

Oxidace a redukce



LAVOISIER.

Lavoisier

Objev kyslíku – nový prvek, vyvrácení flogistonové teorie

Hoření = slučování s kyslíkem = oxidace



Redukce = odebrání kyslíku



Oxidace a redukce

Širší pojem oxidace a redukce

Oxidace

Redukce

Ztráta elektronu (z HOMO)

Získání elektronu (do LUMO)

Zvýšení oxidačního čísla

Snížení oxidačního čísla



Oxidovaná forma

Redukovaná forma

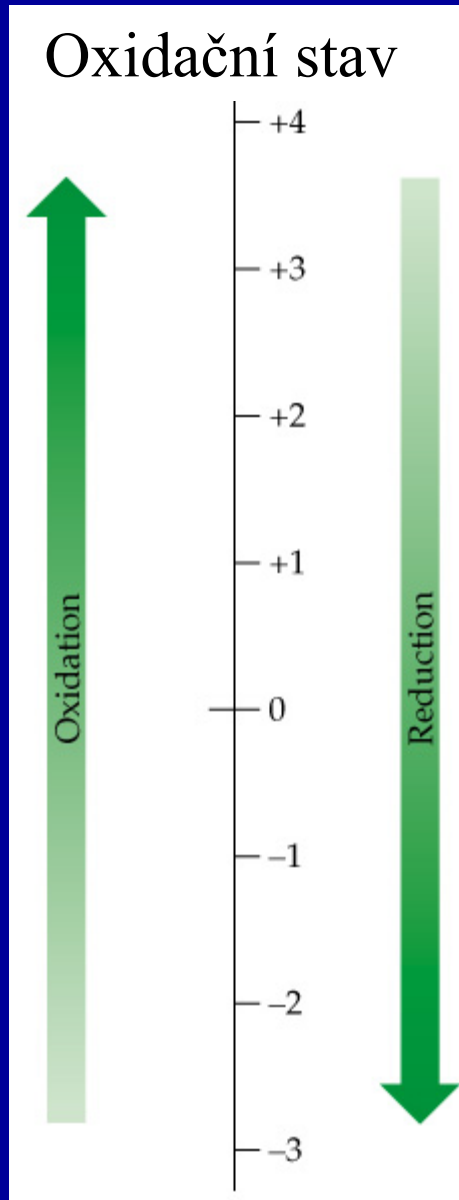


Více elektronů

Oxidace

Ztráta elektronu

Zvýšení oxidačního čísla



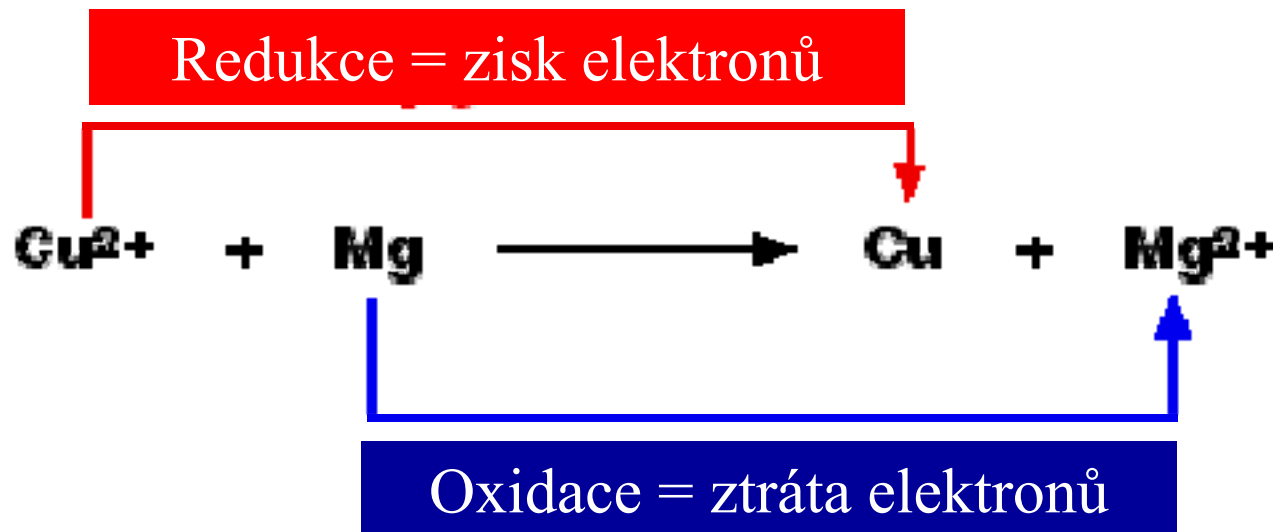
Redukce

Získání elektronu

Snížení oxidačního čísla

Oxidace a redukce

Oxidace a redukce musí probíhat zároveň



Oxidace a redukce

Oxidační stav C = -1

Oxidační stav C = +1



Oxidace = ztráta H

Redukce = zisk H



Oxidace a redukce

Poloreakce

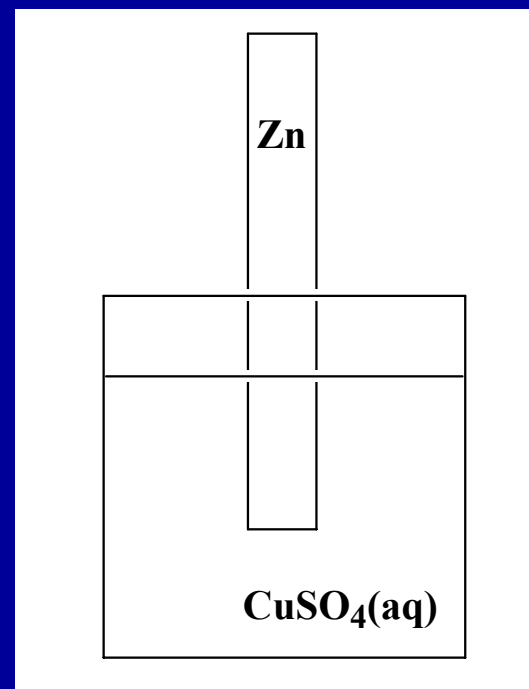


Redoxní páry: Zn^{2+}/Zn , Cu^{2+}/Cu

Volné elektrony v redoxních reakcích neexistují.

Oxidace nebo redukce nemohou probíhat izolovaně.

Musí být spřažené, zachována elektroneutralita reakce



Redoxní páry

Čím silnější je snaha redukované formy v redoxním páru odevzdávat elektrony, tím slabší je snaha oxidované formy elektrony přijímat.



Redoxní řada:

Na, Zn, Fe,..... Redukovadla = snaha předat elektrony

O₂, F₂, Cl₂, I₂,Oxidovadla = snaha přijmout elektrony

Vyčíslování redoxních rovnic

Určit oxidační stavy všech atomů ve sloučeninách

Zjistit všechny prvky, které mění oxidační stav

Určit oxidovadlo(a) a redukovadlo(a)

Zapsat redoxní polorovnice

Zjistit celkový počet elektronů potřebných na **oxidaci** a na **redukci**

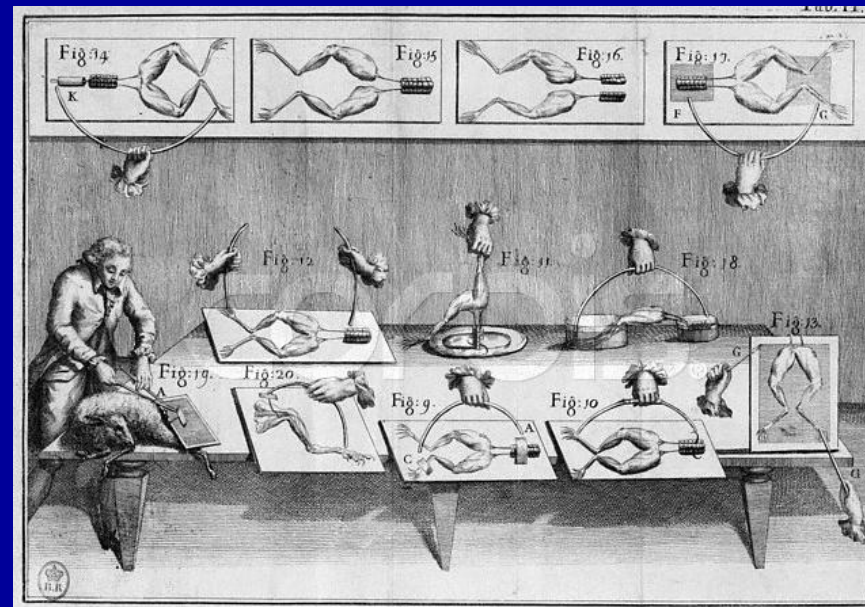
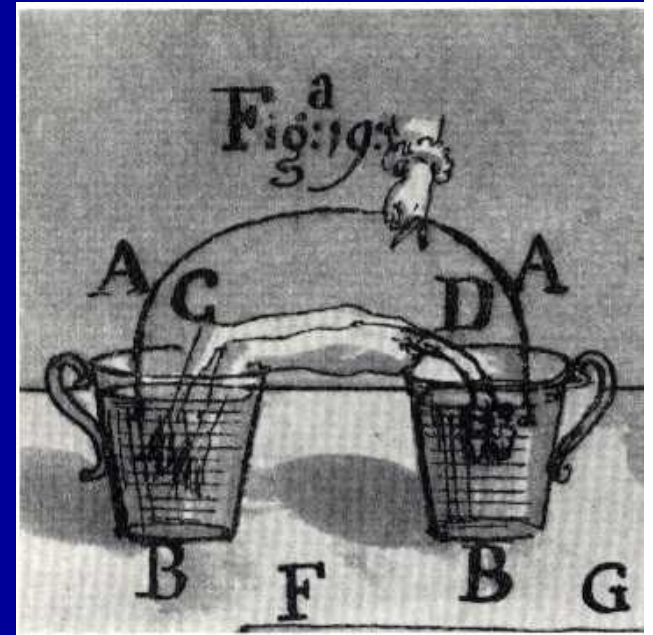
Vyrovnat počty elektronů – elektroneutralita, žádné volné elektrony

Dopočítat ostatní prvky

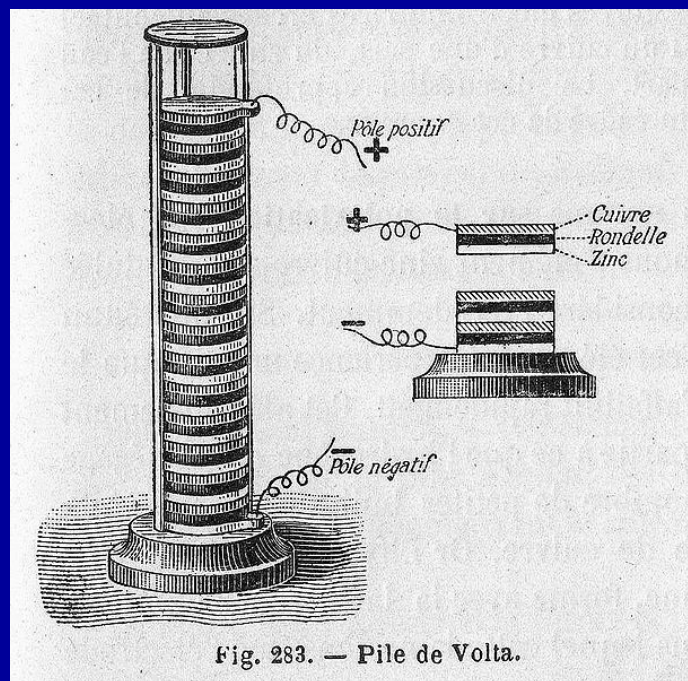
Animální elektrina



Luigi Galvani
(1737-1798)



Galvanické nebo voltaické články



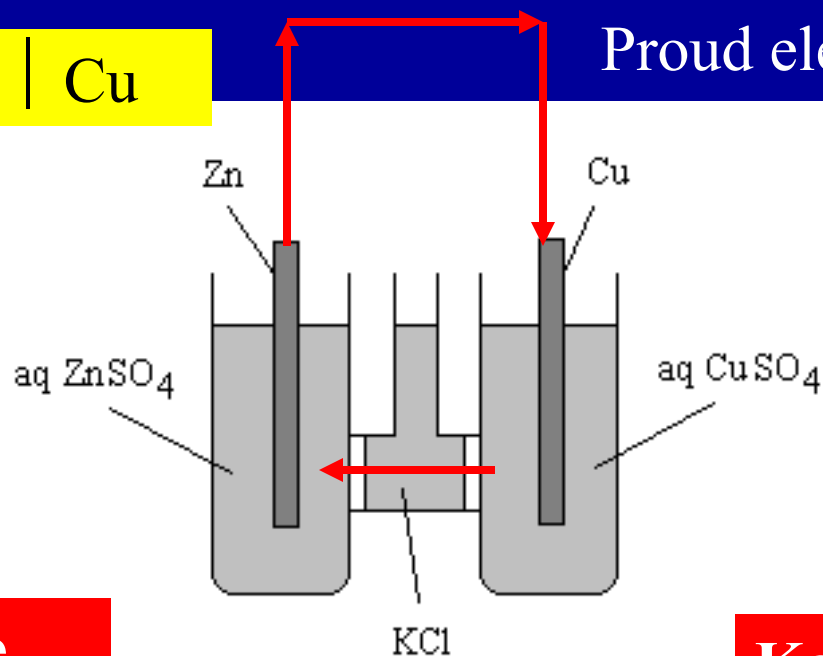
Alessandro Volta
(1745-1827)

Oddělení redukce a oxidace: $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$
Spontánní redoxní reakce produkuje elektrický proud
Chemická energie se mění na elektrickou

Galvanický článek (Daniellův)



Proud elektronů



Anoda – Oxidace



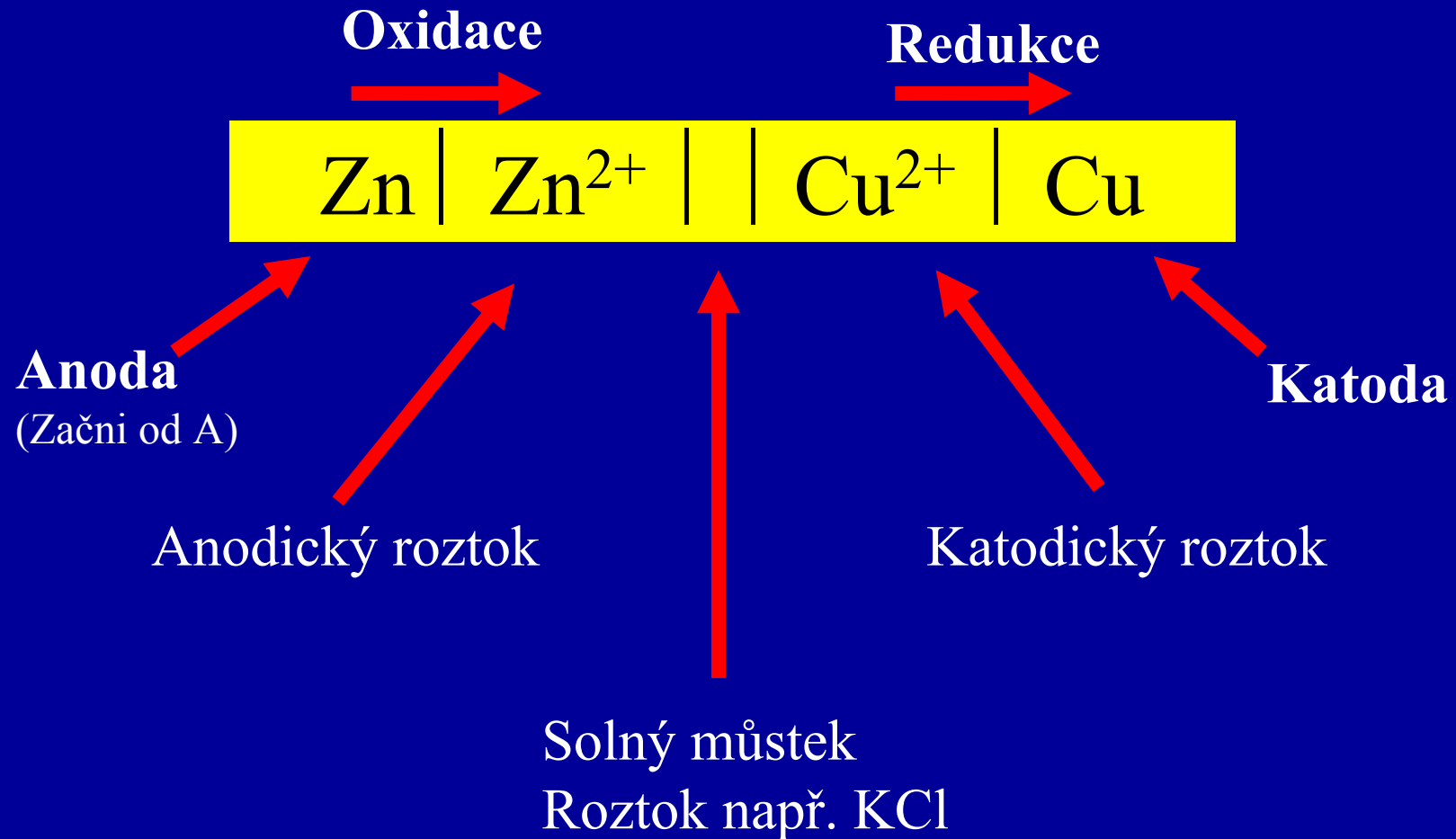
Katoda – Redukce



Solný můstek

Průchod iontů, NE elektronů

Schematický zápis článku

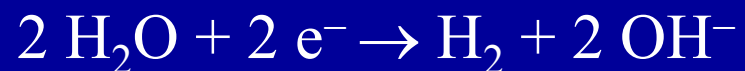


Elektrody

Anoda – Oxidace (sAmOhlášky)

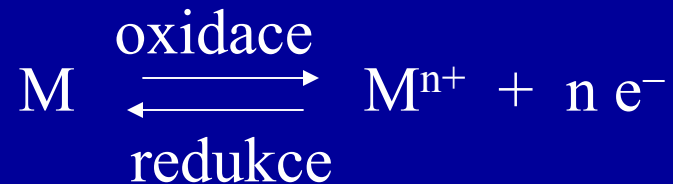


Katoda – Redukce (KR)



Kovové elektrody prvního druhu

Kov ponořený do roztoku své soli (iontů)



Dvojvrstva

Potenciál závisí na:

Charakteru kovu

Koncentraci kationtu

Teplotě

Nernstova rovnice

$$E_{\text{Zn}, \text{Zn}^{2+}} = E^0_{\text{Zn}, \text{Zn}^{2+}} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}}$$

$$E = E^0 + (RT/nF) \ln a(\text{M}^{n+})$$

Aktivita

$$E = E^0 + (RT/nF) \ln [\text{M}^{n+}]$$

Koncentrace

Nernstova rovnice



$$E_{M, M^{n+}} = E^0_{M, M^{n+}} - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

E^0 = standardní **redukční** potenciál

n = počet vyměňovaných elektronů

Q = [produkty] / [výchozí] = $[M] / [M^{n+}]$

$E = E^0 - (RT/nF) \ln (1 / [M^{n+}]) = E^0 + (RT/nF) \ln [M^{n+}]$

Standardní vodíková elektroda

Potenciál jednoho redoxního páru, E a E^0 , nelze přímo měřit
Lze měřit napětí článku, elektromotorickou sílu, potenciálový rozdíl dvou redoxních párů

Zvolena vodíková elektroda jako standard: $E^0(\text{H}_2, \text{H}^+) = 0$

K ní se srovnají ostatní elektrody



$$\begin{aligned} E &= E^0 - (RT/2F) \ln \{p(\text{H}_2) / [\text{H}^+]^2\} = \\ &= E^0 + (RT/2F) \ln \{[\text{H}^+]^2 / p(\text{H}_2)\} \end{aligned}$$

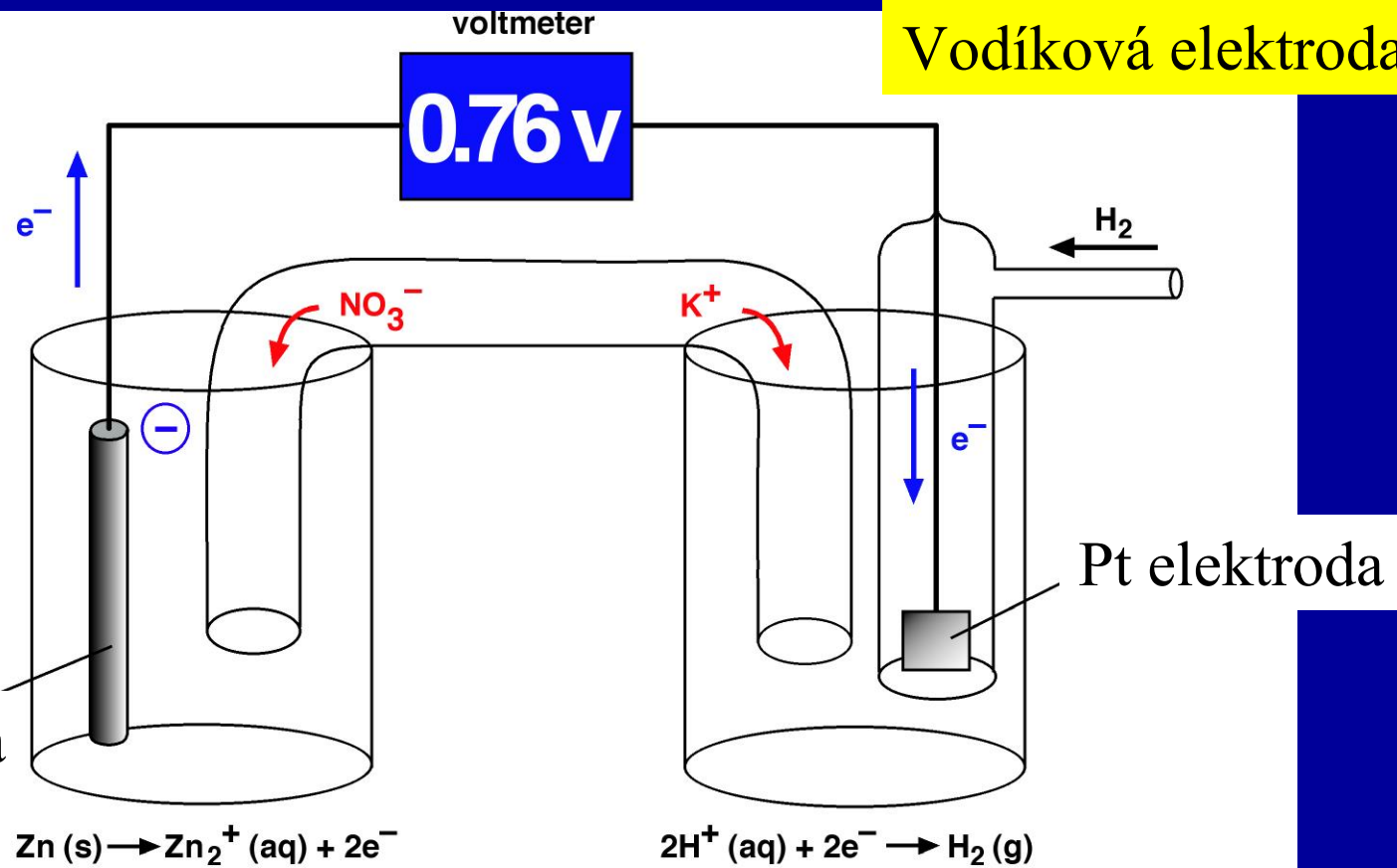
$$E^0 = 0 \quad [\text{H}^+] = 1 \quad p(\text{H}_2) = p_{\text{H}_2} / p_0 = 1 \quad T = 298 \text{ K}$$

$$E = 0$$

Standardní vodíková elektroda

Vodíková elektroda

Zn elektroda



Pt elektroda

Elektrochemická řada napětí

Standardní redukční potenciály $M^{n+} + n e^{-} \rightarrow M$
(ve vodě při 25 °C)

Redoxní pár	E^0, V
$2 OF_2 + 4 e^{-} \rightarrow 4 F^{-} + O_2$	+3.2
$F_2 + 2 e^{-} \rightarrow 2 F^{-}$	+2.87
$MnO_4^{-} + 8 H^{+} + 5 e^{-} \rightarrow Mn^{2+} + 4 H_2O$	+1.51
$Cl_2 + 2 e^{-} \rightarrow 2 Cl^{-}$	+1.36
$Cu^{2+} + 2 e^{-} \rightarrow Cu$	+0.34
$2 H_3O^{+} + 2 e^{-} \rightarrow H_2 + 2 H_2O$	0.00
$Fe^{2+} + 2 e^{-} \rightarrow Fe$	-0.44
$Zn^{2+} + 2 e^{-} \rightarrow Zn$	-0.76
$Na^{+} + e^{-} \rightarrow Na$	-2.71
$3 N_2 + 2 e^{-} \rightarrow 2 N_3^{-}$	-3.6

Standardní redukční potenciály



F₂ je silné oxidační činidlo



F⁻ je slabé redukční činidlo



Na⁺ je slabé oxidační činidlo



Na je silné redukční činidlo

kladná hodnota E⁰



reakce posunuta doprava

záporná hodnota E⁰



reakce posunuta doleva

Standardní redukční potenciály

Standardní redukční potenciál



(Standardní oxidační potenciál) opačné znaménko



Elektromotorické napětí článku



$$E_{\text{Zn}} = E_{\text{Zn}}^0 + (RT/2F) \ln [\text{Zn}^{2+}] \quad E_{\text{Cu}} = E_{\text{Cu}}^0 + (RT/2F) \ln [\text{Cu}^{2+}]$$

Konvence!!!

$E_{\text{čl}} = E(\text{pravá}) - E(\text{levá})$ $E_{\text{čl}}$ intenzivní veličina, **nenásobit n!!!**

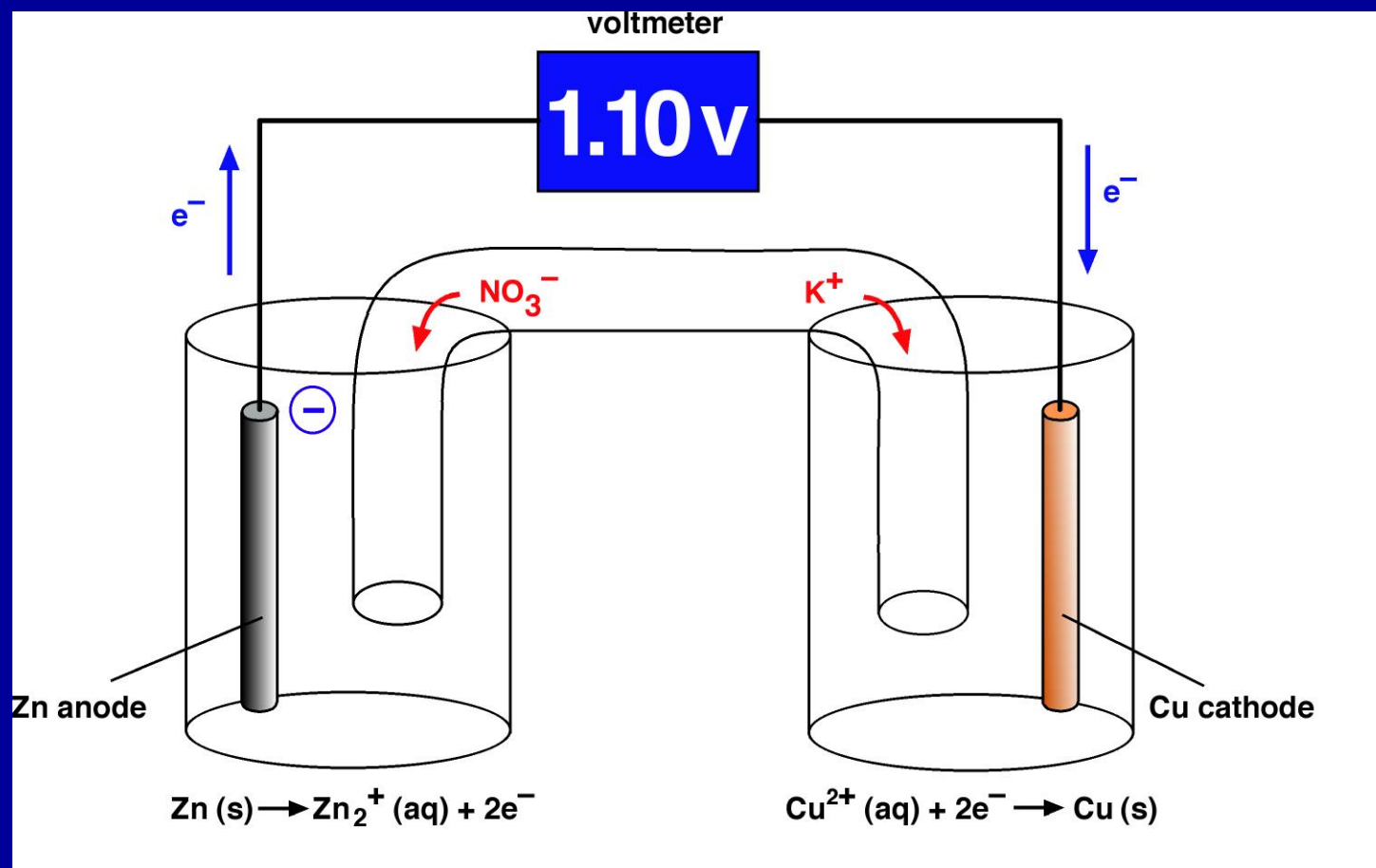
$$E_{\text{čl}} = E_{\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}}^0 = +0.34 - (-0.76) = +1.10 \text{ V}$$

Když $E_{\text{čl}} > 0$ pak reakce běží samovolně, získáme proud

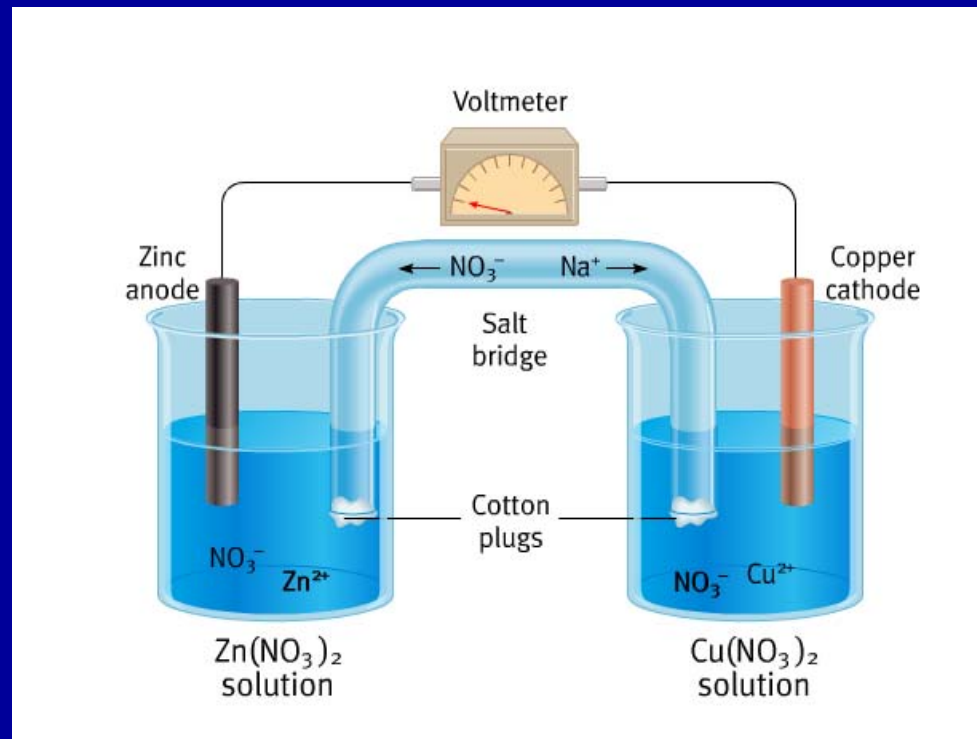


Elektromotorické napětí článku

$$E_{\text{čl}} = \text{napětí článku [V]} = \text{EMS} = \text{EMF}$$



Měření $E_{\text{čl}}$ (EMS)



V bezproudovém stavu, $I = 0$

- Odporový můstek
- Voltmetr s vysokým vstupním odporem

$$W = q \times E \quad E_{\text{čl}} \text{ a elektrická práce } W$$

1 J = práce na přenesení náboje 1 C přes potenciálový rozdíl 1 V

$$E_{\text{čl}} = \text{napětí článku [V]} = \frac{W, \text{ práce [J]}}{q, \text{ náboj [C]}}$$

$E_{\text{čl}} > 0$ reakce běží samovolně, proud koná práci ($-W$)

$$E_{\text{čl}} = \frac{-W}{q} \quad W = -q E_{\text{čl}} = -nF E_{\text{čl}}$$

Pro $p, T = \text{konst}$ $W_{\text{max}} = \Delta G = -q E_{\text{čl}} = -n F E_{\text{čl}}$

$$\Delta G = -n F E_{\text{čl}}$$

Volná energie

$$\Delta G^0 = - n F E^0_{\text{čl}}$$

Maximální $E^0_{\text{čl}}$ je přímo úměrné rozdílu volných energií mezi reaktanty a produkty

Metoda měření ΔG^0 pro reakce

Nernstova rovnice



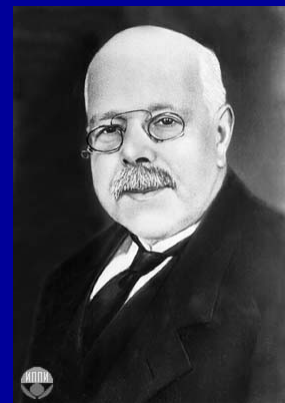
$$\Delta G = -n F E_{\check{c}l}$$

$$Q = [\text{Zn}^{2+}] / [\text{Cu}^{2+}]$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln (Q)$$

$$-n F E_{\check{c}l} = -n F E_{\check{c}l}^0 + RT \ln (Q)$$

$$E_{\check{c}l} = E_{\check{c}l}^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q$$



Walther Hermann Nernst
(1864-1941)

Nernstova rovnice



$$Q = [\text{Zn}^{2+}] / [\text{Cu}^{2+}]$$

$$E_{\check{c}l} = E^0_{\check{c}l} - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

$$\Delta G = -n F E_{\check{c}l}$$

Když $Q = [\text{Zn}^{2+}] / [\text{Cu}^{2+}] < K$

pak $E_{\check{c}l} > 0$

Rovnováha



$$\Delta G^0 = -RT \ln (K)$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln (K)$$

$$\Delta G = 0 \quad \text{článek v rovnováze}$$

$$E_{\text{čl}} = 0 \quad \text{baterie vybitá}$$

$$\Delta G = -n F E_{\text{čl}}$$

Proud teče od anody ke katodě, při odebrání proudu se mění koncentrace článků se samovolně vybíjí až dosáhne rovnováhy a volné energie v obou poločláncích se vyrovnají.

Redoxní elektrody

Elektroda z inertního kovu ponořená do roztoku oxidované a redukované formy (kation kovu, organická sloučenina,...)



$$E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}} = E^0_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}$$

Nernstova-Petersova rovnice

$$E_{\text{red}, \text{ox}} = E^0_{\text{red}, \text{ox}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}}$$

Redoxní elektrody

Elektroda z inertního kovu ponořená do roztoku oxidované a redukované formy (kation kovu, organická sloučenina,...)



$$E_{\text{cl}} = E(\text{pravá}) - E(\text{levá})$$

$$= E^0(\text{Ag}^+, \text{Ag}) - E^0(\text{Cr}^{3+}, \text{Cr}^{2+})$$

$$= +0.80 \text{ V} - (-0.41 \text{ V}) = +1.21 \text{ V}$$



Redoxní elektrody

V rovnováze $E_{\text{cl}} = 0$ $E(\text{pravá}) = E(\text{levá})$

$$E^0(\text{Ag}^+, \text{Ag}) - RT/F \ln 1/[\text{Ag}^+]_{\text{eq}} = \\ E^0(\text{Cr}^{3+}, \text{Cr}^{2+}) - RT/F \ln [\text{Cr}^{2+}]_{\text{eq}} / [\text{Cr}^{3+}]_{\text{eq}}$$

$$E^0(\text{Ag}^+, \text{Ag}) - E^0(\text{Cr}^{3+}, \text{Cr}^{2+}) = \\ - RT/F \ln [\text{Cr}^{2+}]_{\text{eq}} / [\text{Cr}^{3+}]_{\text{eq}} - RT/F \ln [\text{Ag}^+]_{\text{eq}}$$

$$\ln [\text{Cr}^{3+}]_{\text{eq}} / [\text{Cr}^{2+}]_{\text{eq}} [\text{Ag}^+]_{\text{eq}} =$$

$$\ln K_{\text{eq}} = [E^0(\text{Ag}^+, \text{Ag}) - E^0(\text{Cr}^{3+}, \text{Cr}^{2+})] F / RT$$

Měření rovnovážné konstanty K_{eq}

Koncentrační galvanický článek

Anoda



Katoda



$$E(\text{levá}) = E^0(\text{Ag}^+, \text{Ag}) + (RT/F) \ln[\text{Ag}^+]_{\text{anoda}}$$

$$E(\text{pravá}) = E^0(\text{Ag}^+, \text{Ag}) + (RT/F) \ln[\text{Ag}^+]_{\text{katoda}}$$

$$E_{\text{čl}} = E(\text{pravá}) - E(\text{levá})$$

$$E_{\text{čl}} = RT/F \ln[\text{Ag}^+]_{\text{katoda}} - RT/F \ln[\text{Ag}^+]_{\text{anoda}}$$

$$E_{\text{čl}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Ag}^+]_{\text{katoda}}}{[\text{Ag}^+]_{\text{anoda}}}$$

$$E_{\text{čl}} > 0$$

$$E_{\text{čl}} = 0$$

$$E_{\text{čl}} < 0$$

Články

Galvanický

Spontánní redoxní reakce
produkuje elektrický proud

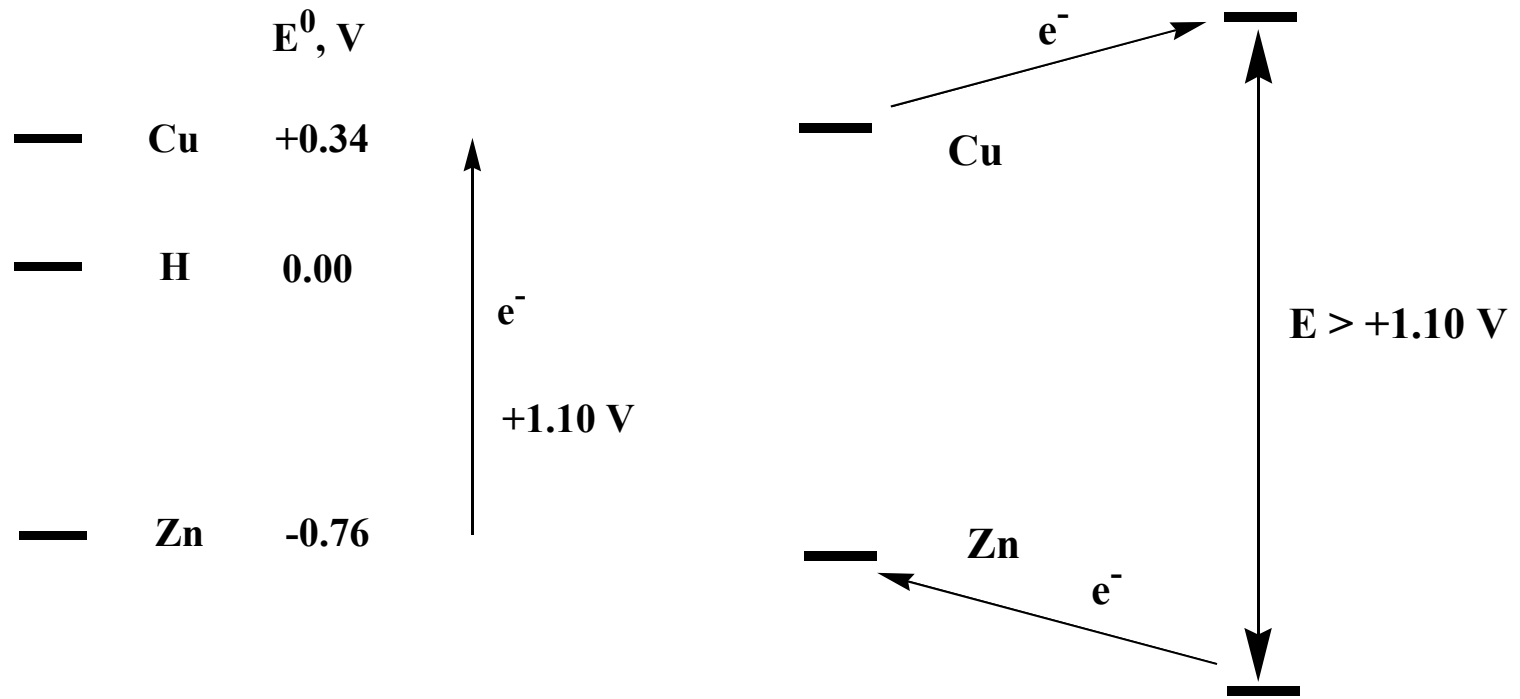


Elektrolytický

Reakce, které neběží spontánně
mohou být hnány dodanou
elektrickou prací



Galvanický a elektrolytický článek



Elektrody

Anoda – Oxidace (A O)

Galvanický člunek –



Elektrony produkovány

Elektrolytický člunek +



Katoda – Redukce (K R)

Galvanický člunek +



Elektrony spotřebovány

Elektrolytický člunek –



Elektrolýza

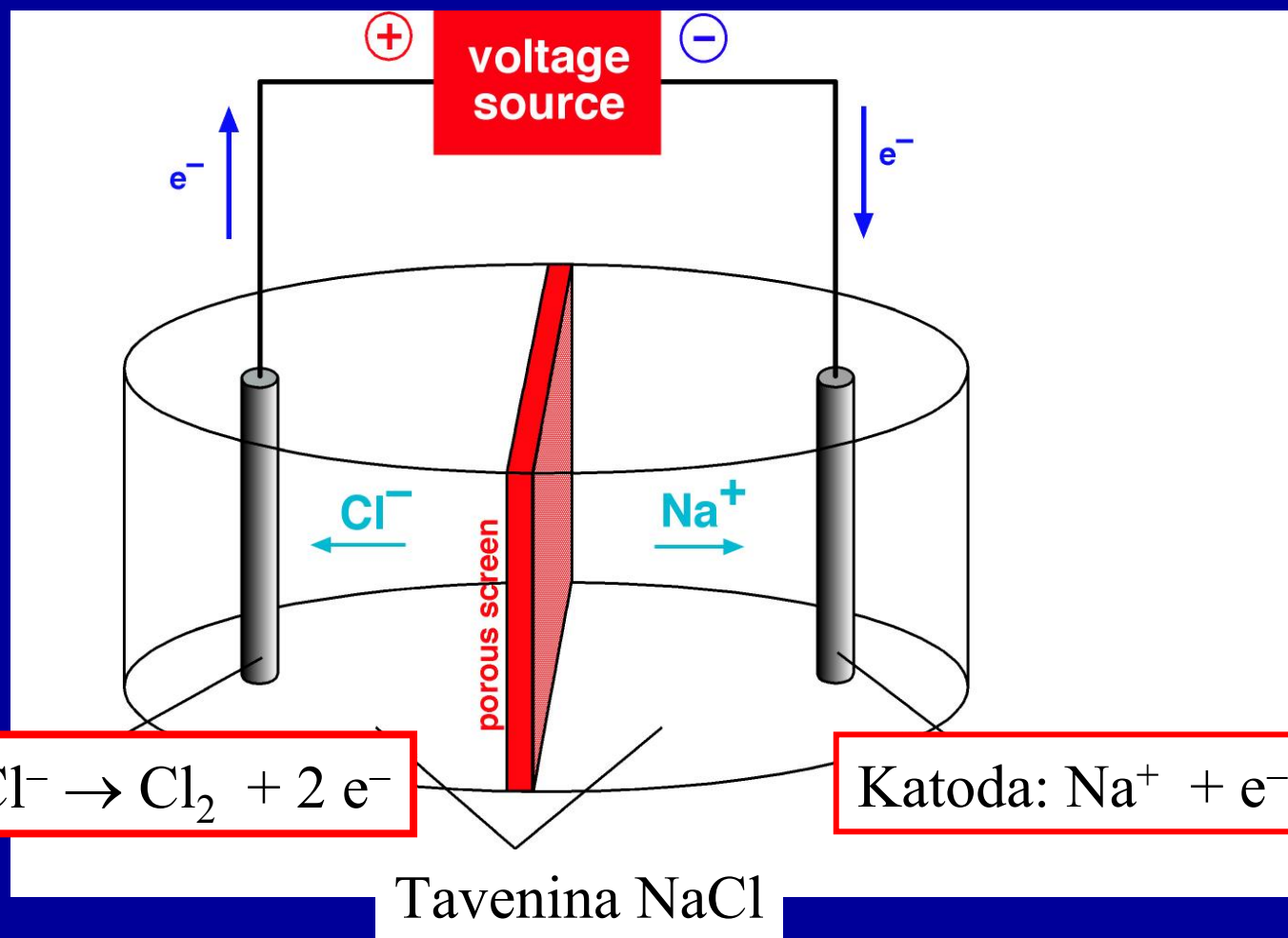
Elektrolyt: vodné roztoky, taveniny

Elektrody: inertní Pt, C, Ti, Hg, Fe,....

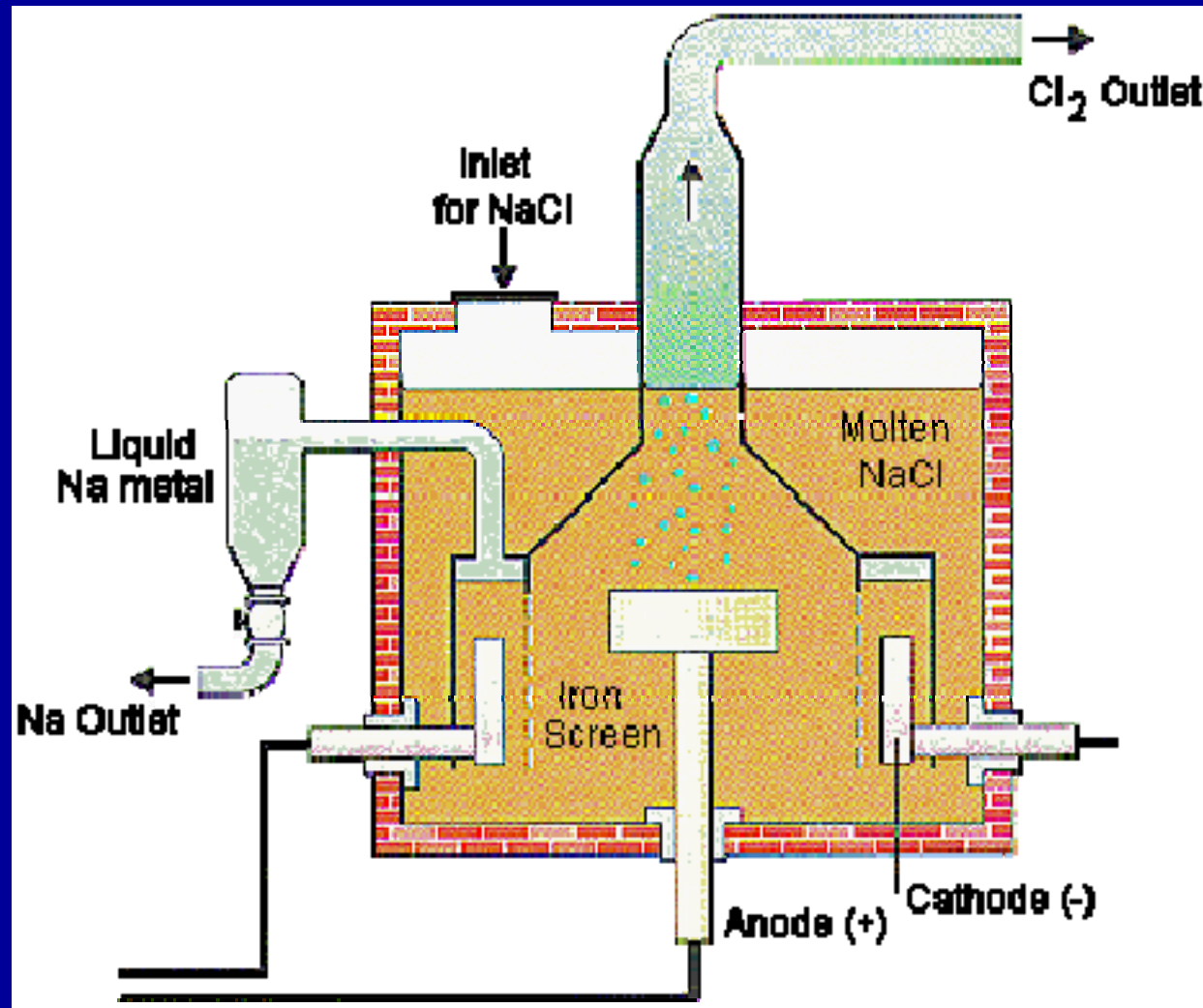
Taveniny solí:



Elektrolýza taveniny NaCl



Elektrolýza taveniny NaCl



Elektrolýza vodných roztoků

Vodné roztoky solí:

Elektrodovým reakcím může podléhat rozpouštědlo nebo ionty soli

Voda:

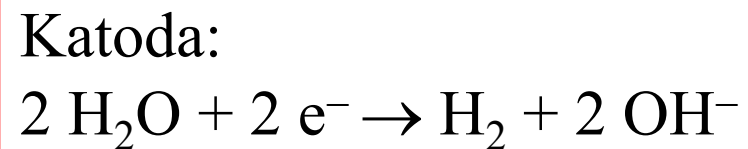
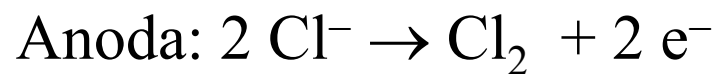
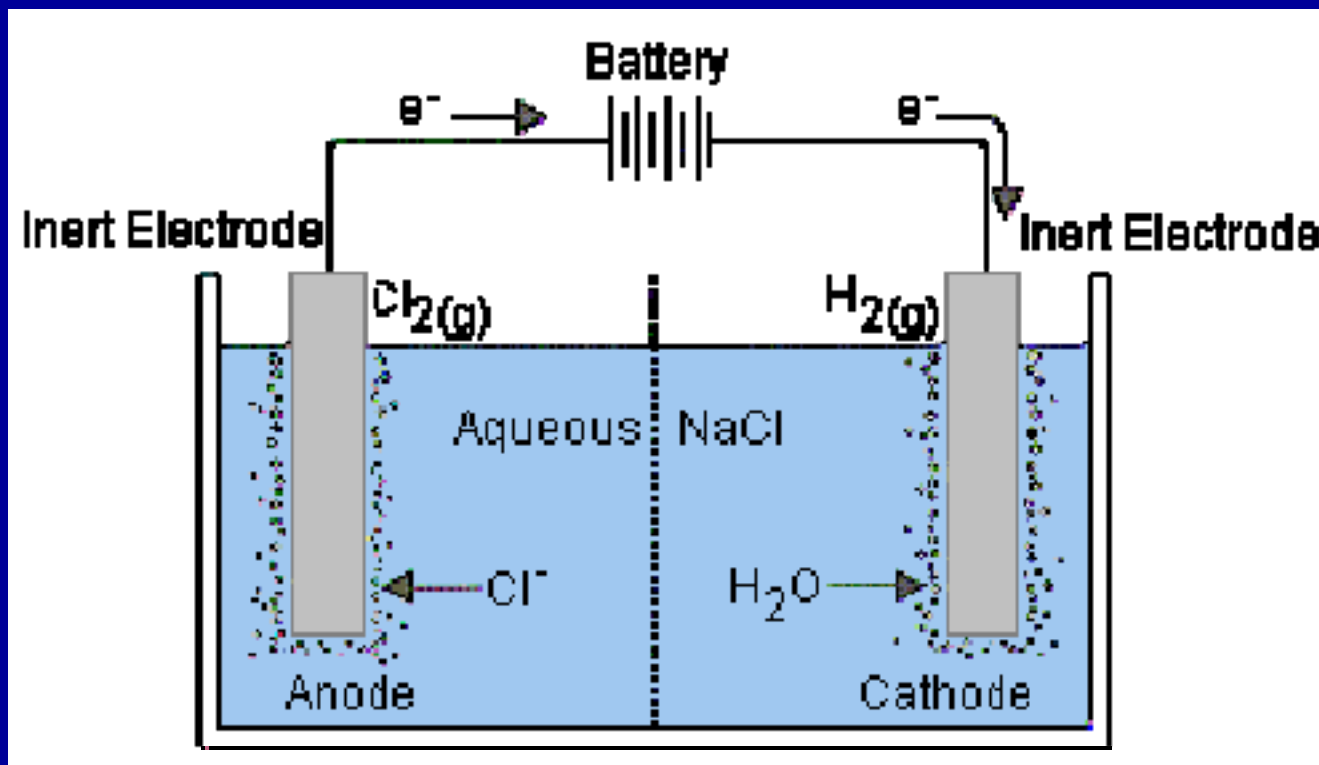
Katodická redukce $2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$ $E^0 = -0.83 \text{ V}$

Kovy s redukčním potenciálem $E^0 < -0.83 \text{ V}$ se nedají vyredukovat na katodě: Al, Mg, Na, K, Li

Anodická oxidace $6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{H}_3\text{O}^+ + \text{O}_2 + 4 \text{e}^-$ $E^0 = +1.23 \text{ V}$

Ionty s $E^0 > 1.23 \text{ V}$ se nedají na anodě zoxidovat: F^- , $\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-$

Elektrolýza vodných roztoků



Faradayův zákon

$$1 \text{ F} = \text{náboj 1 molu elektronů} = N_{\text{A}} e \\ = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

$$1 \text{ F} = 96487 \text{ C mol}^{-1}$$

Náboj 1 F vyloučí $1/n$ molu iontů M^{n+}

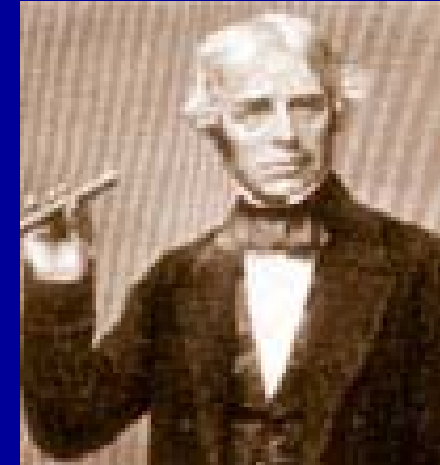
$$I = q / t \quad 1 \text{ A} = 1 \text{ C za 1 s}$$

Prošlý náboj: $q = I t$

Počet molů e: $n(e) = q / F = I t / F$

Počet molů iontů M^{n+} : $n(M) = I t / n F$

Hmotnost kovu: $m(M) = n(M) A_{\text{r}} = A_{\text{r}} I t / n F$



Michael Faraday
(1791-1867)

1833 Množství vyloučené
látky při elektrolýze je
přímo úměrné prošlému
náboji

Faradayův zákon

$$m = \frac{MIt}{nF}$$

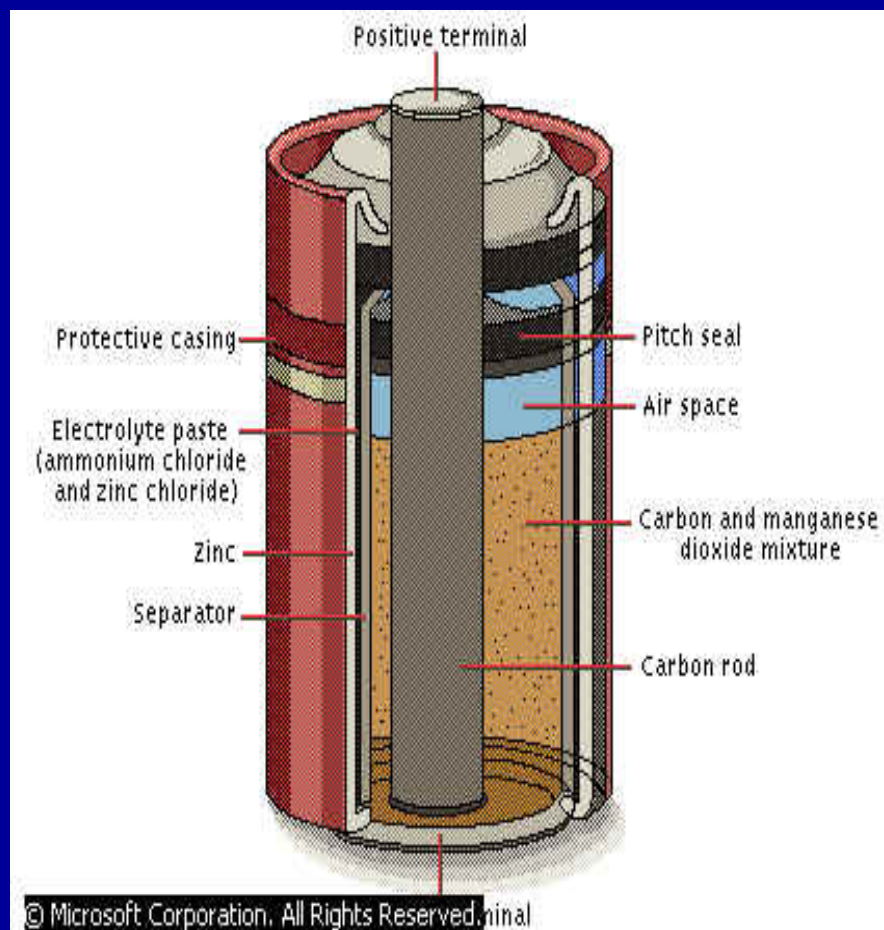
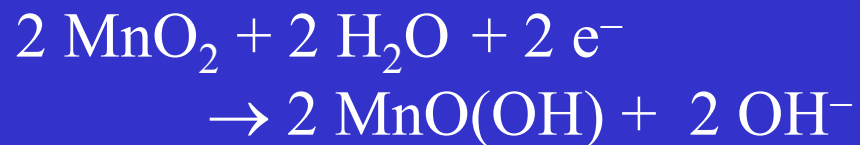
Kolik g Cu se vyloučí proudem 10.0 A za 30.0 minut

Za jak dlouho se proudem 5.00 A vyloučí 10.5 g Ag
z roztoku AgNO_3

Elektrochemické zdroje proudu

Primární = po vybití znehodnoceny

Leclanche, suchý článek, 1.5 V



Elektrochemické zdroje proudu

Sekundární = znovu se dají nabít

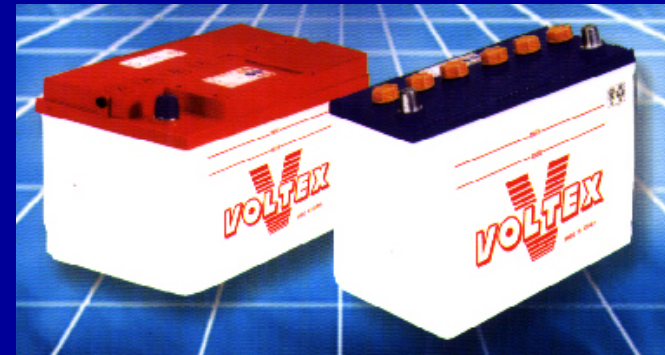
NiCd, 1.3 V



Olověný akumulátor, 2.04 V

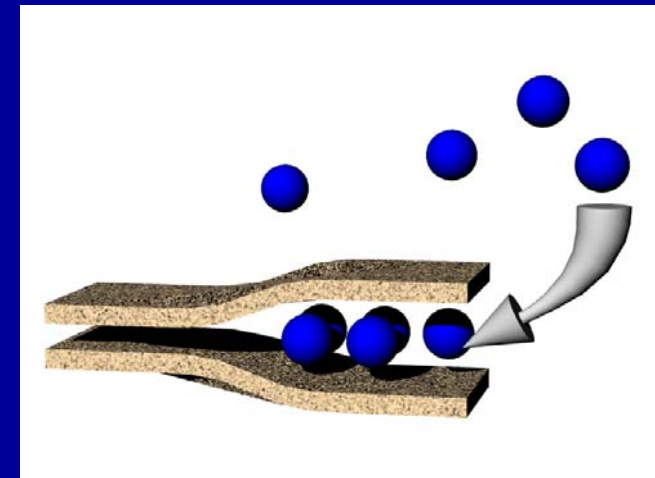
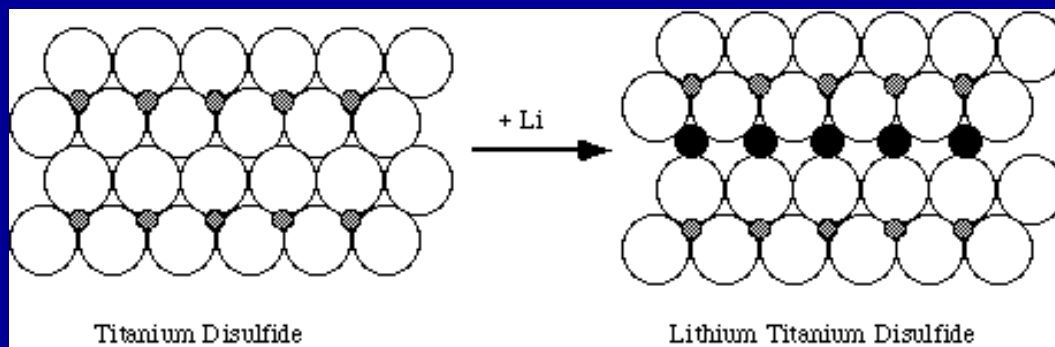


Vybíjení = zředování H_2SO_4

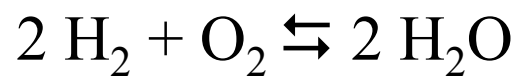
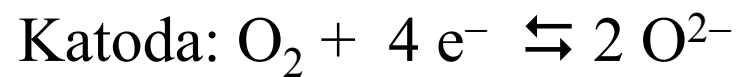
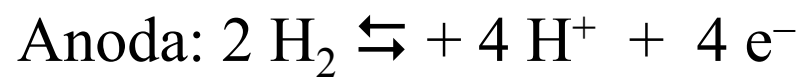
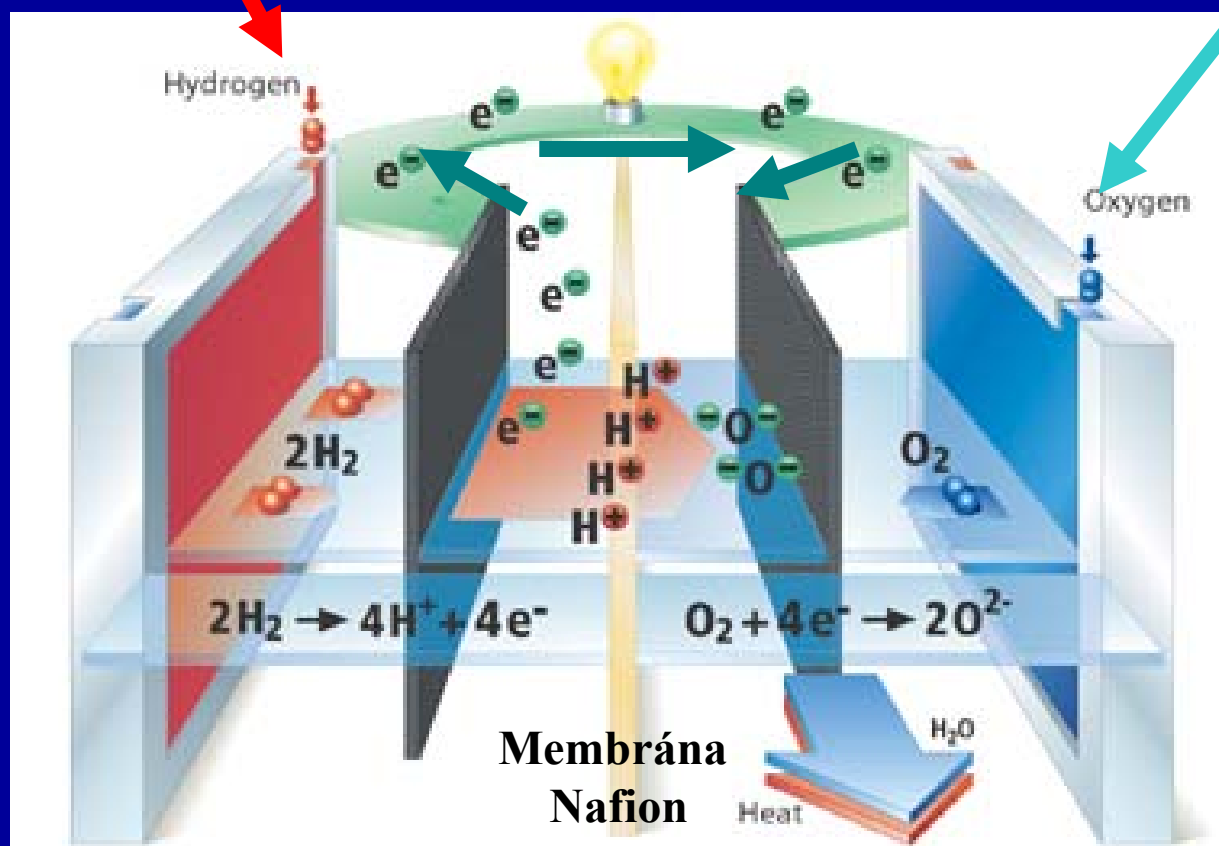


Elektrochemické zdroje proudu

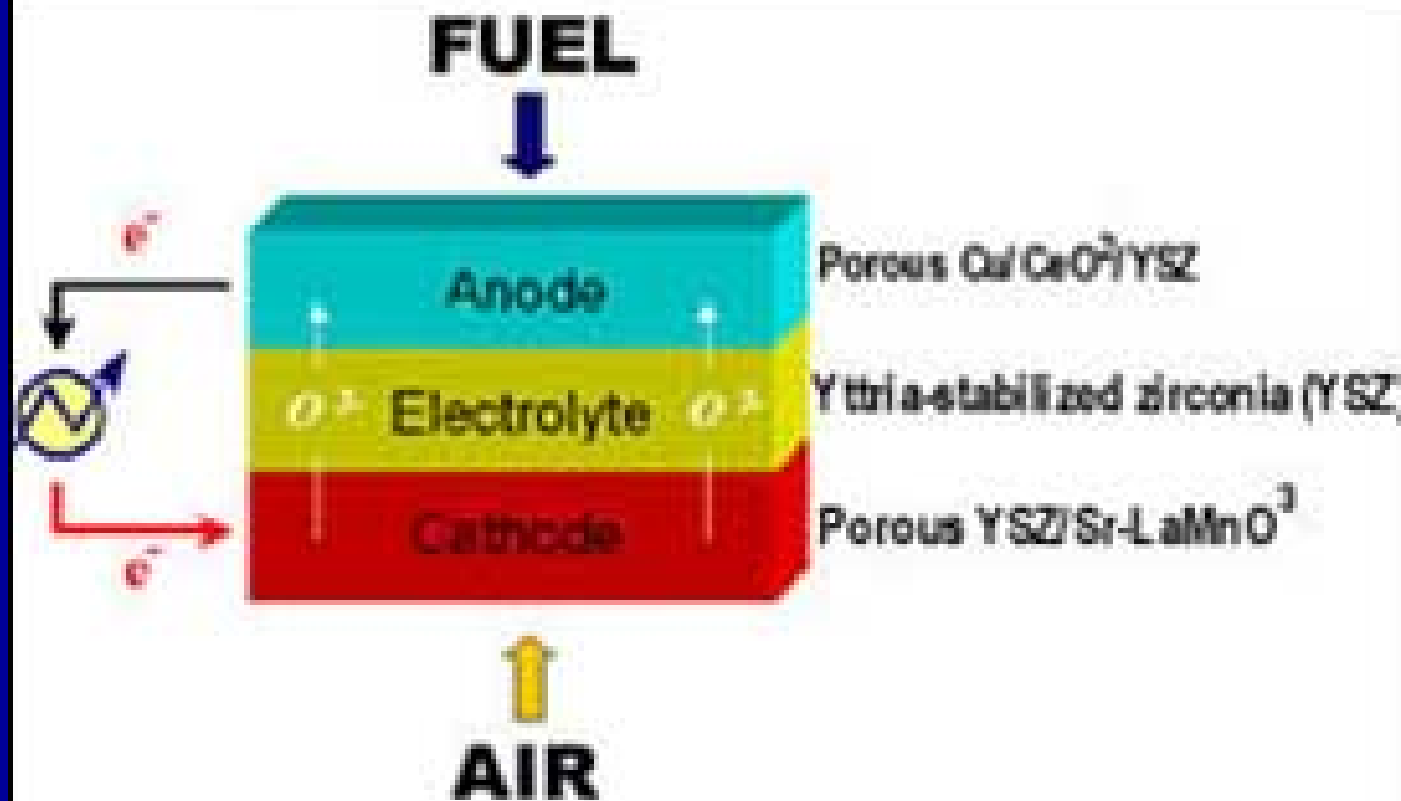
LiON, 2.5 V



Palivový článek



SOLID OXIDE FUEL CELL



Temperature: 700 - 800°C

Power Density: 0.1 - 0.2 W/cm²