

praćenje onečišćenosti mora, određivanje stanja i praćenje vodenih zaliha. Regionalni se projekti ostvaruju uz tehničku, financijsku i savjetodavnu pomoć specijaliziranih agencija UN. Nosioci su znanstvenog dijela tih programa regionalne znanstvene institucije. Osim programa za druga svjetska mora i područja, 1975. god. u Barceloni je usvojen *Akcionni plan za Mediteran* na sastanku predstavnika vlada o zaštiti Mediterana. I naša je zemlja preko specijaliziranih znanstvenih ustanova aktivno uključena u taj program.

Vidi se da je oceanografija veoma važna i odgovorna za rješavanje svih pitanja vezanih uz more. Svaka pomorska zemlja veoma se trudi i ulaže novac u istraživanje i pronalaženje praktičnih rješenja za iskorišćavanje i očuvanje mora koje ima veliko, a u budućnosti imat će još i veće značenje za čovjeka.

LIT.: V. Romanovsky, C. Francis-Boeuf, J. Boucart, La mer. Larousse, Paris 1953. — Ю. М. Шокальский, Океанография. Гидрометеорологическое издательство, Ленинград 1959. — A. Defant, Physical Oceanography. Pergamon Press, Oxford 1961. — G. Dietrich, K. Kalle, General Oceanography. John Wiley & Sons, New York-London 1963. — R. W. Fairbridge, The Encyclopedia of Oceanography. Reinhold Publishing Corp., New York 1966. — L. G. Lawrence, Electronics in Oceanography. Howard W. Sams & Co., Indianapolis 1967. — Z. Vučak, S. Vukičević, Suvremeni pogledi na oceanografiju. Hidrografski godišnjak 1966, Split 1967. — J. F. Brahtz, Ocean Engineering. John Wiley & Sons, New York 1968. — H. U. Sverdrup, M. W. Johnson, R. H. Fleming, The Oceans. Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N. J. 1968. — M. Buljan, M. Zore-Armanda, Osnovi oceanografije i pomorske meteorologije. Institut za oceanografiju i ribarstvo, Split 1971. — R. L. Trillo, Jane's Ocean Technology. Jane's Yearbooks, London 1977. — P. S. Meadows, J. I. Campbell, An Introduction to Marine Science. Blackie, Glasgow-London 1978. — E. Mann Borgese, N. Ginsburg, Ocean Yearbook. University of Chicago Press, 1978.

M. Ferenčak, Z. Vučak

OKSIDACIJA I REDUKCIJA, redoks-reakcije, složene kemijske reakcije karakterizirane promjenom oksidacijskog stupnja reagirajućih tvari.

U početku su se pod oksidacijom razumjevale reakcije s kisikom. Odatle je, prema latinskom nazivu kisika, oxygenium, i nastao taj naziv.

Kasnija spoznaja da se tim reakcijama preraspoređuju elektroni među atomima (na neki način povećava se negativni naboj atoma kisika i pozitivni naboj drugih atoma, koji se vežu s kisikom) proširila je značenje oksidacije i njoj istodobnoga suprotnog procesa na procese međuatomnog prijelaza elektrona. Pri tom je nastajanje i povećavanje negativnog, tj. smanjivanje pozitivnog naboja nazvano redukcijom. Naziv redoks-reakcije nastao je (akronimijom od redukcija i oksidacija) kasnije da se istakne istodobnost oksidacije i redukcije u svakom sustavu u kojemu se odvijaju procesi povezani s takvim prijelazom elektrona.

Zbog tolikog značenja prijelaza elektrona u redoks-reakcijama, za njihovo proučavanje prije svega je bitno poznavanje rasporeda elektrona.

Raspored elektrona najjednostavniji je u ionskim spojevima. Tako se, npr., kristali natrij-klorida, NaCl, smiju promatrati kao tvorevine sačinjene od iona (Na^+ i Cl^-), a njihovo nastajanje kao prijelaz elektrona s jednog atoma na drugi



ili prikazano ukupnom kemijskom jednadžbom



Očito je ukupni naboj reakcijom (3) nastale jedinice 0, pa je ona elektroneutralna, i kad ne treba voditi računa o prirodi veze među njenim dijelovima, smije se predočivati bez oznaka naboja njenih dijelova (NaCl).

S obzirom na moguću udjel kovalentne veze, u jedinkama kojima su elektroni u interakciji manje ili više zajednički, takav je pristup razmatranju rasporeda elektrona u molekulama više formalan. Tako se, npr., molekula ugljik(II)-oksida, CO, iako se ne smije uzeti tvorevinom od iona C^{2+} i O^{2-} , formalno može predočiti kao jedinka $\overset{+2}{\text{C}}\overset{-2}{\text{O}}$.

Stvarni i formalni nabojni brojevi u molekulama zajednički se nazivaju *oksidacijskim brojevima* i tada se prikazuju kao u posljednjem primjeru. Oksidacijski broj nekog atoma u molekuli određen je jednim od pravila koja je postavio L. Pauling.

Prvo je od njih, kako već slijedi iz (3), da je oksidacijski broj jednoatomnog iona u ionskom spoju jednak njegovu nabojnom broju. (Nabojni broj iona kvocijent je naboja tog iona i naboja protona.)

Prema Paulingovu pravilu oksidacijski je broj atoma u elementarnoj tvari nula.

Prema sljedećem od tih pravila oksidacijski je broj bilo kojeg atoma u kovalentnom spoju jednak nabojnom broju što bi ga taj atom imao kad bi se elektroni svih parova te veze rasporedili na elektronegativniji atom u toj vezi. Pri tom se zajednički par elektrona dvaju atoma istog elementa dijeli na te atome.

Jedno od Paulingovih pravila za izračunavanje oksidacijskog broja služi kad nije sigurno određena struktura molekula u kojima su vezani atomi i kad su poznati oksidacijski brojevi drugih atoma u tim tvorevinama. Prema tom pravilu zbroj je oksidacijskih brojeva u elektroneutralnoj molekuli nula, a za ione jednak je nabojnom broju tih iona.

Tako se na osnovi tih pravila dobiva, npr., za kalij-klorid $\overset{+1}{\text{K}}\overset{-1}{\text{Cl}}$, da dušik N_2 , za magnezij-ion Mg^{2+} , za metan $\overset{-4}{\text{C}}\overset{+1}{\text{H}}_4$, za ugljik(IV)-oksid $\overset{+4}{\text{C}}\overset{-2}{\text{O}}_2$, za klor-(mono)fluorid $\overset{+1}{\text{Cl}}\overset{-1}{\text{F}}$, za željezo $\overset{0}{\text{Fe}}$, za kalij-permanganat $\overset{+1}{\text{K}}\overset{+7}{\text{Mn}}\overset{-2}{\text{O}}_4$, za fosfatnu kiselinu $\overset{+1}{\text{H}}_3\overset{+5}{\text{P}}\overset{-2}{\text{O}}_4$, za sulfat-ion $\overset{+6}{\text{S}}\overset{-2}{\text{O}}_4^{2-}$ i za sumpor(VI)-oksid $\overset{+6}{\text{S}}\overset{-2}{\text{O}}_2$.

Oksidacijski broj najelektronegativnijeg elementa, fluora, redovno je, u svim njegovim spojevima, -1 , a oksidacijski broj drugog po redu na skali elektronegativnosti elemenata, kisika, u spojevima obično je -2 . Izuzetak čine peroksidi i, dakako,

spojevi kisika s fluorom. Tako je, npr., $\overset{+2}{\text{Mg}}\overset{-2}{\text{O}}\overset{+3}{\text{Fe}}\overset{-2}{\text{O}}_3$, $\overset{+1}{\text{H}}_2\overset{-2}{\text{O}}$, ali $\overset{+1}{\text{H}}_2\overset{-1}{\text{O}}_2$, $\overset{+2}{\text{O}}\overset{-1}{\text{F}}$.

U spojevima s nemetalima oksidacijski broj vodika jest $+1$, a u spojevima s metalima -1 . Tako je, npr., $\overset{+1}{\text{H}}_2\overset{-2}{\text{S}}$, $\overset{+1}{\text{H}}\overset{-1}{\text{F}}$, $\overset{+1}{\text{Li}}\overset{-1}{\text{H}}$.

Već prema skupini, oksidacijski su brojevi elemenata prvih triju skupina periodskog sustava skoro uvijek $+1$, $+2$ i $+3$. Ostali elementi većinom mogu poprimiti različite vrijednosti oksidacijskih brojeva.

REDOKS-REAKCIJE

Redoks-reakcije najjednostavnije se definiraju pomoću oksidacijskog broja (kao kemijske reakcije pri kojima se mijenjaju oksidacijski brojevi atoma). U skladu s time oksidacija se može definirati kao povećavanje pozitivne, odnosno smanjivanje negativne, a redukcija, obrnuto, kao smanjivanje pozitivne, odnosno povećavanje negativne vrijednosti oksidacijskog broja. Ponekad se, pri stvarnom prijelazu elektrona, smije primijeniti i tzv. elektronska definicija oksidacije i redukcije, prema kojoj je oksidacija otpuštanje, a redukcija primanje elektrona.

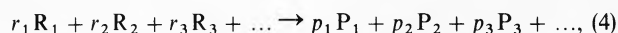
Ako je mehanizam kriterij klasifikacije, tom se definicijom redoks-reakcije jasno luče od ostalih kemijskih reakcija. Ostale kemijske reakcije prema toj klasifikaciji jesu reakcije promjene liganda, odnosno koordinacijskog broja (reakcije nastajanja i disocijacije kompleksa, izmjene liganda, protolitičke reakcije, reakcije popraćene taloženjem, odnosno otapanjem).

U klasifikacijama na osnovi drugih kriterija redoks-reakcije ne izdvajaju se kao posebna skupina kemijskih reakcija. Tako se, npr., s obzirom na prisutne faze razlikuju kemijske reakcije u homogenim sustavima i kemijske reakcije u heterogenim sustavima. (Homogeni sustavi su jednofazni, a heterogeni sustavi su različite kombinacije faza.) S obzirom na reaktante ili produkte razlikuju se, npr., reakcije izgaranja (kao što su standardne reakcije u termodinamici), reakcije stvaranja (nastajanja spojeva iz elemenata u definiranim oblicima) i atomizacija (disocijacija na slobodne atome). U svakoj od tih skupina nalazi se poneka važna skupina redoks-reakcija. Npr. tipične redoks-reakcije u homogenim sustavima jesu ionske reakcije u otopinama, a u heterogenim sustavima reakcije izgaranja čvrstih i kapljevitih goriva na zraku.

Dakako, bez obzira kojoj klasifikacijskoj skupini pripadaju, za redoks-reakcije vrijedi sve što općenito vrijedi i za ostale

kemijske reakcije. Tako redoks-reakcije uzrokuju promjene kemijskog sastava materijalnog sustava u kojemu se zbivaju, jer se time mijenja njegov sadržaj pojedinih sastojaka, bez da mu se dodaje ili oduzima tvar. Te su promjene rezultat preuređivanja na molekularnoj razini. Ono se zbiva pregrupiranjem atoma ili skupina atoma u različite molekularne strukture, bez promjene ukupnog broja vrsta tih atoma.

Redoks-reakcije su također zbivanja koja se sastoje od niza jediničnih kemijskih pretvorbi (transformacija). Prikazuju se jednadžbama kemijskih reakcija. Obično su to sumarne jednadžbe kemijskih reakcija koje ne prikazuju reakcijske korake, (stadije), ni elemente (dijelove) već samo konačan rezultat. Općeniti je izraz za te reakcije



gdje su $R_1, R_2, R_3 \dots$ oznake molekula reaktanata, P_1, P_2, P_3, \dots oznake molekula produkata, r_1, r_2, r_3, \dots , odnosno p_1, p_2, p_3, \dots koeficijenti koji pokazuju koliko molekula pojedinih reaktanata nestaje, odnosno koliko molekula pojedinih produkata nastaje jediničnom kemijskom pretvorbom.

Vrlo često, osobito u fizikalnoj kemiji, upotrebljavaju se tzv. *stehiometrijski koeficijenti* v s negativnim vrijednostima za reaktante (na lijevoj strani jednadžbe kemijske reakcije),

$$v(R_1) = -r_1; \quad v(R_2) = -r_2; \quad \dots, \quad (5)$$

a pozitivnima za produkte (na desnoj strani jednadžbe kemijske reakcije),

$$v(P_1) = p_1; \quad v(P_2) = p_2; \quad \dots \quad (6)$$

Bez obzira na smjer promjene, molekule reaktanata pišu se na lijevoj, a molekule produkata na desnoj strani jednadžbi kemijskih reakcija. Običaj je te jednadžbe pisati tako da prikazuju povećavanje količina produkata, a smanjivanje količina reaktanata (nastajanje produkata, odnosno nestajanje reaktanata).

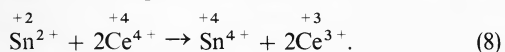
Jednadžbe kemijskih reakcija nisu jednadžbe u strogo smislu, jer njihova lijeva strana nije jednaka desnoj, a izrazi koje one obuhvaćaju nisu ni brojevi ni fizikalne veličine, već prikazi čestica. Zapravo su te jednadžbe opisi jediničnih kemijskih pretvorbi.

Načelno se te pretvorbe mogu prebrojavati. Broj neto-pretvorbi N razlika je broja napredujućih pretvorbi (pretvorbi u smjeru s lijeve na desnu stranu jednadžbe kemijske reakcije) i broja povratnih pretvorbi (pretvorbi u suprotnom smjeru). Dijeljenjem broja neto-pretvorbi Avogadrovom konstantom L dobije se količina (množina) pretvorbi, tj. doseg kemijske reakcije ξ . Prema tome, za bilo koji reaktant ili produkt (što se označuje indeksom i) u kemijskoj reakciji vrijedi

$$\frac{\Delta N_i}{L v_i} = \frac{\Delta n_i}{v_i} = \Delta \xi. \quad (7)$$

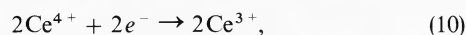
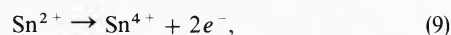
Elektronska definicija oksidacije i redukcije smije se poopćiti pod uvjetom da se povećavanje i smanjivanje vrijednosti oksidacijskog broja formalno poistovjeti s otpuštanjem i primanjem elektrona. Tada se i redoks-reakcije, kojima se odvijaju istodobna oksidacija i njoj pripadna redukcija, smiju formalno promatrati kao procesi tog prijelaza elektrona.

Prema elektronskoj definiciji oksidacije i redukcije može se, npr., reakcija oksidacije iona Sn^{2+} u ione Sn^{4+} uz redukciju iona Ce^{4+} u ione Ce^{3+} napisati u obliku



Pri tom je Sn^{2+} *reducens*, koji reakcijom prelazi u više oksidacijsko stanje, a Ce^{4+} *oksidans*, koji reakcijom prelazi u niže oksidacijsko stanje.

Razdvajanje oksidacije i redukcije. Oksidacija i redukcija mogu se promatrati i odvojeno kao parcijalne kemijske pretvorbe redoks-reakcija. Tako je, npr., moguće odvojeno napisati jednadžbe oksidacijskog i redukcijanskog dijela jednadžbi reakcija kao što je (8):



gdje je e^- elektron.

U tom i sličnim slučajevima oksidacijski i redukcijanski dio redoks-reakcija mogu se i stvarno voditi odojono, kao elektroodni procesi (v. *Elektrokemija*, TE 4, str. 363; v. *Elektroliza alkalijskih klorida*, TE 4, str. 405).

Elektrolizom se mogu voditi i redoks-reakcije u otopinama koje su inače u termodinamičkoj ravnoteži, pa ne mogu napredovati same od sebe. (Pri tom se dovođenjem električne energije remeti ta ravnoteža, što uzrokuje ovu reakciju).

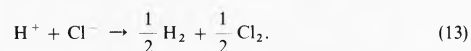
Tako se, npr., elektrolizom vodene otopine kloridne kiseline, u kojoj se inače ne odvijaju nikakve reakcije, razvijaju vodik i klor. Pri tom se zbivaju katodna reakcija



koja je zapravo redukcija, i anodna reakcija



koja je zapravo oksidacija. Sumarna jednadžba te reakcije jest



Promjene oksidacijskih stanja. U načelu svaki se element nalazi u najmanje dva oksidacijska stanja. Jedno je od tih elementarno stanje, u kojemu je, prema već navedenim pravilima, oksidacijski broj 0, a drugo oksidacijsko stanje je u spojevima, gdje mu oksidacijski broj ima neku drugu vrijednost. Uz to, neki se elementi pojavljuju u spojevima u više oksidacijskih stanja s različitim oksidacijskim brojevima.

Oksidacijom tvar prelazi u oksidirano, a redukcijom u reducirano stanje. Tvar u oksidiranom stanju može se reducirati, što znači da može oksidirati drugu tvar, tj. biti oksidans. Obrnuto, tvar u reduciranom stanju može se oksidirati i pri tom reducirati neku drugu tvar, tj. biti reducens.

Tako se, npr., u reakciji (8) kositar i cerij pojavljuju svaki sa dva oksidacijska stanja, Sn^{2+} i Sn^{4+} , odnosno Ce^{4+} i Ce^{3+} . Ioni Ce^{4+} i Sn^{4+} čestice su tvari u oksidiranom stanju i mogu biti oksidansi. Ioni Sn^{2+} i Ce^{3+} čestice su tvari u reduciranom stanju i mogu biti reducensi. Ioni Sn^{4+} i Sn^{2+} , odnosno Ce^{4+} i Ce^{3+} , čine redoks-parove $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ i $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$.

Oksidacijska i redukcijaska moć redoks-parova zavise od odnosa kemijskih potencijala, odnosno od stabilnosti tvari u oksidiranom i reduciranom stanju, u promatranom primjeru iona Sn^{4+} prema ionima Sn^{2+} , odnosno iona Ce^{4+} prema ionima Ce^{3+} . Što je tvar u oksidiranom stanju jači oksidans, to je ona u reduciranom stanju slabiji reducens, i obrnuto.

Sastavljanje jednadžbi redoks-reakcija prije svega zahtijeva poznavanje kemijskih formula reaktanata i produkata, tj. tvari u oksidiranom i reduciranom stanju, kako oksidansa, tako i reducensa. Ostali se mogući sudionici u reakciji, npr. ioni H^+ i OH^- , ili voda i njihovi koeficijenti, određuju tzv. postupkom izjednačavanja.

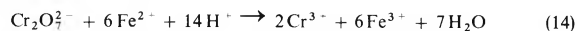
Kad se sastavljaju jednadžbe redoks-reakcija, taj se postupak zasniva na pravilima stalnosti oksidacijskog broja, električnog naboja i broja atoma.

Prema prvom od tih pravila zbrojevi su umnožaka oksidacijskih brojeva atoma s njihovim brojem u molekulama ili ionima, te pripadnim koeficijentima u izjednačenoj jednadžbi reakcije jednaki za reaktante i produkte.

Prema pravilu o stalnosti električnog naboja napredovanjem reakcije što je prikazuje jednadžba ne mijenja se naboj reakcijskog sustava. Zbog toga su zbrojevi umnožaka naboja s koeficijentima reaktanata i produkata u izjednačenoj jednadžbi reakcije također jednaki.

Prema pravilu o stalnosti broja atoma sve su kemijske, pa i redoks-reakcije procesi pregrupiranja atoma, pri kojima se ne mijenja broj tih čestica. Zbog toga su i zbrojevi umnožaka koeficijenata s brojevima pojedinih atoma u molekulama reaktanata i produkata u izjednačenoj jednadžbi jednaki.

Tako je, npr., jednadžba redoks-reakcije dikromat-iona i željezo(II)-iona u kiseloj otopini



izjednačena, tj. ona je potpuni opis jedne kemijske pretvorbe jer zadovoljava sva tri prethodna pravila.

Prvo je od tih pravila zadovoljeno za taj slučaj, jer se za reaktante dobiva

$$(+6) \cdot 1 \cdot 2 + (-2) \cdot 1 \cdot 7 + (+2) \cdot 6 \cdot 1 + (+1) \cdot 14 \cdot 1 = 24,$$

a za produkte

$$(+3) \cdot 2 \cdot 1 + (+3) \cdot 6 \cdot 1 - (+1) \cdot 7 \cdot 2 - (-2) \cdot 7 \cdot 1 = 24.$$

Provjera zadovoljenja tog pravila za reakcije u kojima sudjeluju vodik i kisik može se pojednostavniti, jer ti sudionici ne mijenjaju oksidacijske brojeve, pa u računanju ne treba uzeti u obzir njihove atome. Time se, namjesto prethodnih računa za reaktante reakcije, dobiva

$$(+6) \cdot 2 \cdot 1 + (+2) \cdot 6 \cdot 1 = 24,$$

a za njene produkte

$$(+3) \cdot 2 \cdot 1 + (+3) \cdot 6 \cdot 1 = 24.$$

Jednadžba (11) zadovoljava pravilo stalnosti naboja jer se za njene reaktante dobiva

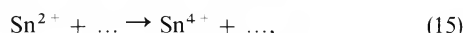
$$(-2) \cdot 1 + (+2) \cdot 6 + (+1) \cdot 14 = 24,$$

a za njene produkte

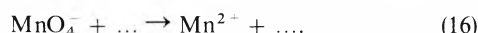
$$(+3) \cdot 2 + (+3) \cdot 6 + (0) \cdot 7 = 24.$$

Da jednadžba (11) zadovoljava i pravilo o stalnosti broja atoma može se jednostavno utvrditi brojenjem istovrsnih atoma na njenoj lijevoj, pa na njenoj desnoj strani, i usporedivanjem rezultata. Tako se na objema njenim stranama nalaze po dva atoma kroma, po četrnaest atoma vodika, itd.

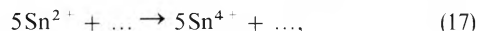
Postupak izjednačavanja dobro se može prikazati na primjeru oksidacije iona Sn^{2+} ionima MnO_4^- u kiselom mediju. Poznato je da pri tom iz iona Sn^{2+} nastaju ioni Sn^{4+} ,



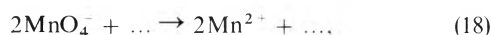
a iz iona MnO_4^- ioni Mn^{2+} ,



Odatle slijedi da je razlika oksidacijskog broja $(+4) \cdot 1 - (+2) \cdot 1 = +2$ rezultat prvoga od tih dvaju parcijalnih procesa a razlika $(+2) \cdot 1 - (+7) \cdot 1 = -5$ rezultat drugoga, pa je, da bi u redoks-reakciji zbroj oksidacijskih brojeva ostao nepromijenjen, potrebno da 5 iona Sn^{2+} reagira sa 2 iona MnO_4^- . Zbog toga namjesto (15) treba uzeti

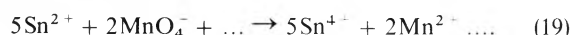


za što se dobiva razlika umnožaka koeficijenata i oksidacijskih brojeva $(+4) \cdot 5 - (+2) \cdot 5 = +10$, a namjesto (16)



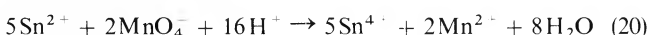
za što se dobiva razlika umnožaka koeficijenata i oksidacijskih brojeva $(+2) \cdot 2 - (+7) \cdot 2 = -10$.

Spajanjem parcijalnih izraza (17) i (18) dobiva se još uvijek neujednačena jednadžba redoks-reakcije

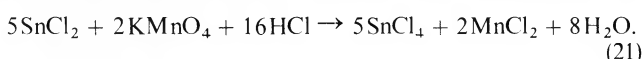


U njoj su jednaki samo zbrojevi umnožaka koeficijenata i oksidacijskih brojeva reaktanata i produkata: $(+2) \cdot 5 + (+7) \cdot 2 = (+4) \cdot 5 + (+2) \cdot 2 = 24$. Međutim, nisu jednaki i zbrojevi umnožaka nabojnih brojeva s koeficijentima, jer se za te reaktante dobiva $(+2) \cdot 5 + (-1) \cdot 2 = 8$, a za produkte $(+4) \cdot 5 + (+2) \cdot 2 = 24$. Osim toga, na lijevoj strani jednadžbe nalazi se 8 atoma kisika kojih nema na desnoj.

Da bi se jednadžba (19) ujednačila, potrebno je, dakle, lijevoj strani dodati 16 iona H^+ (ioni H^+ nalaze se u reakcijskom sustavu, jer se reakcija zbiva u kiselj otopini), koji će ujedno vezati kisik u vodu. Time se dobiva izjednačena jednadžba reakcije



u ionskom obliku. Pripadni molekularni oblik te jednadžbe jest



Ravnoteža i afinitet u redoks-reakcijama. Kao i ostale kemijske reakcije, i redoks-reakcije mogu se karakterizirati termodinamičkim veličinama (v. *Termodinamika*), npr. entropijom, entalpijom, Gibbsovom ili Helmholtzovom energijom. Pri tom se reakcijske veličine općenito definiraju kao promjene tih veličina sustava s dosegom reakcije. Tako je npr. reakcijska entalpija

$$\Delta_r H = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{p,T}. \quad (22)$$

U idealiziranom sustavu ta je veličina nezavisna od dosega reakcije, što znači da je tada zavisnost H od ξ linearna.

Međutim, entropija, Gibbsova i Helmholtzova energija reakcije zavise od dosega reakcije, odnosno od sastava reakcijskog sustava. Tako se, npr. vrijednost $\Delta_r G$ (Gibbsove energije) općenito mijenja od $-\infty$ preko nule do $+\infty$ u čitavom području mogućih vrijednosti ξ , od najmanje, pri kojoj je količina jednog od produkata jednaka nuli, do najveće, pri kojoj nestaje barem jedan od reaktanata.

Standardne vrijednosti reakcijskih termodinamičkih funkcija (označuju se znakom \ominus ili \circ npr. $\Delta_r G^\ominus$ ili $\Delta_r G^\circ$) određuju se za neko odabrano stanje. Tako se, npr., za otopine uzima da je to stanje pri kojemu je

$$\prod a_B^{\nu_B} = 1, \quad (23)$$

gdje je a aktivitet, a B opći indeks sudionika reakcije (reaktanata i produkata). Prema tome i prema (4) općenito je $\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus$ kad je

$$\frac{a_{P_1}^{\nu_1} \cdot a_{P_2}^{\nu_2} \cdots}{a_{R_1}^{\nu_1} \cdot a_{R_2}^{\nu_2} \cdots} = 1. \quad (24)$$

Uz stalni tlak u ravnoteži kemijskih reakcija, kad je $\Delta_r G = 0$, također za otopine dobiva se izraz

$$\prod a_B^{\nu_B} = K^\ominus = -\frac{\Delta_r G^\ominus}{RT}. \quad (25)$$

gdje je K^\ominus standardna konstanta ravnoteže, odnosno za reakciju (4)

$$\frac{a_{P_1}^{\nu_1} \cdot a_{P_2}^{\nu_2} \cdots}{a_{R_1}^{\nu_1} \cdot a_{R_2}^{\nu_2} \cdots} = K^\ominus. \quad (26)$$

I za redoks-reakcije velika vrijednost konstante ravnoteže znači da su u ravnotežnom stanju reakcijskog sustava aktiviteti (dakle i koncentracije) produkata veliki u usporedbi s aktivitetima reaktanata, pa da reakcija mora napredovati u smjeru nastajanja produkata. Suprotno, mala vrijednost konstante ravnoteže znači da reakcije ne napreduju spontano u smjeru nastajanja pretpostavljenih produkata.

Tako je, npr., vrijednost konstante ravnoteže, već navedene oksidacije iona Sn^{2+} ionima Ce^{4+} (prema jednadžbi (8)) vrlo velika, što znači da će ta reakcija napredovati sve dok produkt aktiviteta ne dostigne tu vrijednost. Zbog toga što je ta vrijednost vrlo velika, njena recipročna vrijednost, tj. vrijednost konstante ravnoteže oksidacije iona Ce^{3+} ionima Sn^{2+} vrlo je malena, što znači da reakcija prikazana jednadžbom (8) ne može spontano napredovati u tom smjeru.

Napredovanje i smjer napredovanja redoks-reakcija također su određeni afinitetom, koji se i za njih definira izrazom

$$A = -\Delta_r G. \quad (27)$$

Pri tom također pozitivna vrijednost A znači da reakcija spontano napreduje u smjeru nastajanja produkata (slijeva nadesno), a negativna vrijednost A da reakcija spontano napreduje u smjeru nastajanja reaktanata (zdesna nalijevo), te da u stanju u kojemu je $A = 0$ vlada kemijska ravnoteža.

Zbog toga se, u skladu s izrazima izvodljivim za $\Delta_r G$, također i za afinitet redoks-reakcija, dobiva izraz

$$A = -\Delta_r G^\ominus - RT \ln \prod a_B^{\nu_B} = -\Delta_r G^\ominus - RT \ln \frac{a_{P_1}^{\nu_1} \cdot a_{P_2}^{\nu_2} \cdots}{a_{R_1}^{\nu_1} \cdot a_{R_2}^{\nu_2} \cdots} \quad (28)$$

pa smjer napredovanja tih reakcija u prvom redu zavisi od vrijednosti $\Delta_r G^\ominus$, a zatim od aktiviteta reaktanata i produkata, odnosno od K^\ominus .

ELEKTROKEMIJSKE POJAVE OKSIDACIJE I REDUKCIJE

Među ostalim što čini redoks-reakcije u otopinama osobitno jest i to što su usko povezane s elektrokemijskim pojavama. Tako su redoks-reakcije temeljni procesi u galvanskim člancima, akumulatorima (v. *Akumulator*, TE 1, str. 49), baterijama (v. *Baterija*, TE 1, str. 687) i elektrokemijskim reaktorima.

Redoks-reakcije u galvanskim člancima. Slično kao što se reakcija prikazana jednadžbom (8) može razdvojiti na reakcije (9) i (10), i svaka se druga redoks-reakcija u otopini može razdvojiti na dva dijela, oksidacijski i redukcijski, koji su zapravo kemijske reakcije s elektronima, što se mogu voditi kao elektrodni procesi u nekom galvanskom članku. Mjerenjem elektromotorne sile tog članka mogu se odrediti svojstva te reakcije, jer je ta sila povezana sa $\Delta_r G$.

Naime, elektromotorna sila članka, koja se određuje u reverzibilnim uvjetima, tj. kad člankom ne teče struja, općenito je definirana izrazom

$$E_{MF} = \frac{dW_{el}}{dQ}, \quad (29)$$

gdje su W_{el} električni rad, a Q pripadna nu količina elektriciteta. Tada je taj rad jednak promjeni Gibbsove energije sustava

$$dW_{el} = -dG. \quad (30)$$

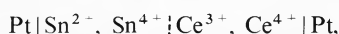
Kako je dQ povezan s dosegom reakcije izrazom

$$dQ = z F d\xi \quad (31)$$

gdje je z broj naboja reakcije članka (broj reakcijom izmijenjenih elektrona), a F Faradayeva konstanta, dobiva se

$$\Delta_r G = -z F E_{MF}. \quad (32)$$

Tako se, npr., za odabrani primjer (8) može napraviti galvanski članak s platinskim elektrodama zaronjenim u otopine s ionima Sn^{2+} i Sn^{4+} u jednom i ionima Ce^{3+} i Ce^{4+} u drugom elektrodnom prostoru, koji su jedan od drugoga razdvojeni membranom. Taj se članak prikazuje shemom



tako da redoks-par koji se, prema jednadžbi, reducira stoji zdesna.

Elektromotorna sila tog članka jednaka je razlici električnih potencijala platine uronjene u otopinu koja sadrži redoks-par na desnoj i platine uronjene u otopinu koja sadrži redoks-par prikazan na lijevoj strani te sheme. Za reakciju koja se zbiva $z = 2$, a produkt je aktiviteta

$$\frac{a_{\text{Sn}^{4+}} a_{\text{Ce}^{3+}}^2}{a_{\text{Sn}^{2+}} a_{\text{Ce}^{4+}}^2}.$$

Reakcijom se smanjuju koncentracije iona Sn^{2+} i Ce^{4+} , a povećavaju koncentracije iona Sn^{4+} i Ce^{3+} . Kao i općenito, time raste produkt aktiviteta od neke vrijednosti manje od K^\ominus u početku reakcije, dok u ravnotežnom stanju sustava ne poprimi tu vrijednost. Budući da pri jediničnoj vrijednosti produkta aktiviteta i elektromotorna sila galvanskog članka ima standardnu vrijednost, prema (28) i (32) dobiva se

$$\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K^\ominus = -z F E_{MF}^\ominus. \quad (33)$$

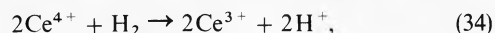
Zbog toga što produkt aktiviteta svakako postiže jediničnu vrijednost pri jediničnim vrijednostima aktiviteta, E_{MF}^\ominus obično se definira kao vrijednost E_{MF} koja se postiže pod tim uvjetima, iako je to nepotrebno ograničenje.

Iz (33) izravno slijedi da se iz rezultata mjerenja elektromotornih sila galvanskih članaka mogu odrediti vrijednosti K^\ominus i $\Delta_r G^\ominus$ reakcija koje se zbivaju u njima. Osim toga, iz rezultata mjerenja elektromotornih sila, pri različitim odnosima koncentracija sudionika u reakcijama što se zbivaju u galvanskim člancima, i (32) mogu se odrediti vrijednosti $\Delta_r G$ za cijeli tok tih reakcija.

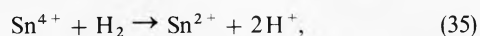
Standardni elektrodni potencijal. Moguće reakcije mnogih redoks-parova vrlo su brojne, a svaka je od njih karakterizirana drugom vrijednošću konstante ravnoteže, odnosno standardne Gibbsove energije. Zbog toga, da bi se karakterizirala svojstva

svih mogućih redoks-reakcija, bilo bi potrebno načiniti goleme tablice s mnoštvom vrijednosti K^\ominus ili $\Delta_r G^\ominus$, odnosno E_{MF}^\ominus . Kako to nije praktično, počelo se tabelirati vrijednosti elektromotornih sila standardnih redoks-reakcija iz kojih se mogu izračunati svi navedeni podaci za sve moguće redoks-reakcije. Pod tim nazivom razumijevaju se reakcije redukcije s molekularnim vodikom koji pri tom prelazi u ione H^+ . Standardne elektromotorne sile galvanskih članaka za te reakcije, nazivaju se standardnim elektrodnim potencijalima. Označuju se simbolom E^\ominus .

Tako se, npr., E_{MF}^\ominus već navedenog članka u kojemu se odvija reakcija prikazana jednadžbom (8), može izračunati iz rezultata mjerenja elektromotornih sila dviju standardnih redoks-reakcija. Prva je od njih



za koju se navedene vrijednosti mogu označiti simbolima $K^\ominus(1)$, $\Delta_r G^\ominus(1)$ i $E^\ominus(1)$, a druga



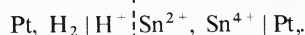
za koju se navedene vrijednosti mogu označiti simbolima $K^\ominus(2)$, $\Delta_r G^\ominus(2)$ i $E^\ominus(2)$.

Očito se jednadžba (8) dobije odbijanjem jednadžbe (35) od jednadžbe (34), pa je standardna elektromotorna sila članka u kojemu se odvija reakcija prikazana jednadžbom (8)

$$E_{MF}^\ominus = E^\ominus(1) - E^\ominus(2), \quad (36)$$

a prema (33) određeni su i K^\ominus i $\Delta_r G^\ominus$ za tu reakciju.

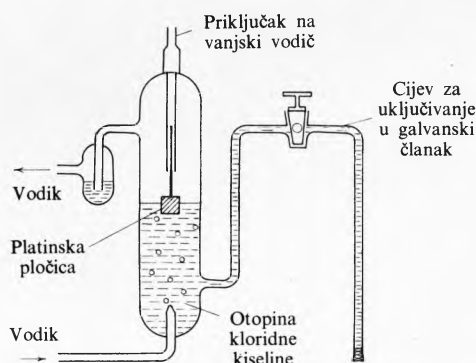
Standardne redoks-reakcije također se mogu promatrati kao reakcije u galvanskim člancima. Tako su galvanski članci za reakcije (34) i (35)



Prema tome, te se reakcije također mogu razložiti svaka na dvije reakcije s elektronima, analogne reakcijama (9) i (10). I u jednom i u drugom paru tih reakcija anodna je reakcija oksidacija vodika



Elektroda na kojoj se u navedenom članku zbiva ta reakcija (sl. 1) naziva se vodikovom elektrodom. To je platinska elektroda uronjena u otopinu kloridne kiseline izložene strujanju vodika. (U toj se otopini, dakle, nalaze ioni H^+ .)



Sl. 1. Jedan od načina priređivanja vodikove elektrode

Prema tim postavkama vrijednosti su standardnih redoks-reakcija jednake elektrodnim potencijalima redoks-parova na desnoj strani sheme njima pripadnih galvanskih članaka. (Odatle im i već navedeni naziv.)

Ti se članci prikazuju i na skraćeni način, npr. u istom slučaju shemama



a pripadne im reakcije također se prikazuju skraćeno, već navedenim jednadžbama reakcija s elektronima. Za razliku od standardnog elektrodnog potencijala, elektrodni potencijal takvih polučlanaka jednak je elektromotornoj sili članka u shemi kojemu je zdesna elektroda što se promatra, a slijeva *standardna vodikova elektroda*.

Pod standardnom vodikovom elektrodom (sl. 1) razumijeva se platinska elektroda uronjena u otopinu u kojoj je aktivitet vodikova iona $a_{H^+} = 1$, uz tlak vodika $p_{H_2} = 101325$ Pa.

Vrijednost standardnog potencijala te elektrode nalazi se približno u sredini krajnjih vrijednosti svih elektrodni potencijala. Prema definiciji je vrijednost $E_{H^+|H_2}^\ominus = 0$.

Pri tom aktiviteti iona zdesna u shemi tog članka mogu imati bilo koju vrijednost. Međutim, ako su njihove vrijednosti jedinične, elektrodni potencijal ima također standardnu vrijednost.

Podaci o vrijednostima standardnih elektrodni potencijala nizova redoks-parova (tabl. 1) citiraju se u literaturi s različitim točnošću (v. *Baterija*, TE 1, str. 688, tabl. 1 i 2).

Tablica 1
STANDARDNI ELEKTRODNI POTENCIJALI NEKIH
REDOKS-PAROVA U VODENIM OTOPINAMA NA 25 °C

Reakcija	Elektroda	Standardni elektrodni potencijal V
$N_2 + \frac{2}{3}e^- \rightarrow \frac{2}{3}N_3^-$	$N_3^-, N_2 Pt$	-3,2
$Cr^{3+} + e^- \rightarrow Cr^{2+}$	$Cr^{2+}, Cr^{3+} Pt$	-0,41
$In^{3+} + 3e^- \rightarrow In$	$In^{3+} In$	-0,34
$Sn^{4+} + 2e^- \rightarrow Sn^{2+}$	$Sn^{2+}, Sn^{4+} Pt$	0,151
$Cu^{2+} + e^- \rightarrow Cu^+$	$Cu^+, Cu^{2+} Pt$	0,167
$I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$	$I I_2$	0,536
$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	$Fe^{2+}, Fe^{3+} Pt$	0,771
$Hg_2^{2+} + e^- \rightarrow \frac{1}{2}Hg_2^{2+}$	$Hg_2^{2+}, Hg^{2+} Pt$	0,905
$Tl^{3+} + 2e^- \rightarrow Tl^+$	$Tl^+, Tl^{3+} Pt$	1,25
$Mn^{3+} + e^- \rightarrow Mn^{2+}$	$Mn^{2+}, Mn^{3+} Pt$	1,51
$Ce^{4+} + e^- \rightarrow Ce^{3+}$	$Ce^{3+}, Ce^{4+} Pt$	1,610
$Co^{3+} + e^- \rightarrow Co^{2+}$	$Co^{2+}, Co^{3+} Pt$	1,842

Koji će se od redoks-parova oksidirati, a koji reducirati u nekoj mogućoj reakciji među njima, tj. kakve su mogućnosti napredovanja te reakcije, najviše zavisi od vrijednosti njihovih standardnih elektrodni potencijala, jer od toga najviše zavisi da li je i koliko je K^\ominus veće, odnosno manje od 1.

Mogućnosti te ocjene izravno slijede kao zaključak na temelju izraza

$$K^\ominus = \exp \left[\frac{zF}{RT} (E_{oks}^\ominus - E_{red}^\ominus) \right], \quad (38)$$

lako izvodljivog iz (33) i (36), gdje indeks oks obilježava veličinu pripadnu redoks-paru koji prema jednadžbi reakcije treba djelovati kao oksidans, a indeks red veličinu pripadnu redoks-paru koji prema toj jednadžbi treba djelovati kao reducens.

Prema tome je vrijednost K^\ominus to veća što je veća vrijednost elektrodni potencijala redoks-para oksidansa i što je manja, odnosno negativnija vrijednost elektrodni potencijala redoks-para reducensa (Drugim riječima, oksidativna moć nekog redoks-para to je jača, odnosno njegova redukativna moć to je slabija što mu je elektrodni potencijal pozitivniji, i obrnuto.)

Tako se, npr., prema podacima u tablici 1, za već spomenutu vrlo malu vrijednost konstante ravnoteže redukcije iona Ce^{4+} ionima Sn^{2+} na 298 K, dobiva da je $K^\ominus = 4,5 \cdot 10^{-50}$, što je toliko manje od 1 da će u ravnotežnom stanju reakcijskog sustava aktiviteti produkata biti zanemarljivi u usporedbi s aktivitetima reaktanata. (Iz toga izravno slijedi već navedeni zaključak o nemogućnosti spontanog toka te reakcije i potrebe spontanog toka reakcije u suprotnom smjeru, za koju se dobiva $K^\ominus = 2,2 \cdot 10^{49}$.)

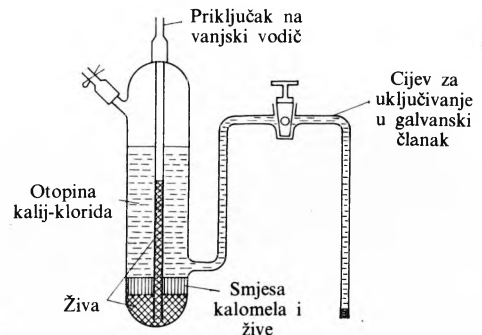
Iz (38) slijedi i zaključak da su redoks-reakcije u otopinama to teže provedljive što su razlike standardni elektrodni potencijala redoks-parova koji sudjeluju u njima manje. Doduše, prema (26), za provođenje tih reakcija eventualno prema razlika standardni elektrodni potencijala može se donekle kompenzirati povećanjem koncentracije potencijalnih oksidansa i reducensa. Tada je doseg reakcije ipak malen, jer se brzo postiže ravnoteža.

Redoks-titracije. Kao i općenito druge kemijske reakcije, i redoks-reakcije mogu služiti u analitičke svrhe ako su potpune i brze. (Za te svrhe potrebno je da reakcije napreduju praktički do kraja, tj. do najvećeg mogućeg dosega, i da to napredovanje bude dovoljno brzo.)

Tako volumetrija (titrimetrija) obuhvaća brojne redoks-reakcije. Najčešći oksidativni reagensi u toj oblasti jesu otopine kalij-permanganata, kalij-dikromata, cerij(IV)-sulfata, kalij-jodata, kalij-bromata i kalij-oksiklorida, a najčešći reduktivni reagensi titan(III)-sulfat, vanadij(II)-sulfat, krom(II)-sulfat, živa(I)-nitrat i natrij-tiosulfat. Također je u toj oblasti važna i jodimetrija (obuhvaća metode pri kojima se titrira jod što nastaje oksidacijom iz iona I^-).

Osim vizuelnim određivanjem na osnovi promjene boje otopine, završna točka redoks-titracija može se odrediti i mjerenjem elektrodni potencijala E , npr. platinske elektrode uronjene u otopinu koja se titrira. To se zasniva na mjerenju elektromotorne sile galvanskog članka načinjenog od platinske i referentne elektrode. Najpoznatije od tih elektroda, koje se najčešće upotrebljavaju jesu *kalomelna elektroda* i *referentna elektroda* srebro-srebro-klorid.

Kalomelna elektroda (sl. 2) pripada skupini tzv. anionskih reverzibilnih elektroda. To su elektrode na kojima se kemijske promjene mogu zbivati u oba smjera njihovih jednadžbi beskonačno malim promjenama djelujuće elektromotorne sile, a sastoje se od metala, neke njegove vrlo teško topljive soli i otopine neke druge lako topljive soli s istim anionom.



Sl. 2. Jedan od načina priređivanja kalomelne elektrode

Kad se vanjskom granom električnog kruga galvanskog članka, kojemu jedna od elektroda pripada navedenoj skupini, elektroni giblju od elektrode, metal se otapa uz nastajanje kationa. Kationi tada s anionima u otopini stvaraju teško topljivu sol koja se odmah izlučuje, pa otopina gubi anione zajedničke solima. Kad se elektroni giblju u obrnutom smjeru, na toj se elektrodi reduciraju ioni metala, pa se on izlučuje. Time uzrokovano smanjenje koncentracije tog iona dovodi do djelomičnog otapanja teško topljive soli.

U kalomelnoj elektrodi metal je živa, teško topljiva sol je živa(I)-klorid (Hg_2Cl_2 , zvana i kalomel, dakle i naziv elektrode), a lako topljiva sol u otopini je kalij-klorid. Vrijednost njena standardni potencijala na 25 °C jest $-0,2679$ V. U praksi se upotrebljavaju kalomelne elektrode s koncentracijama KCl 1 i 0,1 mol dm^{-3} , a potencijali su 0,2810 i 0,3335 V. Tzv. zasićena kalomelna elektroda sa zasićenom otopinom KCl ima elektrodni potencijal 0,2420 V. Glavna je prednost kalomelne elektrode što je potpuno reproducibilna.

Elektrodni potencijal izračunava se odbijanjem potencijala referentne elektrode od vrijednosti elektromotorne sile članka. U točki ekvivalencije nastupa nagla promjena tog potencijala koja obilježava završnu točku titracije.

Pojava te nagle promjene potencijala lako se objasni na osnovi izraza za reakcijsku Gibbsovu energiju

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \ln \prod a_B^{v_B} = -zFE, \quad (39)$$

izvedljivog iz (27), (28) i (32), jer iz njega slijedi da je elektrodni potencijal

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \prod a_B^{v_B}. \quad (40)$$

Za računanje u praksi transformira se drugi član na desnoj strani te jednadžbe prelaskom u dekadni logaritamski sustav. Tako se time i uvrštenjem vrijednosti konstanti R i F dobiva, npr., za već promatranu reakciju oksidacije iona Sn^{2+} ionima Ce^{4+} na $T = 298$ K,

$$E = E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^{\ominus} + \frac{0,0592 \text{ V}}{2} \lg \frac{a_{\text{Sn}^{4+}}}{a_{\text{Sn}^{2+}}} =$$

$$= E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{2+}}^{\ominus} + 0,0592 \text{ V} \lg \frac{a_{\text{Ce}^{4+}}}{a_{\text{Ce}^{2+}}}, \quad (41)$$

dakle izraz poznat kao Nernstova jednačba.

Budući da se dodavanjem otopine kojom se titrira u predlošku stalno povećava koncentracija iona Sn^{4+} , a koncentracija iona Sn^{2+} stalno smanjuje i u točki ekvivalencije padne na nulu, nakon čega naglo raste koncentracija iona Ce^{4+} , prema (41) slijedi da se u toj točki mora pojaviti nagli skok potencijala.

Redoks-reakcije u elektrokemijskim reaktorima šire su poznate kao *reakcije elektrolize*. (Analogno se u običnoj praksi elektrokemijski reaktori nazivaju elektrolizerima.) Otopine, odnosno taline elektrolita koje se prerađuju elektrolizom mogu sadržavati više sastojaka, pa se može provesti više različitih redoks-reakcija. Koja će se od tih reakcija zbiti pri elektrolizi, zavisi od redoks-potencijala i tzv. prenapona, tj. dodatne razlike potencijala potrebne da se postigne dovoljna jakost električne struje u sustavu i time dovoljno napredovanje reakcije.

Katodnom reakcijom načelno se lakše reducira redoks-par s većom oksidacijskom moći, tj. s negativnijim elektrodnom potencijalom. Obrnuto, anodnom reakcijom načelno se lakše oksidira redoks-par s većom redukcijskom moći, tj. s pozitivnijim elektrodnom potencijalom.

U tehnologiji među najvažnije redoks-reakcije ubrajaju se one u kojima su katodne parcijalne reakcije izbijanja iona metala popraćene izlučivanjem tih metala iz otopine, odnosno taline elektrolita, tzv. reakcije katodnog taloženja metala (elektrokristalizacije, v. *Galvanotehnika*, TE 6, str. 6). Od procesa koji se zasnivaju na tim redoks-reakcijama najvažniji su elektrolitički procesi proizvodnje i rafinacije metala.

Po važnosti sljedeći procesi koji se zasnivaju na tim redoks-reakcijama jesu galvanotehnički, osobito *elektroplatanje* i *elektroformiranje*.

Na istovrsnim reakcijama zasnivaju se i neki tehnološki procesi kojima je svrha anodno otapanje metala (dakle, anodna oksidacija metala u njihove ione), učinak suprotan katodnom taloženju. To su procesi elektrokemijske obrade (v. *Elektrokemijska obrada*, TE 4, str. 393).

Osim redoks-reakcija na kojima se zasnivaju procesi za katodno taloženje i anodno otapanje metala, u tehnologiji su vrlo važne i redoks-reakcije za anodnu oksidaciju iona nemetala. Od tih procesa najvažniji su procesi proizvodnje klora elektrolizom (v. *Elektroliza alkalijskih klorida*, TE 4, str. 405) i fluora (v. *Fluor*, TE 5, str. 494).

U posljednje vrijeme sve se više primjenjuju i različite industrijske organske sinteze zasnovane na elektrokemijskim redoks-reakcijama.

LIT.: L. Pauling, College Chemistry. W. H. Freeman and Comp., San Francisco 1952. — B. E. Conway, Electrochemical Data. Elsevier Publishing Company, Amsterdam-Houston-London-New York 1952. — A. I. Vogel, A Text-book of Quantitative Inorganic Analysis Including Elementary Instrumental Analysis. Longmans, London 1961. — C. I. Mantell, Elektrokemijsko inženjerstvo (prijevod). Tehnička knjiga, Zagreb 1969. — L. Pauling, General Chemistry. W. H. Freeman and Comp., San Francisco 1970. — I. Filipović, S. Lipanović, Opća i anorganska kemija. Školska knjiga, Zagreb 1979. — V. Simeon, Termodinamika. Školska knjiga, Zagreb 1980.

N. Kallay

OLOVO (Plumbum, Pb), kemijski element u IV B grupi periodskog sustava elemenata. Atomski broj je broj 82, a relativna atomska masa 207,2. Olovo ima četiri stabilna izotopa: ^{204}Pb (1,4%), ^{206}Pb (24,1%), ^{207}Pb (22,1%) i ^{208}Pb (52,4%). Postoji i više radioaktivnih izotopa olova, od kojih najduže vrijeme poluraspada imaju ^{202}Pb ($\sim 3 \cdot 10^5$ godina) i ^{205}Pb ($\sim 5 \cdot 10^7$ godina). Elektronska konfiguracija atoma olova jest $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$.

Olovo je važan metal koji se mnogo i raznoliko upotrebljava. On je iza željeza i cinka najjeftiniji tehnički metal. Zbog svoje otpornosti prema kemijskim utjecajima i koroziji olovo se primjenjuje u izradbi mnogih industrijskih postrojenja i opreme, a služi i za ublažavanje vibracija i smanjenje trenja u radu velikih strojeva. Od olova se izrađuju mnoge slitine s boljim mehaničkim i antikorozijskim svojstvima od čistog olova. Olovo i njegove slitine upotrebljavaju se za izradbu akumulatora, vodovodnih cijevi, obloga za kabele, u proizvodnji municije, materijala za ljepljenje, tiskarskih slova itd. Olovni spojevi upotrebljavaju se kao pigmenti u proizvodnji boja, u izradbi stakla i keramike te kao insekticidi, a važna je i njihova upotreba u rafinaciji benzina i u sprečavanju detonacija u radu motora s unutrašnjim izgaranjem.

Olovo je poznato od davnine. U \leftarrow V tisućljeću Egipćani su upotrebljavali olovo za izradbu caklina na lončarskim predmetima, a u Kini je ono bilo u upotrebi u \leftarrow IV tisućljeću. U tom se razdoblju olovo uglavnom upotrebljavalo pri izradbi ukrasnih predmeta. U starom se vijeku proizvodilo relativno mnogo olova, jer se iz olovnih ruda ujedno dobivalo i srebro, koje je tada bilo veoma traženo. Feničani su dobivali olovo iz Španjolske, a Grci na Rodosu, Cipru i u Lavrionu. I Rimljani su pretežno dobivali olovo iz Španjolske, te s područja današnje Velike Britanije i Njemačke. Upotrebljavali su ga za izradbu vodovodnih cijevi, ploča za natpise, te za dobivanje olovnog bjelila i minija. U Sjevernoj i Južnoj Americi pronađeni su olovni predmeti što datiraju iz vremena prije otkrića Amerike. Zbog sve veće upotrebe olova, posebno za izradbu municije i tiskarskih slova proširuje se u Njemačkoj u XV i XVI st. proizvodnja olova i otvaraju se novi rudnici. Godine 1730. postavljaju se u Engleskoj prve plamene peći za dobivanje olova, no već G. Agricola (pravo ime Georg Bauer) u XVI st. piše o dobivanju olova u visokoj peći i spominje proizvodnju olova u Koroškoj. U XIX st. u mnogim se zemljama Evrope, napose u SAD, znatno povećava proizvodnja olova i usavršavaju se metode prženja olovne rude. U kontinentalnom dijelu Evrope koriste se peći zamjenjuju se plamenim pečima i poboljšanim visokim pečima, a početkom XX st. umjesto visokih peći okrugla presjeka primjenjuju se peći četvrtasta presjeka zbog povećanog kapaciteta.

Iako se na teritoriju današnje Jugoslavije već za Rimskog Carstva iskorištavala olovna ruda, prvi pisani dokument, o rudnicima olova na Kopaoniku, datira iz 1303. godine, a prvi zapis o metalurgiji olova, u dijelu Koroške koji pripada Jugoslaviji, potječe iz 1665. godine kao dozvola da se otvori rudnik olova u Črni. Grofovi Thurni već su i ranije kopali olovnu rudu na Peći. Rudnik u Mežici u Sloveniji eksploatira se već više od 300 godina. Nakon brojnih ranijih vlasnika bio je do 1921. godine u vlasništvu Bleiberger Bergwerk Union, a između dva svjetska rata u vlasništvu Central European Mines. Za vrijeme drugog svjetskog rata okupatori su bili obustavili rad u talionici i prevozili su koncentrate u talionicu u Zilici kod Beljaka (Villacha). Poslije oslobođenja zemlje talionica je bila zapuštena i rudnik opljačkan, pa se ubrzo pristupilo obnovi i rekonstrukciji.

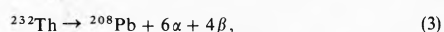
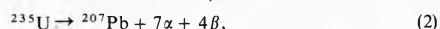
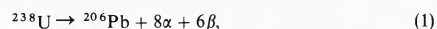
Rudnik Stari Trg na Kosovom polju iskorištavalo je društvo Trepča Mines od 1926. godine, a glavni je vlasnik bio isti kao u Mežici između dva rata. Rudu su flotirali u separaciji u Zvečanu, a do 1940. godine, kada je u Zvečanu izgrađena i talionica olova, koncentrate su izvozili.

Zletovo u Makedoniji, rudište olovne rude s priličnim udjelom srebra, iskorištavalo se već za vrijeme Rimskog Carstva. Pred drugi svjetski rat društvo Zletovo Mines ispitalo je rudnik i ponovno ga otvorilo.

Prosječni maseni udio olova u Zemljinj kori iznosi oko $1,3 \cdot 10^{-3}\%$, dok je njegova masena koncentracija u morskoj vodi oko $4 \mu\text{g/L}$. U mineralnim se naslagama olovo najčešće nalazi uz cink, pa ta dva metala imaju gotovo jednaku geološku i geografsku raspodjelu.

Olovo se u prirodi pojavljuje skoro samo u obliku spojeva. Najvažniji i najrašireniji olovni mineral jest olovni sjajnik (galenit) PbS (86,6% Pb, 13,4% S), koji se pojavljuje u obliku kockastih kristala metalnog sjaja, boje poput grafit. Ostali su minerali olova rjeđi: bijela olovna ruda (ceruzit) PbCO_3 , anglezit PbSO_4 , žuta olovna ruda (vulfenit) PbMoO_4 , crvena olovna ruda (krokotit) PbCrO_4 , piromorfit $9\text{PbO} \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{PbCl}_2$ i drugi. Olovo se također pojavljuje u različitim stijenama s uranom i torijem kao konačni produkt radioaktivnog raspada tih elemenata.

Tri od četiri stabilna izotopa olova mogu nastati kao produkt radioaktivnog raspada urana i torija. To su ^{206}Pb , ^{207}Pb i ^{208}Pb , koji nastaju prema sljedećim sumarnim nuklearnim reakcijama:



gdje su α i β oznake za pripadne čestice. Na temelju tih reakcija može se odrediti starost nekih stijena. Naime, srednja je brzina raspada velikog mnoštva radioaktivnih atoma konstantna. Zbog toga se, ako se zna vrijeme poluraspada tih atoma i ako se mjere količine produkata radioaktivnog raspada i preostale, neraspadnute radioaktivne tvari, može odrediti vrijeme proteklo od početka