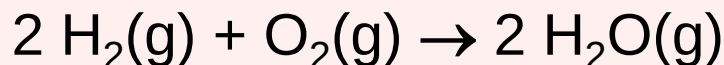
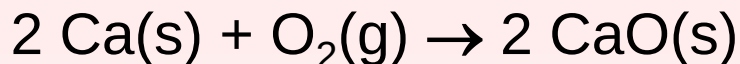


REAKCIJE OKSIDO-REDUKCIJE



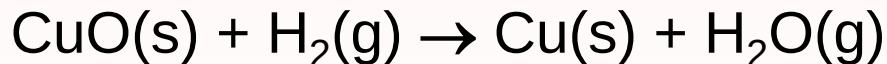
REAKCIJE OKSIDO-REDUKCIJE (REDOKS REAKCIJE)

OKSIDACIJA - REAKCIJA SA KISEONIKOM I NASTANAK OKSIDA...
Najpoznatije takve reakcije jesu reakcije **SAGOREVANJA**!



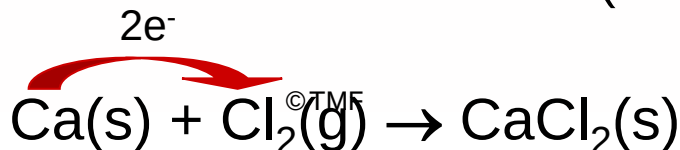
Najvažnija oksidaciona sredstva u industriji: **kiseonik (vazduh) i el. struja**

REDUKCIJA - DEZOKSIDACIJA, SMANJENJE MASE TOKOM REAKCIJE...



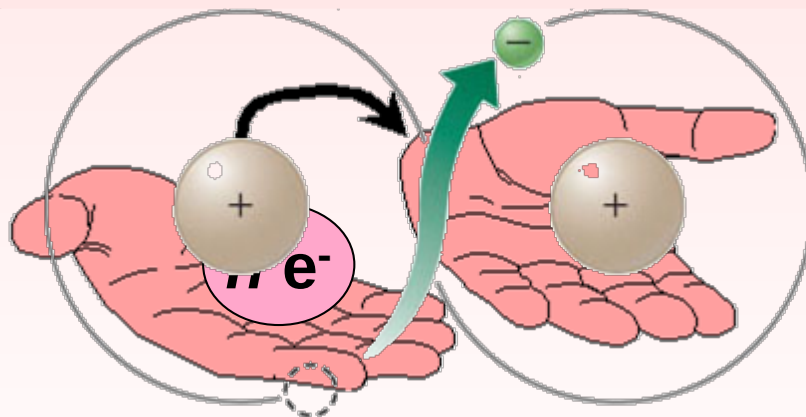
Najvažnija redukciona sredstva u industriji: **C (koks), CO i el. struja**

Primer: STVARANJE JONSKIH JEDINJENJA (v. Opštu hemiju 1).



REAKCIJE OKSIDO-REDUKCIJE (REDOKS REAKCIJE)

REAKCIJE U KOJIMA DOLAZI DO PRELASKA ELEKTRONA
SA JEDNE SUPSTANCE NA DRUGU



SUPSTANCA KOJA OTPUŠTA
 e^- SE OKSIDIŠE

SUPSTANCA KOJA PRIMA
 e^- SE REDUKUJE

OKSIDACIJA - OTPUŠTANJE e^-

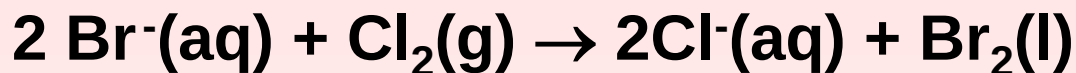
REDUKCIJA - PRIMANJE e^-

► Oksidacija i redukcija odigravaju se ISTOVREMENO

► Broj razmenjenih e^- mora biti JEDNAK

PRIMERI REDOKS REAKCIJA

- lako (vidimo prelazak elektrona):



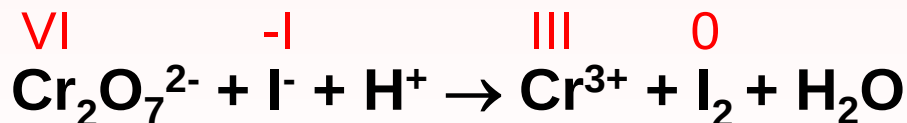
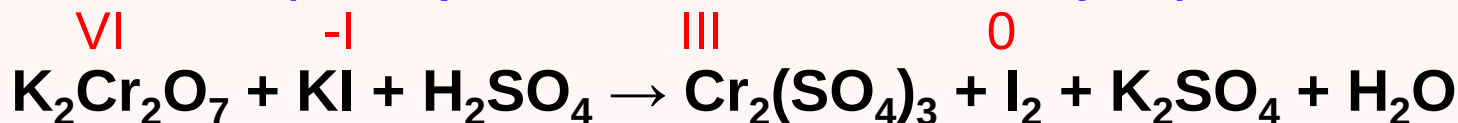
OKSIDACIONO SREDSTVO (O. S.)

JON ILI MOLEKUL KOJI PRIMA e^-

REDUKCIONO SREDSTVO (R. S.)

JON ILI MOLEKUL KOJI OTPUŠTA e^-

- teže (trebaju nam oksidacioni brojevi):



OKSIDACIJA - POVEĆANJE OKSIDACIONOG BROJA

REDUKCIJA - SMANJENJE OKSIDACIONOG BROJA

©TME

KONAČNA DEFINICIJA!

OKSIDACIONI BROJ

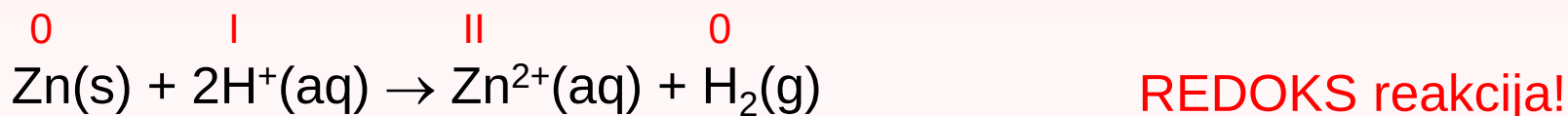
Oksidacioni broj (ili **oksidaciono stanje**) predstavlja hipotetičko naelektrisanje atoma kada bi sve veze tog atoma bile jonske.

Pozitivno ili negativno naelektrisanje dodeljuju se na osnovu **eletronegativnosti** (v. Opštu hemiju 1).

Nepolarne veze (između atoma iste vrste) **ne računaju se**.

Oksidacioni brojevi služe za određivanje koeficijenata u redoks reakcijama i za klasifikaciju hemijskih jedinjenja.

OZNAČAVA SE RIMSKIM BROJEM IZNAD SIMBOLA ELEMENTA



Zn se **OKSIDIŠE** (oksidacioni broj se **povećava** sa 0 → II),
Zn je **R. S!**

H⁺ se **REDUKUJE** (oksidacioni broj se **smanjuje** sa I → 0),
H⁺ je **O. S!**



Nema promene oksidacionih brojeva: Ca II, C IV, O -II

PRAVILA ZA DODELJIVANJE OKSIDACIONIH BROJEVA

1. Oksidacioni broj elementa u elementarnoj supstanci jednak je **0** (npr. za Cl_2 , O_2 , P_4).
2. Oksidacioni broj elementa u jednoatomskom jonu jednak je **naelektrisanju tog jona** (npr. za Al^{3+} je III, za O^{2-} je –II).
3. Neki elementi imaju **isti** oksidacioni broj u **SKORO svim svojim jedinjenjima**:
 - elementi 1. grupe PSE imaju oksidacioni broj I;
 - elementi 2. grupe PSE imaju oksidacioni broj II;
 - F uvek ima oksidacioni broj –I;
 - O obično ima oksidacioni broj –II (izuzetak u peroksidima i peroksi-jedinjenjima ima oksidacioni broj –I);
 - H obično ima oksidacioni broj I (izuzetak u hidridima metala ima oksidacioni broj –I).

4. Zbir oksidacionih brojeva u **neutralnoj supstanci** jednak je **0**;
zbir oksidacionih brojeva u **višeatomskom jonu** jednak je
naelektrisanju tog jona.

Primer: **Na₂SO₄**

za Na je I, za O je -II,

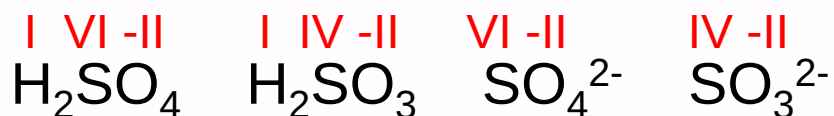
pa je zbog elektroneutralnosti molekula, za S jednak VI

Primer: **MnO₄⁻**

za O je -II,

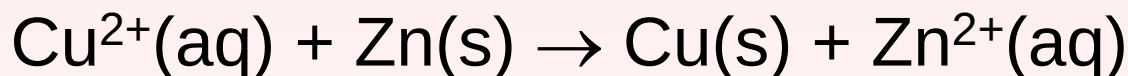
pa je zbog naelektrisanja jona (-1), za Mn jednak VII

Još neki primeri:



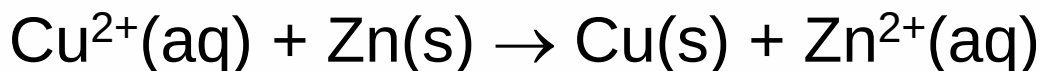
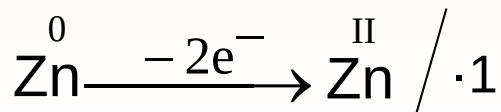
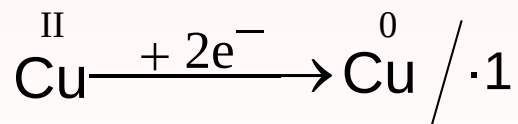
ODREĐIVANJE KOEFICIJENATA U REDOKS REAKCIJAMA

- **I način:** Korišćenjem šeme razmene elektrona (elektronske jednačine) - univerzalan način
- **II način:** Korišćenjem polureakcija oksidacije i redukcije (tablica) - samo za vodene rastvore



I način – može se UVEK koristiti:

Korišćenjem šeme razmene elektrona

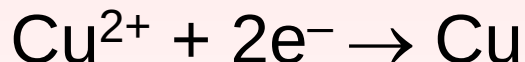


ODREĐIVANJE KOEFICIJENATA U REDOKS REAKCIJAMA

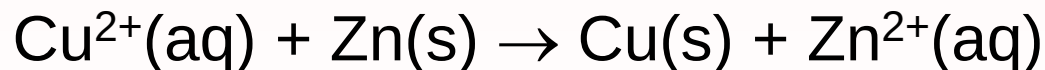
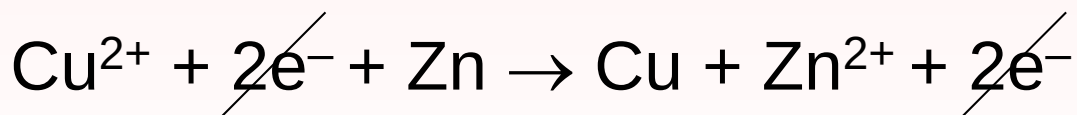
II način – samo za redoks reakcije u rastvorima

Korišćenjem polureakcija oksidacije i redukcije (tablica)

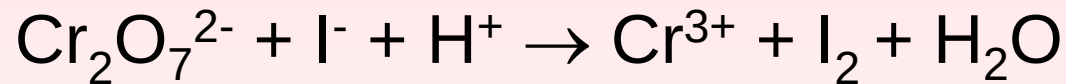
Polureakcija redukcije:



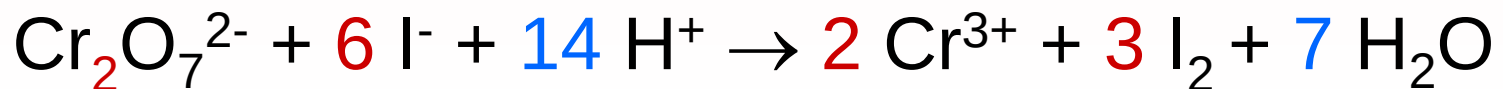
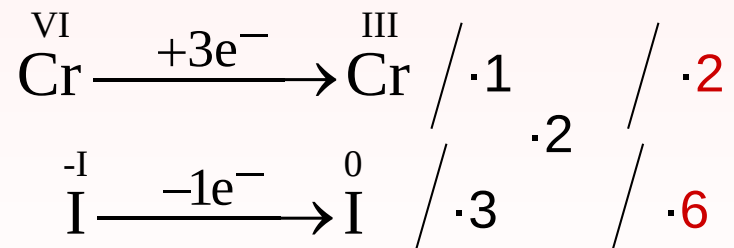
Polureakcija oksidacije („okreće se”):



ODREĐIVANJE KOEFICIJENATA U REDOKS REAKCIJAMA



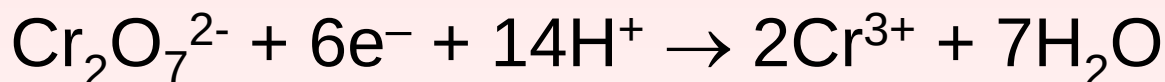
I način: Korišćenjem šeme razmene elektrona



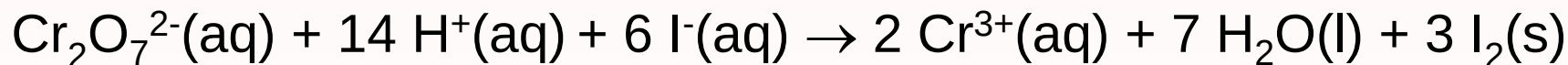
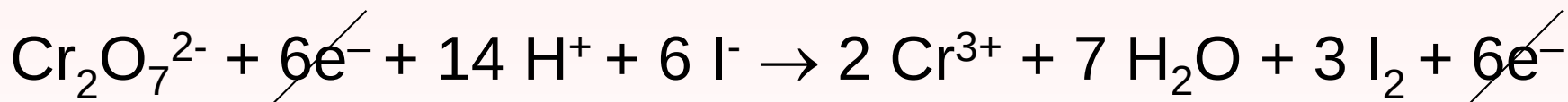
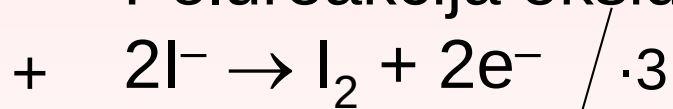
ODREĐIVANJE KOEFICIJENATA U REDOKS REAKCIJAMA

II način: Korišćenjem polureakcija oksidacije i redukcije (tablica)

Polureakcija redukcije:

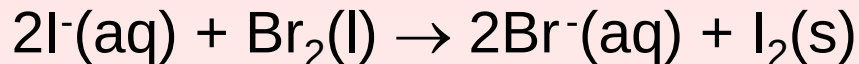
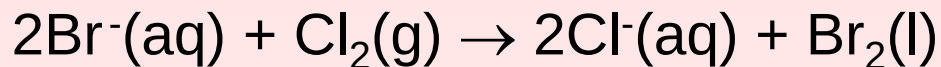


Polureakcija oksidacije („okreće se”):



PUNO PRIMERA NA VEŽBAMA!!!

OKSIDACIONA I REDUKCIONA MOĆ



....

$\text{I}_2 < \text{Br}_2 < \text{Cl}_2 < \text{F}_2$ - raste oksidaciona sposobnost

0

Mn

II

Mn

IV

Mn

VI

Mn

VII

Mn

najjače
R. S.

najjače
O. S.

-II

S

najjače
R. S.

-I

S

0

S

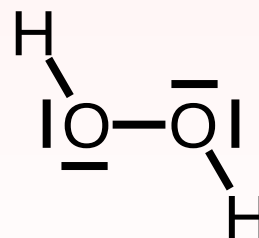
IV

S

VI

S

najjače
O. S.

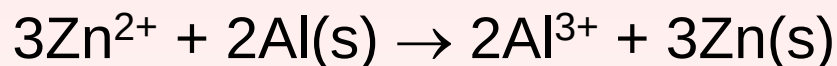
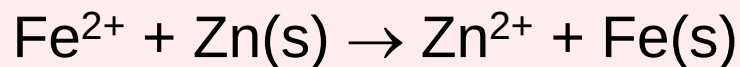
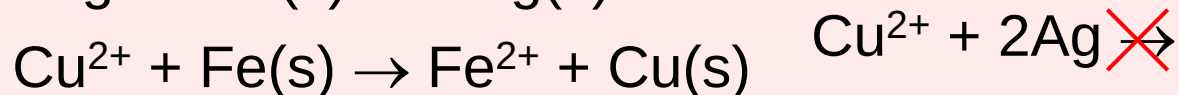
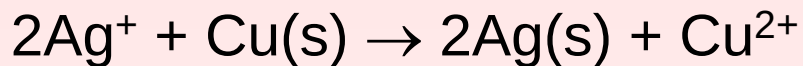
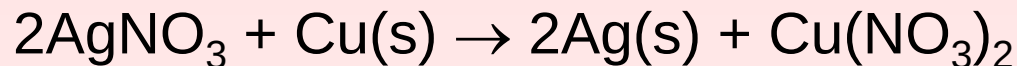


REAKCIJE DISPROPORCIONISANJA

REAKCIJE SINPROPORCIONISANJA

© T.M.F.

NAPONSKI NIZ METALA



....

Li(s) + ...

reakcije istiskivanja

neplemeniti metali

plemeniti metali

Li...Na...Mg...Al...Zn...Fe... H_2 ...Cu...Ag...Au...

0

$E^\ominus, \text{V}$

opada redukciona moć



Neplemeniti metali su reaktivni, lako se oksidišu, mnogi brzo korodiraju na vazduhu (naročito u prisustvu vode), reaguju sa razblaženim kiselinama (npr. sa HCl) uz izdvajanje vodonika.

STANDARDNI ELEKTRODNI POTENCIJAL, $E^\ominus$

Standardni uslovi: $p^\ominus = 101\,325\text{ Pa}$, $c^\ominus = 1\text{ mol dm}^{-3}$
($T = 298\text{ K}$, $t = 25\text{ }^\circ\text{C}$)

$$\Delta_r G^\ominus = -zFE^\ominus$$

z – količina razmenjenih e^- u redoks reakciji

F – Faradejeva konstanta, $9,648 \cdot 10^4\text{ J mol}^{-1}\text{ V}^{-1}$

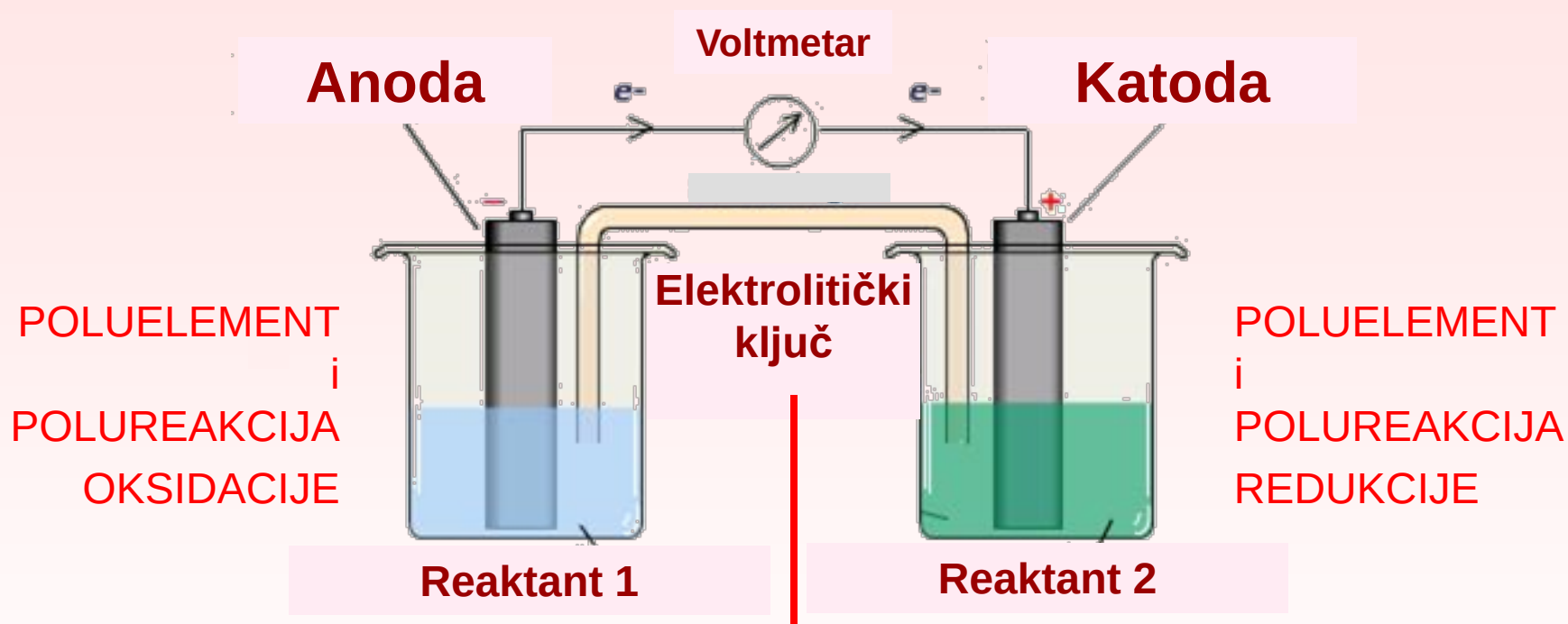
$E^\ominus$ – elektrodni potencial ili elektromotorna sila, V

$$E^\ominus = E^\ominus_{\text{O. S.}} - E^\ominus_{\text{R. S.}}$$

$$\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K^\ominus = -zFE^\ominus = -2,303RT \log K^\ominus$$

$$\Delta_r G^\ominus < 0 \text{ è } E^\ominus > 0$$

ELEKTROHEMIJSKA ČELIJA (GALVANSKI SPREG, ČELIJA ili ELEMENT)



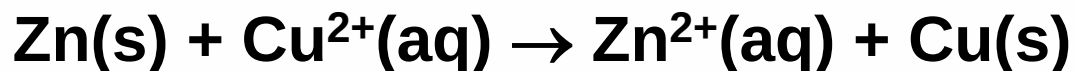
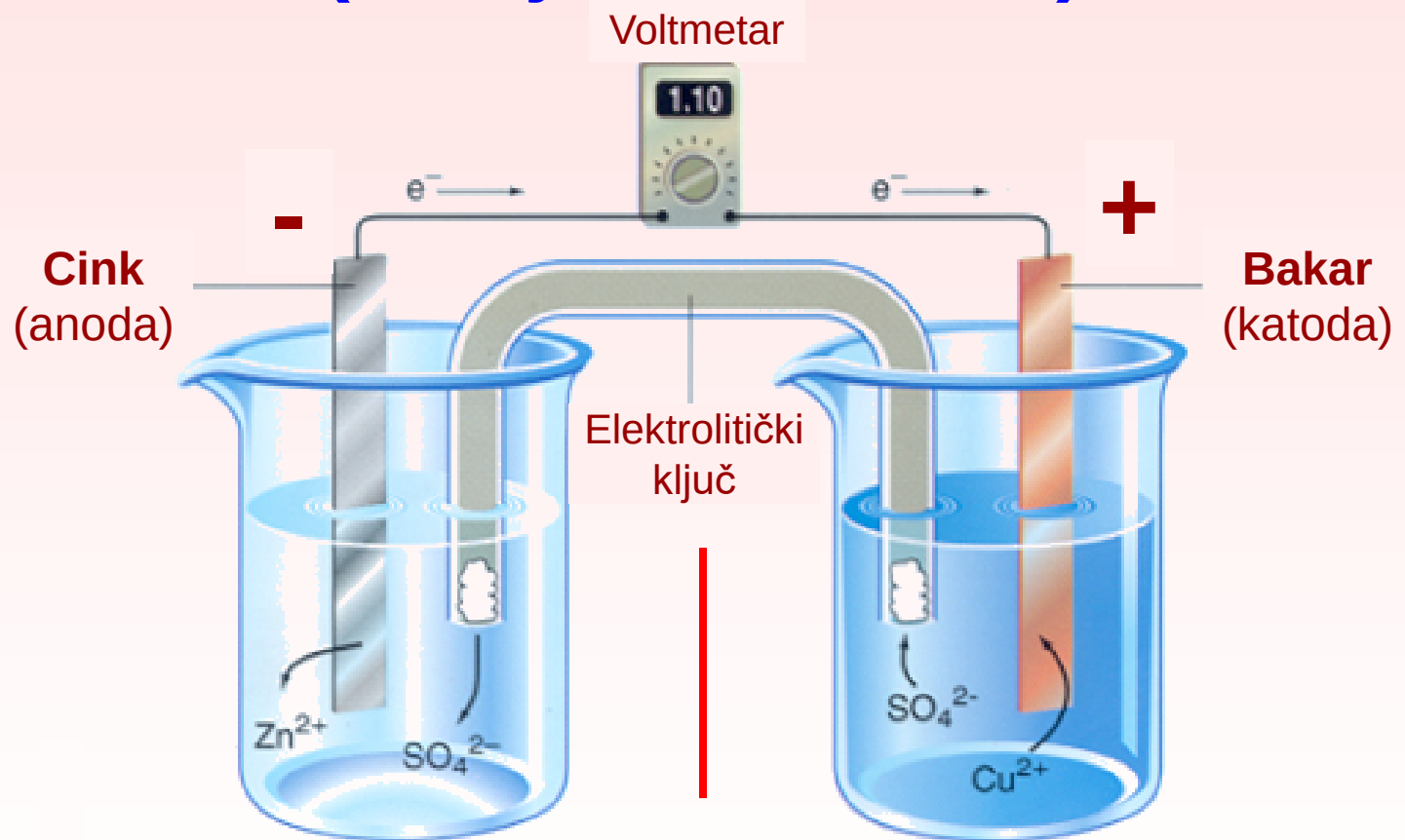
Čelija u kojoj se odigrava spontana redoks reakcija ($\Delta_r G^\circ < 0$)
čime se hemijska energija pretvara u električnu energiju.

Na **anodi (levo)** uvek se odigrava **oksidacija!!!**

Na **katodi (desno)** uvek se odigrava **redukcija!!!**

Obe elektrode mogu biti i pozitivne i negativne!!!

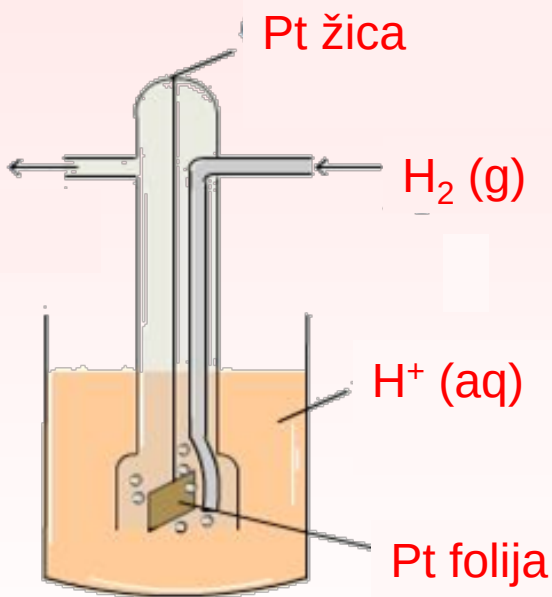
Galvanski spreg: $\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+} \parallel \text{Cu}^{2+} \mid \text{Cu}$ (Danijelov element)



$$E^\circ = E^\circ_{\text{O.S.}} - E^\circ_{\text{R.S.}} = 0,34 - (-0,76) = 1,10 \text{ V}$$

?????

STANDARDNA VODONIČNA ELEKTRODA, SHE (SVE)



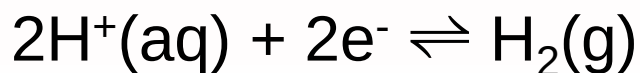
USLOVI:

elektroda: Pt

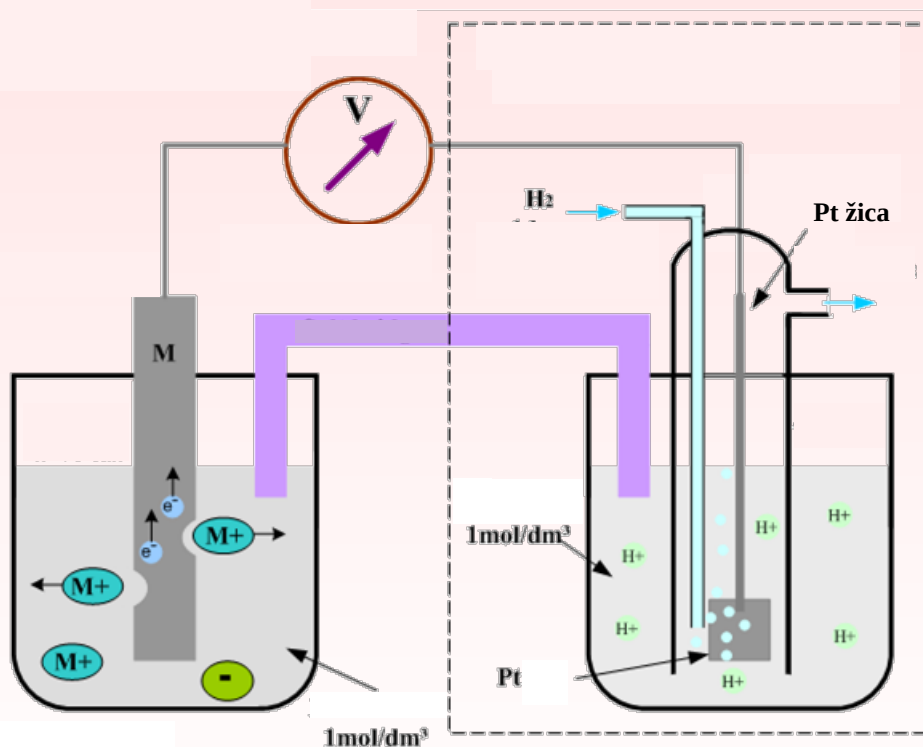
$p(H_2) = p^\ominus$

$[H^+] = 1 \text{ mol dm}^{-3}$

$E^\ominus (\text{SHE}) = 0,000 \text{ V}$

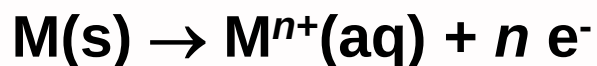


STANDARDNI ELEKTRODNI POTENCIJAL, $E^\ominus$



I tako posle par
hiljada
eksperimentata...

ANODA:



$E^\ominus_{\text{R.S.}}$

KATODA (SHE):



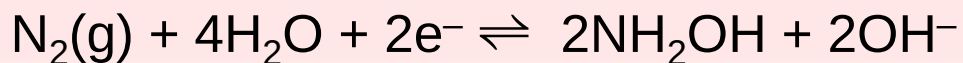
$E^\ominus_{\text{O.S.}}$
©TMF

$$E^\ominus = E^\ominus_{\text{O.S.}} - E^\ominus_{\text{R.S.}}$$

TABLICA STANDARDNIH ELEKTRODNIH POTENCIJALA, $E^\ominus$

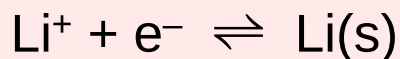
Polureakcija

$E^\ominus$ (V)



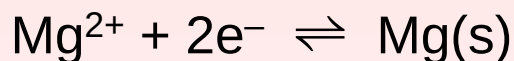
-3,04

...



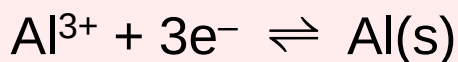
-3,04

...



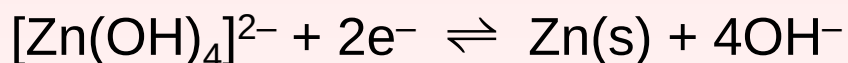
-2,36

...



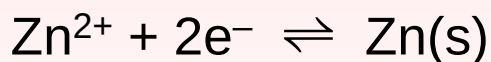
-1,68

...



-1,28

...



-0,76

...



0,00000

...



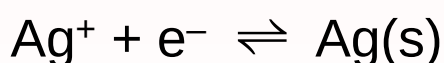
0,34

...



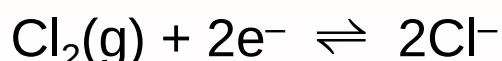
0,77

...



0,80

...



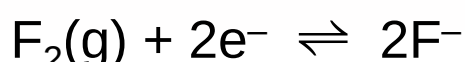
1,36

...



1,51

...



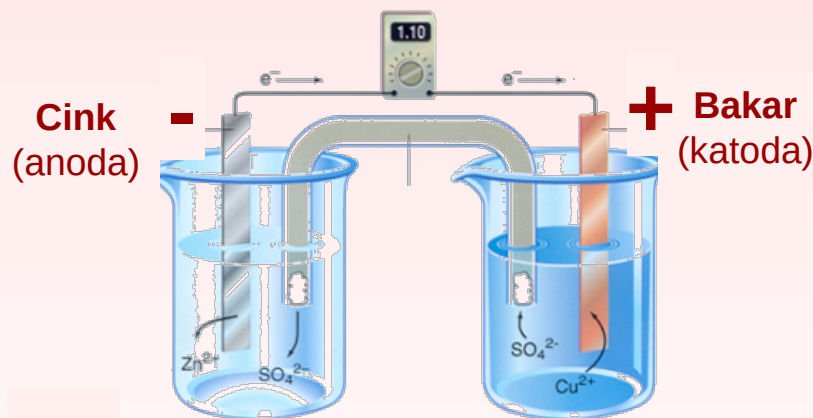
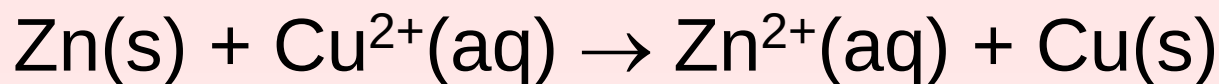
©TMF

2,87

Videti priručnik!

Videti priručnik!

REZIME

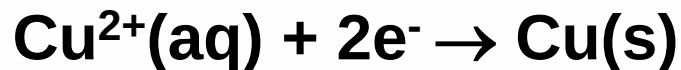


ANODA

KATODA

OKSIDACIJA
(OTPUŠTANJE e⁻)

REDUKCIJA
(PRIMANJE e⁻)



© TMF

šematski prikaz: $\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+} \parallel \text{Cu}^{2+} \mid \text{Cu}$

OBJAŠNJENJA

1) E° polureakcija prikazuju se **tablično**.

Redosled polureakcija može biti različit.

U ovom slučaju po rastućoj vrednosti potencijala, a u Priručniku po abecednom redu hemijskih elemenata.

2) Da ne bi bilo zabune i da bi olakšali poređenje, polureakcije **UVEK** prikazuju **redukciju**, tako da su u tablicama navedeni **STANDARDNI REDUKCIONI POTENCIJALI**

(polureakcije oksidacije prikazuju se u obrnutom smeru, tj. odgovarajuće polureakcije redukcije treba „okrenuti”)

3) Vrednosti potencijala prvenstveno služe za poređenje **REDOKS SVOJSTAVA**.

JAČINA OKSIDACIONIH I REDUKCIONIH SREDSTAVA

Što je **veća** (**pozitivnija**) vrednost standardnog elektrodnog potencijala, to je supstanca **JAČE** oksidaciono sredstvo.

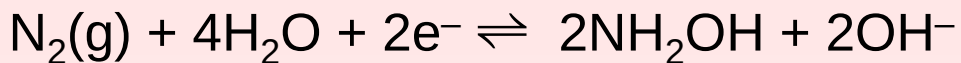
Supstance koje imaju **male** (**negativnije**) vrednosti standardnog elektrodnog potencijala su **JAKA** redukciona sredstva.

U stvari, svaka supstanca sa manjim potencijalom može da redukuje sve supstance sa većim potencijalom. Kod oksidacije važi obrnuto!

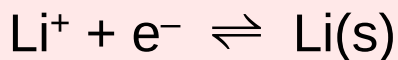
STANDARDNI ELEKTRODNI POTENCIJALI, $E^\ominus$

Polureakcija

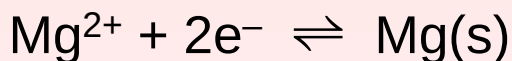
$E^\ominus$ (V)



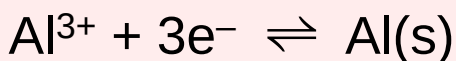
-3,04



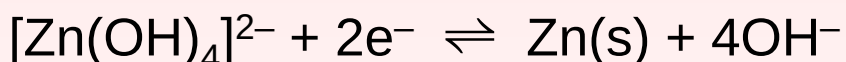
-3,04



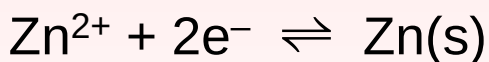
-2,36



-1,68



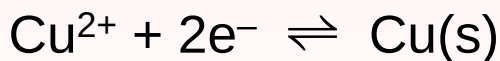
-1,28



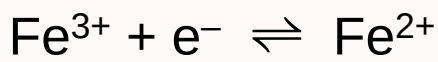
-0,79



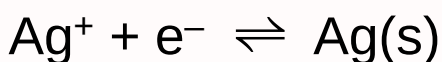
0,00000



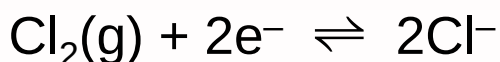
0,34



0,77



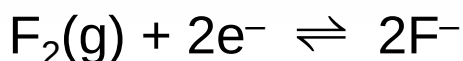
0,80



1,36



1,51



2,87

raste oksidaciona moć

raste redukciona moć

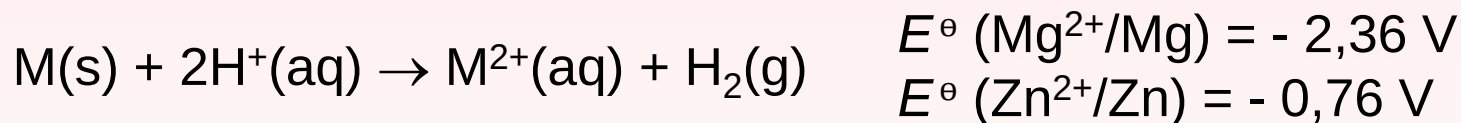
Primeri:

$$E^\ominus (\text{Li}^+/\text{Li}) = - 3,05 \text{ V}; E^\ominus (\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}) = - 2,87 \text{ V};$$

Li^+ -jon i Ca^{2+} -jon: **VRLO SLABA O.S.**, ali su Li i Ca **VRLO JAKA R.S.**
(imaju **velike negativne $E^\ominus$**)

H^+ -jon je na granici, **$E^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,000 \text{ V}$**

Ipak može da oksidiše mnoge metale (M), npr. Mg i Zn:



$$E^\ominus (\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,33 \text{ V}; E^\ominus (\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$$

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -jon i Cl_2 : **JAKA O.S.**
(imaju **velike pozitivne $E^\ominus$**)

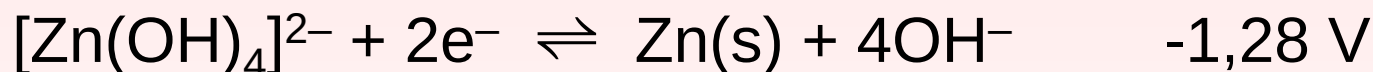
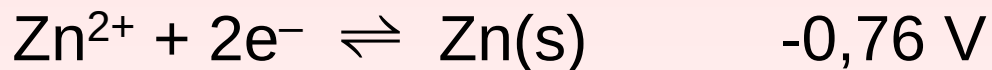
Kod **R.S.** važi sve **suprotno** u odnosu na jačinu **O.S.!!!**



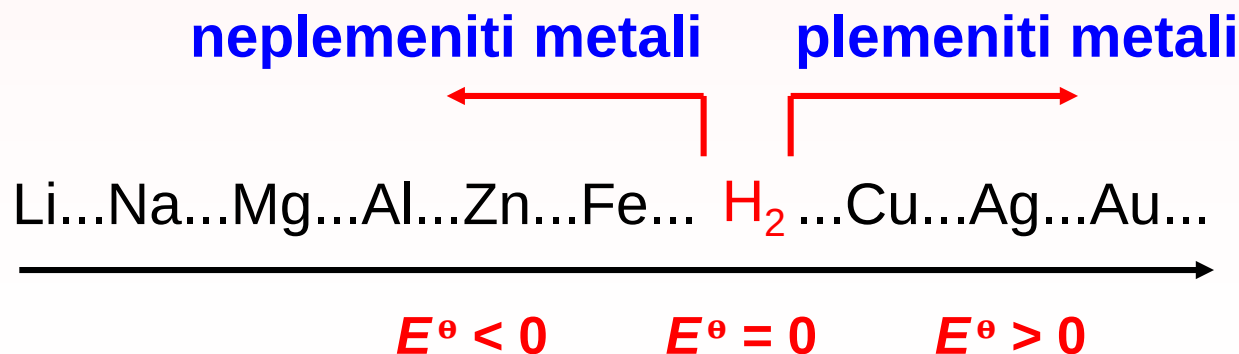
NAJJAČE O.S. (najveći $E^\ominus$) jeste $\text{F}_2(\text{g})$, ali je F^- **NAJSLABIJE R.S.**

Uticaj pH (pOH)

Po pravilu, oksidaciona moć raste u kiseloj sredini, a redukciona moć raste u baznoj sredini.



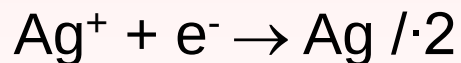
4) Položaj metala u odnosu na H_2 - **NAPONSKI NIZ METALA**



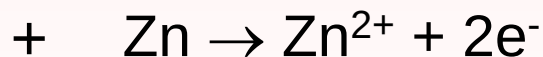
5) Određivanje koeficijenata u redoks reakcijama i sastavljanje jonskog oblika jednačine reakcije (VAŽI SAMO ZA REDOKS REAKCIJE U RASTVORIMA!)

Primer 1. Znamo da Zn istiskuje Ag iz vodenih rastvora Ag^+ -soli.

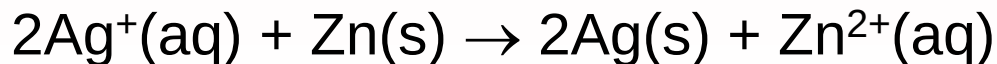
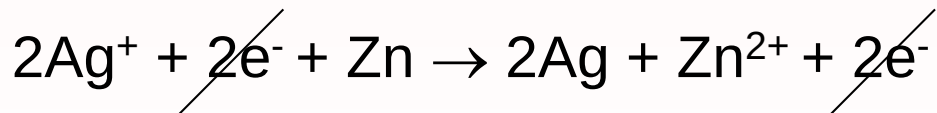
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}$ - naći u tablici polureakciju redukcije i „okrenuti” je



polureakcija redukcije

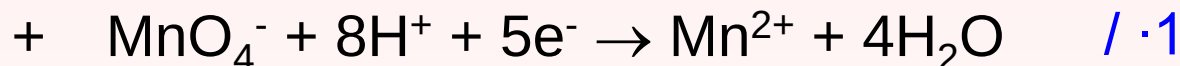
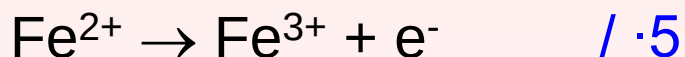


polureakcija oksidacije

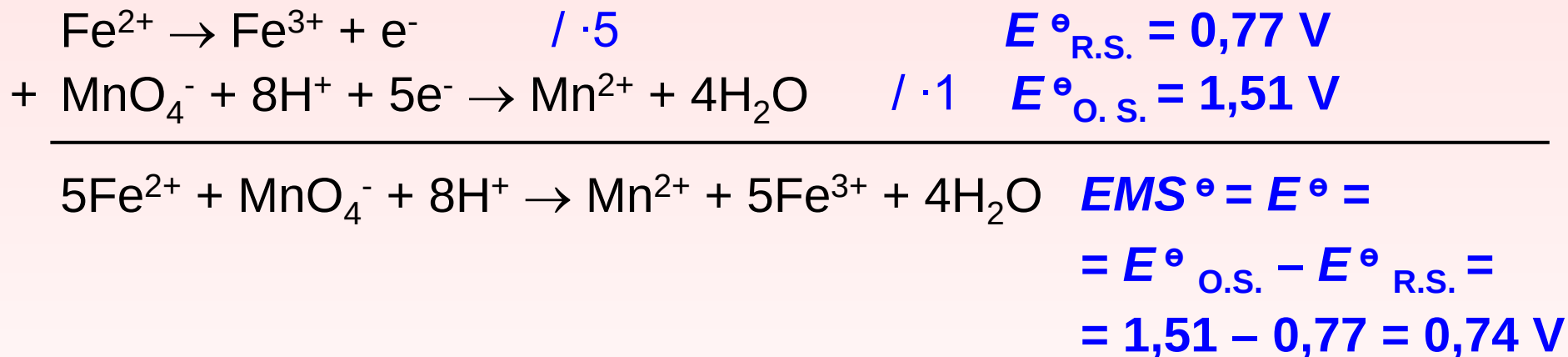


Primer 2. Ako se u kiseloj sredini pomešaju vodeni rastvori kalijum-permanganata, KMnO_4 , i gvožđe(II)-sulfata, FeSO_4 , primećuje se nestanak ljubičaste boje permanganata, a na kraju rastvor ima žućkastu boju.

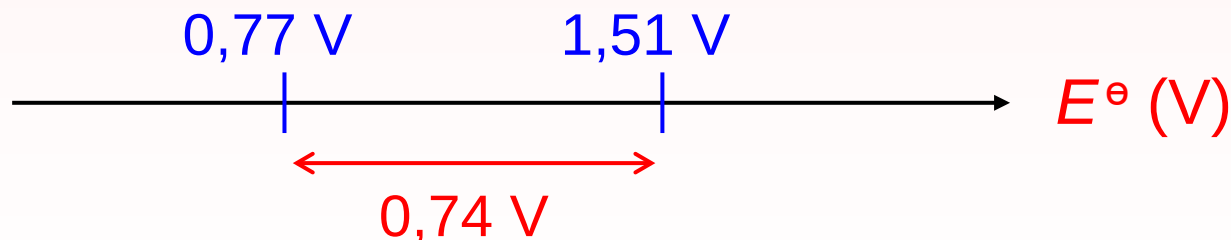
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ - naći u tablici polureakciju redukcije i „okrenuti” je



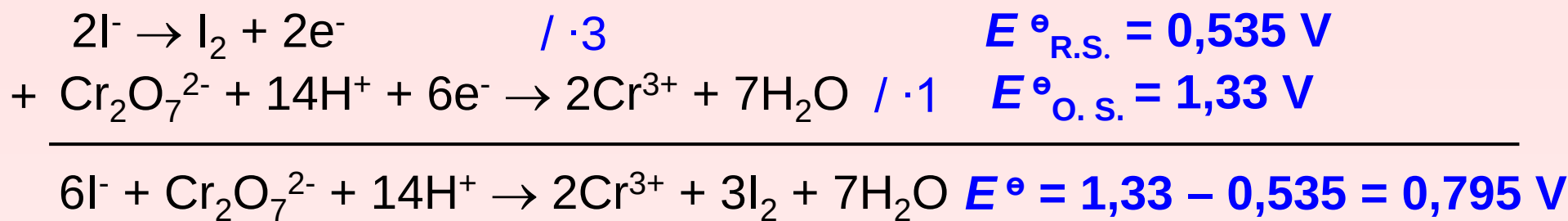
6) Izračunavanje **elektromotorne sile** ($EMS^\ominus$, $E^\ominus$) elektrohemijske ćelije (galvanskog elementa) i redoks reakcije



Provera na osi



Da li je veće ili manje od nule - ključno pitanje!!!



Da li je veće ili manje od nule - ključno pitanje!!!

Vrednosti EMS° (E°) **ne zavise** od stehiometrijskih koeficijenata, niti od broja razmenjenih elektrona!

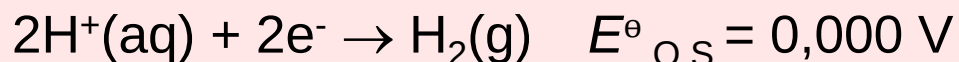
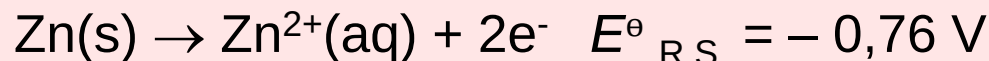
7) Određivanje da li je redoks reakcija **spontana** i da li je iz elektrohemijske ćelije moguće dobiti električnu struju

$$\Delta_r G^\circ = -zFE^\circ$$

$$\Delta_r G^\circ < 0 \quad \text{è} \quad E^\circ > 0$$

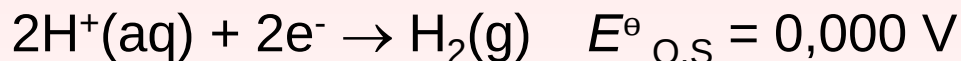
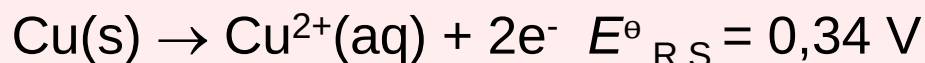
USLOV DA REDOKS REAKCIJA BUDE SPONTANA !!!

Primer 1. $\text{Zn(s)} + 2\text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g}) \quad E^\ominus = ?$



$$E^\ominus = E^\ominus_{\text{O.S.}} - E^\ominus_{\text{R.S.}} = 0,000 - (-0,76) = 0,76 \text{ V} > 0 !!!$$

Primer 2. $\text{Cu(s)} + 2\text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g}) \quad E^\ominus = ?$



$$E^\ominus = E^\ominus_{\text{O.S.}} - E^\ominus_{\text{R.S.}} = 0,000 - 0,34 = -0,34 \text{ V} < 0 !!!$$

Reakcija se ne odigrava pri standardnim uslovima (nije spontana)!

ALI...

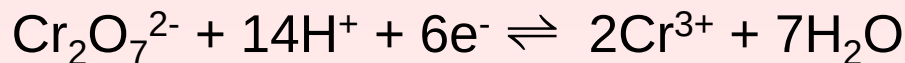
8) Šta kada uslovi nisu standardni?

Postoje uticaji:

- koncentracije, **c**,
- a posebno koncentracije H^+ - ili OH^- -jona, tj. **pH ili pOH**, i
- temperature, **T**.

NERNSTOVA JEDNAČINA

$$E = E^{\ominus} + \frac{2,303RT}{zF} \log \frac{\Pi c(\text{na strani oksidovanog oblika})}{\Pi c(\text{na strani redukovanog oblika})}$$



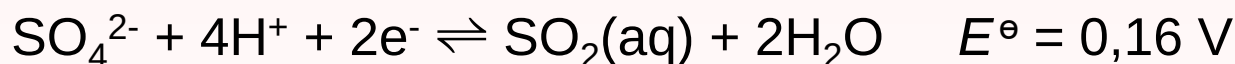
$$E = E^{\ominus} + \frac{2,303RT}{zF} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} \quad \left(\frac{0,059}{6} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} \right)$$

Sa porastom koncentracije O. S. (smanjenjem koncentracije R. S.) dolazi do porasta E !

Sa porastom koncentracije H^+ i smanjenjem pH dolazi do porasta E !

Zbog eksponenta uticaj može biti ogroman!

Sa porastom temperature takođe dolazi do porasta E !



U razblaženim rastvorima i na sobnoj temperaturi H_2SO_4 skoro da nije O.S !

$$E = E^{\ominus} + \frac{2,303RT}{zF} \log \frac{[\text{SO}_4^{2-}][\text{H}^+]^4}{[\text{SO}_2(\text{aq})]}$$

Međutim, u **KONCENTROVANIM** rastvorima i na **POVIŠENOJ** temperaturi

H_2SO_4 je **JAKO O.S. sa E oko 1,0 V**

(oksiduje mnoge plemenite metale: ^{©TME} Cu, Ag, Hg i neke nemetale: C, S).

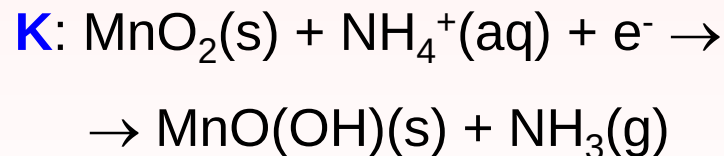
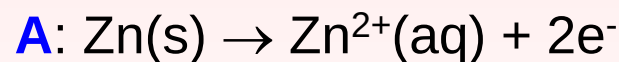
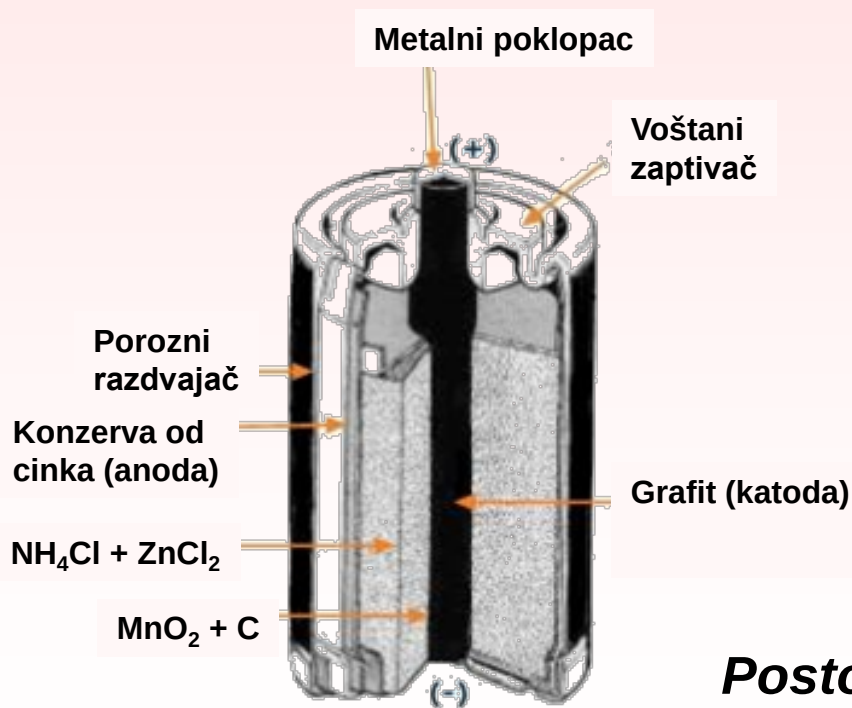
PRIMENA

BATERIJE

- ▶ primarne
- ▶ sekundarne



Leklanšev galvanski element - primarna baterija



$$E^{\ominus} = 1,5 \text{ V}$$

Postoje i baterije sa baznim elektrolitom, „alkalne baterije”, koje sadrže KOH.



© TMF

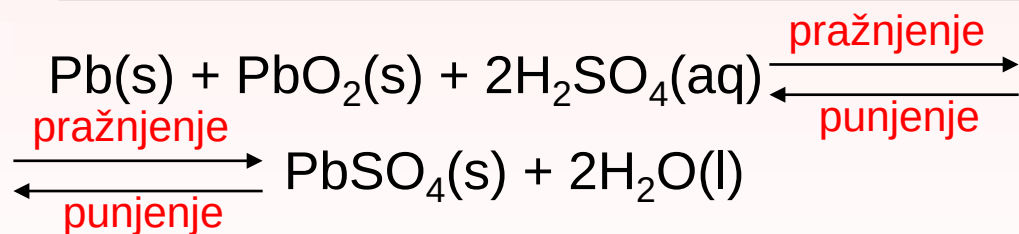
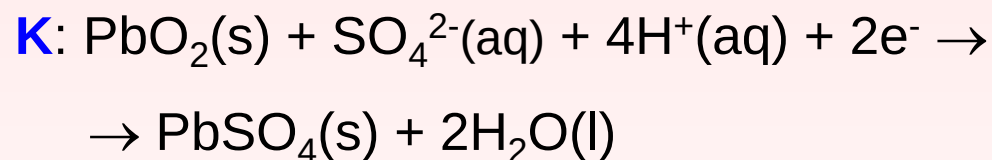
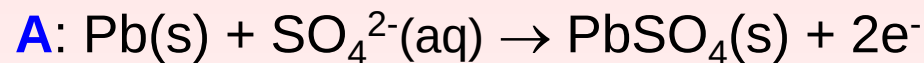
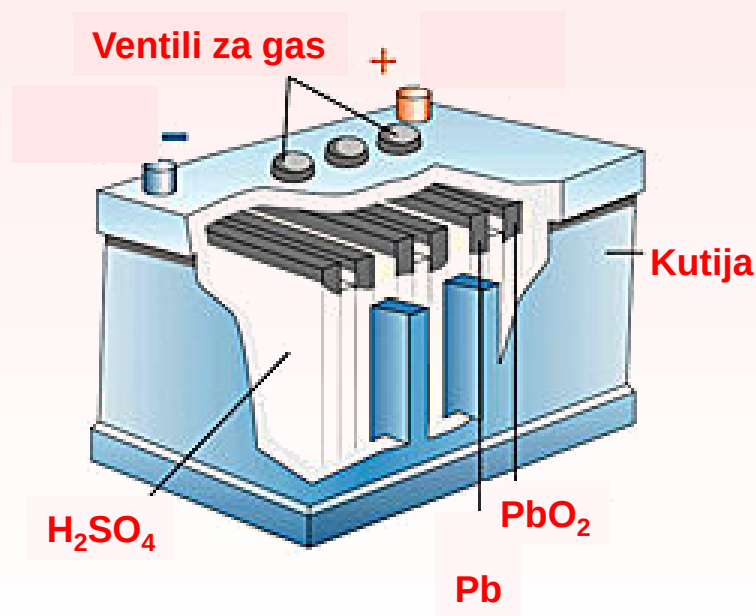
Ne mogu se regenerisati!

SEKUNDARNE BATERIJE



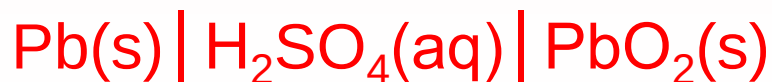
Mogu se regenerisati!

Olovni akumulator



$$E^\ominus = 2,0 \text{ V}$$

3, 6 ili 12 ćelija (6, 12, ili 24 V)

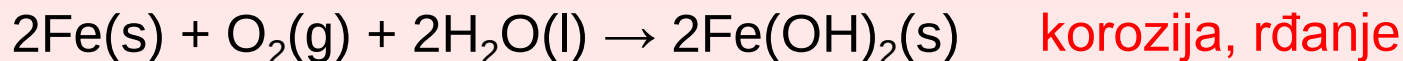


► Nikal-metal-hidridne baterije (NiMH)

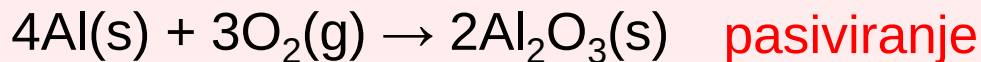
► Litijum-jonske baterije

KOROZIJA I ZAŠTITA

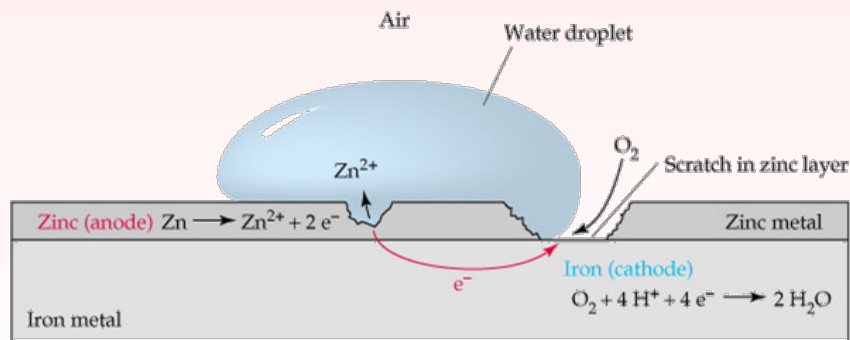
Gvožđe jako korodira stajanjem na vlažnom vazduhu, $E^\circ = -0,44 \text{ V}$



Aluminijum uopšte ne korodira, $E^\circ = -1,68 \text{ V}$

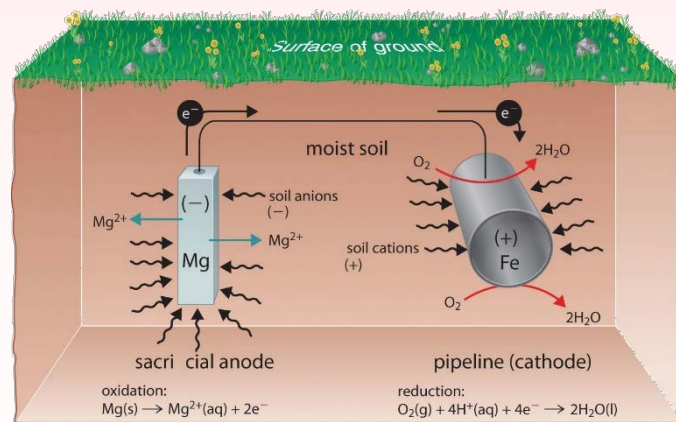


Kako sprečiti koroziju gvožđa?



pocinkovani lim

zaštitna anoda



Elektrohemijske procese kada je $\Delta G > 0$ možemo izvesti uz pomoć električne energije. Naziv je **elektroliza** i ona ima važnu primenu u industriji.