromotorne sile članka i reakcijske Gibbsove energije**:

$$- \nu \cdot F \cdot EMS = \Delta_r G.$$

U toj jednadžbi v je broj elektrona izmjenjenih između oksidansa i reducensa u određenoj reakciji članka, a F je Faraday-ova konstanta, $96485.3 \text{ C mol}^{-1}$.

Važno! Negativna vrijednost reakcijske Gibbsove energije u spontanoj reakciji članka odgovara pozitivnoj elektromotornoj sili članka.

Jednadžba također pokazuje da je pokretačka sila članka (tj. potencijal članka) srazmjerna nagibu tangente u krivulji ovisnosti Gibbsove energije o doseg kemijske reakcije u članku. Podešavanjem koncentracija (aktiviteta) sudionika elektrokemijske reakcije moguće je po birati potencijal članka.



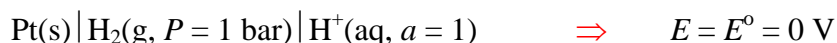
Spontane reakcije se odvijaju uz smanjenje Gibbsove energije sustava. Spontanost reakcije u galvanskome članku može biti predstavljena elektrokemijskom silom članka. Reakcija se spontano odvija s lijeva u desno kada je $EMS > 0 \text{ V}$. Povratna reakcija je spontana ako je $EMS < 0 \text{ V}$. Posljedično, kada je reakcija članka u ravnoteži, $\Delta_r G = 0$, $EMS = 0 \text{ V}$.

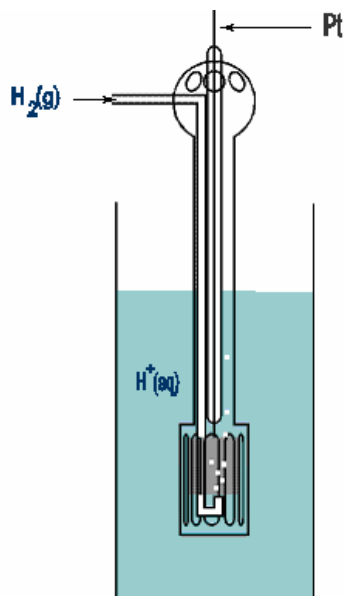
Standardna elektromotorna sila

Svaka od dviju elektroda koje čine galvanski članak doprinosi ukupnome potencijalu članka.

Nije moguće mjeriti potencijal svake elektrode pojedinačno (nego razliku njihovih potencijala) ali je moguće jednoj od elektroda proizvoljno dodijeliti vrijednost potencijala od 0 V .

Dogovorno, vodikovoj plinskoj elektrodi pri standardnim uvjetima (jedinичni aktiviteti sudionika elektrodne reakcije i standardni tlak) pripisana je vrijednost potencijala 0 V na svakoj temperaturi, a elektroda se zove standardna vodikova elektroda.

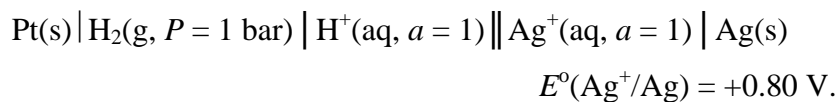




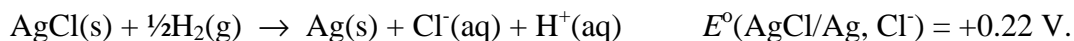
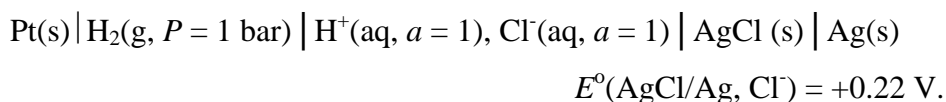
Vodikova plinska elektroda.

Standardni potencijal bilo koje druge elektrode (redoks para) određuje se mjerenjem elektromotorne sile članka koji se sastoji od vodikove elektrode i “određivane” elektrode.

Primjer: standardni redukcijski potencijal Ag^+/Ag -polučlanka je potencijal slijedećeg članka (na 298 K):



Slično, standardni potencijal $\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-$ je potencijal slijedećeg članka (na 298 K):



Neki standardni potencijali na 298 K

<i>Polureakcija</i>	<i>E°/V</i>
$\text{Ce}^{4+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ce}^{3+}(\text{aq})$	+1.61
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+(\text{aq})$	+0.34
$\text{AgCl(s)} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag(s)} + \text{Cl}^-(\text{aq})$	+0.22
$\text{H}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2(\text{g})$	0.00
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Zn(s)}$	-0.76
$\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Na(s)}$	-2.71