



Γενική – Ανόργανη Χημεία

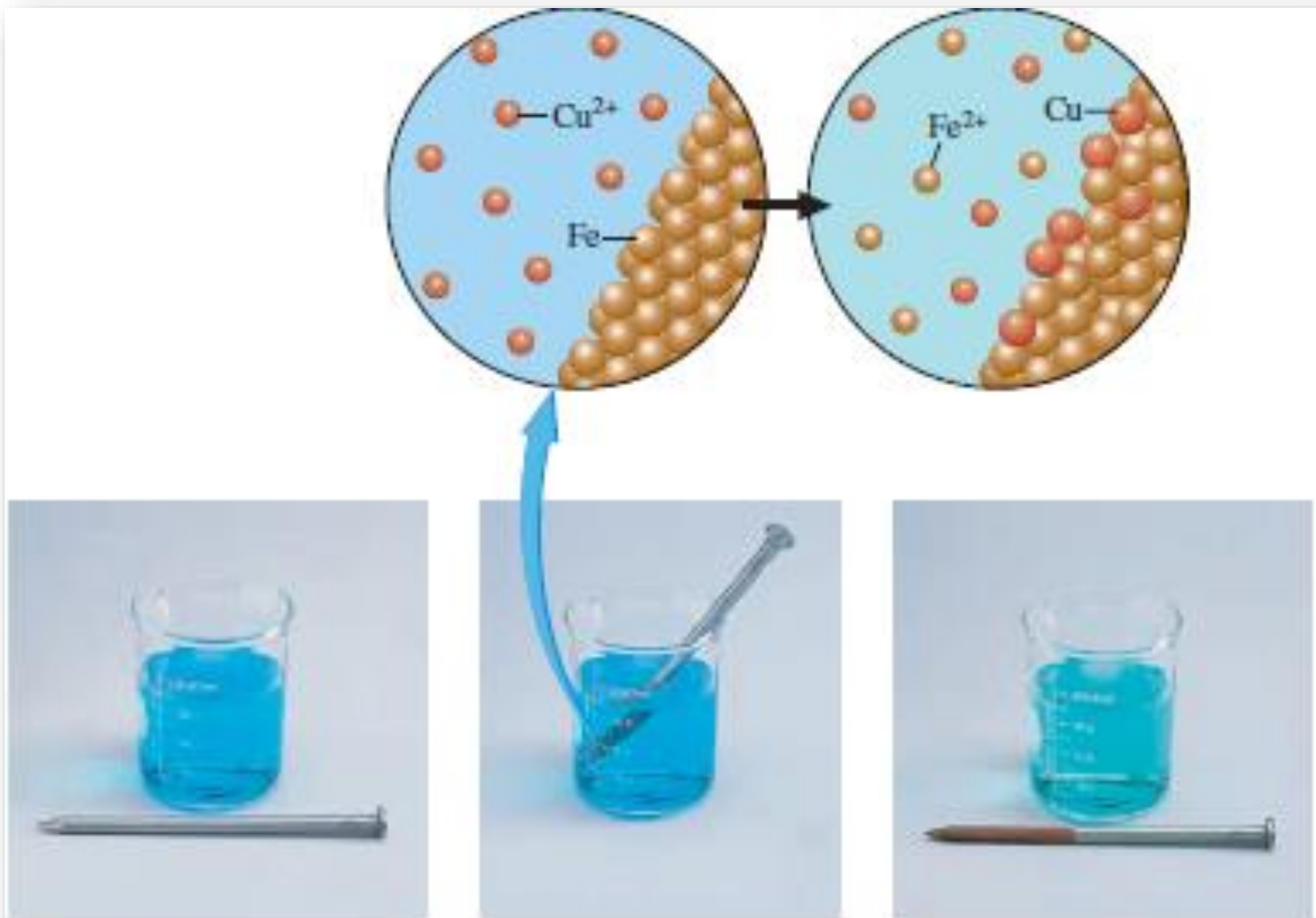
- **ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗ:** Βασικές αρχές, ημιαντιδράσεις οξειδοαναγωγής, ισοστάθμιση αντιδράσεων οξειδοαναγωγής, Κατασκευή και Συμβολισμός Βολταϊκών στοιχείων, Δυναμικό στοιχείου, Πρότυπα Δυναμικά στοιχείων, Σταθερές ισορροπίας από τιμές δυναμικών στοιχείων

Αντιδράσεις Οξείδωσης-Αναγωγής

Ως αντιδράσεις οξείδωσης – αναγωγής, ορίζονται εκείνες που: « εμπεριέχουν μεταφορά ηλεκτρονίων από μια οντότητα σε άλλη ή μεταβολή στον αριθμό οξείδωσης». (Σύγχρονη Γενική χημεία, Ebbing Gammon, 10^η έκδοση)

Αριθμός οξείδωσης

- Ο όρος αριθμός οξείδωσης, αποδίδεται:
 - στο πραγματικό φορτίο του ατόμου εάν το άτομο εμφανίζεται στην ένωση ως μονοατομικό ιόν,
 - στο υποθετικό φορτίο που αποδίδεται στο άτομο με βάση κάποιους κανόνες.
- Αύξηση του αριθμού οξείδωσης ενός ατόμου, δηλώνει πως το άτομο υφίσταται οξείδωση.
- Μείωση του αριθμού οξείδωσης ενός ατόμου, δηλώνει ότι το άτομο υφίσταται αναγωγή.
- Σε μια αντίδραση η οξείδωση και η αναγωγή συμβαίνουν ταυτόχρονα.

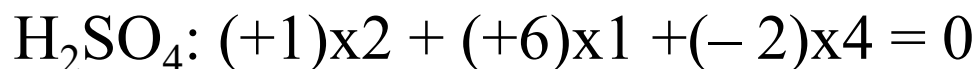


Ebbing Gammon, General Chemistry, 9th Edition

Κανόνες για τους αριθμούς οξείδωσης

- Ο αριθμός οξείδωσης ατόμου στη στοιχειακή του κατάσταση είναι μηδέν.
- Ο αριθμός οξείδωσης ατόμου σε μονοατομικό ιόν είναι ίσος με το φορτίο του ιόντος.
- Το αλγεβρικό άθροισμα των αριθμών οξείδωσης όλων των ατόμων που συνιστούν μια χημική ένωση είναι μηδέν. Π.χ. Στην ένωση θειικό οξύ :

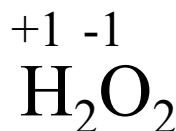
+1 +6 -2



- Ο αριθμός οξείδωσης του φθορίου στις ενώσεις του είναι πάντοτε -1. Τα υπόλοιπα αλογόνα, Cl, Br, I έχουν σε δυαδικές ενώσεις αριθμό οξείδωσης -1, εκτός εάν το δεύτερο στοιχείο είναι οξυγόνο ή άλλο αλογόνο που βρίσκεται πιο ψηλά στον ΠΠ.

Κανόνες για τους αριθμούς οξείδωσης

- Ο αριθμός οξείδωσης του υδρογόνου είναι +1 στις περισσότερες ενώσεις του με αμέταλλα (π.χ. HCl). Ο αριθμός οξείδωσης του υδρογόνου είναι -1 στις δυαδικές ενώσεις του με τα μέταλλα (π.χ. NaH).
- Ο αριθμός οξείδωσης του οξυγόνου είναι πάντοτε -2, εκτός από τα υπεροξείδια όπου είναι -1.



- Ο αριθμός οξείδωσης των μετάλλων είναι πάντοτε θετικός. Τα περισσότερα αμέταλλα εμφανίζονται άλλοτε με θετικό και άλλοτε με αρνητικό αριθμό οξείδωσης. Για παράδειγμα το S έχει αριθμό οξείδωσης -2 στο H_2S ενώ στο SO_2 +4.

Υπολογισμός αριθμού οξείδωσης στοιχείου σε ένωση του. Π.χ. Υπολογισμός αριθμού οξείδωσης S στις ενώσεις Na_2SO_4 και Na_2SO_3

	Na_2SO_3	Na_2SO_4
Αρ. οξ. Na	$2 \cdot x(+1) = +2$	$2 \cdot x(+1) = +2$
Αρ. οξ. O	$3x(-2) = -6$	$4 \cdot x(-2) = -8$
Άθροισμα	-4	-6
S	+4	+6
Άθροισμα	0	0

- Ημιαντίδραση: Καλείται το ένα από τα δύο μέρη μιας αντίδρασης οξείδωσης-αναγωγής.
- Η ημιαντίδραση κατά την οποία παρατηρείται απώλεια ηλεκτρονίων καλείται οξείδωση.
- Η ημιαντίδραση κατά την οποία παρατηρείται αύξηση του αριθμού ηλεκτρονίων, καλείται αναγωγή.
- Οξειδωτικό μέσο καλείται η οντότητα που οξειδώνει μια άλλη, ενώ η ίδια ανάγεται.
- Αναγωγικό μέσο καλείται η οντότητα που ανάγει μια άλλη ενώ η ίδια οξειδώνεται.



οξείδωση



αναγωγικό μέσο οξειδωτικό μέσο

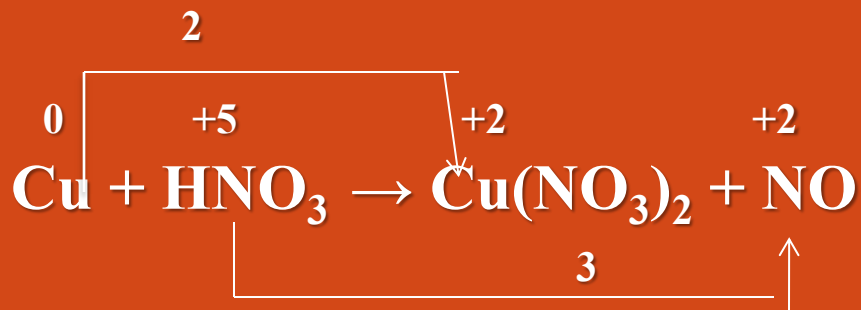
αναγωγή

Εύρεση συντελεστών οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων με βάση τη μεταβολή αριθμού οξείδωσης

Γράφουμε στο πρώτο μέλος τα αντιδρώντα και στο 2^ο τα προϊόντα



Υπολογίζουμε τη μεταβολή του αριθμού οξείδωσης



Με δεδομένο ότι ο αριθμός οξείδωσης του Cu αυξάνει κατά δύο και του αζώτου κατά 3



Με βάση τους συντελεστές στο 2^ο σκέλος της αντίδρασης, γράφουμε και τους συντελεστές στο 1^ο



Προσθέτουμε στο 2^ο σκέλος όσα νερά χρειάζονται:



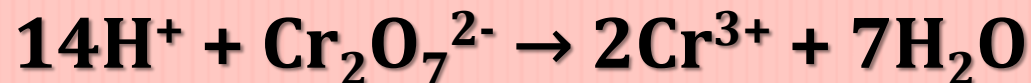
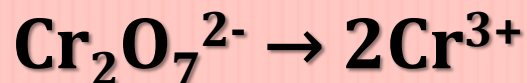
Εύρεση συντελεστών οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων με βάση τη μέθοδο των ημιαντιδράσεων

Γράψτε την οξείδωση Fe^{2+} σε Fe^{3+} από $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ σε όξινο διάλυμα

Γράφουμε τις ημιαντιδράσεις

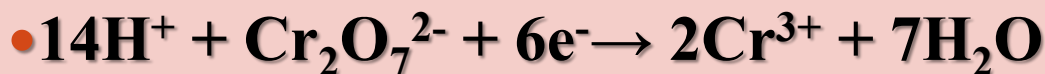
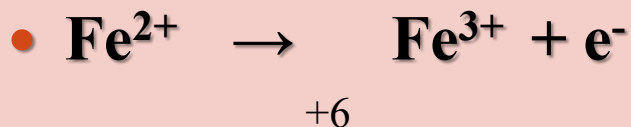
Οξείδωση $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ Αναγωγή $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$

Ισορροπούμε στις ημιαντιδράσεις τα άτομα και τα άτομα οξυγόνου και υδρογόνου



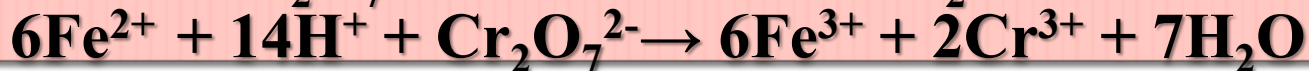
- Τα ηλεκτρόνια προστίθενται για να εξισώσουν το φορτίο σε κάθε ημιαντίδραση. Προστίθενται στην πλευρά που είναι πιο θετική

Συνολική μεταβολή 1



Συνολική μεταβολή $2 \times 3 = 6$

Πολλαπλασιάζουμε με κατάλληλους αριθμούς ώστε από την τελική συνολική αντίδραση να εξαλείφονται τα e^-

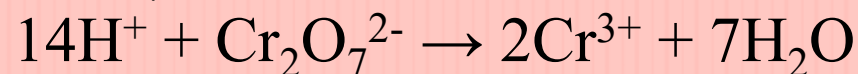
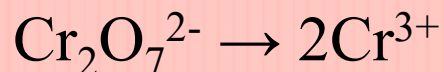
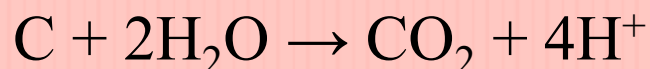
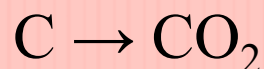


Γράψτε την οξείδωση C σε CO₂ από Cr₂O₇²⁻ σε όξινο διάλυμα

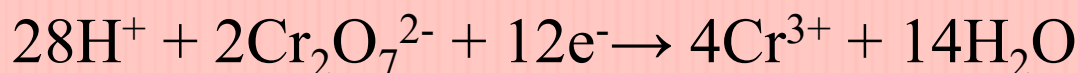
Γράφουμε τις ημιαντιδράσεις



Ισορροπούμε στις ημιαντιδράσεις τα άτομα (H, O στο τέλος).



Προσθέτουμε όσα e⁻ χρειάζονται και πολλαπλασιάζουμε με κατάλληλους συντελεστές ώστε τελικά να εξαλείφονται.

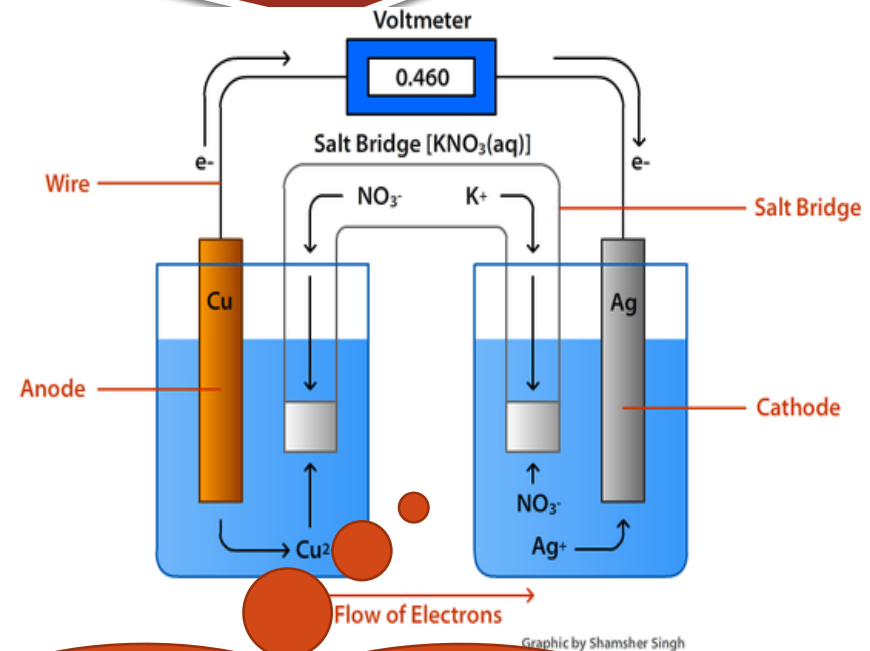


Γαλβανικά στοιχεία(Βολταϊκά στοιχεία)

Πειραματικές διατάξεις στις
οποίες παράγεται ηλεκτρικό
ρεύμα μέσω μιας αυθόρμητης
χημικής εξίσωσης

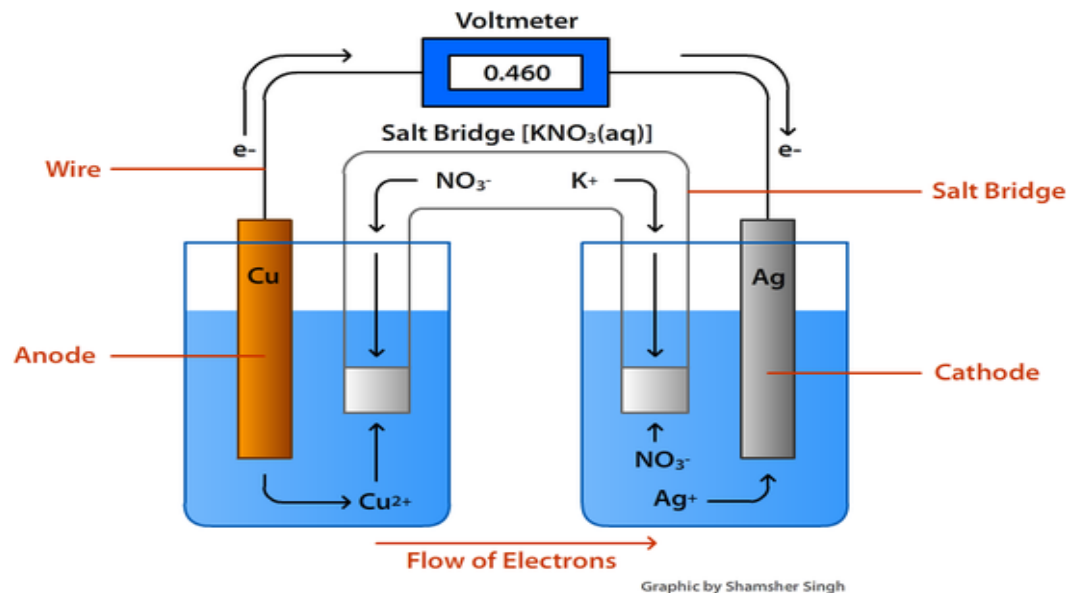
Γαλβανικά στοιχεία (Βολταϊκά στοιχεία)

- Αποτελούνται από δύο ημιστοιχεία, των οποίων τα ηλεκτρόδια εξωτερικά, συνδέονται με αγωγό. Αν στον τελευταίο παρεμβληθεί βολτόμετρο, μπορεί να μετρηθεί η διαφορά δυναμικού, ενώ αν συνδεθεί αμπερόμετρο μπορεί να μετρηθεί η ένταση του ρεύματος.



Η γέφυρα προμηθεύει κατιόντα και ανιόντα τα διαλύματα. Τα ιόντα αυτά, αντικαθιστούν αυτά που καταναλώνονται στα ηλεκτρόδια.

Έτσι κλείνει το κύκλωμα, άρα μπορεί να υπάρχει κίνηση φορτίων από το ένα στο άλλο δοχείο.



Αυτή η διαφορά δυναμικού, είναι υπεύθυνη για τη διεξαγωγή αντιδράσεων

Αναπτύσσεται διαφορά δυναμικού μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων

- 1) Υπάρχει κίνηση e^- στο διάλυμα άρα εμφάνιση ηλεκτρικού ρεύματος στο εξωτερικό κύκλωμα
- 2) Υπάρχει κίνηση ιόντων στη γέφυρα άλατος

Άνοδος

- Άνοδος το ηλεκτρόδιο στο οποίο γίνεται οξείδωση, ανεξάρτητα από το δυναμικό του ηλεκτροδίου και την ουσία που οξειδώνεται

Κάθοδος

Κάθοδος το ηλεκτρόδιο στο οποίο γίνεται αναγωγή, ανεξάρτητα από το δυναμικό του ηλεκτροδίου και την ουσία που ανάγεται



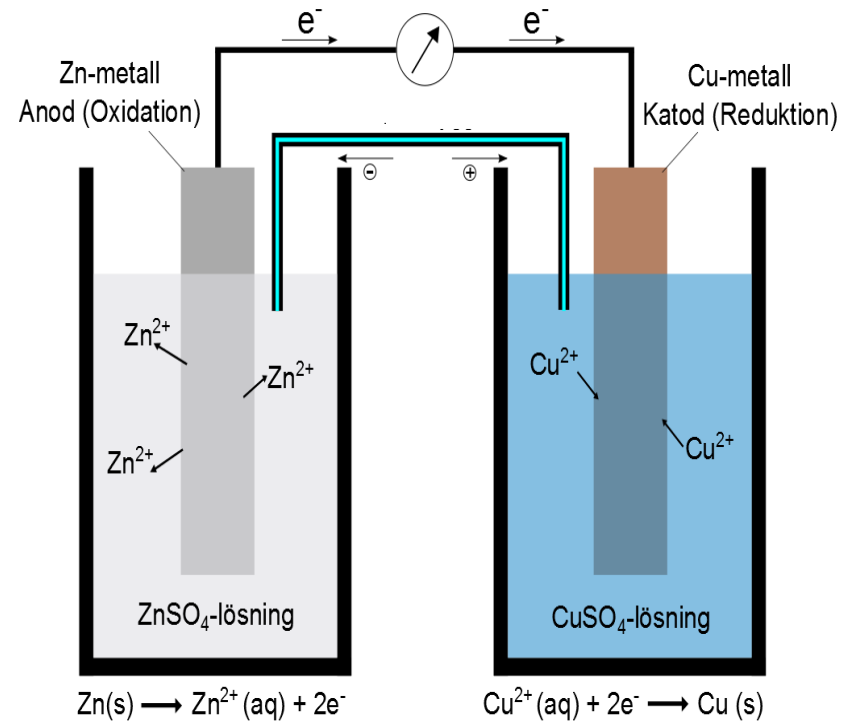
Τα δύο
ημιστοιχεία
διαχωρίζονται
με διπλή
κάθετη
γραμμή

Αριστερά
γράφεται το
ημιστοιχείο με
το μικρότερο
δυναμικό

Συμβολισμός αλλαγής
φάσης μεταξύ
ηλεκτροδίου και
ηλεκτρολυτικού
διαλύματος με απλή
γραμμή

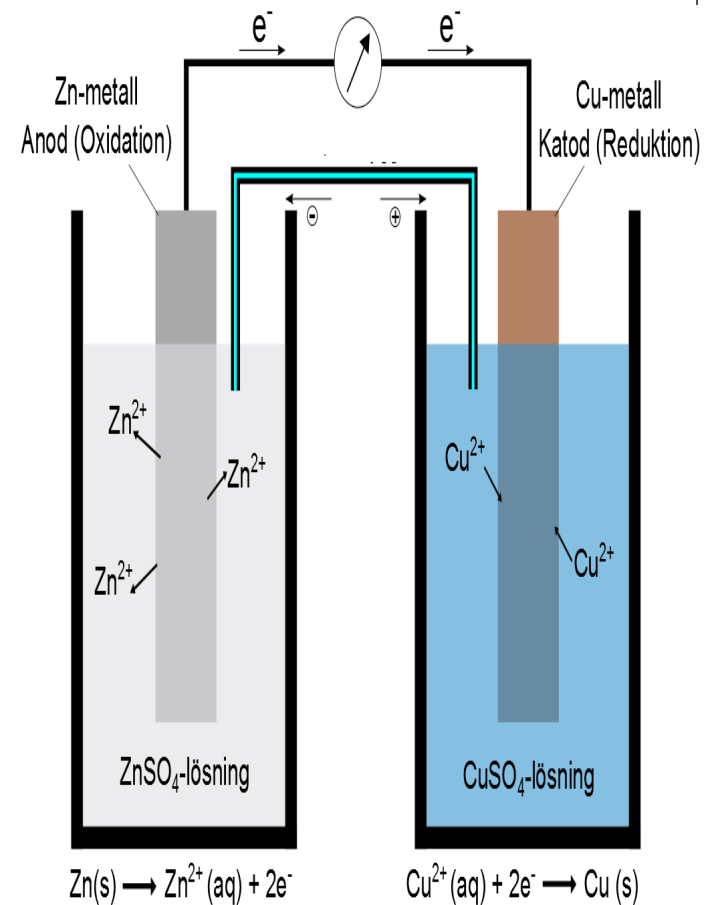
Στοιχείο Daniell το πιο κλασικό παράδειγμα γαλβανικού στοιχείου

- Στο αριστερό ποτήρι, υπάρχει διάλυμα ZnSO_4 1 M, στο οποίο υπάρχει βυθισμένο έλασμα Zn
- Στο δεξιό ποτήρι, υπάρχει διάλυμα 1 M CuSO_4 , στο οποίο βρίσκεται βυθισμένο σύρμα Cu.
- Συνδέουμε τα ελάσματα Cu και Zn με βολτόμετρο και κλείνουμε με γέφυρα άλατος το κύκλωμα.

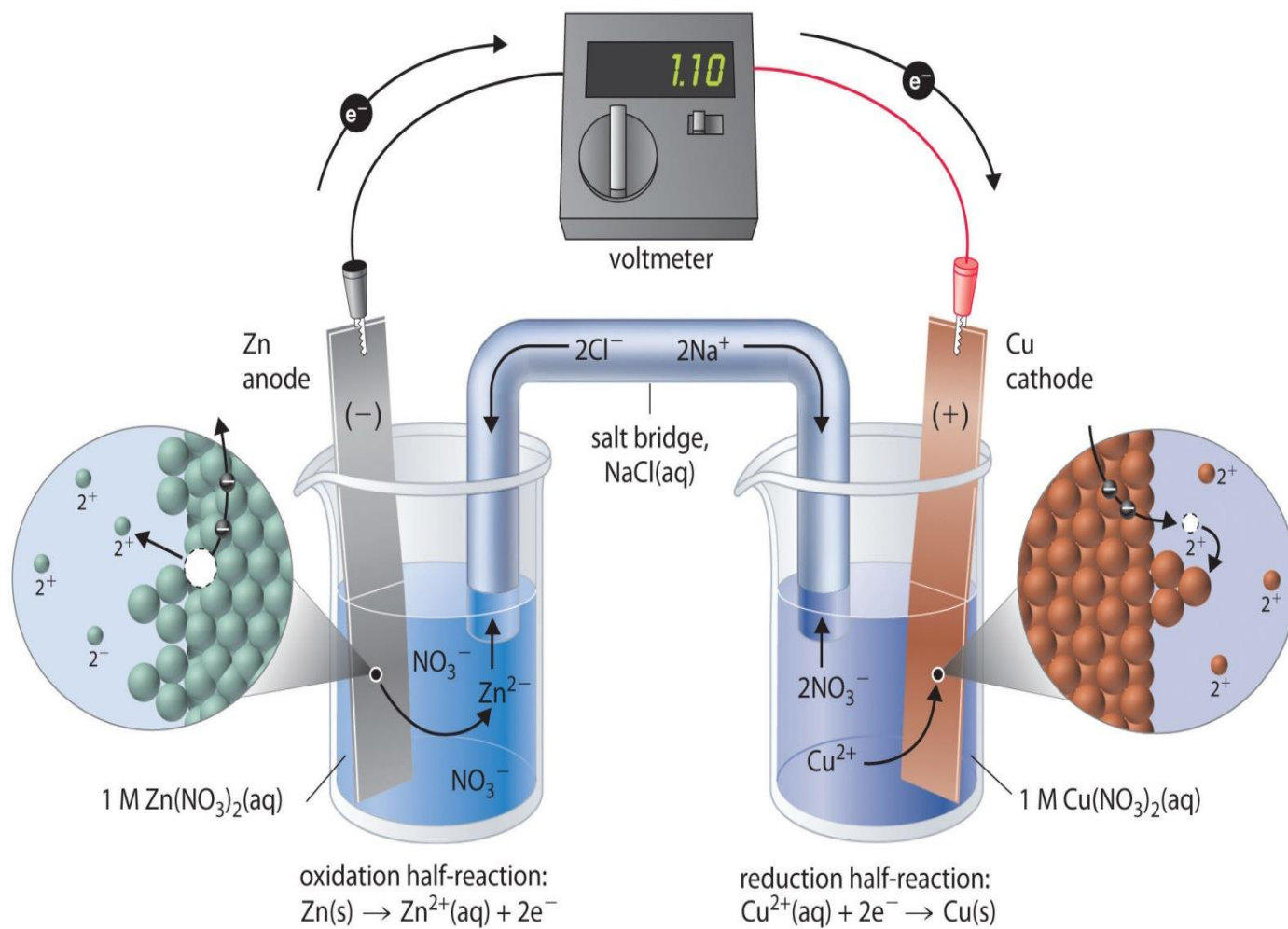


<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Daniell-element.png>

- Πριν κλείσει το κύκλωμα, στο ημιστοιχείο του Zn, έχει αποκατασταθεί η ισορροπία $\text{Zn}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2e^-$
- Όταν το κύκλωμα κλείνει, τα ηλεκτρόνια κινούνται από το ηλεκτρόδιο του ψευδαργύρου, (χαμηλό δυναμικό), προς το ηλεκτρόδιο του χαλκού, (υψηλό).
- Άρα σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier μετακινείται η ισορροπία προς τα δεξιά και ο Zn διαλύεται.
- Τα αντίθετα συμβαίνουν στο ηλεκτρόδιο του Cu, στο οποίο θα παρατηρήσουμε να επικάθεται κολλοειδής μεταλλικός χαλκός, που στη συνέχεια επικάθεται στον πυθμένα ως κολλοειδής κοκκινωπή μάζα.



<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Daniell-element.png>



(a)

(b)

https://chem.libretexts.org/Core/Analytical_Chemistry/Electrochemistry/Basics_of_Electrochemistry/Electrochemical_Cells

Η θετική διαφορά δυναμικού η
οποία αναπτύσσεται στο στοιχείο
Daniel, ονομάζεται
ηλεκτρεγερτική δύναμη (ΗΕΔ) του
γαλβανικού στοιχείου.
Συμβολίζεται με E^0 και ισχύει
πάντα για τέτοιο στοιχείο
$$E^0_{\text{καθ}} - E^0_{\text{αν}} > 0$$

Η ηλεκτρεγερτική δύναμη μιας μόνο ημιαντίδρασης δεν μπορεί να μετρηθεί παρά μόνο δίνοντας **αυθαίρετα στο ηλεκτρόδιο του υδρογόνου την τιμή $E^0 = 0,00 \text{ V}$**
($P=1 \text{ atm}$, $T = 25^\circ\text{C}$)

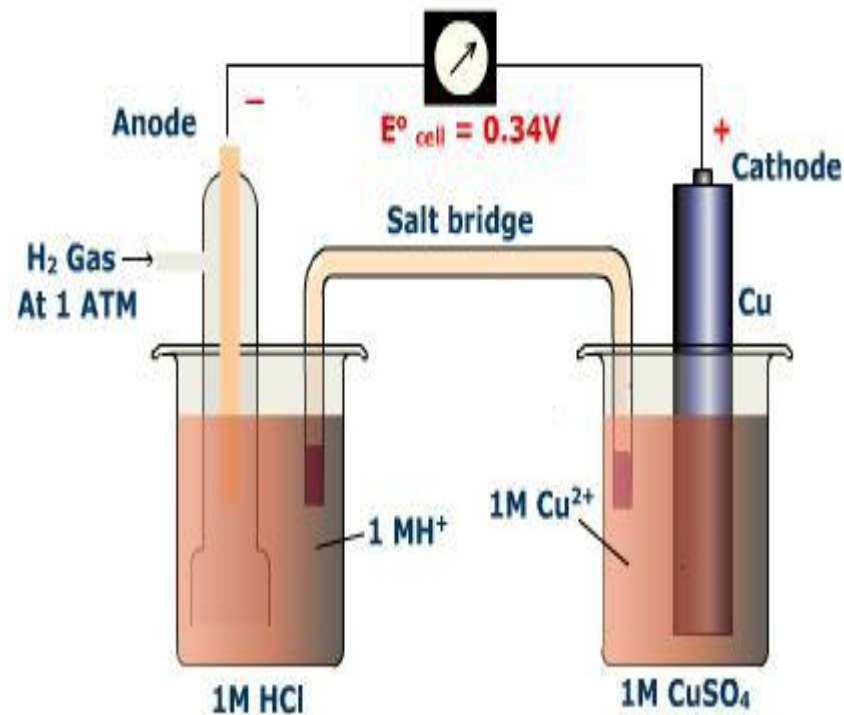
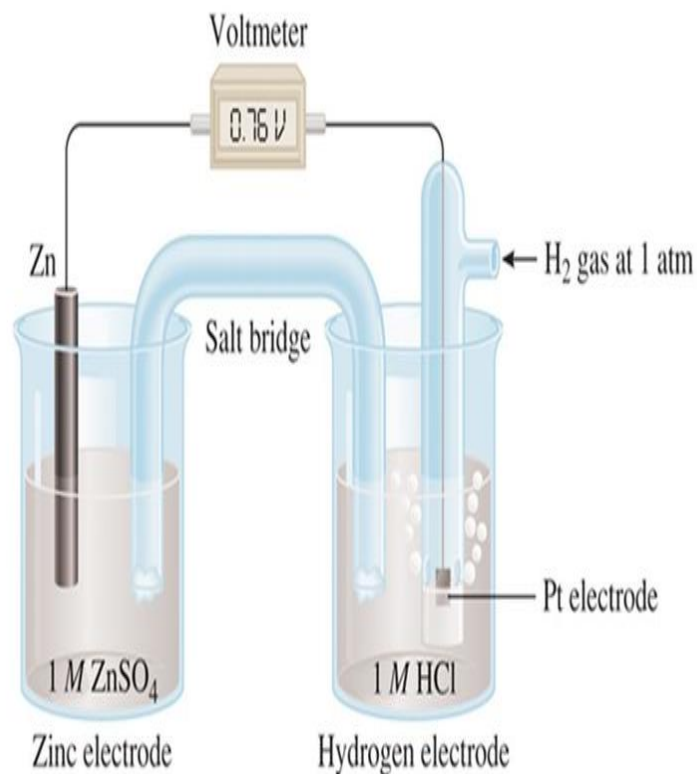
Το ηλεκτρόδιο του υδρογόνου θα είναι:



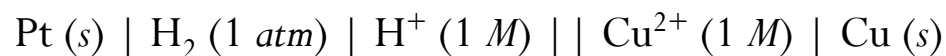
Εάν $E^0 = 0,00 \text{ V}$, τότε και $\Delta G^0_{\text{R}} = 0,00$
και άρα $G^0 (\text{H}^+) = 0,00$ και $G^0 (\text{e}^-) = 0,00$

Επίσης για το πρότυπο ηλεκτρόδιο του υδρογόνου θα ισχύει $[\text{H}^+] = [\text{H}_2] = 1$

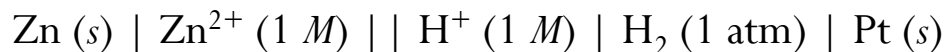
Standard Potential of Zn/Zn^{++} Redox Couple (Zn Electrode)



<http://butane.chem.uiuc.edu/pshapley/genchem2/c6/1.html>



<https://www.google.gr/url?sa=i&rct=j&q=&esrc=s&source=images&cd=&cad=rja&uact=8&ved=0ahUKEwiR4pOR9fLXAhVNzKQKHci8CJIQjhwIBQ&url=http%3A%2F%2Fslideplayer.com%2Fslide%2F6108049%2F&sig=AOvVaw2XtoigCx pOlyLN9EsUsvW&ust=1512564776442887>

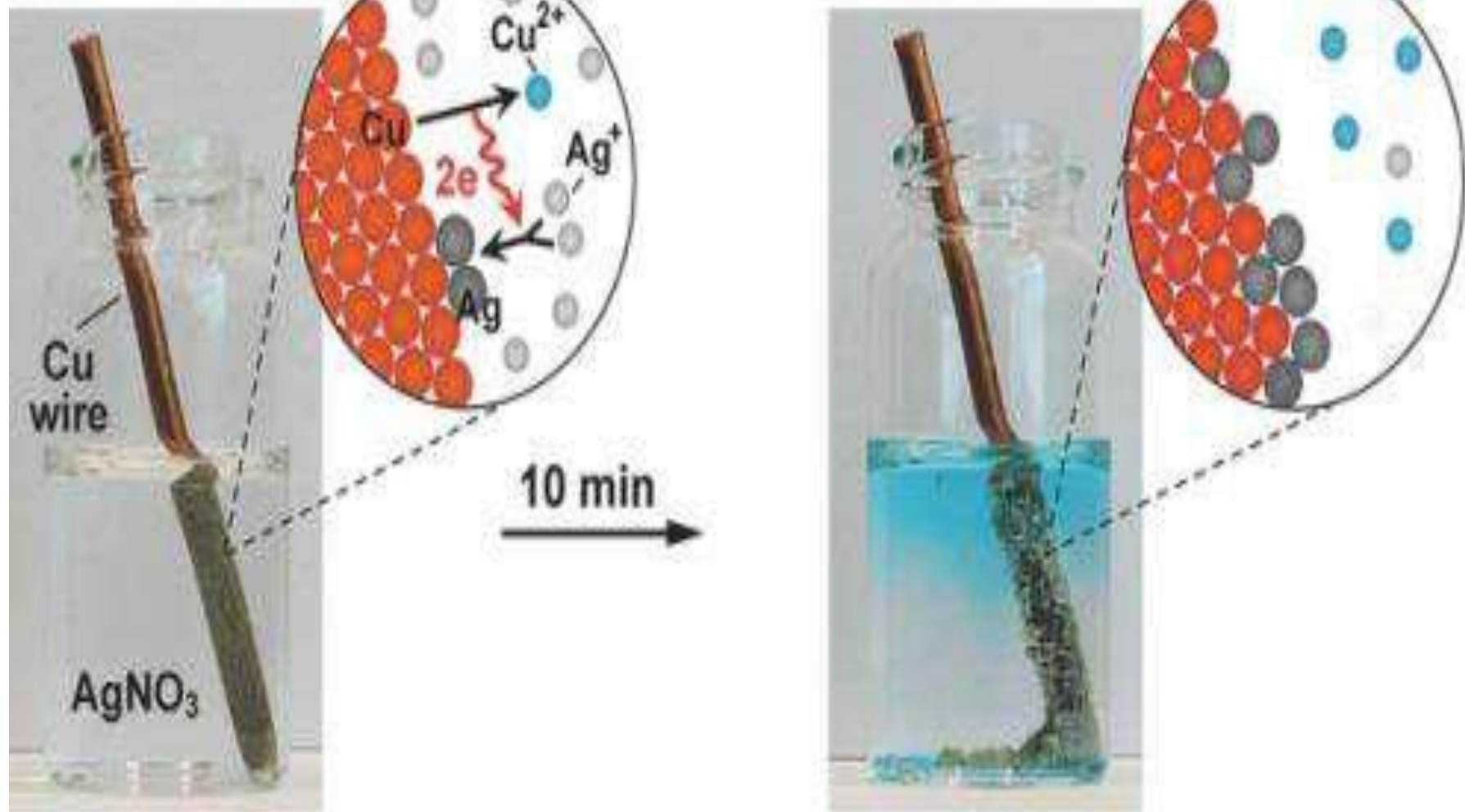


Electrode		Electrode reaction	E°/V
Au	Gold	$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au}$	+1.43
Ag	Silver	$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	+0.80
Cu	Copper	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0.34
H	Hydrogen	$\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}$	0
Pb	Lead	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0.13
Sn	Tin	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0.14
Ni	Nickel	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0.25
Cd	Cadmium	$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0.40
Fe	Iron	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0.44
Zn	Zinc	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0.76
Ti	Titanium	$\text{Ti}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ti}$	-1.63
Al	Aluminium	$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al}$	-1.66
Mg	Magnesium	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2.37
Na	Sodium	$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Na}$	-2.71
K	Potassium	$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{K}$	-2.93
Li	Lithium	$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}$	-3.05

Τα μέταλλα
κατατάσσονται με
βάση την
αναγωγική τους
ικανότητα σε σειρά,
η οποία ονομάζεται
ηλεκτροχημική
σειρά μετάλλων

Όσο πιο ψηλά
βρίσκεται ένα
στοιχείο στον
πίνακα με τα
θετικά δυναμικά
πάνω, τόσο πιο
οξειδωτικό είναι

A



<https://phys.org/news/2014-12-composition-nanoparticles-electrochemistry.html>

Η ηλεκτρεγερτική δύναμη E και η ελεύθερη ενέργεια μιας αντίδρασης, συνδέονται με τη σχέση

$$\Delta G_R = -nFE_{\text{cell}}$$

όπου:

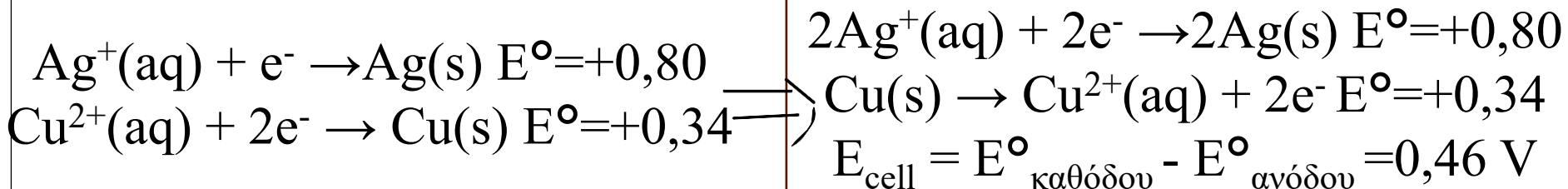
ΔG_R : η ελεύθερη ενέργεια της αντίδρασης σε οποιαδήποτε κατάσταση

E_{cell} : η αντίστοιχη ηλεκτρεγερτική δύναμη

n : ο αριθμός ηλεκτρονίων τα οποία μεταφέρονται κατά την αντίδραση

F : η σταθερά του Faraday = **96489 coulombs/mol**

Παράδειγμα: Εμβαπτίζεται σύρμα Cu, σε διάλυμα αργύρου, (Ag⁺)



$$\Delta G = -nFE_{\text{cell}} = -2 (\text{mol e}^-) (96489 \text{ C/mol e}^-) (0,46 \text{ J/C}) \\ = - 88,77 \text{ KJ}$$

Αρνητικό πρόσημο
άρα αυθόρμητη

$$V = \text{J/C}$$

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Ευκλείδου Τ., Παναγιώτου Σ., Γιαννακουδάκης Π., « Ηλεκτροχημικά στοιχεία Κεφ. 5 γαλβανικά στοιχεία », Τμήμα Χημείας Α.Π.Θ.
- <https://pa01000599.schoolwires.net/cms/lib/PA01000599/Centricity/Domain/97/REDOX%20Reactions.ppt>
- <https://chem.libretexts.org/>
- http://www.engr.uconn.edu/~jmfent/CHEG320_electrochemistry%20lectures.pdf
- <http://www.chem1.com/acad/webtext/elchem/ec3.html#EMS>