

OKSIDACIJA I REDUKCIJA:

OKSIDACIJSKI BROJ – broj koji kaže koliki bi bio naboj atoma u spoju kada bi sve kemijske veze koje taj atom tvori bile ionske

OKSIDACIJA - proces gubitka elektrona- prijelaz iz nižeg u više oksidacijsko stanje

REDUKCIJA- proces primitka elektrona- prijelaz iz višeg u niže oksidacijsko stanje

OKSIDANS (OKSIDACIJSKO SREDSTVO)– tvar koja se reducira tj. prima elektrone tijekom reakcije(MnO_2 , MnO_4^- , MnO_4^{2-} , PbO_2 , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, H_2O_2 , IO_3^-)

REDUCENS (REDUKCIJSKO SREDSTVO)– tvar koja se oksidira tj. otpušta elektrone tijekom reakcije(metalni ioni)

1. oksidacijski broj atoma ili elementa u elementarnom stanju jednak je 0 (npr. H_2 , Na, N_2)
2. zbroj oksidacijskih brojeva atoma u spoju jednak je 0
3. oksidacijski broj jednoatomnog iona jednak je naboju tog iona (npr. I^- , Na^+ , S^{2-} , Cr^{3+})
4. zbroj oksidacijskih brojeva atoma u poliatomnom ionu jednak je naboju tog iona (npr. MnO_4^- , NH_4^+ , SO_4^{2-})
5. alkalijski metali (+I), zemnoalkalijski metali (+II), aluminij (+III)
6. halogeni elementi u halogenidima (-I)
7. kisik (-II), osim: - u peroksidima (npr. H_2O_2 , Na_2O_2) (-I)
- u superoksidima (npr. LiO_2 , KO_2) (-1/2)
8. vodik (+I), osim u metalnim hidridima (npr. CaH_2 , LiH, LiAlH_4 , NaBH_4) (-I)
9. u kovalentnoj vezi – elektronegativnijem elementu, se za svaku kemijsku vezu s elektropozitivnijim, elementom oksidacijski broj smanjuje za 1 i obrnuto elektropozitivnijem se elementu povećava za +1
10. Pravilo za određivanje oksidacijskog broja u organskim molekulama:
Oksidacijsko stanje ugljikova atoma mijenja se za -1 nastajanjem svake veze s manje elektronegativnim atomom (vodik).
Oksidacijsko stanje ugljikova atoma mijenja se za +1 nastajanjem veze s elektronegativnijim atomom (kisik, dušik, sumpor)
C-C (0-0)

C(-3)H₃C(+3)OOH

Postavljanje jednadžbi oksidacije i redukcije:

1. Odrediti oksidacijske brojeve svih elemenata koji sudjeluju u kemijskoj reakciji.
2. Napisati dvije neovisne jednadžbe (polureakcije oksidacije i redukcije).
3. Izjednačiti naboj s elektronima.
4. Izjednačiti broj atoma na lijevoj i desnoj strani svake jednadžbe.
5. Izjednačiti broj elektrona što ih daje reducens s brojem elektrona što ga prima oksidans.
6. Zbrojiti jednadžbe.

Izjednačavanje broja atoma u kiselom mediju:	Izjednačavanje broja atoma u alkalnom mediju:
<ul style="list-style-type: none"> • 1 atom kisika izjednačujemo dodatkom 1 molekule vode na stranu nedostatka kisika • zbog dodatka vode dodajemo $2H^+$ iona na suprotnu stranu 	<ul style="list-style-type: none"> • 1 atom vodika izjednačujemo dodatkom 1 vode na stranu nedostatka vodika te dodatkom 1 hidroksidne skupine (OH^-) na suprotnu stranu • 1 atom kisika izjednačujemo dodatkom 2 hidroksidne skupine na stranu nedostatka kisika i dodatkom 1 molekule vode na stranu s viškom kisika

Reakcije oksidacije pomoću nitratne kiseline:	$HNO_3(aq) + Metal \rightarrow NO(g)$ $HNO_3(konc) + Metal/nemetal \rightarrow NO_2(g)$ (u reakciji s Mg nastaje N_2 , a u reakciji s Zn NH_4^+) $HNO_3(aq) + nemetal \rightarrow NO(g)$ $HNO_3(aq) + MS \rightarrow NO(g) + S(s)$ $HNO_3(konc) + MS \rightarrow NO_2(g) + S(s)$
Reakcija oksidacije pomoću $KMnO_4$:	Kiselina otopina: MnO_4^- (Ljubičasto) + $8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+}$ (bezbojno) + $4H_2O$ Neutralna i blago lužnata otopina: $MnO_4^- + 3H_2O + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$ (smeđe) Jako lužnata otopina: $MnO_4^- + e^- \rightarrow MnO_4^{2-}$ (zeleno)
Oksidacija i redukcija pomoću vodikova peroksida:	$H_2O_2 \rightarrow O_2$ oksidacija $H_2O_2 \rightarrow H_2O$ ili OH^-
Oksidacija dikromatom:	Kisela otopina: $Cr_2O_7^{2-}$ (narančasto) + $14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+}$ (zeleno) + $7H_2O$
Oksidacija kromatom:	Lužnata otopina: CrO_4^{2-} (žuto) + $3e^- + 4H_2O \rightarrow Cr(OH)_3$ (zeleno) + $5OH^-$

ELEKTROKEMIJSKE REAKCIJE:

Elektroliza je proces u kojem se kemijske reakcije odvijaju na elektrodama **u vodenim otopinama ili talinama** djelovanjem vanjskog istosmjernog napona (struje) i napredovat će dok se dovodi struja.

Proces elektrolize odvija se u talinama ili vodenim otopinama koje provode električnu struju. Uzrok provodljivosti je prisutnost **slobodnih, pokretljivih iona**.

(soli, lužine i kiseline)->elektroliti

Neelektroliti su otopine koje ne sadrže ione. **(organske tvari poput šećera, škroba)**

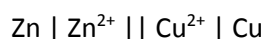
Na elektrodama dolazi do reakcija oksidacije i redukcije. **Negativna elektroda (katoda)** je reducirajuća elektroda, jer daje elektrone u otopinu elektrolita, pri čemu se prisutni ioni reduciraju (primaju elektrone koje im je dala katoda). **Pozitivna elektroda (anoda)** je oksidirajuća elektroda, jer prima elektrone od iona koji se nalaze u otopini elektrolita, što znači da se ti ioni oksidiraju (otpuštaju elektrone koje će primiti anoda).

Reakcije oksidacije i redukcije se uvijek odvijaju **istovremeno**.

U elektrokemijskom članku redoks reakcije se odvijaju djelovanjem struje (reakcija nije spontana), dok se u galvanskom članku reakcija odvija spontano i proizvodi struju (princip rada baterije).

Konvencija pisanja dijagrama:

Desna strana je uvijek katoda, a lijeva anoda. Puna okomita crta - | - predstavlja granicu faza (čvrsto/tekuće ili plin/tekuće, itd), točkasta okomita crta predstavlja tekući spoj (polučlanci su u dodiru preko polupropusne membrane), puna dvostruka okomita crta - || - predstavlja tekući spoj za koji je pretpostavljeno da je eliminiran potencijal tekućeg spoja (KCl slani most).



$$E^{\circ}_{\text{članka}} = E^{\circ}_{\text{red}} (\text{katode}) - E^{\circ}_{\text{red}} (\text{anode}) = E^{\circ}_{\text{red}} (\text{katode}) + E^{\circ}_{\text{oksi}} (\text{anode})$$

Prema dogovoru sve elektrodne polureakciju pišu se kao reduksijska reakcija (primanje elektrona).

Spontanost reakcije određuje se vrijednošću $\Delta_r G = -zF\Delta E$, koja mora biti pozitivna za spontanu reakciju (galvanski članak), odnosno negativna za elektrokemijski članak.

S obzirom da se elektrokemijske reakcije odvijaju u vodenim otopinama soli, kiselina ili lužina moguće se u kompeticijske reakcije na pojedinim elektrodama. **Od više mogućih reakcija, na elektrodama će se odvijati one za koje se troši manje energije.**

1. Elektrolizom vodenih otopina soli metala 1., 2. skupine i aluminija s monoatomskim kiselinskim ostatkom (NaCl, KCl, MgBr₂, CaF₂, itd.) na **katodi se razvija vodik**, a na **anodi nemetal** (iz kiselinskog ostatka, Cl₂, Br₂), a u otopini nastaje lužina.
2. Elektrolizom vodenih otopina soli metala 1., 2. skupine i aluminija s višeatomskim kiselinskim ostatkom (sulfat, nitrat, karbonat i fosfat) na **anodi se oksidira kisik iz vode**, a na **katodi vodik iz vode**.

	KCl(S)-> K ⁺ Cl ⁻	KCl(aq)-> K ⁺ (aq) + Cl ⁻ (aq)	K ₂ SO ₄ (aq)-> K ⁺ (aq) + SO ₄ ²⁻ (aq)
	TALINA	VODENA OTOPINA	VODENA OTOPINA
KATODA (-)	2K ⁺ + 2e ⁻ -> 2K	2H ₂ O + 2e ⁻ -> H ₂ + 2OH ⁻	2H ₂ O + 2e ⁻ -> H ₂ + 2OH ⁻
ANODA (+)	2Cl ⁻ -> Cl ₂ + 2e ⁻	2Cl ⁻ -> Cl ₂ + 2e ⁻	2H ₂ O -> O ₂ + 4H ⁺ + 4e ⁻

--	--	--	--

Faradayevi zakoni:

Količina tvari koja se izluči pri elektrolizi na bilo kojoj elektrodi proporcionalna je električnom naboju ili količini elektrike koja je prošla kroz elektrolit (1.F.Z.). Isto tako, jednaki naboji ili količine elektrike koje su protekle kroz elektrolit izlučuju različite tvari u omjeru njihovih ekvivalentnih masa (2.F.Z.).

$$F = N_a \cdot e = 96\,485 \text{ C mol}^{-1}$$

$$Q = z \cdot n(x) \cdot F = I \cdot t$$

F=Faradayeva konstanta

Q=količina elektrike [C=A*s]

I=jakost struje [A]

t=vrijeme [s]

Primjeri:

1. Koliko vremena mora teći struja jakosti 2 A kroz otopinu bakrova (II) sulfata da bi se na katodi izlučilo 0,110 g Cu?

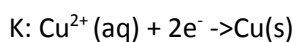
$$I = 2 \text{ A}$$

$$m(\text{Cu}) = 0,110 \text{ g}$$

$$t = ?$$

$$Q = I \cdot t$$

$$t = Q / I$$



$$n(\text{e}^{-}) / n(\text{Cu}) = 2 / 1$$

$$n(\text{e}^{-}) = 2 \cdot n(\text{Cu})$$

$$n(\text{Cu}) = m(\text{Cu}) / M(\text{Cu})$$

$$= 0,110 \text{ g} / 63,55 \text{ g mol}^{-1}$$

$$= 1,73 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$$

$$Q = z \cdot n(\text{Cu}) \cdot F$$

$$= 2 \cdot 1,73 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1}$$

$$= 333,83 \text{ C}$$

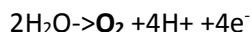
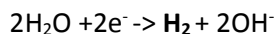
$$= 334 \text{ C}$$

$$= 334 \text{ As}$$

$$t = 334 \text{ As} / 2 \text{ A}$$

$$= 167 \text{ s}$$

2. Koliki se volumen praskavca razvije pri elektrolizi vode ako kroz elektrolizer prođe električni naboj $Q=96\,500\text{ C}$. Praskavac je sakupljen iznad vode pri $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $101,3\text{ kPa}$.



$$V(\text{praskavac}) = V(\text{O}_2) + V(\text{H}_2)$$

$$pV = nRT$$

$$V = nRT/p$$

$$V(\text{O}_2) = n(\text{O}_2)RT/p$$

$$V(\text{H}_2) = n(\text{H}_2)RT/p$$

$$n(\text{O}_2)/n(\text{e}^-) = 1/4$$

$$n(\text{O}_2) = 1/4 \cdot n(\text{e}^-)$$

$$n(\text{H}_2)/n(\text{e}^-) = 1/2$$

$$n(\text{H}_2) = 1/2 \cdot n(\text{e}^-)$$

$$Q = zn(\text{e}^-)F$$

$$n(\text{e}^-) = Q/zF$$

$$= 96500\text{ C} / 4 \cdot 96485\text{ C mol}^{-1}$$

$$= 0,25\text{ mol}$$

$$n(\text{O}_2) = 1/4 \cdot n(\text{e}^-) = 0,062\text{ mol}$$

$$n(\text{H}_2) = 1/2 \cdot n(\text{e}^-) = 0,125\text{ mol}$$

$$V(\text{O}_2) = 0,062\text{ mol} \cdot 8,314\text{ Pa m}^3\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1} \cdot 293,15\text{ K} / 101300\text{ Pa} = 1,491 \cdot 10^{-3}\text{ m}^3$$

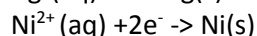
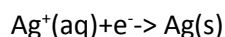
$$V(\text{H}_2) = 0,125\text{ mol} \cdot 8,314\text{ Pa m}^3\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1} \cdot 293,15\text{ K} / 101300\text{ Pa} = 3,007 \cdot 10^{-3}\text{ m}^3$$

3. Serijski su spojena dva elektrolizera. Prvi sadržava otopinu srebrova nitrata, a drugi otopinu niklova (II) sulfata. Kroz elektrolizere je 5 min tekla struja nepoznate jakosti, pri čemu se na katodi prvog elektrolizera izlučilo $0,100\text{ g}$ srebra. Koliko se nikla izlučilo na katodi drugog elektrolizera? Kolika je bila prosječna jakost struje tijekom elektrolize?

$$Q(1.\text{ elektrolizer}) = Q(2.\text{ elektrolizer})$$

$$z(\text{Ag})n(\text{Ag})F = z(\text{Ni})n(\text{Ni})F \quad : F/z(\text{Ni})$$

$$n(\text{Ni}) = z(\text{Ag})n(\text{Ag}) / z(\text{Ni})$$



$$n(\text{Ag}) = m(\text{Ag}) / M(\text{Ag}) = 0,100\text{ g} / 107,9\text{ g mol}^{-1} = 9,267 \cdot 10^{-4}\text{ mol}$$

$$n(\text{Ni}) = 9,267 \cdot 10^{-4}\text{ mol} / 2 = 4,634 \cdot 10^{-4}\text{ mol}$$

$$m(\text{Ni}) = n(\text{Ni}) \cdot M(\text{Ni}) = 4,634 \cdot 10^{-4}\text{ mol} \cdot 58,693 = 0,0272\text{ g}$$

$$Q = nzF = 4,634 \cdot 10^{-4}\text{ mol} \cdot 2 \cdot 96485\text{ C} = 89,42\text{ C} = 89,5\text{ C}$$

$$Q = It$$

$$I = Q/t = 89,5\text{ As} / 300\text{ s} = 0,298\text{ A}$$

ZADACI:

1. Koliko dugo treba provoditi elektrolizu da se iz otopine koja sadrži ione bakra, Cu^{2+} , izluči 2 kg bakra pro struji jakosti 200 A?
2. Elementarni natrij i klor dobivaju se elektrolizom taline natrijeva klorida. Katoda elektrolizera je željezna, a anoda je ugljena. Koliko se klora pri n.u. dobije na anodi za svaki kilogram natrija što se dobije na katodi? Koliko je elektrike potrebno za taj proces?
3. Otopina aluminijeva sulfata bila je tijekom 2 sata podvrgnuta elektrolizi strujom jakosti 3 A. Koji proizvodi i uolikoj količini nastaju na katodi i anodi? Obje su elektrode načinjene od aluminija.
4. Struja je serijski prolazila kroz otopine niklova (II) sulfata, srebrova nitrata i natrijeva hidroksida. Prvi elektrolizer imao je obje elektrode od nikla, drugi od srebra, a treći od željeza. Na katodi prvog elektrolizera izlučilo se 0,100 g nikla. Opišite kvantitativno procese koji su se dogodili na ostalim elektrodama.
5. Struja je serijski prolazila kroz elektrolizere sa zasićenim otopinama natrijeva klorida, aluminijeva sulfata i kobaltova (II) klorida. U svakom od elektrolizera obje su elektrode bile od ugljena. Opišite kvantitativno sve procese koji su se dogodili na elektrodama ako je kroz elektrolizer prošla količina elektrike od 193 000 C. Pretpostavljamo da nije došlo do oksidacije ugljika na anodama.
6. Koliki se volumeni kisika i vodika izluče na elektrodama elektrolizera pri n.u. sa sumpornom kiselinom, ako je kroz elektrolit prošlo 96 500 C? Katoda i anoda načinjene su od platine.

Nernstova jednadžba:

$$a = \gamma \cdot c$$

$\gamma \approx 1$ za razrijeđene otopine $\Rightarrow a \approx c$

Nernstova jednadžba prikazuje ovisnost elektrodnih potencijala redoks reakcija o aktivitetu oksidiranog i reduciranog oblika redoks sustava u otopini.

$$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{(a_{\text{oks}})^{\nu}}{(a_{\text{red}})^{\nu}} \quad E = E^\circ + 0,0592 \text{ V} / z \log \frac{(a_{\text{oks}})^{\nu}}{(a_{\text{red}})^{\nu}}$$

E = opažena vrijednost elektrodnog potencijala

$$E^\circ = E_{\text{K}} - E_{\text{A}} = \text{standardni redukcijski potencijal}$$

ν - stehiometrijski koeficijenti iona u oksidiranom ili reduciranom obliku

Ako je reducirani ili oksidirani oblik krutina onda je njegov aktivitet jednak 1.

Primjeri:

1. Izračunajte elektrodni potencijal cinka uronjenog u otopinu cinkovih iona, $c(\text{Zn}^{2+}) = 0,001 \text{ M}$.

$$E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,762 \text{ V}$$

$$\begin{aligned} E &= E^\circ + 0,0592 \text{ V} / z \log \frac{(a_{\text{oks}})^{\nu}}{(a_{\text{red}})^{\nu}} \\ &= -0,792 \text{ V} + 0,0592 \text{ V} / 2 \log(0,001) = -0,851 \text{ V} \end{aligned}$$