

# G7501 Fyzikální geochemie

## 9. Oxidačně-redukční podmínky přírodního prostředí

Josef Zeman

# pH a Eh

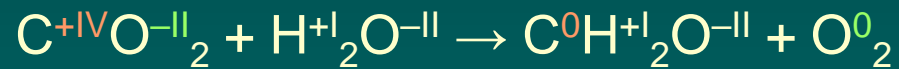
hlavní parametry přírodního prostředí

## Stabilita určována:

- pH – karbonátový systém, výměnné reakce jílových minerálů
  - Rezervoáry: kyselost - CO<sub>2</sub> v atmosféře, bazicita - vápencové horniny
- Eh – fotosyntéza, dýchání a tlení; redox reakce na povrchu
  - Rezervoáry: oxidační – kyslík v atmosféře a oxidované látky, redukční – odumřelá biota, sulfidy

## Rozhodující reakce

### Fotosyntéza



### Dýchání, tlení



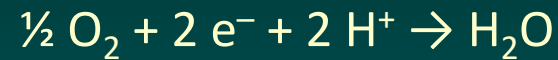
CH<sub>2</sub>O = prototyp organických látek – C:H:O přibližně v poměru 1:2:1

# Vzájemný vztah pH a Eh

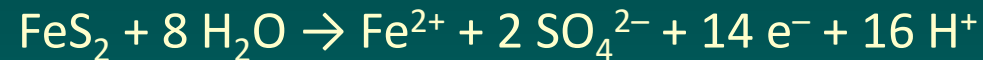
změny pH jsou často důsledkem redox reakcí (a ne naopak)

## Příklady:

Redukce kyslíku



Zvětrávání pyritu



Oxidace  $\text{Fe}^{2+}$  a jeho následná hydrolýza:



# Oxidační číslo

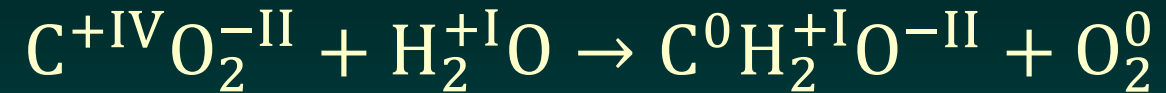
Oxidační číslo je možné si představit jako náboj, který by měly jednotlivé atomy, pokud by jejich sloučeniny při rozpouštění ve vodě úplně disociovaly na jednotlivé iony.

Pro určení oxidačního čísla atomu platí následující pravidla:

- Prvky mají oxidační číslo 0.
- Kyslík má ve sloučeninách oxidační číslo  $-II$ .
- Vodík má ve sloučeninách oxidační číslo  $+I$ .
- Ve sloučeninách nebo komplexních ionech je součet oxidačních čísel roven celkovému náboji sloučeniny nebo ionu.
- Oxidační číslo jednoatomového ionu je rovno jeho náboji.
- Vazba mezi stejnými atomy v molekule nepřispívá k oxidačnímu číslu atomů.

# Redoxní reakce

Celková redoxní reakce



Dílčí (poločlankové) reakce



# Elektrické potenciály dílčích reakcí

Obecná redukční reakce



Gibbsova reakční funkce

$$\Delta G_r = G_{\text{Red}}^\circ + RT \ln a_{\text{Red}} - G_{\text{Ox}}^\circ - RT \ln a_{\text{Ox}} - G_{a_{e^-}}^\circ - nRT \ln a_{e^-}$$

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}} a_{a_{e^-}}^n} = \Delta G_r^\circ + RT \ln \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}} - nRT \ln a_{e^-}$$

Rovnovážný stav

$$0 = \Delta G_r^\circ + RT \ln \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}} - nRT \ln a_{e^-}$$

# Elektrické potenciály dílčích reakcí

Vztah mezi Gibbsovou funkcí a elektrickým potenciálem

$$\Delta G_{e^-} = -nRT \ln a_{e^-} = -nFE$$

$$0 = \Delta G_r^\circ + RT \ln \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}} + nFE$$

$$E = \frac{-\Delta G_r^\circ}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}}$$

Nernstova (Nernstova-Petersova) rovnice

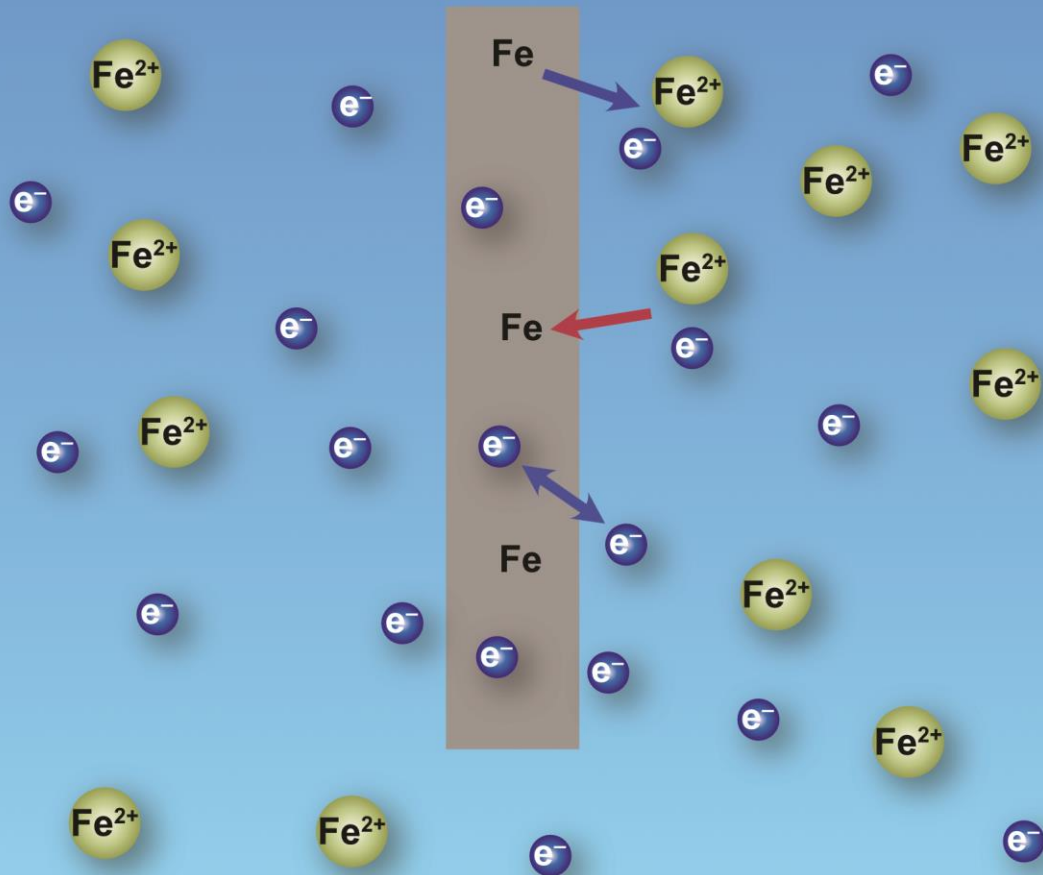
$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}}$$

# Elektrické potenciály dílčích reakcí

elektrický potenciál s vodivou elektrodou



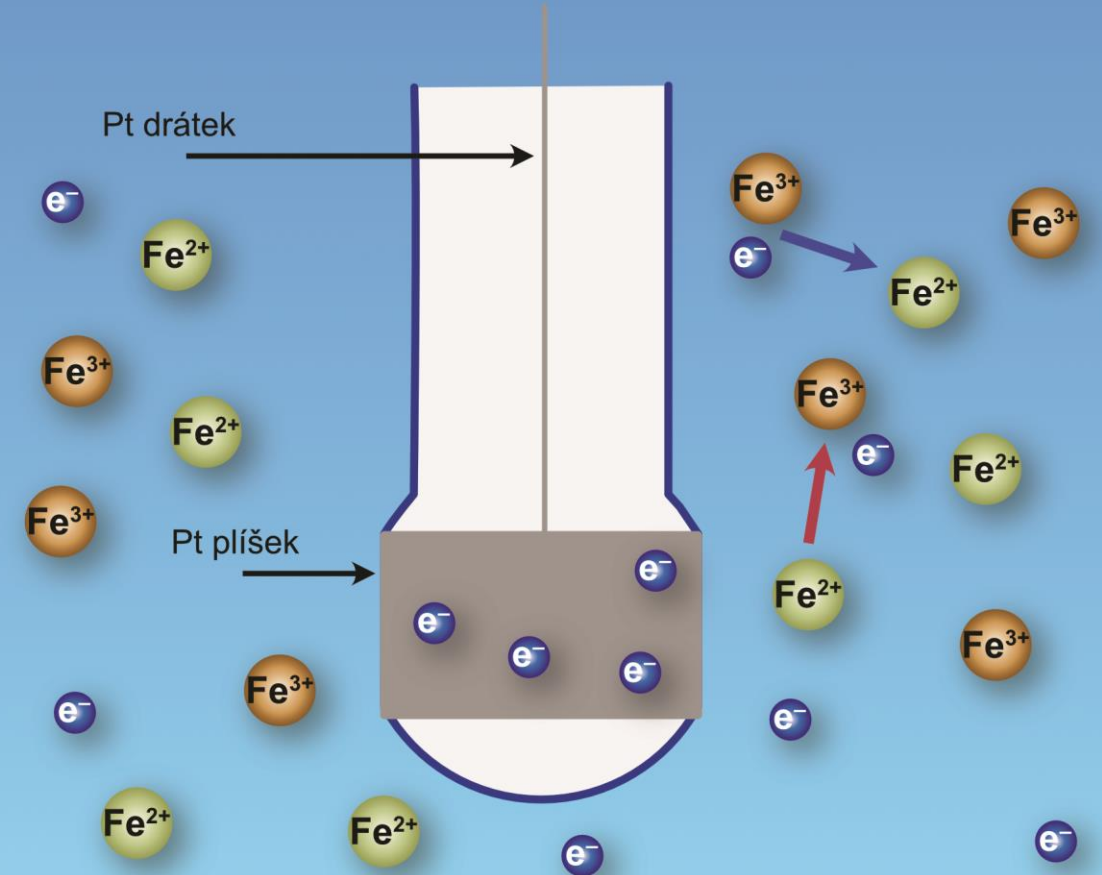
elektrický potenciál



elektrický potenciál roztoku



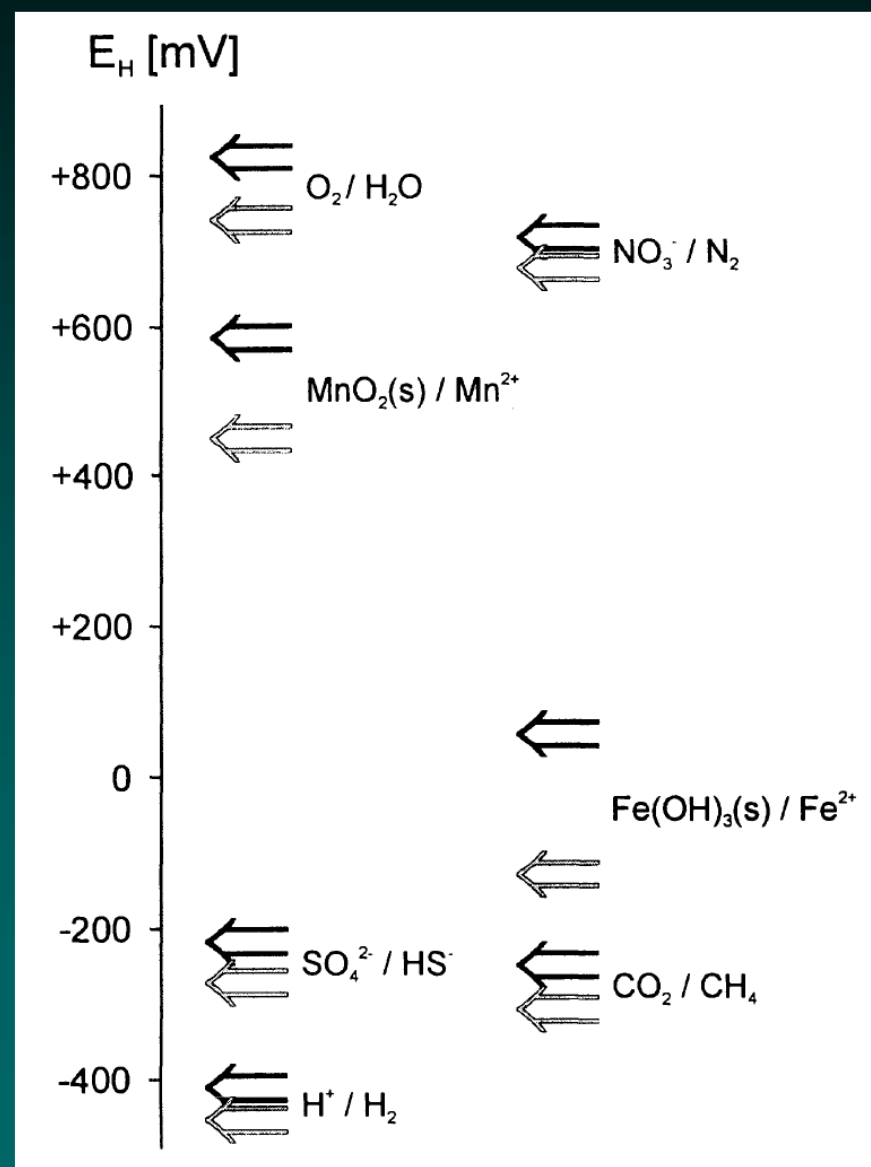
elektrický potenciál





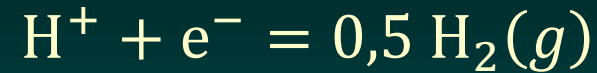
# Elektrické potenciály dílčích reakcí

redukční potenciály	$E^\circ$ (V)	$pe^\circ$
$\text{Li}^+ + e^- = \text{Li}$	-3.05	-51.58
$\text{Ca}^{2+} + 2 e^- = \text{Ca}$	-2.93	-49.55
$\text{Th}^{4+} + 4e^- = \text{Th}$	-1.83	-30.95
$\text{U}^{4+} + 4e^- = \text{U}$	-1.38	-23.34
$\text{Mn}^{2+} + 2e^- = \text{Mn}$	-1.18	-19.95
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- = \text{Zn}$	-0.76	-12.85
$\text{Cr}^{3+} + 3e^- = \text{Cr}$	-0.74	-12.51
$\text{Fe}^{2+} + 2e^- = \text{Fe}$	-0.44	-7.44
$\text{Eu}^{3+} + e^- = \text{Eu}^{2+}$	-0.36	-6.08
$\text{Pb}^{2+} + 2e^- = \text{Pb}$	-0.13	-2.13
$\text{CO}_{2(\text{g})} + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{CH}_2\text{O}^* + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.71	-1.2
$\text{Ni}^{2+} + 2e^- = \text{Ni}$	-0.26	-4.34
$2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_{2(\text{g})}$	0	0
$\text{N}_{2(\text{g})} + 6\text{H}^+ + 6e^- = 2\text{NH}_3$	0.093	1.58
$\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$	0.34	5.75
$\text{UO}_2^{2+} + 2e^- = \text{UO}_2$	0.41	6.85
$\text{S} + 2e^- = \text{S}^{2-}$	0.44	7.44
$\text{Cu}^+ + e^- = \text{Cu}$	0.52	8.79
$\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$	0.77	13.02
$\text{NO}^{3+} + 2\text{H}^+ + e^- = \text{NO}_{2(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}$	0.8	13.53
$\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$	0.8	13.53
$\text{Hg}^{2+} + 2e^- = \text{Hg}$	0.85	14.37
$\text{MnO}_{2(\text{s})} + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.22	20.63
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = 2\text{H}_2\text{O}$	1.23	20.8
$\text{MnO}^{4-} + 8\text{H}^+ + 5e^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.51	25.53
$\text{Au}^+ + e^- = \text{Au}$	1.69	28.58
$\text{Ce}^{4+} + e^- = \text{Ce}^{3+}$	1.72	29.05
$\text{Pt}^+ + e^- = \text{Pt}$	2.64	44.64



# Měření redukčních potenciálů

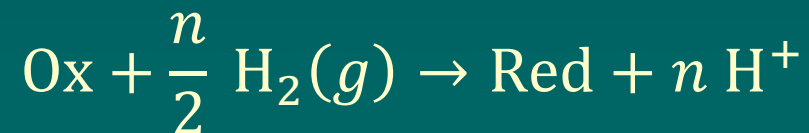
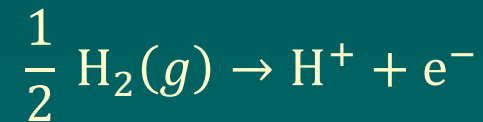
Vodíková elektroda



hodnoty standardních Gibbsových funkcí  $G^\circ$  pro  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_2(g)$  a  $\text{e}^-$  jsou nulové

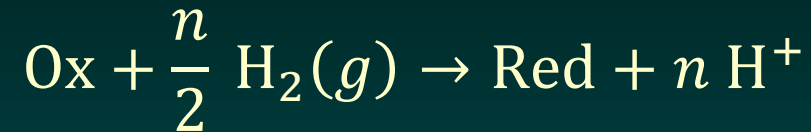
$$E^\circ = \frac{-\Delta G_r^\circ}{nF} = \frac{0}{nF} = 0$$

rozdíl potenciálů vůči vodíkové elektrodě



# Měření redukčních potenciálů

rozdíl potenciálů vůči vodíkové elektrodě



$$\Delta G_r = G_{\text{Red}}^\circ + nG_{\text{H}^+}^\circ - G_{\text{Ox}}^\circ - \frac{n}{2} G_{\text{H}_2(g)}^\circ + RT \ln \frac{a_{\text{YRed}} a_{\text{H}^+}^n}{a_{\text{YOx}} f_{\text{H}_2(g)}}$$

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}}$$

$$\Delta G_r = -nF\Delta E$$

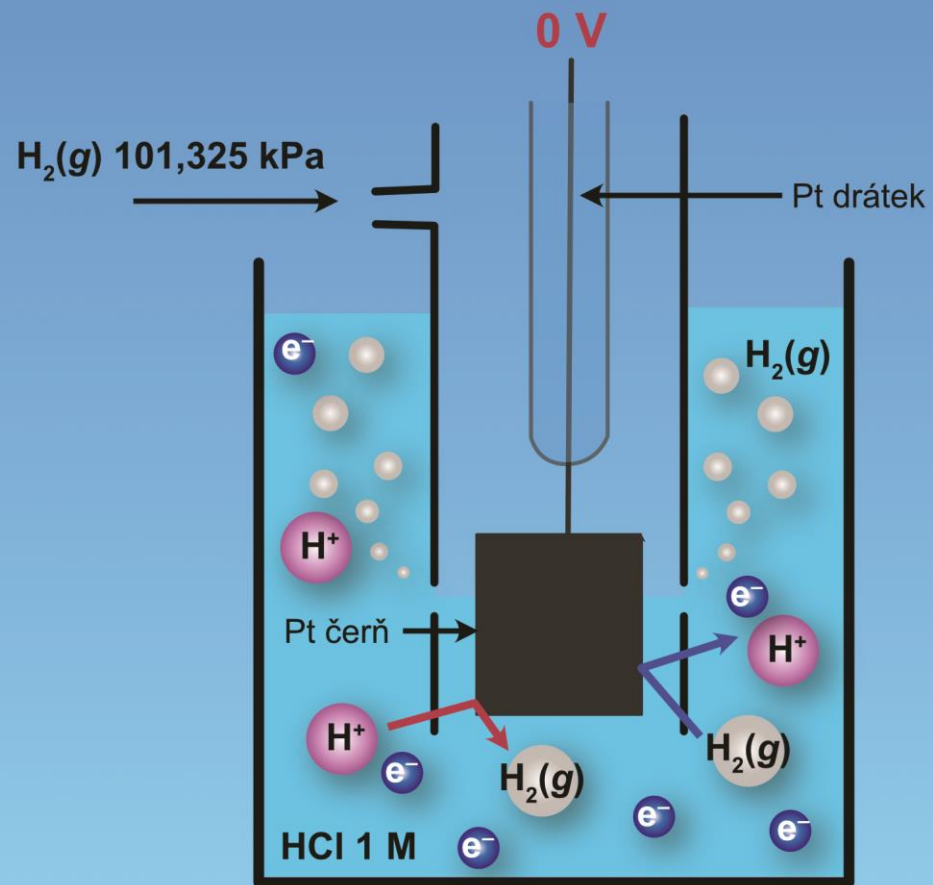
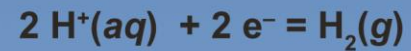
$$-nF\Delta E = -nF\Delta E^\circ + RT \ln \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}}$$

rozdíl potenciálů vůči vodíkové elektrodě

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}}$$

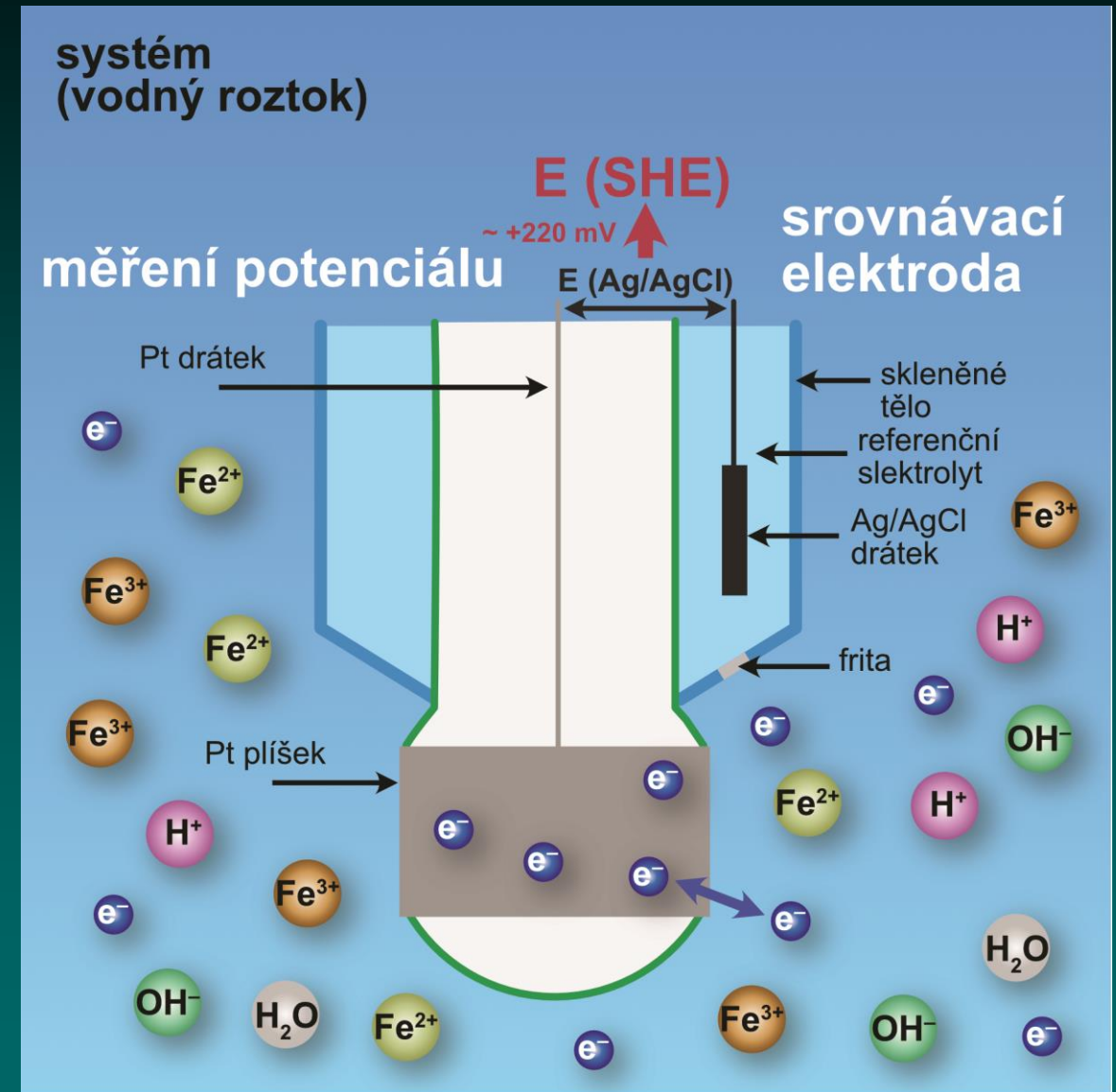
# Měření redukčních potenciálů

standardní vodíková elektroda (SHE)



# Měření redukčních potenciálů

- rozdíl potenciálů vůči standardní vodíkové elektrodě (SHE)
- měření potenciálu vůči jiné srovnávací elektrodě, obvykle argentchloridová



# Aktivita elektronů

Obecná redukční reakce



Rovnovážný stav

$$0 = \Delta G_r^\circ + RT \ln \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}} - nRT \ln a_{e^-}$$

$$\ln a_{e^-} = \frac{\Delta G_r^\circ}{nRT} + \frac{1}{n} \ln \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}}$$

$$p\varepsilon = -\log a_{e^-}$$

$$\ln K = \frac{-\Delta G_r^\circ}{RT}$$

$$p\varepsilon = \frac{1}{n} \log K - \frac{1}{n} \log \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}}$$

# Aktivita elektronů

Vztah mezi  $p\varepsilon$  a  $E$

$$p\varepsilon = \frac{1}{n} \log K - \frac{1}{n} \log \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}}$$

$$p\varepsilon^\circ = \frac{1}{n} \log K$$

$$p\varepsilon = p\varepsilon^\circ - \frac{1}{n} \log \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}}$$

$$p\varepsilon = -\frac{1}{n} \frac{\Delta G_r}{2,303RT}$$

$$\Delta G_r = -nFE$$

$$p\varepsilon = \frac{F}{2,303RT} E$$

$$E = \frac{2,303RT}{F} p\varepsilon$$

# Oxidačně-redukční potenciál

Obecná redoxní reakce



$$\Delta G_{Xr} = \Delta G_{Xr}^{\circ} + RT \ln \frac{a_{X_{\text{Ox}}} a_{X}^n a_{e^{-}}}{a_{X_{\text{Red}}}} = \Delta G_{Xr}^{\circ} + RT \ln \frac{a_{X_{\text{Ox}}}}{a_{X_{\text{Red}}}} + nRT \ln a_{Xe^{-}}$$

$$\Delta G_{Yr} = \Delta G_{Yr}^{\circ} + RT \ln \frac{a_{Y_{\text{Red}}}}{a_{Y_{\text{Ox}}} a_{Y}^n a_{e^{-}}} = \Delta G_{Yr}^{\circ} + RT \ln \frac{a_{Y_{\text{Red}}}}{a_{Y_{\text{Ox}}}} - nRT \ln a_{Ye^{-}}$$

$$\Delta G_r = \Delta G_{Xr} + \Delta G_{Yr}$$



# Oxidačně-redukční potenciál

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln \frac{a_{X_{Ox}} a_{Y_{Red}}}{a_{X_{Red}} a_{Y_{Ox}}} + nRT \ln \frac{a_{Xe^-}}{a_{Ye^-}}$$

$$\Delta G_r = -nF\Delta E$$

$$-nF\Delta E = \Delta G_r^\circ + RT \ln \frac{a_{X_{Ox}} a_{Y_{Red}}}{a_{X_{Red}} a_{Y_{Ox}}}$$

$$\Delta E = \frac{-\Delta G_r^\circ}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{X_{Ox}} a_{Y_{Red}}}{a_{X_{Red}} a_{Y_{Ox}}}$$

$$\Delta E^\circ = \frac{-\Delta G_r^\circ}{nF}$$

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{X_{Ox}} a_{Y_{Red}}}{a_{X_{Red}} a_{Y_{Ox}}}$$

# Oxidačně-redukční potenciál

Po dosažení rovnováhy nulový rozdíl v potenciálech redoxních párů

$$0 = \Delta E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{X_{Ox}} a_{Y_{Red}}}{a_{X_{Red}} a_{Y_{Ox}}}$$

Aktivita elektronů a s ní spojený potenciál

$$Eh = E_X^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{X_{Red}}}{a_{X_{Ox}}}$$

$$Eh = E_Y^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Y_{Red}}}{a_{Y_{Ox}}}$$

Eh (ORP) – oxidačně-redukční potenciál

# Oxidačně-redukční potenciál

Oxidace dvojmocného železa dusičnanovými iony

Nejjednodušší způsob zápisu



Poločlánkové reakce

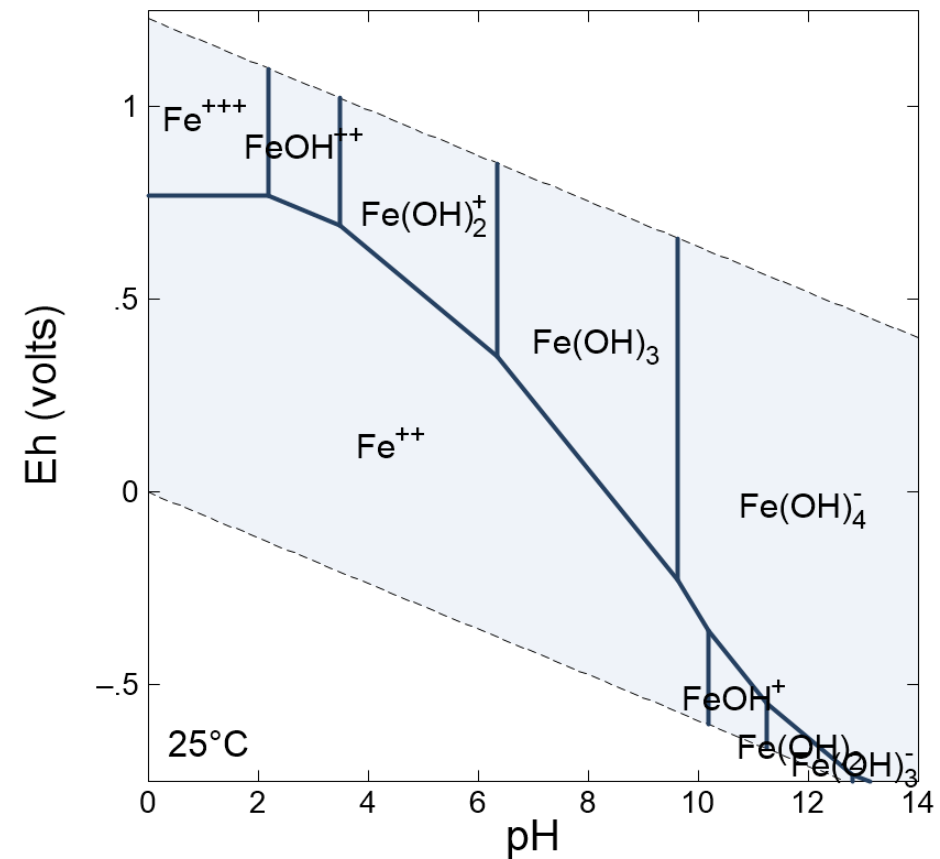
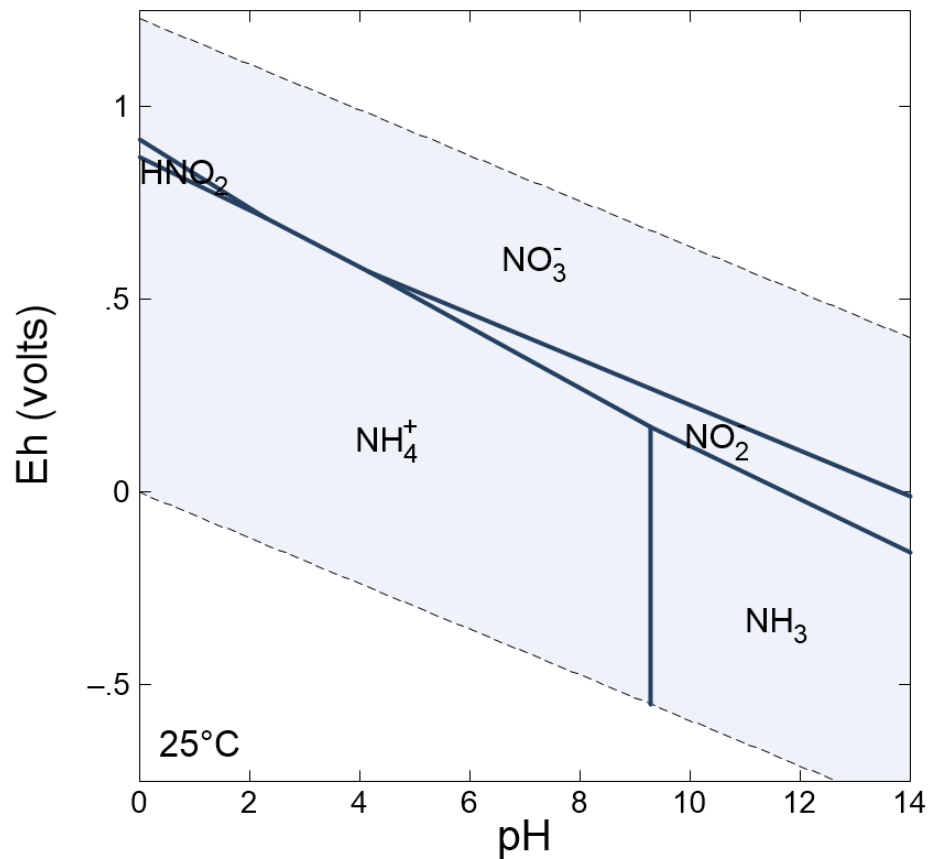


Rozdíl potenciálů obou poločlánkových reakcí

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}^8 a_{\text{NH}_3(aq)} a_{\text{H}_2\text{O}}^3}{a_{\text{Fe}^{2+}}^8 a_{\text{NO}_3^-} a_{\text{H}^+}^9}$$

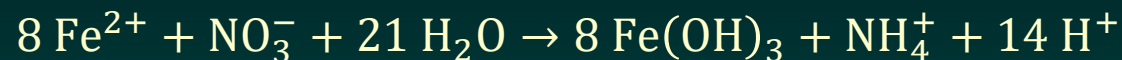
# Oxidačně-redukční potenciál

## Speciace



# Oxidačně-redukční potenciál

Oxidace dvojmocného železa dusičnanovými iony při pH = 8



Poločlánkové reakce

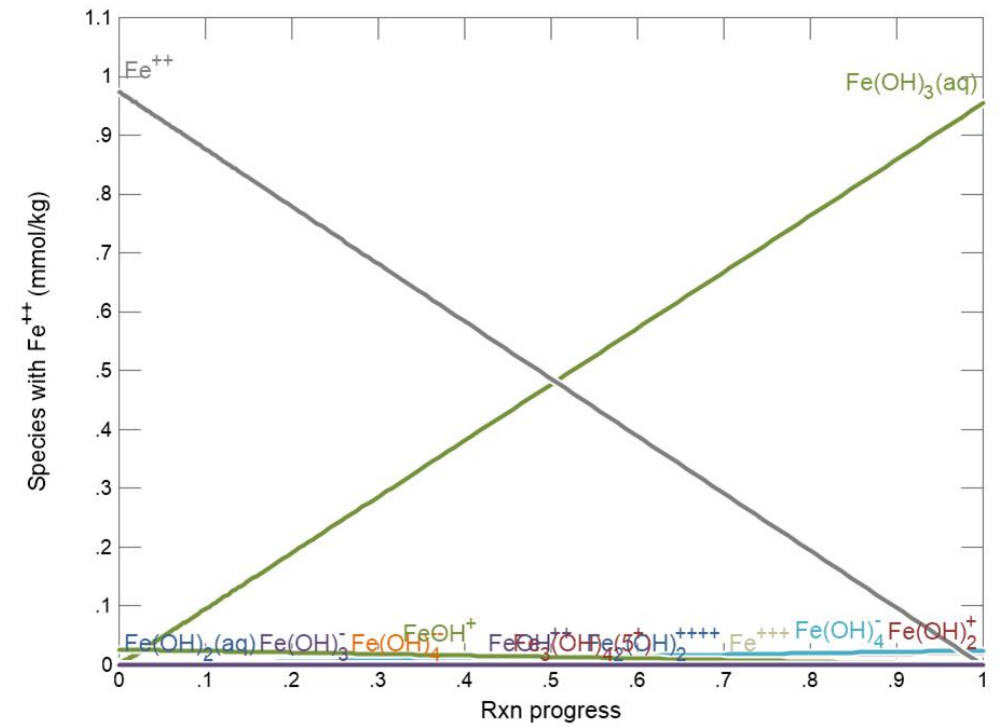
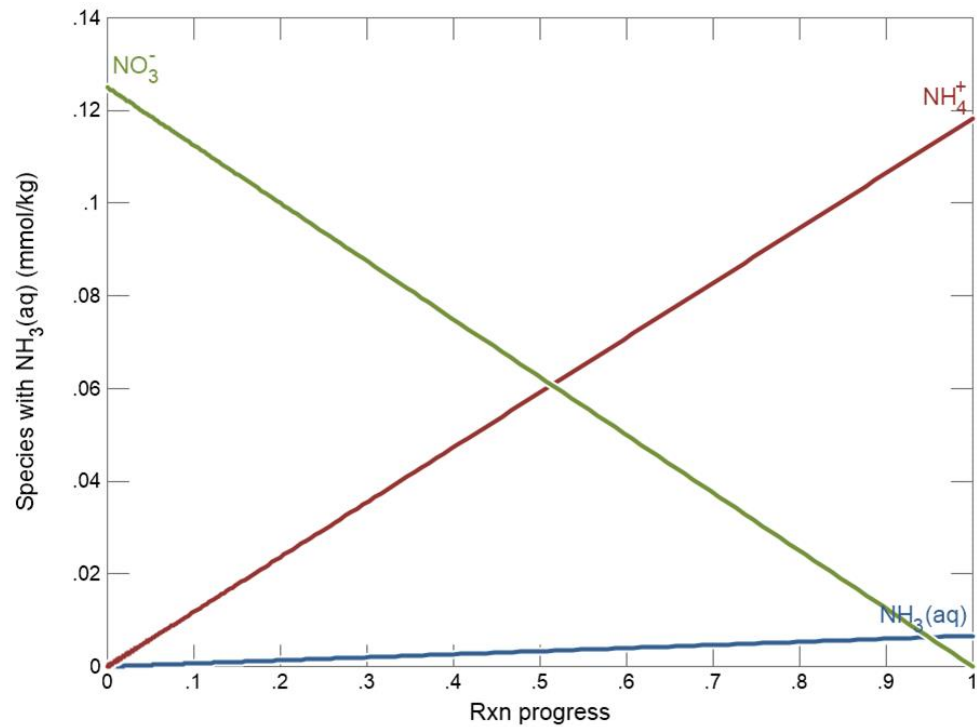


Rozdíl potenciálů obou poločlánkových reakcí

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{aq})}^8 a_{\text{NH}_4^+} a_{\text{H}^+}^{14}}{a_{\text{Fe}^{2+}}^8 a_{\text{NO}_3^-} a_{\text{H}_2\text{O}}^{21}}$$

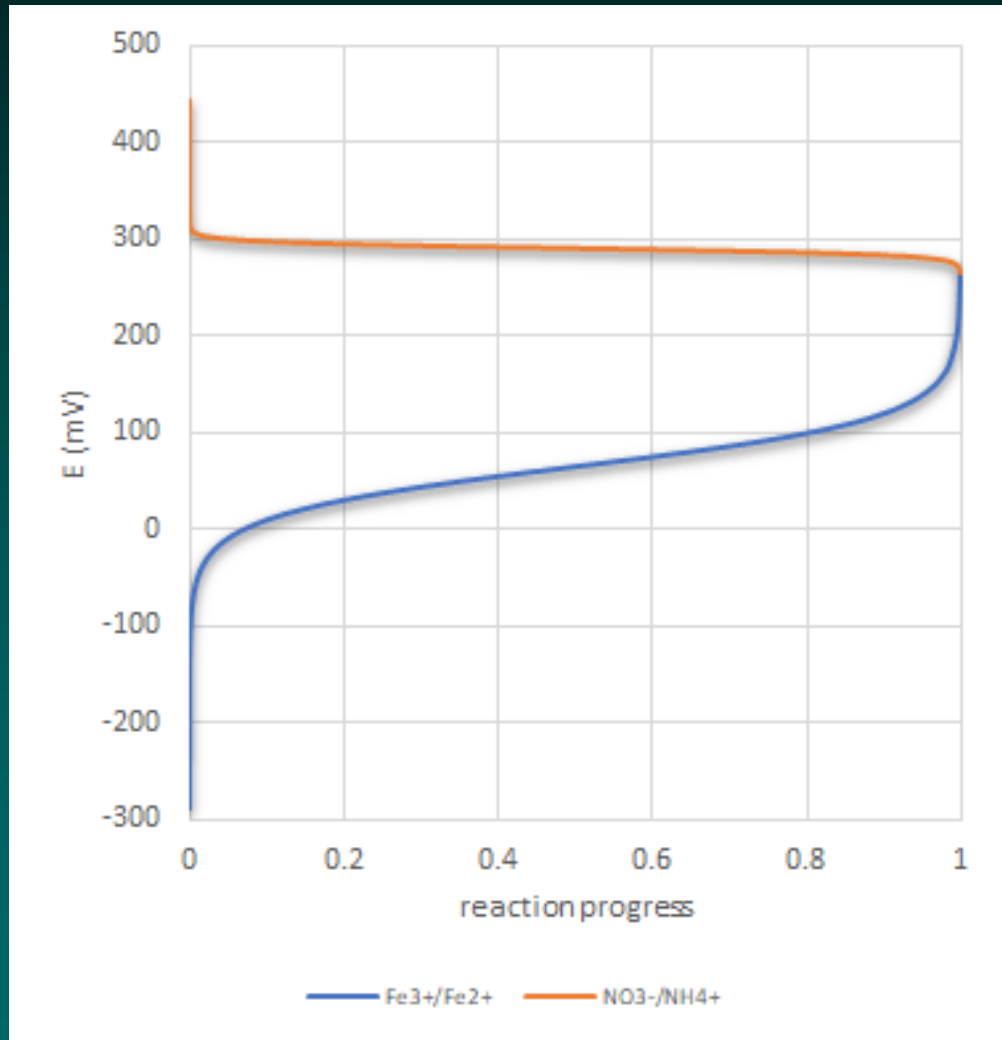
# Oxidačně-redukční potenciál

koncentrace

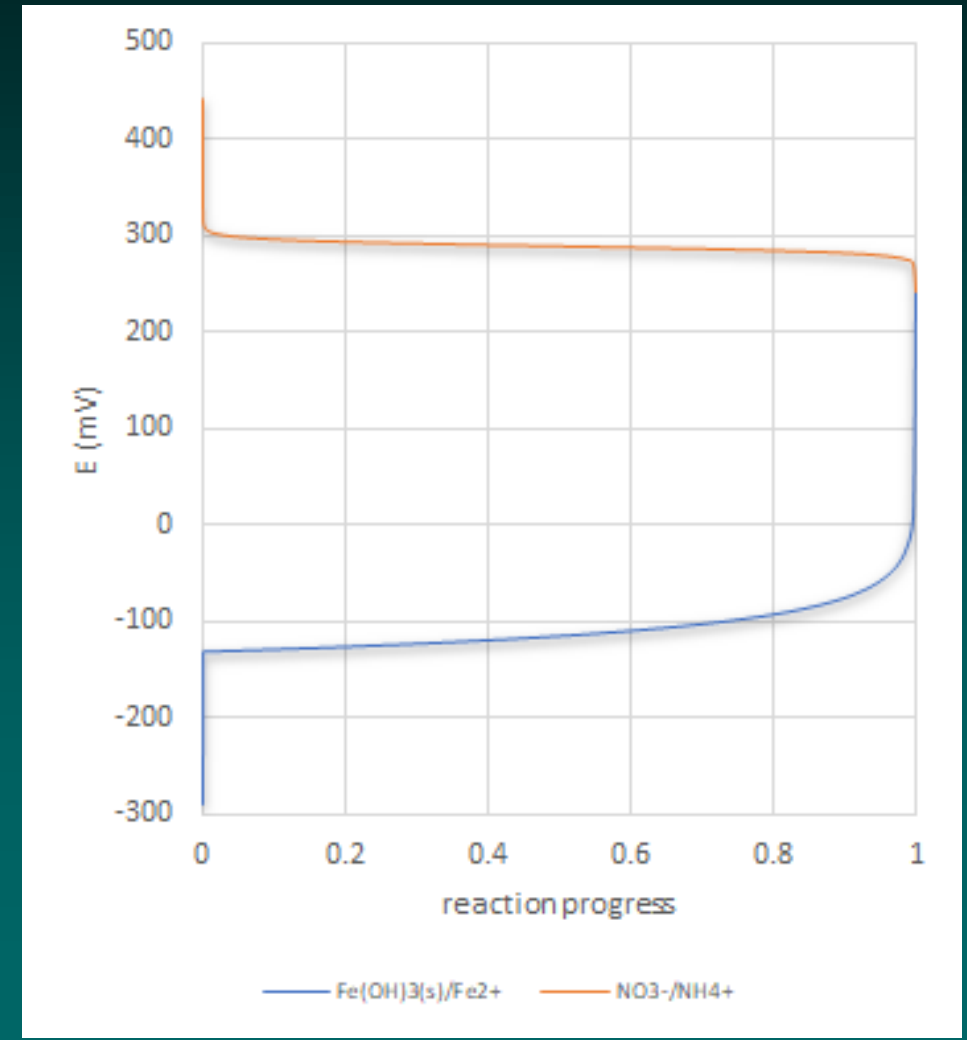


# Oxidačně-redukční potenciál

Bez srážení

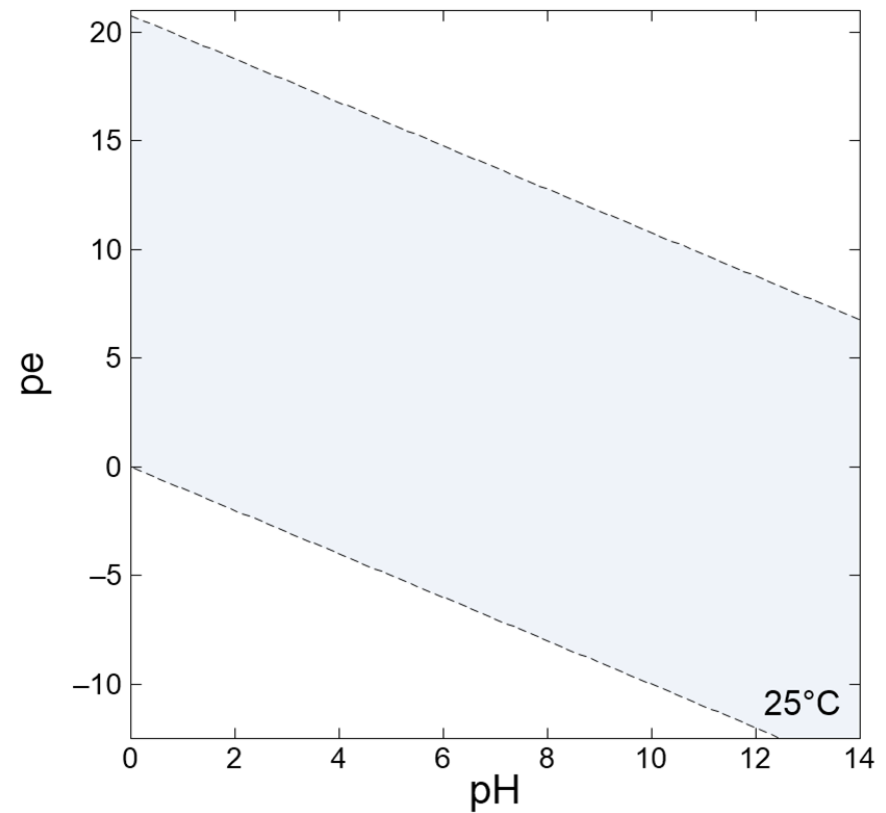
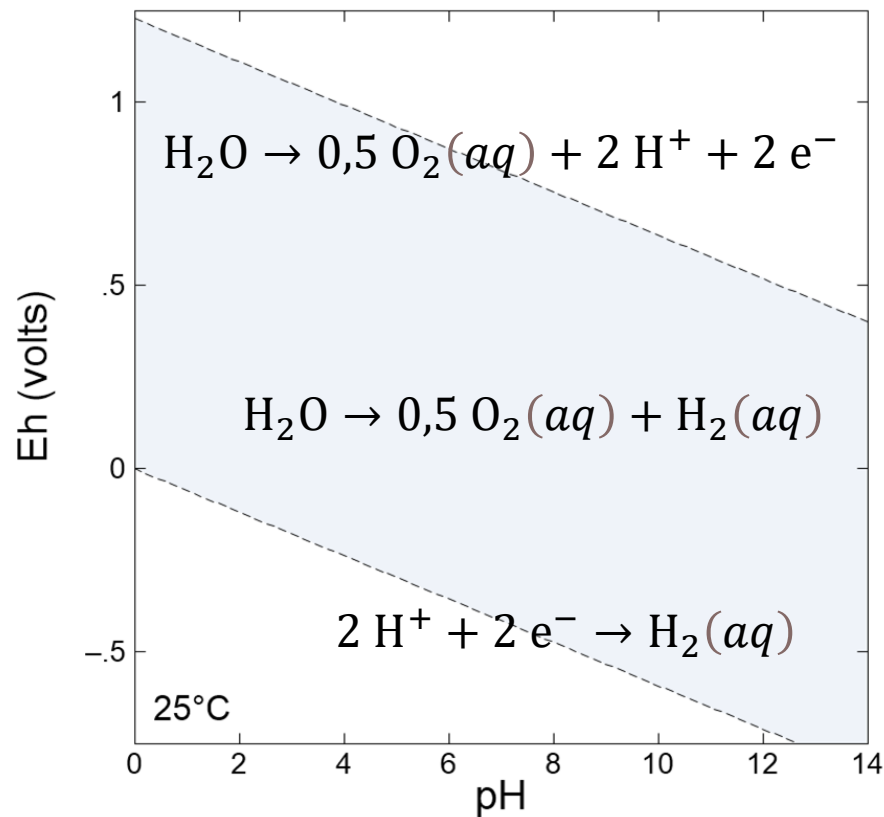


Se srážením  $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$



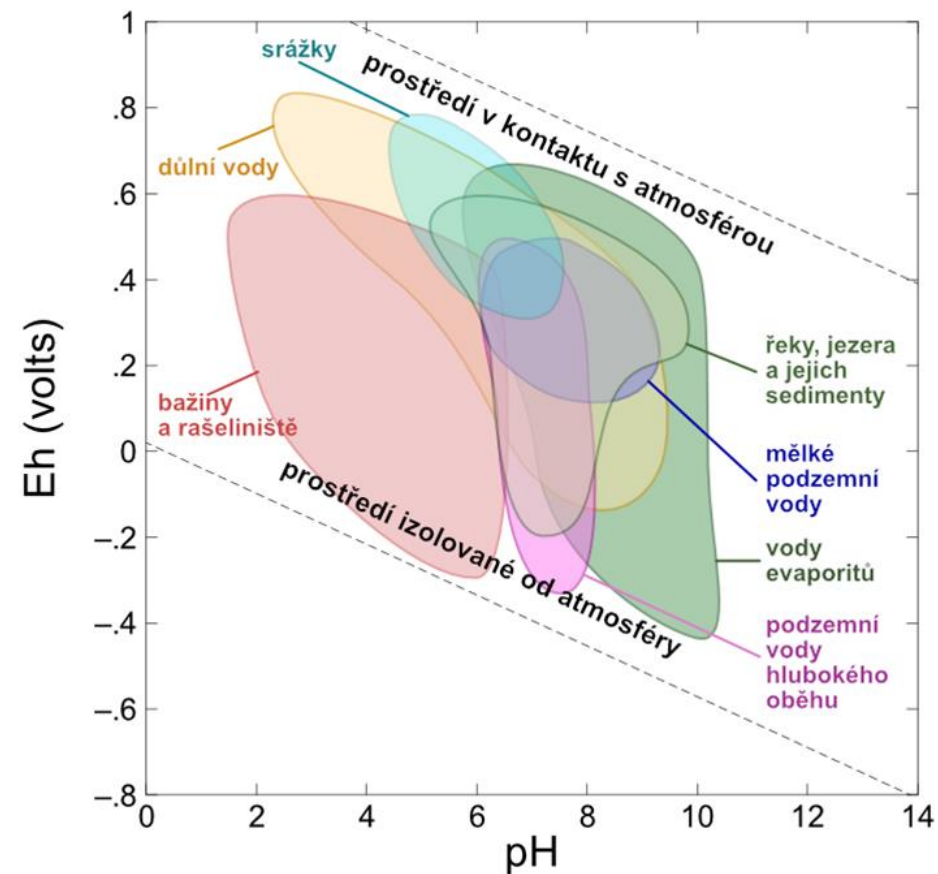
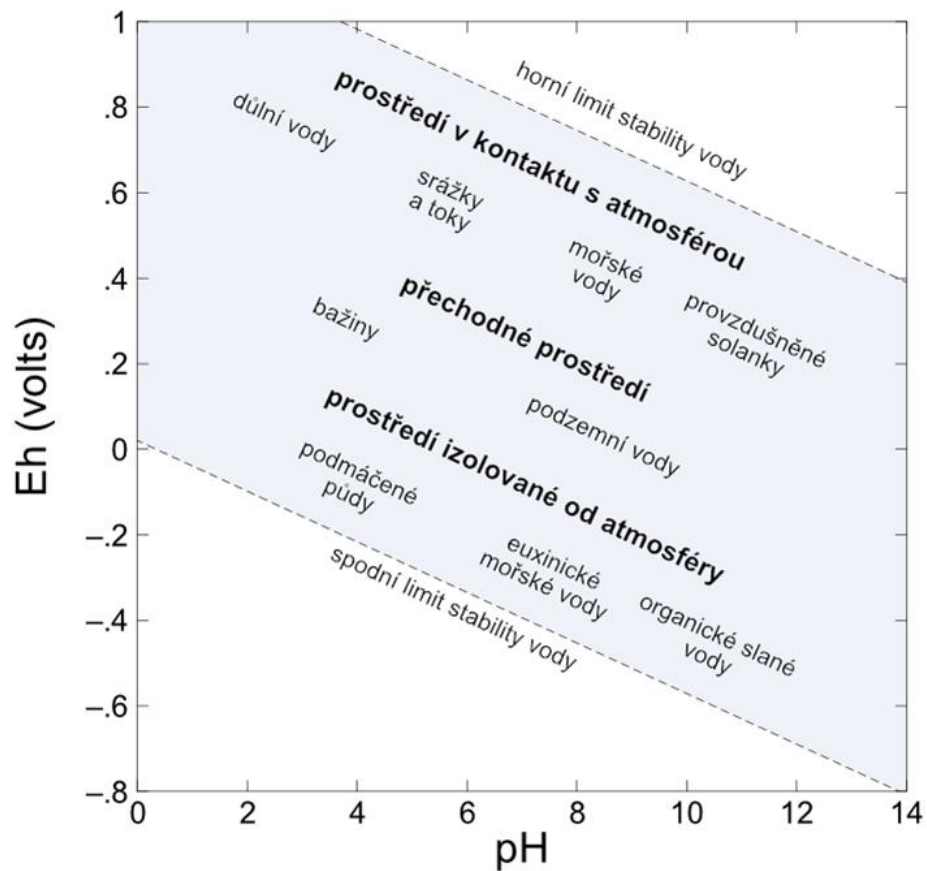
# Redox potenciál přírodního prostředí

Oblast stability vody

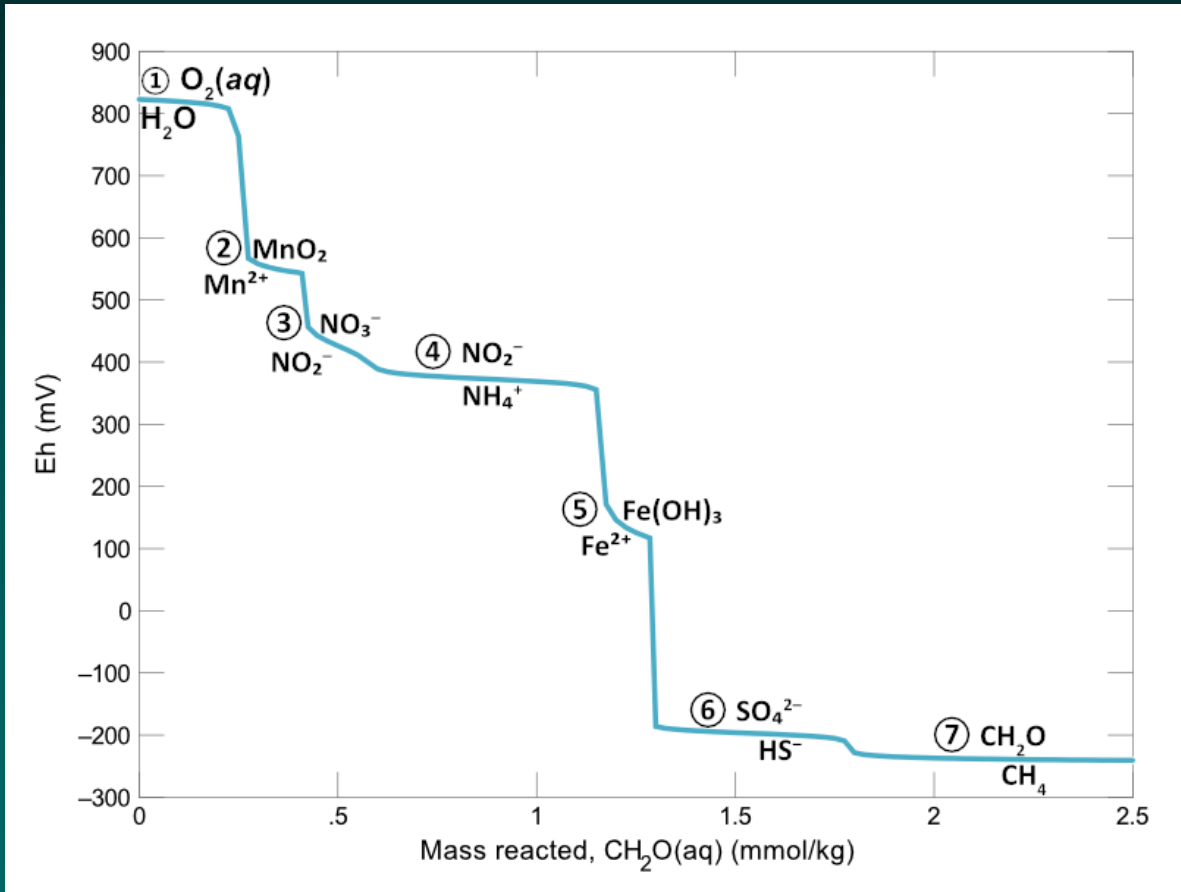




# Redox potenciál přírodního prostředí



# Redox žebřík (Redox ladder)



- $$\text{O}_2(\text{aq}) + \text{CH}_2\text{O}(\text{aq}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$$

$$\text{O}_2(\text{aq}) + 4 \text{e}^- + 4 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} \quad \text{Eh} = 822,8 \text{ mV}$$
- $$\text{Pyrolusite} + 0,5 \text{CH}_2\text{O}(\text{aq}) + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 0,5 \text{CO}_2(\text{aq}) + 1,5 \text{H}_2\text{O}$$

$$\text{MnO}_2 + 2 \text{e}^- + 4 \text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O} \quad \text{Eh} = 543,4 \text{ mV}$$
- $$\text{NO}_3^- + 0,5 \text{CH}_2\text{O}(\text{aq}) \rightarrow \text{NO}_2^- + 0,5 \text{CO}_2(\text{aq}) + 0,5 \text{H}_2\text{O}$$

$$\text{NO}_3^- + 2 \text{e}^- + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \quad \text{Eh} = 426,2 \text{ mV}$$
- $$\text{NO}_2^- + 1,5 \text{CH}_2\text{O}(\text{aq}) + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+ + 1,5 \text{CO}_2(\text{aq}) + 0,5 \text{H}_2\text{O}$$

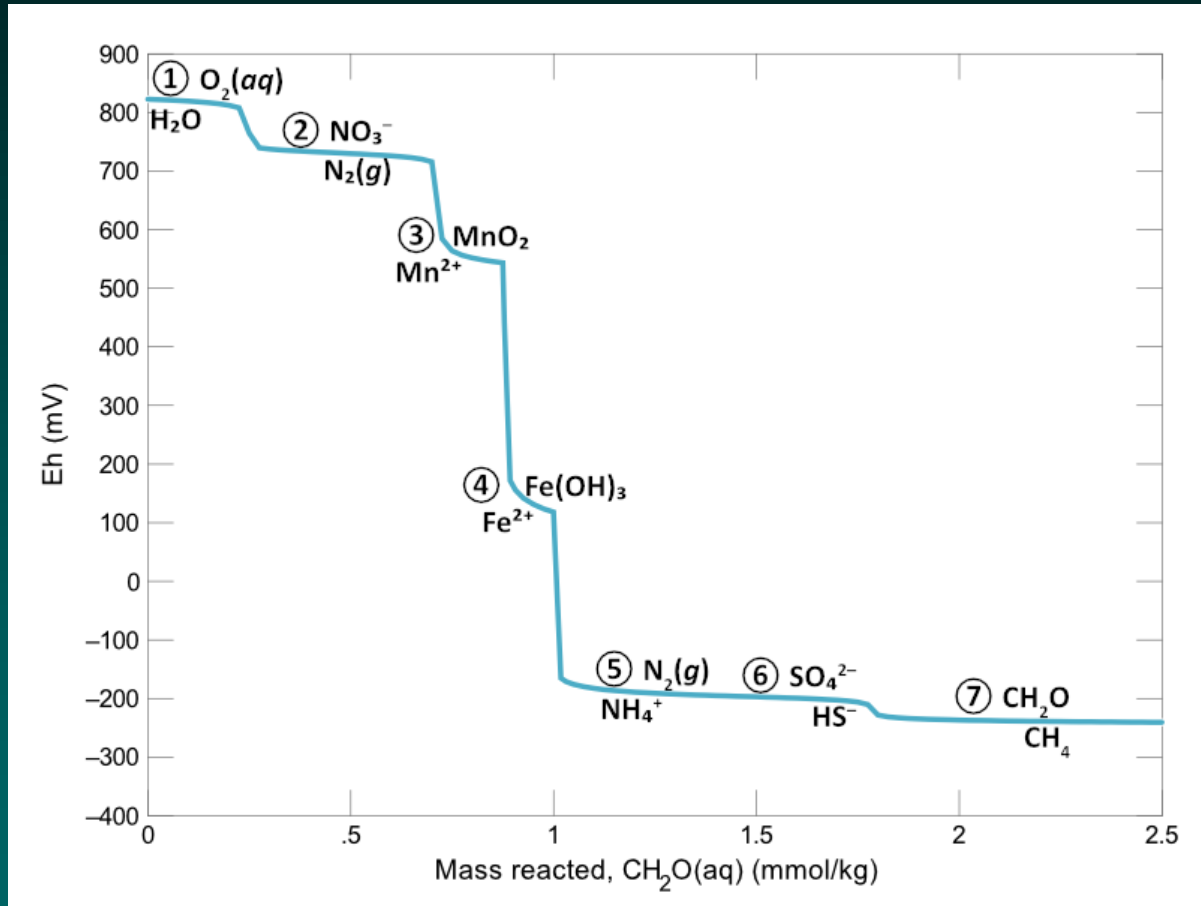
$$\text{NO}_2^- + 6 \text{e}^- + 8 \text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+ + 2 \text{H}_2\text{O} \quad \text{Eh} = 377,0 \text{ mV}$$
- $$\text{Fe}(\text{OH})_3 + 0,25 \text{CH}_2\text{O}(\text{aq}) + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 0,25 \text{CO}_2(\text{aq}) + 2,75 \text{H}_2\text{O}$$

$$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{e}^- + 3 \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O} \quad \text{Eh} = 125,8 \text{ mV}$$
- $$\text{SO}_4^{2-} + 2 \text{CH}_2\text{O}(\text{aq}) + \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{CO}_2(\text{aq}) + \text{HS}^- + 2 \text{H}_2\text{O}$$

$$\text{SO}_4^{2-} + 8 \text{e}^- + 9 \text{H}^+ \rightarrow \text{HS}^- + 4 \text{H}_2\text{O} \quad \text{Eh} = -196,0 \text{ mV}$$
- $$2 \text{CH}_2\text{O}(\text{aq}) \rightarrow \text{Methan}(\text{aq}) + \text{CO}_2(\text{aq})$$

$$\text{CO}_2(\text{aq}) + 8 \text{e}^- + 8 \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_4(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O} \quad \text{Eh} = -239,4 \text{ mV}$$

# Redox žebřík (Redox ladder)



- $$\text{O}_2(\text{aq}) + \text{CH}_2\text{O}(\text{aq}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$$

$$\text{O}_2(\text{aq}) + 4 \text{e}^- + 4 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} \quad \text{Eh} = 822,8 \text{ mV}$$
- $$\text{NO}_3^- + 1,25 \text{CH}_2\text{O}(\text{aq}) + \text{H}^+ \rightarrow 0,5 \text{N}_2(\text{aq}) + 1,25 \text{CO}_2(\text{aq}) + 1,75 \text{H}_2\text{O}$$

$$\text{NO}_3^- + 5 \text{e}^- + 6 \text{H}^+ \rightarrow 0,5 \text{N}_2(\text{aq}) + 3 \text{H}_2\text{O} \quad \text{Eh} = 730,0 \text{ mV}$$
- $$\text{Pyrolusite} + 0,5 \text{CH}_2\text{O}(\text{aq}) + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 0,5 \text{CO}_2(\text{aq}) + 1,5 \text{H}_2\text{O}$$

$$\text{MnO}_2 + 2 \text{e}^- + 4 \text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O} \quad \text{Eh} = 543,4 \text{ mV}$$
- $$\text{Fe}(\text{OH})_3 + 0,25 \text{CH}_2\text{O}(\text{aq}) + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 0,25 \text{CO}_2(\text{aq}) + 2,75 \text{H}_2\text{O}$$

$$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{e}^- + 3 \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O} \quad \text{Eh} = 125,8 \text{ mV}$$
- $$\text{N}_2(\text{aq}) + 1,5 \text{CH}_2\text{O}(\text{aq}) + 1,5 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{NH}_4^+ + 1,5 \text{CO}_2(\text{aq})$$

$$\text{N}_2(\text{aq}) + 6 \text{e}^- + 8 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{NH}_4^+ \quad \text{Eh} = -191,7 \text{ mV}$$
- $$\text{SO}_4^{2-} + 2 \text{CH}_2\text{O}(\text{aq}) + \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{CO}_2(\text{aq}) + \text{HS}^- + 2 \text{H}_2\text{O}$$

$$\text{SO}_4^{2-} + 8 \text{e}^- + 9 \text{H}^+ \rightarrow \text{HS}^- + 4 \text{H}_2\text{O} \quad \text{Eh} = -196,0 \text{ mV}$$
- $$2 \text{CH}_2\text{O}(\text{aq}) \rightarrow \text{Methan}(\text{aq}) + \text{CO}_2(\text{aq})$$

$$\text{CO}_2(\text{aq}) + 8 \text{e}^- + 8 \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_4(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O} \quad \text{Eh} = -239,4 \text{ mV}$$

# Magmatické systémy

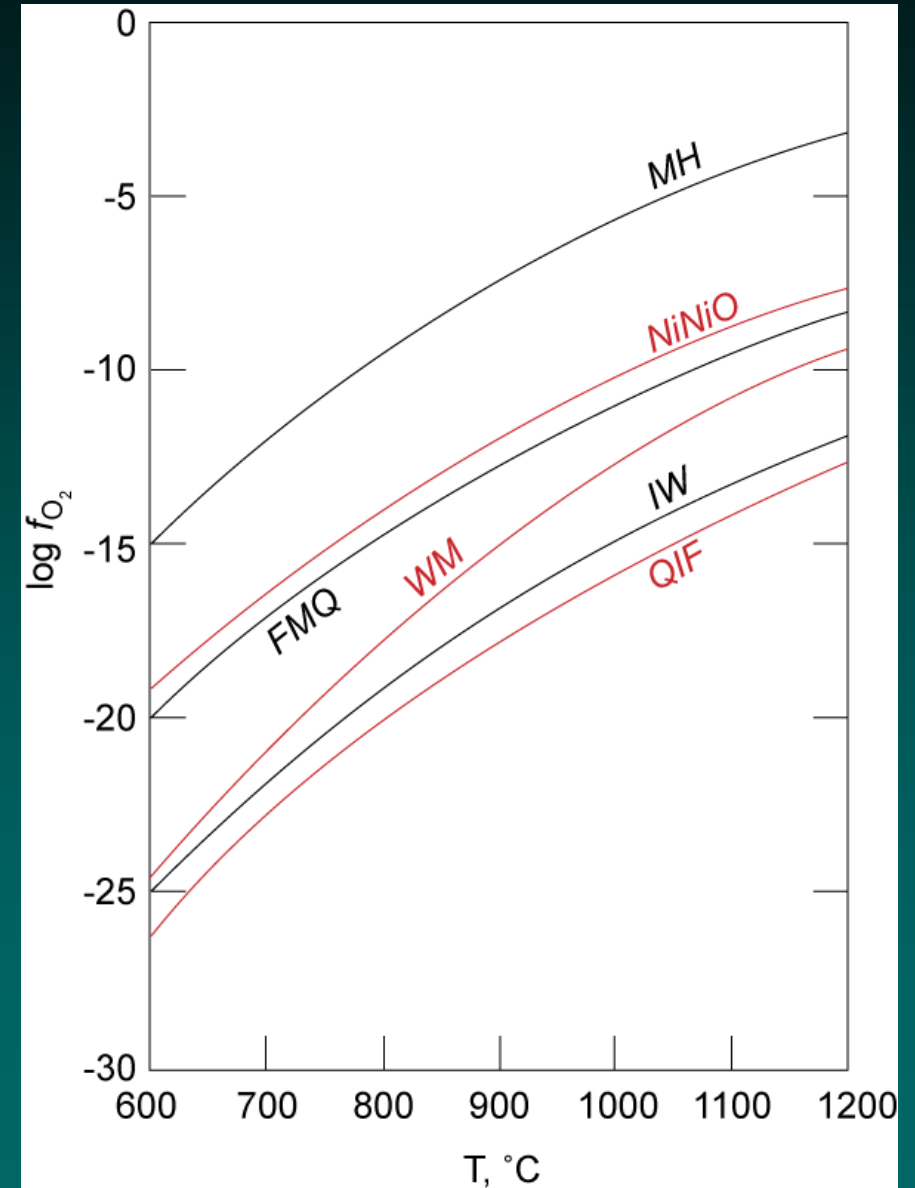
Fugacita kyslíku

Redox pufry:

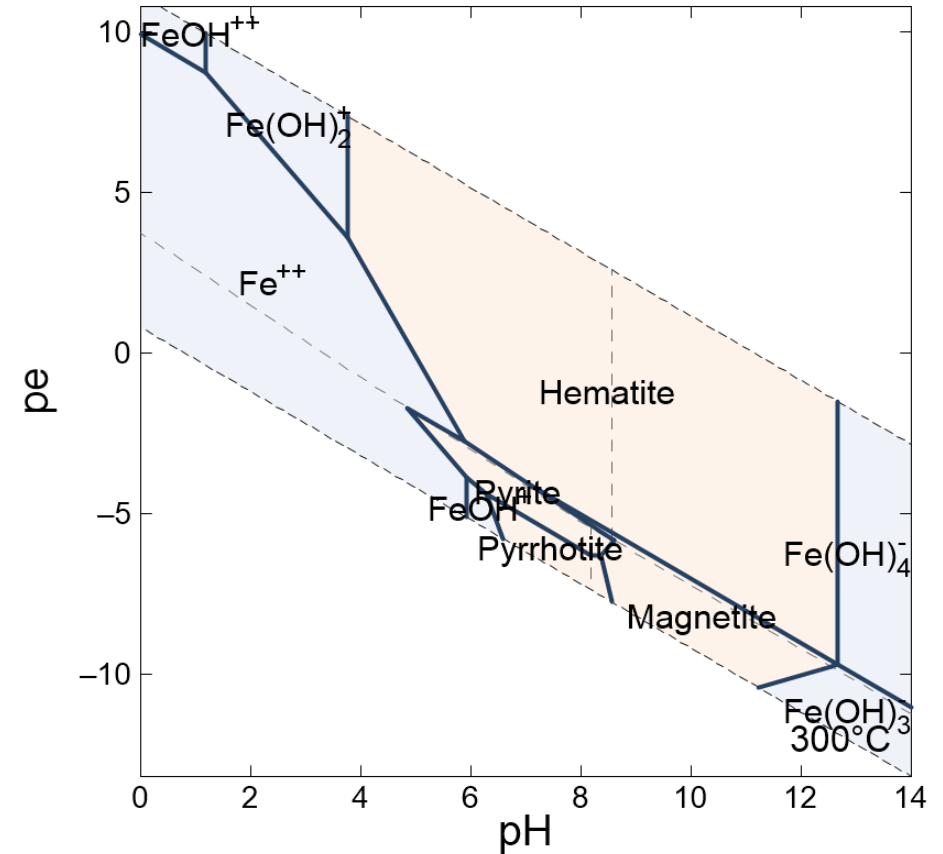
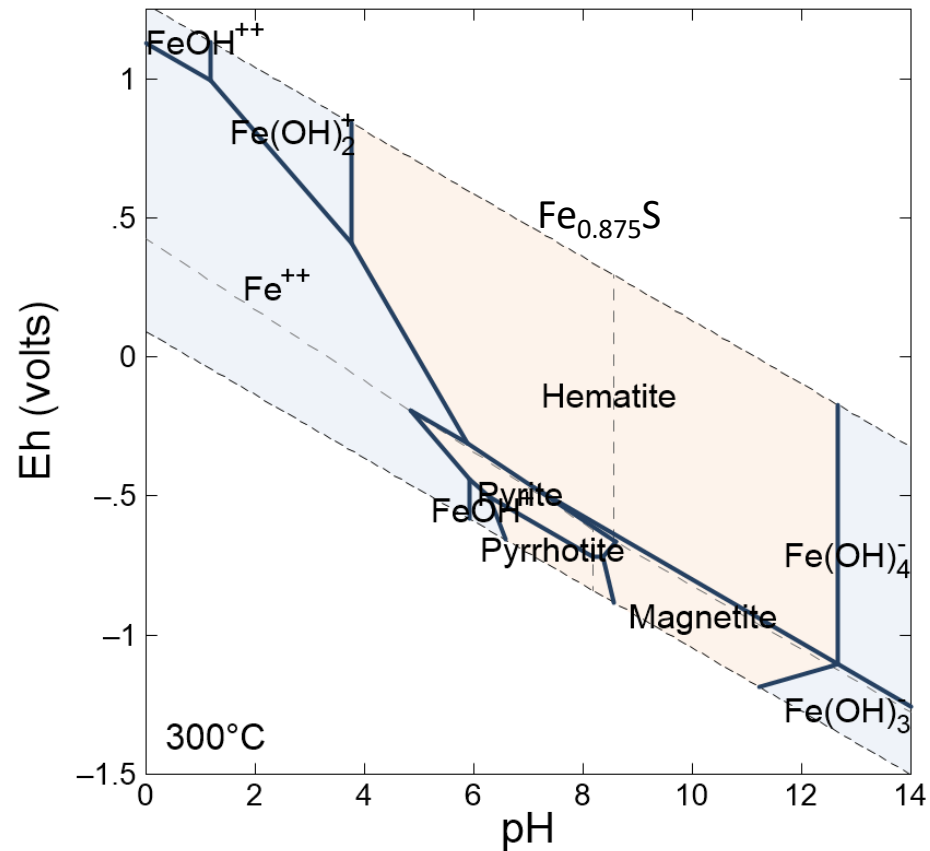
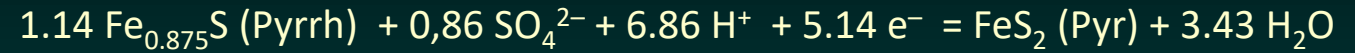
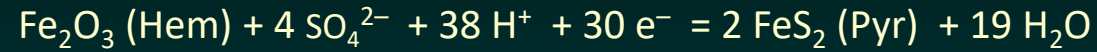
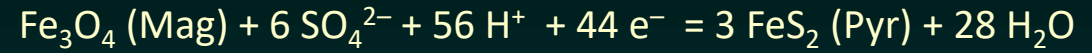
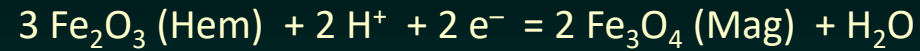
- magnetit-hematit (MH)  
 $4 \text{Fe}_3\text{O}_4 \text{ (magnetit)} + \text{O}_2(\text{aq}) = 6 \text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ (hematit)}$
- fayalit-magnetit+křemen  
 $\text{Fe}_2\text{SiO}_4 \text{ (fayalit)} + \text{O}_2 = 2 \text{Fe}_3\text{O}_4 \text{ (magnetit)} + 3 \text{SiO}_2 \text{ (křemen)}$
- Ni-NiO (NiNiO) – experimentální kalibrace
- železo-wüstit (IW) – experimentální kalibrace

$$K = \frac{1}{f_{\text{O}_2}}$$

$$\ln K = \frac{-\Delta G_r^\circ}{RT}$$



# Hydrotermální systémy



# Hydrotermální systémy

