

TARTU ÜLIKOOL
TEADUSKOOL

TÄIENDAVID TEEMASID KOOLIKEEMIALE I

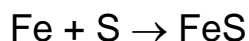
REDOKSREAKTSIOONID

Rein Pullerits

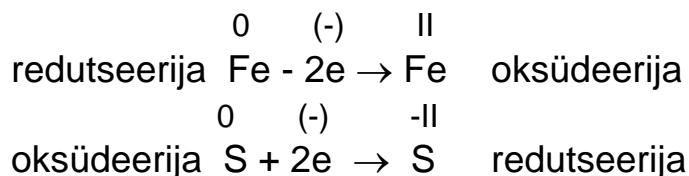
Õppevahend TK õpilastele
Tartu 2007

REDOKSREAKTSIOONID

Redoksreaktsioonides on seotud kaks vastandlikku protsessi: ühe elemendi redutseerumisega peab kaasnema teise elemendi oksüdeerumine



Selles reaktsioonis raud on redutseerija, mis oksüdeerus raud(II)iooniks ja väävel on oksüdeerija, mis redutseerus sulfiidiooniks.

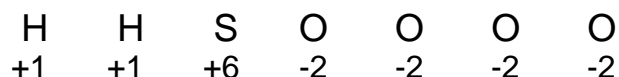


Redoksreaktsioonide korral toimub kõigi või osa valentselektronide ülekande ühtedelt aatomitelt, molekulidelt või ionidelt teistele aatomitele, molekulidele või ionidele ning muutub elementide oksüdatsiooniastme märk või suurus.

A. ELEMENDI OKSÜDATSIOONIASTME MÄÄRAMINE

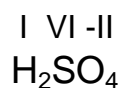
Oksüdatsiooniaste on formaalne suurus, mis näitab elemendi laengut ühendis eeldusel, et ühend koosneb üheaatomilistest ionidest.

H₂SO₄ koosneks järgmistest üheaatomilistest "ioonidest", mille laengud on märgitud aatomi sümboli alla



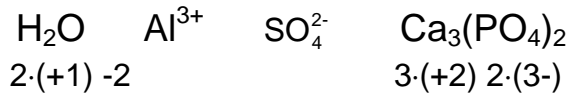
Tegelikkuses esinevad ainult vesinikioonid (H⁺), mistõttu ongi oksüdatsiooniaste formaalne suurus.

Oksüdatsiooniaste märgitakse molekulivalemis rooma numbriga aatomi kohale, kusjuures (+) märki ei kirjutata.



Aatomi "laeng(uid)" märgitakse araabia numbritega. Laengu (kaiooni laengu) puhul tuleb kasutada nii pluss kui ka miinusmärki, kusjuuresiooni

laengu märk kirjutatakse tema väärtuse taha, aatomi "laengu" märk tema väärtuse ette.



Oksüdatsiooniastme leidmisel tuleb silmas pidada järgmist.

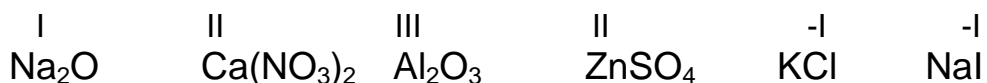
1. Ühe ja sama keemilise elemendi aatomite vahel moodustunud kovalentne side on mittepolaarne, sest ühine elektronipaar kuulub võrdselt mõlemale aatomile. Kumbki aatomitest ei loovuta elektrone ega võta neid juurde - moodustunud side ei anna aatomile oksüdatsiooniastet. Seega võrdub kõikide lihtainete oksüdatsiooniaste nulliga.

2. Side samade aatomite vahel (O–O, C≡C ja S–S) on kovalentne ja mittepolaarne ega muuda nende elementide oksüdatsiooniastet, seetõttu on vesinikperoksiidis (H–O–O–H), etüünis (H–C≡C–H) ja divesiniksulfiidis (H–S–S–H) on hapniku, süsiniku ja väevli oksüdatsiooniaste -1.

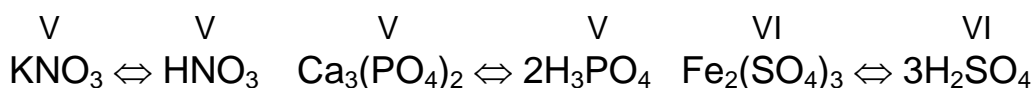
3. Kovalentse polaarse sideme korral on elektronegatiivsemal elemendil negatiivne oksüdatsiooniaste, sest ühine elektronipaar tõmmatakse elektronegatiivsema elemendi suunas. (Juurdevõetud elektronid annavad aatomile negatiivse, loovutatud elektronid positiivse oksüdatsiooniastme.)

4. Keemilises ühendis on vesinikul oksüdatsiooniaste I, hapnikul (kui puudub O–O side), on oksüdatsiooniaste -II. Eranditeks on hüdriidid, nagu naatriumhüdriid (NaH), kaltsiumhüdriid (CaH₂) jne. ning hapnikfluoriid OF₂, kus vesiniku ja hapniku oksüdatsiooniastmed -I ja II on erandid. (Vaata elektronegatiivsuste väärtusi.)

5. Ühendites on liitiumi, naatriumi ja teiste leelismetallide oksüdatsiooniaste I, magneesiumi ja leelismuldmetallide ning tsingi oksüdatsiooniaste II, alumiiniumi oksüdatsiooniaste III. Halogeniidides on halogeenide oksüdatsiooniaste -I



6. Soolades on happejäägi mittemetalli oksüdatsiooniaste sama, kui vastavates hapetes



Kolme esimese perioodi elementide elektronegatiivsuste väärtused

H
2,1

Li	Be	B	C	N	O	F
1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0

Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
0,9	1,2	1,5	1,8	2,1	2,5	3,0

Näide 1. Arvutada elementide oksüdatsiooniastmed pliidikromaadis PbCr_2O_7 .

Pliidikromaat on dikroomhappe $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ sool. Mõlema ühendi täielikul dissotsieerumisel tekib kahe negatiivse laenguga dikromaatioon $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Pb laeng on tundmatu (x). Molekul tervikuna on ilma laenguta, mis tähendab, et kõikide laengute summa võrdub nulliga.

$$\begin{array}{ccc} \text{PbCr}_2\text{O}_7 & & \\ x & 2- & x + 2- = 0 \\ & & x = 2 \end{array}$$

Seega Pb oksüdatsiooniaste on II ja järgnevalt saab leida kroomi oksüdatsiooniastme

a) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ laengu järgi

$$\begin{array}{ccc} -II & & VI -II \\ \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} & x = 6, \text{ seega} & \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \\ 2x - 14 = 2- & & \end{array}$$

b) PbCr_2O_7 aatomite oksüdatsiooniastmete järgi

$$\begin{array}{ccc} II & -II & \\ \text{PbCr}_2\text{O}_7 & x = 6, \text{ seega} & \text{PbCr}_2\text{O}_7 \\ +2 + 2x - 14 = 0 & & II \quad VI \quad -II \end{array}$$

Vastus: Pliidikromaadis on plii oksüdatsiooniaste II ja kroomi oksüdatsiooniaste VI.

Näide 2. Arvutada raua oksüdatsiooniaste ühendis $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ on väävelhappe sool, milles sulfaatiooni laeng on 2-.

$$\begin{array}{ccc} I & VI & -II \\ \text{H}_2 & \text{S} & \text{O}_4 \\ & & \text{SO}_4^{2-} \\ & & III \\ & & \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \quad x = 3 \end{array}$$

Vastus: Tina oksüdatsiooniaste $\text{Na}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$ on IV.

Näide 5. Leida vanaadiumi oksüdatsiooniaste ühendis $(\text{VO}_2)_2\text{SO}_4$.
Sulfaatiooni laeng on $2-$, hapniku oksüdatsiooniaste on $-II$.

$$\begin{array}{c} \text{V} \\ (\text{VO}_2)_2\text{SO}_4 \quad x = 5 \quad (\text{VO}_2)_2\text{SO}_4 \\ 2x + 4 \cdot (-2) + 2 = 0 \end{array}$$

Võib lähtuda ka iooni VO_2^{1+} laengust: $x + 2 \cdot (-2) = 1+$. (VO_2^{1+} laeng tuleneb sulfaatiooni SO_4^{2-} laengust.

Vastus: Ühendis $(\text{VO}_2)_2\text{SO}_4$ on vanaadiumi oksüdatsiooniaste V.

Näide 6. Määrata raua oksüdatsiooniaste ühendis Fe_3O_4 .

$$\text{Fe}_3\text{O}_4 \quad x = \frac{8}{3}$$

$$3x + 4 \cdot (-2) = 0$$

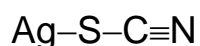
$$8/3$$

Fe_2O_3 murdarvulise oksüdatsiooniastme kirjutame araabia numbritega.

Vastus: Triraudtetraoksiidis on raua oksüdatsiooniaste $8/3$.

Näide 7. Määrata elementide oksüdatsiooniastmed ühendis AgSCN (hõbetiotsüanaat).

Lähtume sidemete arvust, mida antud elemendid võivad omada:

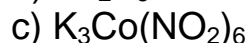


Hõbe on I rühma kõrvalalarühmas, mistõttu tema elektronegatiivsus on väevli elektronegatiivsusest väiksem. Lämmastiku elektronegatiivsus (3,0) on süsiniku omast (2,5) suurem. Seega N ja S omavad negatiivse oksüdatsiooniastme, Ag ja C positiivse.



Vastus: Ühendis AgSCN on hõbeda, väevli, süsiniku ja lämmastiku oksüdatsiooniastmed vastavalt I, $-II$, IV ja $-III$.

Harjutamiseks. Määrata a) Sb, b) As, c) Co, d) Cl, e) C, f) S oksüdatsiooniastmed alljärgnevatel ühendites:



Vastused: a) V, sest klooril on poolmetallist (Sb) suurem elektronegatiivsus, b) V, c) III, sest nitritioon saadakse lämmastikushappest (HNO₂), d) I, sest hapnikul on suurem elektronegatiivsus kui klooril, e) -II, sest orgaanilistes ühendites leitakse oksüdatsiooniaste brutovalemist (C₂H₆O), f) -I, sest ühend on

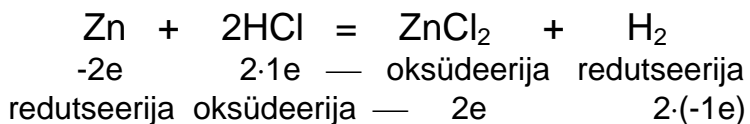


B. ELEKTRONIDE ÜLEMINEKUVÕRRANDITE KOOSTAMINE

Meil on vaja kindlaks teha need keemilised elemendid, mille oksüdatsiooniaste lähteainetes ja reaktsioonisaadustes on erinev. Redokssüsteemi saab mõtteliselt lahutada kaheks osaks: redutseerijaks, mis loovutab elektrone, ja oksüdeerijaks, mis neid liidab. Seega saab nii redutseerija kui oksüdeerija jaoks eraldi välja kirjutada elektronide üleminekuvõrrandid, mis võimaldavad määrata reaktsioonis osalenud elektronide arvu.

Redutseerijaks olev aatom lähteainete poolt moodustatud redokssüsteemis on oksüdeerijaks reaktsioonisaaduste poolt moodustatud redokssüsteemis ja vastupidi. Teineteise suhtes on sama element oksüdeerijana suurema ja redutseerijana väiksema oksüdatsiooniastmega.

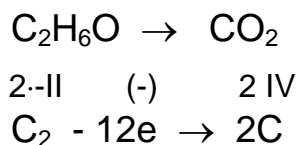
Näide.



Näeme, et keemilise elemendi ühe aatomi kohta loovutatud või liidetud elektronide arv jääb samaks, sõltumata sellest, kas kõnealune elemendi aatom kuulus lähteaine või saaduse koosseisu.

Kui palju elektrone liideti või loovutati, on mugav leida järgmise meetodilise võttega.

Korrutame aatomi oksüdatsiooniastme lähteoleku molekulis olevate aatomite arvuga. Sama teguriga korrutame aatomi oksüdatsiooniastme tema lõppolekus. Saadud "laengute" vahele paneme miinusmärgi ja liidame nad.



Saaduse molekulis olev aatomite arv ei oma tähtsust. Elektronide ülemineku leidmiseks peab olema sama arv aatomeid, mis lähteolekus.



Järelikult võib välja kirjutada elektronide üleminekuvõrrandi redutseerija ja oksüdeerija jaoks, valides redokssüsteemi algolekuks kas lähteained või saadused.

Reaktsiooni $Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2$ elektronide üleminekuvõrrandi



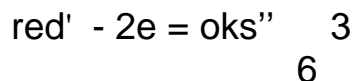
algolekuks on reaktsiooni lähteainete poolt moodustatud redokssüsteem (vasakpoolne). Vaadeldakse ainult keemiliste elementide sümbolite indekseid reaktsioonivõrrandi vasakul poolel.

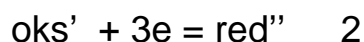
Parempoolsetel on algolekuks reaktsioonisaaduste poolt moodustatud redokssüsteem. Elektronide üleminekuvõrrandi vasakul poolel olevate keemiliste elementide sümbolitele kirjutatakse koefitsiendiks reaktsioonivõrrandi paremal poolel olevate elementide sümbolite indeksid (H).

C. REDOKSREAKTSIOONI VÕRRANDI KOEFITSIENTIDE LEIDMINE

Redoksreaktsiooni tasakaalustatud võrrandis peab iga keemilise elemendi aatomite arv lähteainetes ja saadustes olema võrdne. Samuti peab võrdne olema liidetud ja loovutatud elektronide arv, sest lähteained ja saadused on elektriliselt neutraalsed. Lihtsuse mõttes vaatleme aatomite ja elektronide vahetust molekulide vahel. Molekulidelt moolidele üleminek ei muuda arväärtusi. Elektronide üleminekuvõrrandid annavad redutseerijat sisaldava aine ühe molekuli poolt loovutatud ja oksüdeerijat sisaldava aine ühe molekuli poolt liidetud elektronide arvud. Nende arvude väikseima ühiskordse järgi saab leida, mitu redutseerija (red) ja oksüdeerija (oks) molekuli peab olema, et vahetataks võrdne arv elektrone.

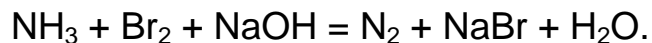
Näide.



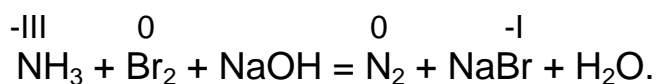


Kui meil on täisarv redutseerija molekule ja täisarv oksüdeerija molekule, siis nad saavad vahetada võrdse arvu elektrone juhul, kui mõlemal on vahetamiseks minimaalselt kuus elektroni. Kuus elektroni saadakse $6/2 = 3$ molekulist redutseerijast ja $6/3 = 2$ molekulist oksüdeerijast, mis ongi nende molekulivalemite koefitsientideks redoksreaktsiooni võrrandis.

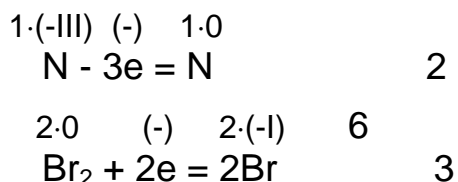
Ülesanne. Tasakaalustada redoksreaktsiooni võrrand



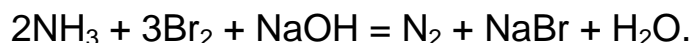
Teeme kindlaks need keemilised elemendid, mille oksüdatsiooniaste on lähteainetes ja saadustes erinev:



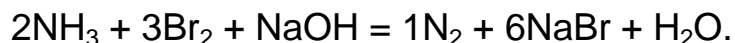
Lähtume redokssüsteemist, mille algolekuks on lähteained:



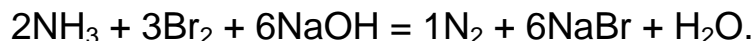
Kahe molekuli ammoniaagi NH_3 oksüdeerumisel (ammoniaak ise on redutseerija) ja kolme molekuli broomi Br_2 redutseerumisel (broom ise on oksüdeerija) osaleb 6 elektroni. Vastavad koefitsiendid kirjutame redoksreaktsiooni võrrandis nimetatud molekulide valemite ette:



Liidetud ja loovutatud elektronide seisukohalt on redokssüsteem tasakaalus. Lähtudes elektronide üleminekuvõrrandite abil leitud koefitsientidest jääb võrdsustada aatomite arv võrrandi paremal ja vasakul poolel. Vasakul on lämmastikku 2 ja broomi 6 aatomit. Saadustes aga on lämmastiku molekulis kaks lämmastikuaatomit ja naatriumbromiidi NaBr molekulis üks broomiaatom. Järelikult tuleb lämmastiku molekulivalemi ette koefitsient 1 ja naatriumbromiidi valemi ette 6, millega ongi nende ainete molekulide arv kindlaks määratud



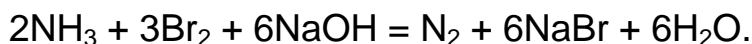
Naatriumhüdrosiidi molekulide arvu määrab 6 naatriumbromiidi molekuli:



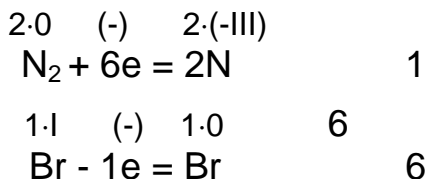
Lähteainetes on 2·3 vesinikuaatomit kahes ammoniaagi molekulis ning 6·1 vesinikuaatomit kuues molekulis naatriumhüdrosiidis. Kuues

naatriumhüdrosiidi molekulis on ka 6 aatomit hapnikku, mis annab saadusena 6 molekuli vett.

Vastus:



Antud reaktsiooni korral on sama tulemuseni võimalik jõuda ka redokssüsteemist, mille algolekuks on võetud reaktsioonisaadused:



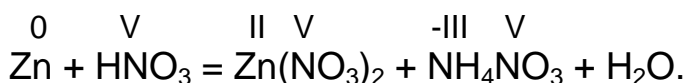
Enamikel juhtudel on redoksreaktsiooni võrrandit võimalik vahetult tasakaalustada siiski ainult võrrandi ühelt kindlalt poolelt lähtudes. Leitud koefitsientide õigsust saab kontrollida hapnikuaatomite arvu põhjal: neid peab võrrandi vasakul ja paremal poolel olema ühepalju.

D. REDOKSSÜSTEEMI ALGOLEKU VALIK

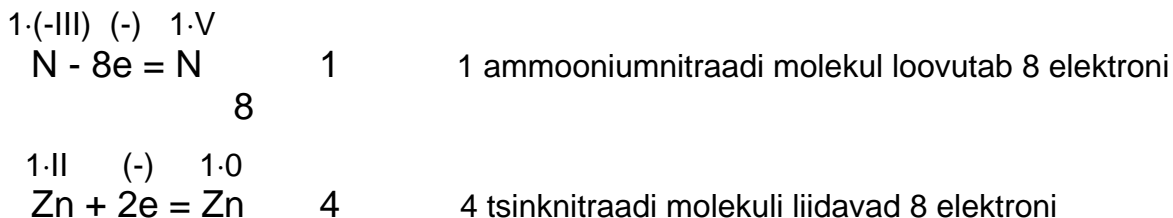
Et jõuda selgusele, kas kirjutada elektronide üleminekuvõrrandid lähteainete poolt moodustatud redokssüsteemi jaoks (leitud koefitsiendid kirjutatakse lähteainete ette) või saaduste poolt moodustatud redokssüsteemi jaoks (leitud koefitsiendid kirjutatakse saaduste ette), on vaja silmas pidada järgmist kahte reeglit.

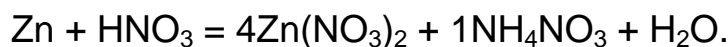
1. *Redokssüsteemi algolekuks valitakse reaktsioonivõrrandi see pool, kus ühel ja samal keemilisel elemendil on erinev oksüdatsiooniaste.*

Ülesanne. Tasakaalustada redoksreaktsiooni võrrand

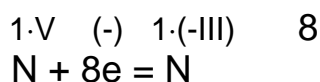
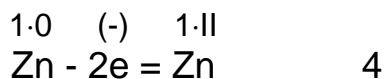


Saadustes on lämmastiku oksüdatsiooniaste kord V, kord -III, mistõttu redokssüsteemi algolekuks tuleb võtta võrrandi parem pool.





Kui antud reaktsiooni korral valida redokssüsteemi algolekuks võrrandi vasak pool, siis elektronide üleminekuvõrrandi järgi leitud molekulide arv



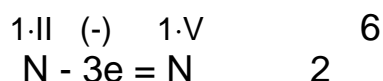
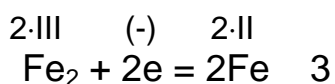
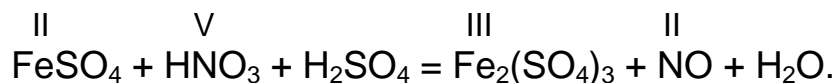
ei ole lämmastikhappe molekulivalemi koefitsiendiks.



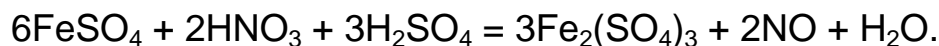
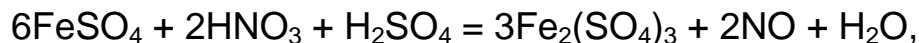
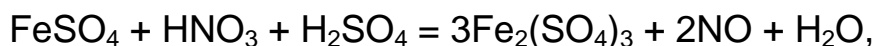
sest 4 molekuli tsinknitraadi tekitamiseks kulub 8 ja 1 molekuli ammooniumnitraadi tekitamiseks 2 lämmastikhappe molekuli, mis reaktsioonivõrrandi vasakul poolel lämmastikhappe molekulivalemi jaoks leitud koefitsiendis ei kajastu. Leitud koefitsient tuleks kirjutada ammooniumnitraadi molekulivalemi ette, sest ammooniumis oleva lämmastiku oksüdatsiooniaste muutus, kuid sel juhul ei pea me kinni eespool kirjeldatud meetodikast.

2. Kui redoksreaktsiooni võrrandis reeglina 1 kirjeldatud olukorda ei esine, siis tuleb koefitsiente hakata leidma sealtpoolt, kus oksüdatsiooniastet muutva aatomi sümbolil on paarisarvuline indeks.

Ülesanne. Tasakaalustada redoksreaktsiooni võrrand

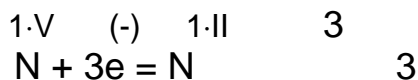
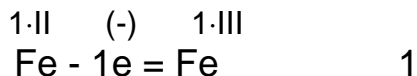


Redokssüsteemi algolekuks tuleb võtta võrrandi parem pool, kus liidetud ja loovutatud elektronide arvust tuleneb, et 2 molekuli lämmastikoksiidi ja 3 molekuli raud(III)sulfaati vahetavad võrdse arvu elektrone.



Vastus: $6\text{FeSO}_4 + 2\text{HNO}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 3\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$.

Valides selles reaktsioonis redokssüsteemi algolekuks võrrandi vasaku poole saadakse elektronide ülemineku mõlemas võrrandis paaritu arv elektrone, mis ei võimalda ilma täiendava tehteta (kahega korrutamata) reaktsioonivõrrandit tasakaalustada.

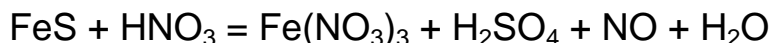


Kolmest molekulist raud(II)sulfaadist (FeSO_4) pole võimalik saada täisarvulist hulka raud(III)sulfaadi [$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$] molekule.

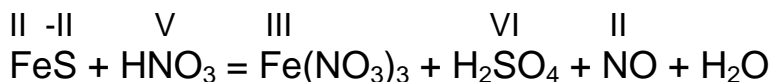
Tähelepanu: Redoksreaktsiooni võrrandi koefitsientide leidmisel ei kirjutata reaktsioonivõrrandit mitu korda ümber, vaid kõik arvutused tehakse ühe ja sama võrrandiga. Mitmekordse ümberkirjutamisega püüdsime koefitsientide leidmise järjekorda ainult näitlikustada.

**E. KOEFITSIENTIDE LEIDMINE REDOKSREAKTSIOONIDES,
KUS SAMAS ÜHENDIS MÕLEMAD KEEMILISED ELEMENDID
MUUDAVAD OKSÜDATSIOONIASTET**

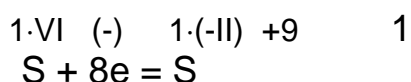
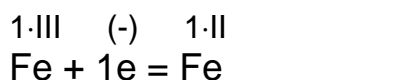
Ülesanne. Tasakaalustada redoksreaktsiooni võrrand



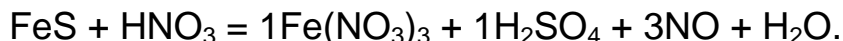
Raud(II)sulfiid FeS on divesiniksulfiidhappe H_2S sool. Antud redoksreaktsioonis muutub raudsulfiidis nii raua kui ka väävli oksüdatsiooniaste:



Vastavalt reeglile 1 valime redokssüsteemi algolekuks reaktsioonivõrrandi parema poole, sest selles on lämmastik nitraatioonina (oksidatsiooniaste V) ja oksiidina (oksidatsiooniaste II).

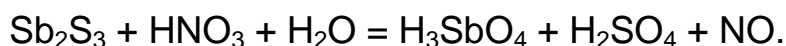


Antud redokssüsteemis on oksüdeerijaks raud(III)nitraat ja väävelhape. Eeldame, et nende molekule peab olema ühepalju, sest lähteaineks on FeS. Kui mõlemad molekule on üks, siis liidavad nad summaarselt üheksa elektroni. Liidetud ja loovutatud elektronide väikseimast ühiskordsest tuleneb, et 9 elektroni loovutatakse 3 molekuli lämmastikoksiidi poolt. Saadud molekulide arvud on reaktsioonivõrrandi parema poole koefitsientideks:

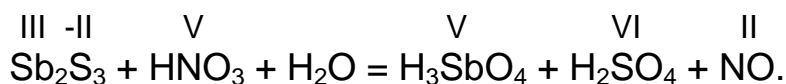


Vastus: $1\text{FeS} + 6\text{HNO}_3 = 1\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 1\text{H}_2\text{SO}_4 + 3\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}.$

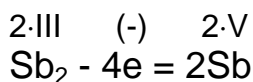
Ülesanne. Tasakaalustada redoksreaktsiooni võrrand



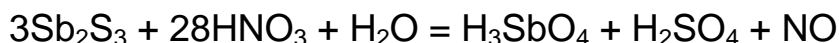
Antimon(III)sulfiid Sb_2S_3 on divesiniksulfiidhappe H_2S sool. Antud reaktsioonis muutub nii antimoni kui ka väävlü oksüdatsiooniaste:



Reeglile 1 vastavat olukorda pole, reegli 2 järgi tuleb valida redokssüsteemi algolekuks võrrandi vasak pool, sest antimoniil on paarisarvuline indeks.



Võrdse arvu elektrone (84) vahetavad 3 molekuli antimon(III)sulfiidi ja 28 molekuli lämmastikhapet. Need on reaktsioonivõrrandi vasaku poole koefitsientideks.

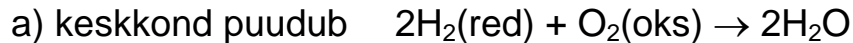


Vastus: $3\text{Sb}_2\text{S}_3 + 28\text{HNO}_3 + 4\text{H}_2\text{O} = 6\text{H}_3\text{SbO}_4 + 9\text{H}_2\text{SO}_4 + 28\text{NO}$

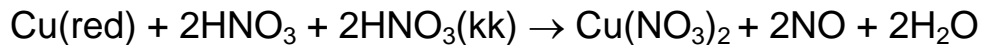
F. KOEFITSIENTIDE LEIDMINE "KESKKONNA" MEETODIL

Redoksreaktsioonide kulgemise vajalikuks tingimuseks on sobivate redokspotentsiaalidega oksüdeerija ja redutseerija olemasolu (vt. Hergi Karik, Vello Past "Keemilised elemendid, ühendid & reaktsioonid", Tallinn "Koolibri", 1996, lk.145-155). Paljudel juhtudel on lisaks vaja veel reaktsioonisaaduste

“sidujat”, sest ka saadused peavad summaarselt jääma elektriliselt neutraalseks. Nimetame seda kolmandat komponenti keskkonnaks (kk), mis võib olla happeline, aluseline või neutraalne.



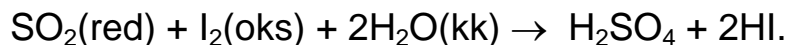
b) keskkond on happeline



c) keskkond on aluseline

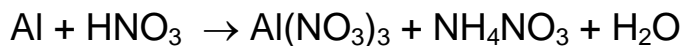


d) keskkond on neutraalne

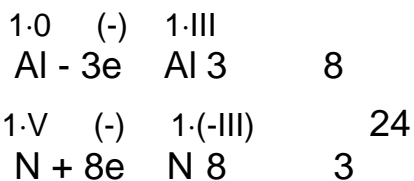
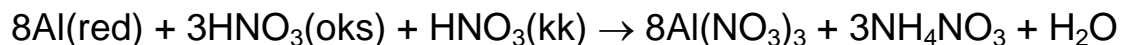


Keskkonna eraldi väljatoomisega on võimalik redoksreaktsiooni tasakaalustada lähteainete poolt.

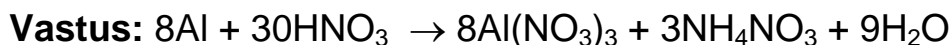
Ülesanne. Tasakaalustada reaktsioonivõrrand



Saadustes nitraatioonide olemasolu tõttu peab keskkonnaks olema lämmastikhape.



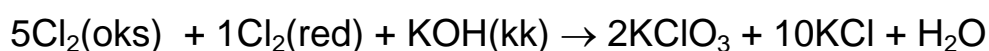
Koefitsiendid 8 ja 3 lähevad lähteainetes *red* ja oks ning saadustes vastavalt *oks* ja *red* ette. Nitraatioonide arv saadustes ($8 \cdot 3 + 3 \cdot 1 = 27$) on keskkonna kordajaks. Oksüdeerija ja keskkonna koefitsientide summa annab tasakaalustatud reaktsioonivõrrandis lämmastikhappe koefitsiendi ($3 + 27 = 30$). Vee molekulide arv leitakse vesiniku aatomite arvu võrdsusest võrrandi paremal ja vasakul pool ($30 = 3 \cdot 4 + 2x$; $x = 9$)

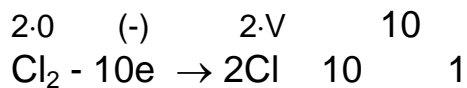
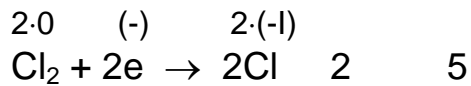


Ülesanne: Tasakaalustada reaktsioonivõrrand



See on disproportsioneerumise reaktsioon. Cl_2 on nii oksüdeerijaks kui ka redutseerijaks, keskkonnaks on KOH.

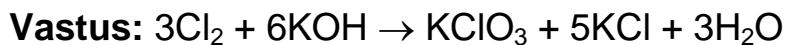




Kui vasakul on oksüdeerijana 5Cl_2 ja redutseerijana 1Cl_2 , siis paremal on redutseerijana 10KCl ning 2KClO_3 , sest aatomite arv peab jääma samaks.



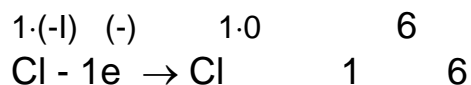
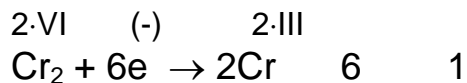
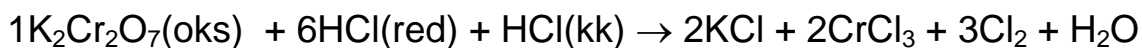
Et kõik koefitsiendid jaguvad kahega, siis saame



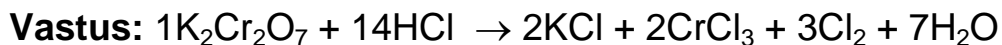
Ülesanne: Tasakaalustada reaktsioonivõrrand



Kloriidioonid saadustena nõuavad keskkonnana HCl-i



$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ koefitsient 1 võimaldab kirjutada koefitsiendi 2 KCl ette. Saadustes on kloriidioone 8, järelkult peab ka keskkonna koefitsient olema sama.



ELEKTROLÜÜS

Redoksprotsesse saab esile kutsuda välise elektrivoolu allika poolt.

Elektrolüüsiks nimetatakse elektrolüüdi lahuses või sulatatud elektrolüüdis elektrivoolu toimel kulgevat redoksprotsessi.

Nii elektrolüüdi lahuses kui sulatatud elektrolüüdis toimub ionide kaootiline liikumine. Sukeldades elektrolüüti inertsed elektrodid ja rakendades nende vahel alalispinge, hakkavad katioonid liikuma negatiivse ja anioonid positiivse elektroodi suunas. Nendel elektroodidel toimub redutseerumise (katood) ja oksüdeerumise (anood) protsess. Elektrolüüsil muunduvad kõigepealt need osakesed, mis kergemini kas katoodil redutseeruvad või

anoodil oksüdeeruvad. Selle kvalitatiivseks iseloomustajaks on standardpotentsiaal (redokspotentsiaal standardtingimustel) (vt. H.Karik, U.Palm, V.Past "Üldine ja anorgaaniline keemia", Tallinn, "Valgus", 1981, lk.202-215), mille alusel on koostatud pingerida

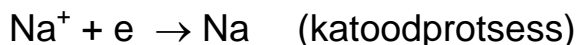
K Ba Ca Na Mg Al Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn Pb H₂ Cu Hg

Mida väiksem on standardpotentsiaal, seda kergemini lihtaine oksüdeerub ja seda raskemini temaioon redutseerub.

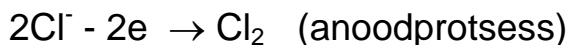
Näiteks, kui lahuses on Cu⁺⁺ ja Zn⁺⁺, siis kõigepealt redutseeruvad Cu⁺⁺ ioonid. Zn⁺⁺ ioonid hakkavad redutseeruma alles siis, kui Cu⁺⁺ on redutseerunud. Sellega seletubki, miks vasakul asuvad metallid redutseerivad paremal asuvate metallide ioone. Elektrivoolu oksüdeeriv-redutseeriv toime on palju kordi tugevam keemiliste ühendite vastavast toimest, sest me saame elektrodide vahelist potentsiaali vastavalt vajadusele reguleerida.

Sulatatud elektrolüütide elektrolüüs süsinikelektroodidega

Sulatatud NaCl-s liiguvad Na⁺ ioonid miinuslaenguga elektrodile, kus nad redutseeruvad



Cl⁻ ioonid oksüdeeruvad positiivsel elektrodil

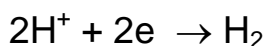


Vesilahuste elektrolüüs

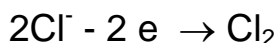
a) NaCl vesilahuse elektrolüüs süsinikelektroodidega

Lahuses on peale Na⁺ ja Cl⁻ ioonide veel tühine kogus H⁺ ja OH⁻ ioone.

Negatiivselt laetud elektrodile liiguvad Na⁺ ja H⁺ ioonid. Positiivselt laetud elektrodile (anoodile) liiguvad Cl⁻ ja OH⁻ ioonid. Na⁺ ioonide redutseerumiseks on katoodi potentsiaal liialt suur, sest vooluallikast saadud elektronid kulutatakse H⁺ redutseerimiseks



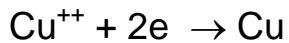
Anoodil toimub Cl⁻ oksüdeerumine



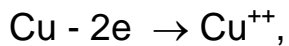
OH⁻ ionide oksüdeerumiseks pole anoodi potentsiaal piisavalt suur. Vooluallikas ei saa luua vajalikku elektronide defitsiiti, sest Cl⁻ oksüdeerumine annab elektrone piisavalt juurde.

b) CuCl₂ elektrolüüs vaskelektroodidega

Katoodil (sõltumata elektroodi materjalist) redutseeruvad vaskioonid



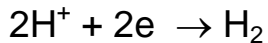
Anoodil oksüdeerub vask



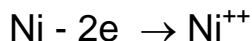
sest Cl⁻iooni oksüdeerumiseks on vajalik suurem elektronide defitsiit, mida aga vase oksüdeerumise tõttu ei saa tekkida.

c) NiCl₂ elektrolüüs nikkelelektroodidega

Katoodil redutseeruvad nii Ni⁺⁺ kui H⁺ ionid. Selline vesiniku kooseraldumine esineb pingerea kõikide metallidega alates alumiiniumist kuni vesinikuni



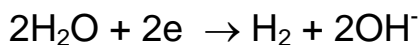
Anoodil toimub Ni oksüdeerumine



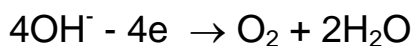
Muud protsessid on välistatud, sest Ni oksüdeerumise tõttu jääb elektroodi potentsiaal väikeseks.

d) NaOH lahuse elektrolüüs süsinikelektroodiga

Katoodil eraldub vesinik. Lagunevad vee molekulid, sest vesinikioone on liialt vähe



Anoodil oksüdeeruvad OH⁻ ionid



OH⁻ ionid oksüdeeruvad kõrgemal potentsiaalil kui halogeenid:



Hapnikku sisaldavate hapete anioonid oksüdeeruvad vee molekulidest (õigemini elektrivoolu toimel nende dissotsiatsioonil tekkinud OH⁻ ionidest) kõrgemal potentsiaalil.

e) Na₂SO₄ vesilahuse elektrolüüs süsinikelektroodiga

Katoodil redutseeruvad vesinikioonid



Anoodil oksüdeeruvad OH⁻ ionid



Märkus: Inertse elektroodina võetakse tavaliselt süsinikelektrood, mis anoodprotsessis ei oksüdeeru. Olenevalt metallist ei pruugi anoodiks olev metall "lahustuda", kuna ta võib passiveeruda või kattuda tiheda oksiidi kihiga (näiteks, Fe, Al, Pb).

FARADAY SEADUSED

1. Elektroodil eralduva või reageeriva aine mass m on võrdeline lahust läbiva elektrihulgaga $Q = I \cdot t$,

kus I on voolutugevus amprites ja t on aeg sekundites.

$1 \text{ A} \cdot \text{sek} = \text{kulon}$ $1 \text{ mool (elektrone)} \Leftrightarrow 96\,485 \text{ kulonit} = 96\,500 \text{ kulonit} = F$

F = Faraday arv

2. Aine mass m on võrdeline selle aine molaarmassiga M ja pöördvõrdeline reaktsiooni üksikaktist osavõtvate elektronide arvuga z

$$m(\text{g}) = I(\text{A}) \cdot t(\text{sek}) \cdot \frac{1 \text{ mol}}{z \cdot F(\text{A} \cdot \text{sek})} \cdot M \text{ g/mol}$$

Ülesanne. Mitu grammi Cu sadeneb 1,00 tunni jooksul, kui voolutugevus on 8,50 A ja vase molaarmass on 63,5 g/mol.

$$m = 8,5 \text{ A} \cdot 1,00 \text{ tund} \cdot \frac{3600 \text{ sek}}{1,00 \text{ tund}} \cdot \frac{N_A(\text{elektr})}{96500 \text{ A} \cdot \text{sek}} \cdot \frac{1 \text{ aat}}{2(\text{elektr})} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{N_A(\text{aat})} \cdot 63,5 \text{ g/mol} = 10,1 \text{ g}$$

Vastus: 1,00 tunni vältel eraldub 8,5 A voolutugevusel 10,1 g vaske.

Et mitte valemit pähe õppida, saab elektrolüüsi ülesannet lahendada tavalise molaararvutuse ülesandena, kus üheks reagentiks võetakse lisaks veel elektronid.



Siit tuleb vastavus, mida kasutame molaararvutuse algoritmi rakendamiseks

$$\begin{array}{ccc} m & & 8,5 \text{ A} \cdot 1 \text{ h} \cdot 3600 \text{ s/h} \\ \text{Cu} & \Leftrightarrow & 2e^- \\ 65,3 \text{ g/mol} & & 96485 \text{ A} \cdot \text{s} \end{array}$$

$$m(\text{Cu}) = \frac{1}{2} \cdot 8,5 \text{ A} \cdot 3600 \text{ s} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{96485 \text{ A} \cdot \text{s}} \cdot 65,3 \text{ g/mol} = 10,1 \text{ g}$$

Ülesanne. Arvutada katiooni laeng, mille aatommass on 207, kui elektrolüüsil voolutugevusega 60 mA 66 min jooksul suurenes katoodi mass 0,254 grammi võrra.

$$\text{Valemist } m = \frac{I \cdot t}{z \cdot F} \cdot M \quad \text{saame} \quad z = \frac{I \cdot t \cdot M}{F \cdot m} = \frac{n(\text{elektr})}{n(\text{aat})}$$

$$z = 0,060 \text{ A} \cdot 3960 \text{ sek} \cdot \frac{1 \text{ mol}(\text{elektr})}{96500 \text{ A} \cdot \text{sek}} \cdot \frac{207 \text{ g}}{1 \text{ mol}(\text{aat})} \cdot \frac{1}{0,254 \text{ g}} = 2$$

Vastus: Katiooni laeng on 2.

Kirjandus:

R.Ott, A.Piksarv, E.Talts "Keemia ülesannete kogu", Tallinn, "Valgus", 1983.

R.Pullerits, M.Mölder. Keemiaülesannete lahendamine. Tallinn, Avita, 2000, 2001