



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ  
ΠΑΤΡΩΝ  
UNIVERSITY OF PATRAS

ΑΝΟΙΚΤΑ ακαδημαϊκά  
μαθήματα ΠΠ

# Υδροχημεία

Ενότητα 10: Οξείδωση - Αναγωγή

Ζαγγανά Ελένη

Σχολή : Θετικών Επιστημών

Τμήμα : Γεωλογίας

# Σκοποί ενότητας

- Κατανόηση των οξειδοαναγωγικών φαινομένων, δυναμικό οξειδοαναγωγής
- Κατανόηση της διαδικασίας της αναγωγής των θειικών και της αναγωγής των νιτρικών



# Περιεχόμενα ενότητας

- 1) Οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις
- 2) Οξειδοαναγωγικά φαινόμενα
- 3) Δυναμικό οξειδοαναγωγής
- 4) Αναγωγή θεικών
- 5) Αναγωγή νιτρικών



# ΥΔΡΟΧΗΜΕΙΑ

Οξείδωση - Αναγωγή

# Ορισμοί

- Σε μερικές χημικές αντιδράσεις, τα στοιχεία που συμμετέχουν σε αυτές αλλάζουν το σθένος τους με την πρόσληψη ή την απώλεια ηλεκτρονίων.
- Όταν προσληφθεί ένα ηλεκτρόνιο τότε προκαλείται απώλεια ενός θετικού σθένους και το αποτέλεσμα είναι η **αναγωγή (reduction)** του στοιχείου. Το αντίθετο συμβαίνει εάν χάσει το στοιχείο ένα ηλεκτρόνιο, το στοιχείο αποκτά θετικό σθένος οπότε το αποτέλεσμα είναι η **οξείδωση (oxidation)** του.



# Οξειδο-αναγωγικά φαινόμενα

- Αυτή η κατά περίπτωση οξείδωση ή αναγωγή του στοιχείου αναφέρεται ως «οξειδο-αναγωγή» (**redox**) και οι αντιδράσεις ως «οξειδο-αναγωγικές»



# Οξειδο-αναγωγικά φαινόμενα συνέχεια 1

Τα οξειδο-αναγωγικά φαινόμενα λαμβάνουν χώρα κατά κύριο λόγο στην ακόρεστη ζώνη διήθησης, γιατί εκεί συνυπάρχουν αέρας και νερό. Το οξυγόνο υπάρχει στη ζώνη αυτή είτε στον αέρα είτε διαλυμένο στο νερό που διεισδύει.

Τα οξειδοαναγωγικά φαινόμενα λαμβάνουν χώρα και στην κορεσμένη ζώνη, αλλά σε μικρότερο βαθμό, γιατί η συγκέντρωση του οξυγόνου στο νερό είναι κατά μέσο όρο 9 mg/l στους 20° C, ενώ στον αέρα φτάνει τα 200 cm<sup>3</sup>/l.



# Που επιδρά η οξείδωση

- στα θειούχα ορυκτά όπως οι πυρίτες
- στα διαλυμένα θειούχα που μπορούν να μετασχηματιστούν είτε σε θειικά, είτε σε θείο
- σε οξείδια με λίγο οξυγόνο, όπως είναι ο μαγνησίτης ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) που θα δώσει λειμωνίτη.
- τα ιόντα σιδήρου ( $\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$ ), μαγγανίου ( $\text{Mn}^{2+}$ ).
- στις οργανικές ουσίες, τύρφη, λιγνίτης, άνθρακας, πετρέλαιο, που περιέχονται σε εδάφη και πετρώματα, αποτελώντας έτσι πηγή του  $\text{CO}_2$ .





# Αναγωγικά φαινόμενα

- Τα αναγωγικά φαινόμενα είναι επίσης σημαντικής σημασίας
- Η οργανική ύλη, η τύρφη, οι άνθρακες, το πετρέλαιο δημιουργούν
- αναγωγικό περιβάλλον .
- Τα προϊόντα της αναγωγής είναι γενικά  $H_2$ ,  $H_2S$ ,  $CH_4$ , και άλλοι
- υδρογονάνθρακες, και  $NO_2^-$ ,  $NH_4^+$



# Καταλύτες

- Οι αντιδράσεις αυτές συχνά λαμβάνουν χώρα με κατάλυση. Ως «καταλύτες» που διευκολύνουν δηλαδή τις αντιδράσεις αλλά δεν συμμετέχουν σε αυτές, συχνά συμπεριφέρονται οι μικροοργανισμοί και τα βακτήρια της ακόρεστης ζώνης, τα οποία προσλαμβάνουν ενέργεια με την οξείδωση οργανικών ενώσεων ή υδρογόνου ή με την αναγωγή των ανόργανων μορφών του Fe, N και S.

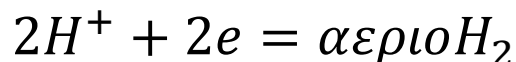


# Οξειδο-αναγωγικές αντιδράσεις

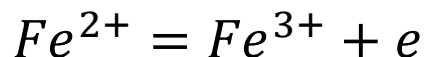
- Για να λάβουν χώρα οι αντιδράσεις αυτές απαιτείται η παρουσία «δέκτη» ηλεκτρονίων. Σε αερόβιες συνθήκες το ρόλο αυτό παίζει το οξυγόνο, ενώ σε αναερόβιες τα  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  και  $\text{CO}_2$ .

## Παραδείγματα

- Αναγωγή του  $\text{H}^+$  σε αέριο υδρογόνο



- Οξείδωση του δισθενούς σε τρισθενές σίδηρο



# Οξειδο-αναγωγικές αντιδράσεις (συνέχεια 1)

- Πηγή των ηλεκτρονίων (στην πρώτη περίπτωση) είναι μία ταυτόχρονη αντίδραση κατά την οποία ένα άλλο στοιχείο οξειδώνεται και απελευθερώνει τον απαραίτητο αριθμό ηλεκτρονίων.
- Γίνεται κατανοητό λοιπόν, **ότι οξείδωση και αναγωγή είναι συζευγμένα φαινόμενα, και η ολοκληρωμένη αντίδραση είναι η οξειδο-αναγωγική. Η μισή (ημι-αντίδραση) είναι η οξείδωση και η άλλη μισή η αναγωγή.**



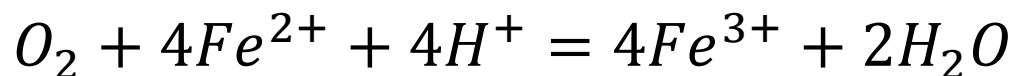
# Οξειδο-αναγωγικές αντιδράσεις (συνέχεια 2)

- Οι οξειδο-αναγωγικές αντιδράσεις γίνονται μεταξύ στοιχείων που απαντούν με διαφορετικά σθένη, έτσι π.χ. τα «μέταλλα» απαντούν σε μεταλλική κατάσταση με σθένος 0 και σε τουλάχιστον μία ακόμη κατάσταση σθένους.

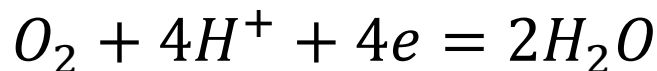


# Παράδειγμα

- Παράδειγμα η οξειδοαναγωγική αντίδραση, που οδηγεί στην οξείδωση του δισθενούς σιδήρου σε τρισθενή είναι:



- Αυτή η αντίδραση μπορεί να εκφραστεί με «μισές αντιδράσεις» ως εξής



# Δυναμικό οξειδοαναγωγής

- Το σταθερό ηλεκτρικό φορτίο της παραπάνω μισής αντίδρασης είναι το ηλεκτρικό δυναμικό που παριστάνεται με τη «ροή ηλεκτρονίων» όταν η αντίδραση βρίσκεται σε ισορροπία.
- Κάτω από σταθερές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, το σταθερό δυναμικό παριστάνεται με  $E_0$ , σε volts και είναι γνωστό ως «πρότυπο» ή «κανονικό» δυναμικό, έχει δε αρνητική τιμή όταν αντιπροσωπεύει αναγωγικές συνθήκες και θετική τιμή όταν αντιπροσωπεύει οξειδωτικές συνθήκες.
- Το πρότυπο δυναμικό για την αναγωγή του  $H^+$  σε αέρια μορφή είναι μηδέν.



# Δυναμικό οξειδοαναγωγής (συνέχεια 1)

- Το πρότυπο δυναμικό κάθε αντίδρασης μπορεί να υπολογιστεί από την ελεύθερη ενέργεια Gibbs ως εξής:

$$E^0 = -\frac{\Delta G}{n} * F$$

όπου,  $\Delta G$  είναι η ελεύθερη ενέργεια Gibbs

$n$  ο αριθμός των ηλεκτρονίων της ημι-αντίδρασης

$F$  η σταθερά Faraday





# Δυναμικό οξειδοαναγωγής (συνέχεια 2)

$$E_h = E^0 - \left( \frac{RT}{nF} \right) * \ln(\text{προϊόντα}) / (\text{αντιδρώντα})$$

όπου

$E_h$ : το δυναμικό οξείδωσης του διαλύματος σε volts

$E^0$ : το πρότυπο δυναμικό των αντιδράσεων σε volts

$R$ : η σταθερά των αερίων

$T$ : η θερμοκρασία

$F$ : η σταθερά Faraday

$n$ : ο αριθμός των ηλεκτρονίων στην ημι-αντίδραση

$()$ : οι ενεργότητες των προϊόντων και των αντιδρώντων

Το δυναμικό οξειδο-αναγωγής μετριέται με ευαίσθητα ηλεκτρόδια σε volts σε σχέση με το δυναμικό του υδρογόνου που είναι μηδέν. Εάν η τιμή είναι θετική το δυναμικό είναι οξειδωτικό, εάν είναι αρνητική το δυναμικό είναι αναγωγικό.



# Η σχέση pH -Eh

- Γνωρίζουμε ότι το pH δείχνει τον αριθμό των πρωτονίων, ενώ το Eh τον αριθμό των ηλεκτρονίων που υπάρχουν σε ένα υδατικό διάλυμα.
- Η σχέση pH-Eh είναι ιδιαίτερα χρήσιμη όταν χρησιμοποιείται με τη μορφή διαγράμματος, όπου φαίνεται το νερό οξείδωσης και το νερό αναγωγής.

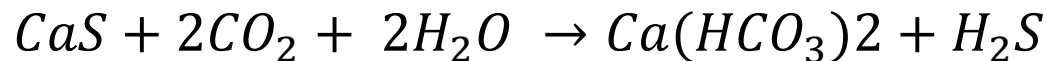
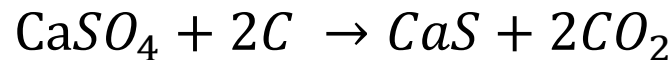


# Αναγωγή των θεικών

- Νερά που προέρχονται από υδροφόρα στρώματα στη σύσταση των οποίων συμμετέχουν εβαπορίτες, όπως το  $\text{CaSO}_4$ , πολλές φορές δίνουν κατά τη χημική τους ανάλυση, αντίθετα από το αναμενόμενο ένα μικρό ποσοστό ιόντων  $\text{SO}_4^{2-}$ . Αυτό οφείλεται στην αναγωγή των θεικών από υδρογονάνθρακες, ή άνθρακα ή οργανικές ουσίες.



# Αναγωγή των θεικών (συνέχεια 1)

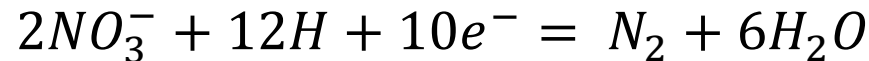


- Η αναγωγή των θεικών συνοδεύεται από οξείδωση της οργανικής ύλης που έχει σαν αποτέλεσμα την έκλυση του  $\text{CO}_2$ , το οποίο προστίθεται στο  $\text{CO}_2$ , που υπάρχει ήδη στο υπόγειο νερό. Έτσι τα νερά αυτά έχουν υψηλές συγκεντρώσεις τόσο σε υδρόθειο όσο και σε  $\text{CO}_2$ . Η αναγωγή των θεικών συμβαίνει μόνο όταν υπάρχουν βακτήρια του γένους *Sporonibrio* που ζουν σε νερά υφάλμυρα με θερμοκρασία από  $30^\circ\text{C}$  έως  $45^\circ\text{C}$  και περιεκτικότητα σε χλώριο μέχρι και  $200\text{ mg/l}$ .



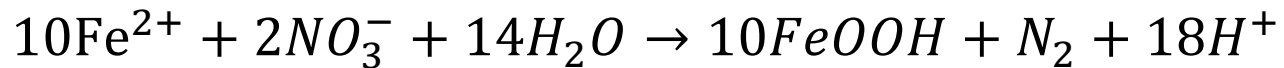
# Αναγωγή των νιτρικών

- Οι διαδικασίες δημιουργίας των νιτρικών λαμβάνουν χώρα στην ακόρεστη ζώνη και περιλαμβάνουν τη μετατροπή του αζώτου σε αμμωνία (**αμμωνιοποίηση**) και την οξείδωση της αμμωνίας σε νιτρικά (νίτρωση).
- Η αναγωγή των νιτρικών είναι μια επιθυμητή διαδικασία, διότι συμβάλλει στη μείωση των συγκεντρώσεων τους στα νερά, λέγεται **απονίτρωση** και δίνεται:



# Αναγωγή των νιτρικών (συνέχεια 1)

- Η αναγωγή των νιτρικών μέσω οξείδωσης του δισθενούς σιδήρου



# Βιβλιογραφία

- Εισαγωγή στην Υδροχημεία , Ν. Λαμπράκης, Πάτρα, 2010



Τέλος Ενότητας

Οξείδωση - Αναγωγή



# Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στο πλαίσιο του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «**Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Πανεπιστήμιο Αθηνών**» έχει χρηματοδοτήσει μόνο την αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.



# Σημείωμα Ιστορικού Εκδόσεων Έργου

Το παρόν έργο αποτελεί την έκδοση 1.0.



# Σημείωμα Αναφοράς

Copyright Τμήμα Γεωλογίας του Πανεπιστημίου Πατρών,  
Ζαγγανά Ελένη. «Υδροχημεία, Οξείδωση – Αναγωγή».  
Έκδοση: 1.0. Πάτρα 2015. Διαθέσιμο από τη δικτυακή  
διεύθυνση:

<https://eclass.upatras.gr/courses/GEO360/>



# Σημείωμα Αδειοδότησης

Το παρόν υλικό διατίθεται με τους όρους της άδειας χρήσης Creative Commons Αναφορά, Μη Εμπορική Χρήση Παρόμοια Διανομή 4.0 [1] ή μεταγενέστερη, Διεθνής Έκδοση. Εξαιρούνται τα αυτοτελή έργα τρίτων π.χ. φωτογραφίες, διαγράμματα κ.λ.π., τα οποία εμπεριέχονται σε αυτό και τα οποία αναφέρονται μαζί με τους όρους χρήσης τους στο «Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων».



[1] <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Ως **Μη Εμπορική** ορίζεται η χρήση:

- που δεν περιλαμβάνει άμεσο ή έμμεσο οικονομικό όφελος από την χρήση του έργου, για το διανομέα του έργου και αδειοδόχο
- που δεν περιλαμβάνει οικονομική συναλλαγή ως προϋπόθεση για τη χρήση ή πρόσβαση στο έργο
- που δεν προσπορίζει στο διανομέα του έργου και αδειοδόχο έμμεσο οικονομικό όφελος (π.χ. διαφημίσεις) από την προβολή του έργου σε διαδικτυακό τόπο

Ο δικαιούχος μπορεί να παρέχει στον αδειοδόχο ξεχωριστή άδεια να χρησιμοποιεί το έργο για εμπορική χρήση, εφόσον αυτό του ζητηθεί.