

Oxidace a redukce



Hoření = slučování s kyslíkem = oxidace



Redukce = odebrání kyslíku



Oxidace a redukce

Širší pojem oxidace a redukce

Oxidace

Redukce

Ztráta elektronu

Získání elektronu

Zvýšení oxidačního čísla

Snížení oxidačního čísla



Oxidovaná forma

Redukovaná forma

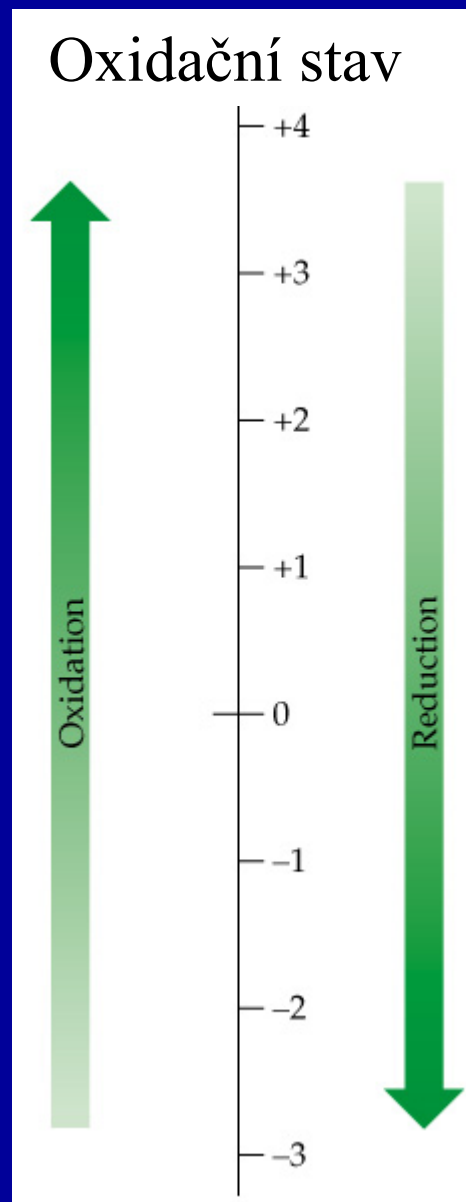


Více elektronů

Oxidace

Ztráta elektronu

Zvýšení oxidačního čísla

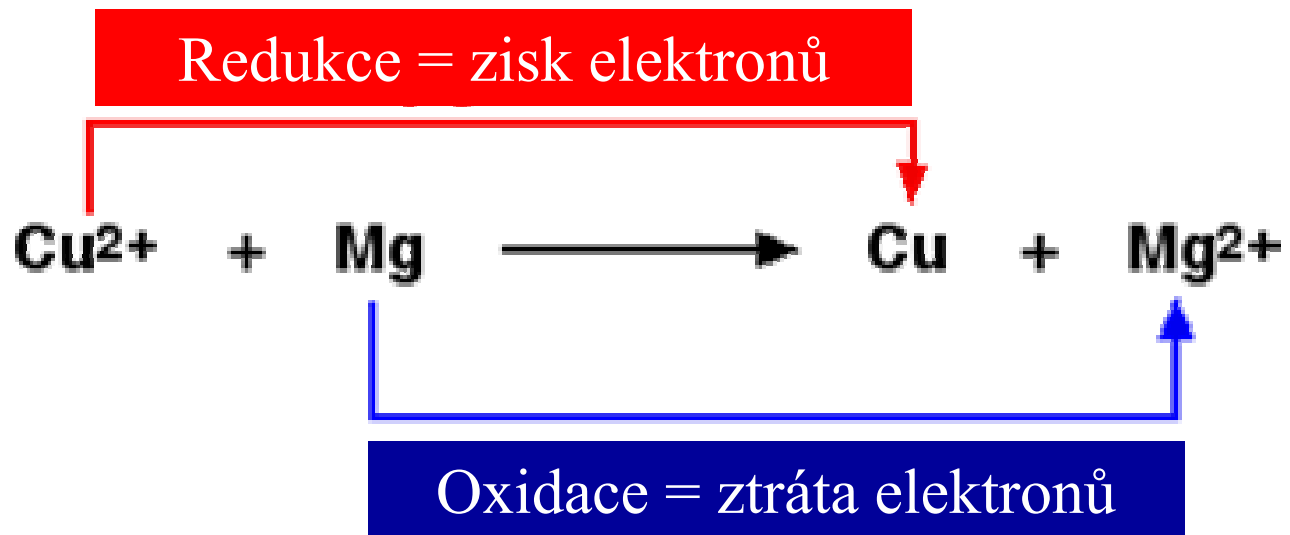


Redukce

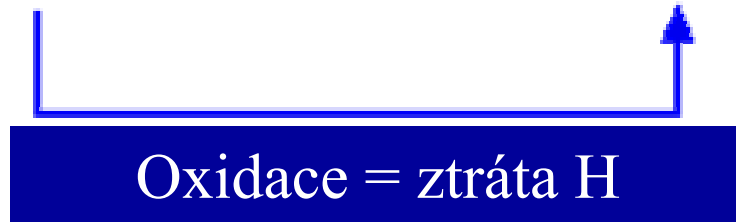
Získání elektronu

Snížení oxidačního čísla

Oxidace a redukce



Oxidace a redukce

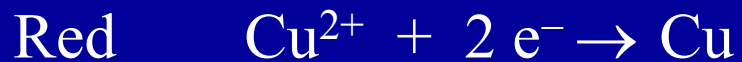


Redukce = zisk H

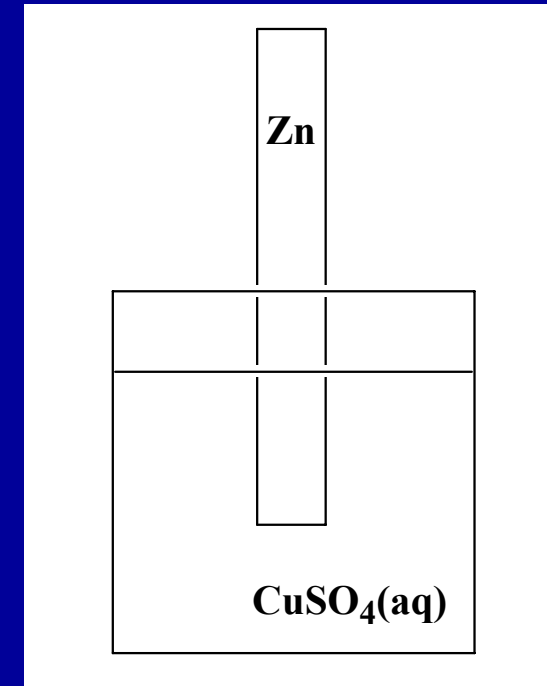


Oxidace a redukce

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

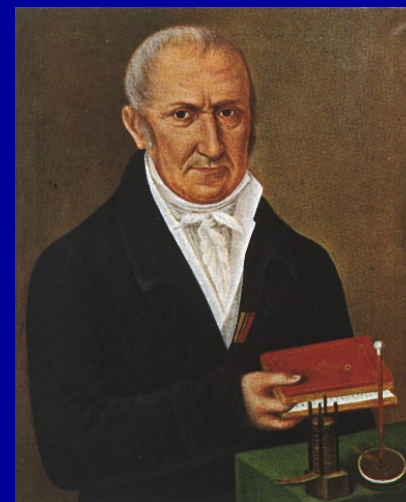
Vyrovnat počty elektronů – elektroneutralita, žádné volné elektrony

Dopočítat ostatní prvky

Galvanické nebo voltaické články

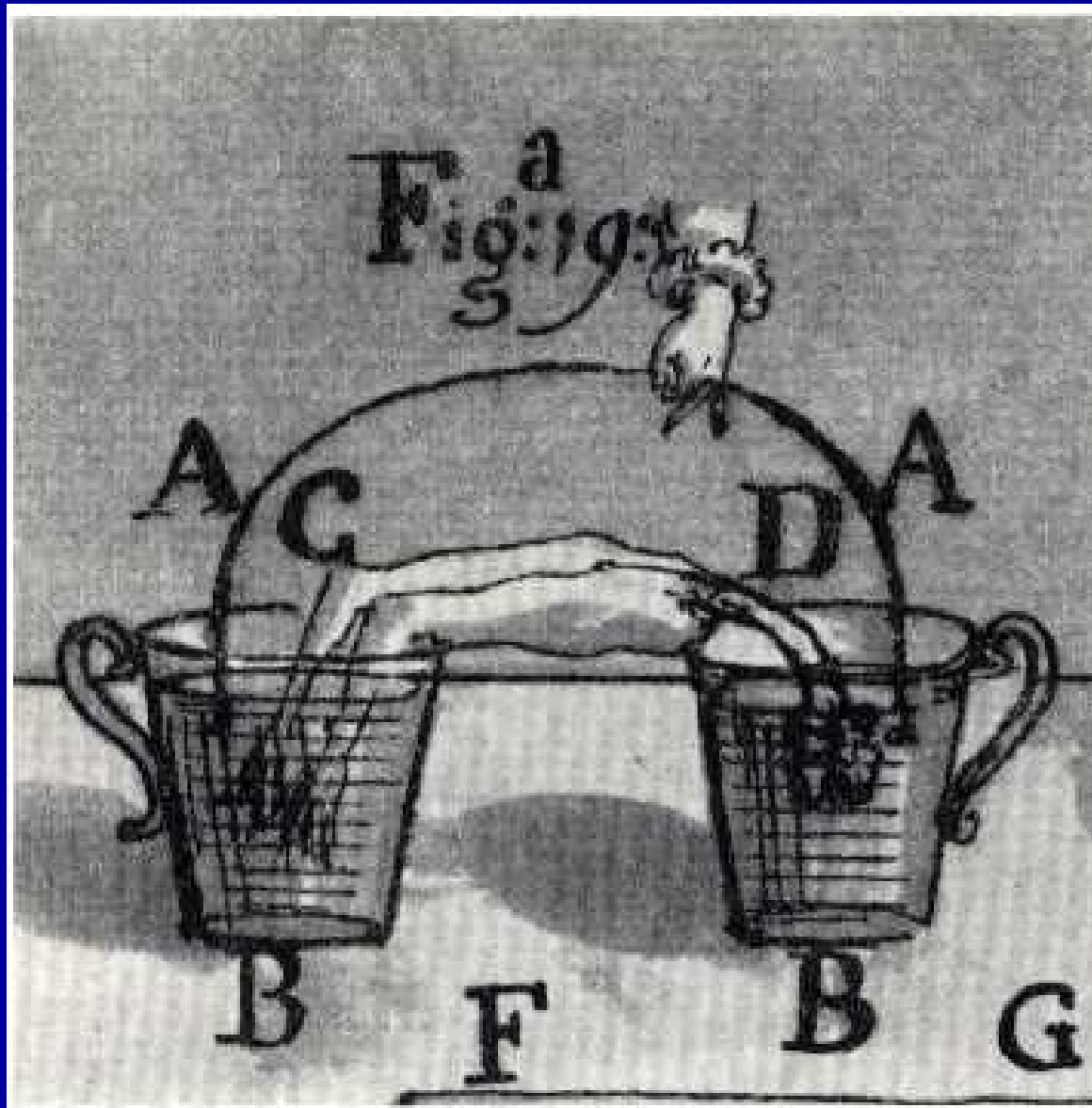


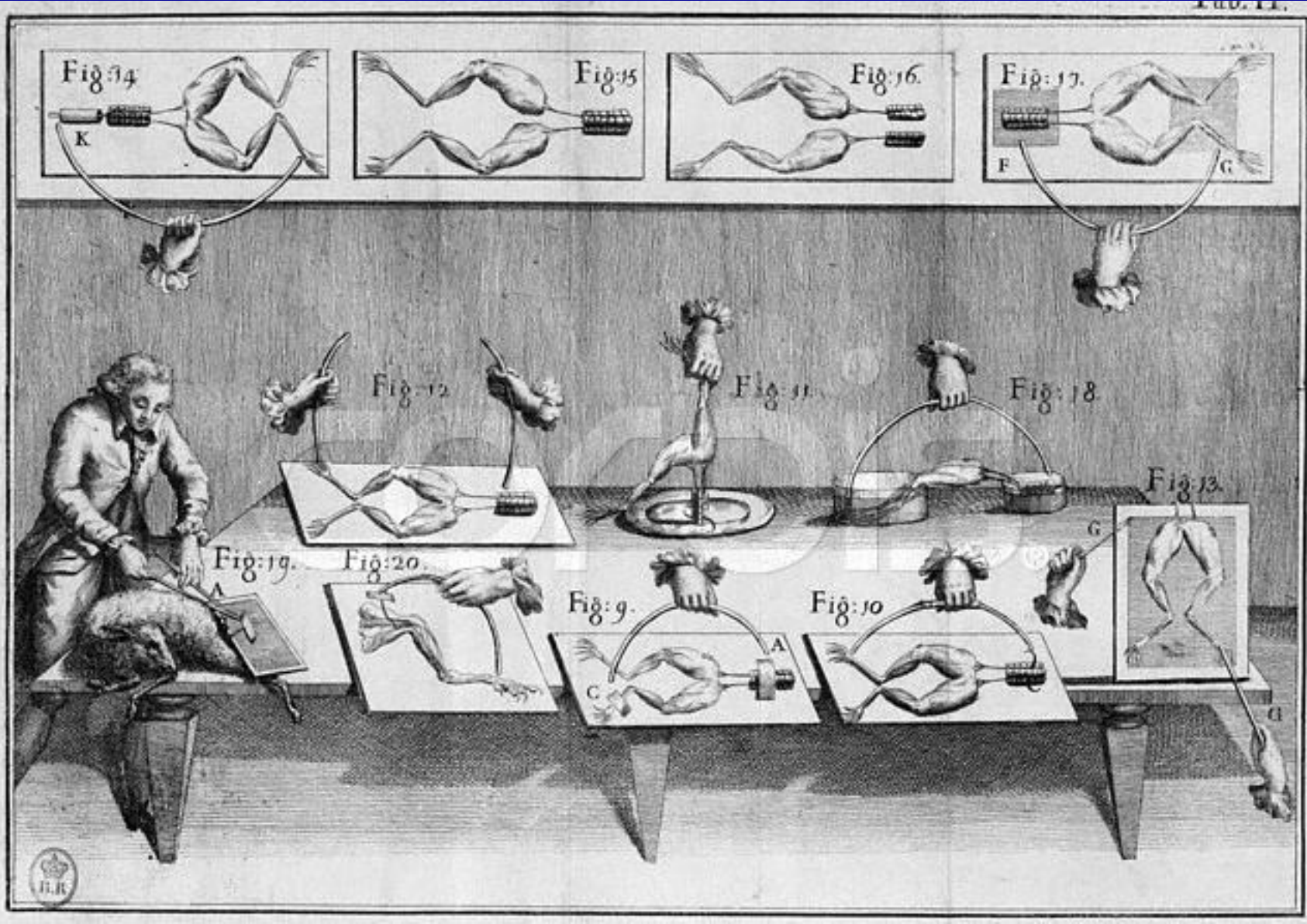
Luigi Galvani
(1737-1798)



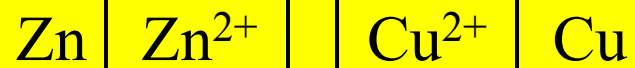
Alessandro Volta
(1745-1827)

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

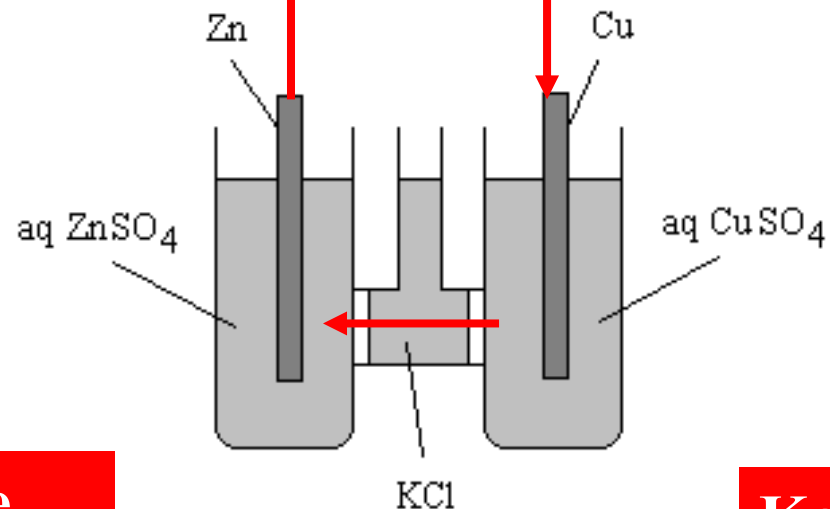




Galvanický člunek (Daniellův)



Proud elektronů



Anoda – Oxidace



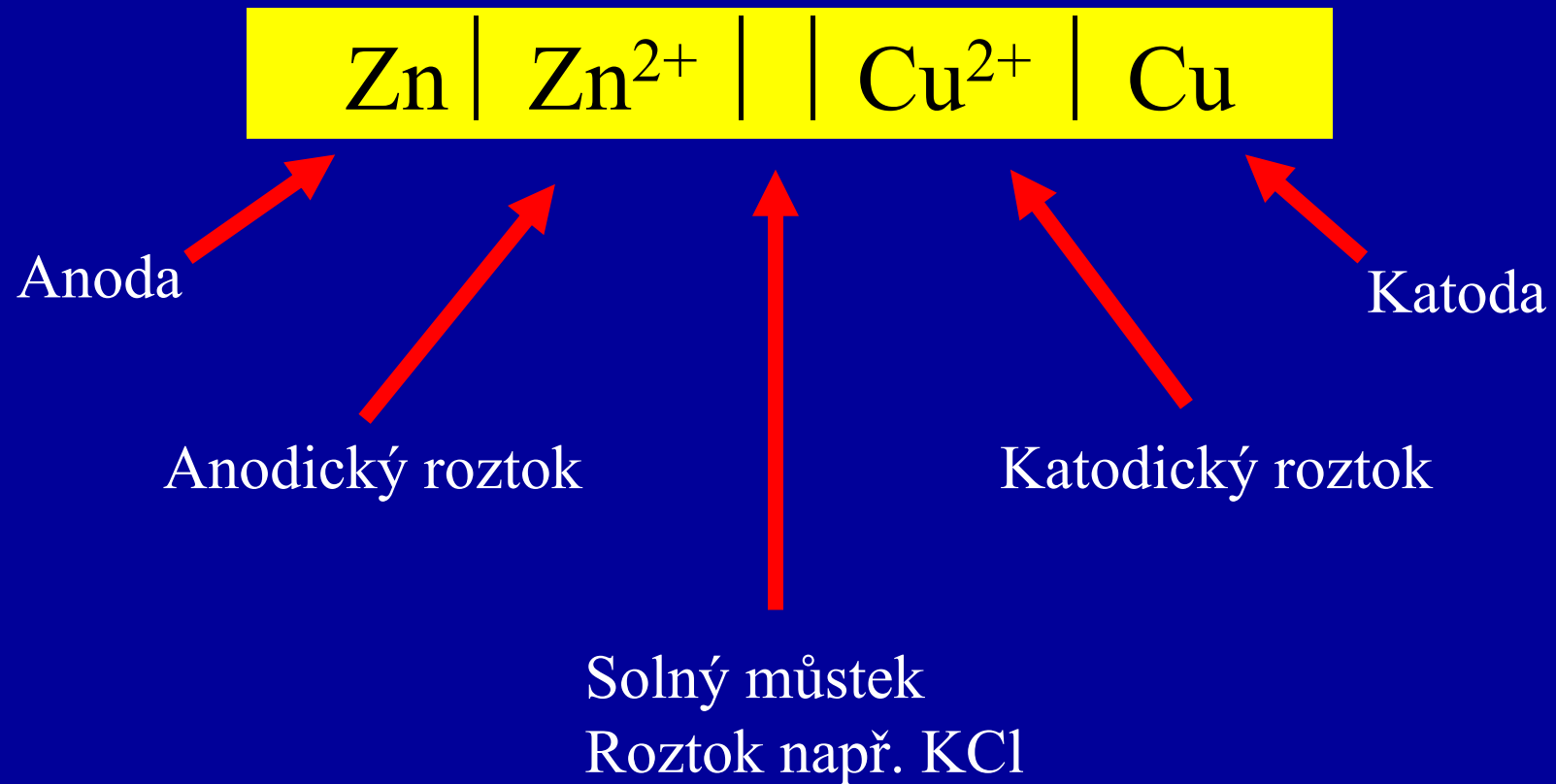
Katoda – Redukce



Solný můstek

Průchod iontů, NE elektronů

Schematický zápis článku



Elektrody

Anoda – Oxidace (sAmOhlásky)

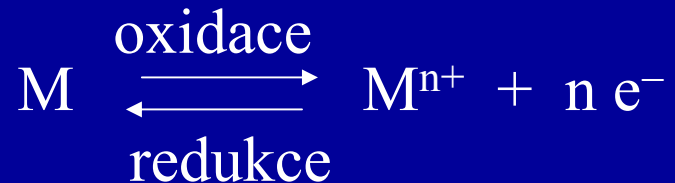


Katoda – Redukce (KR)



Kovové elektrody prvního druhu

Kov ponořený do roztoku své soli (iontů)



Dvojvrstva

Nernstova rovnice

Potenciál závisí na:

Charakteru kovu

Koncentraci kationtu

Teplotě

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

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

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

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

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

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: $E^0 = 0$

K ní se srovnají ostatní elektrody

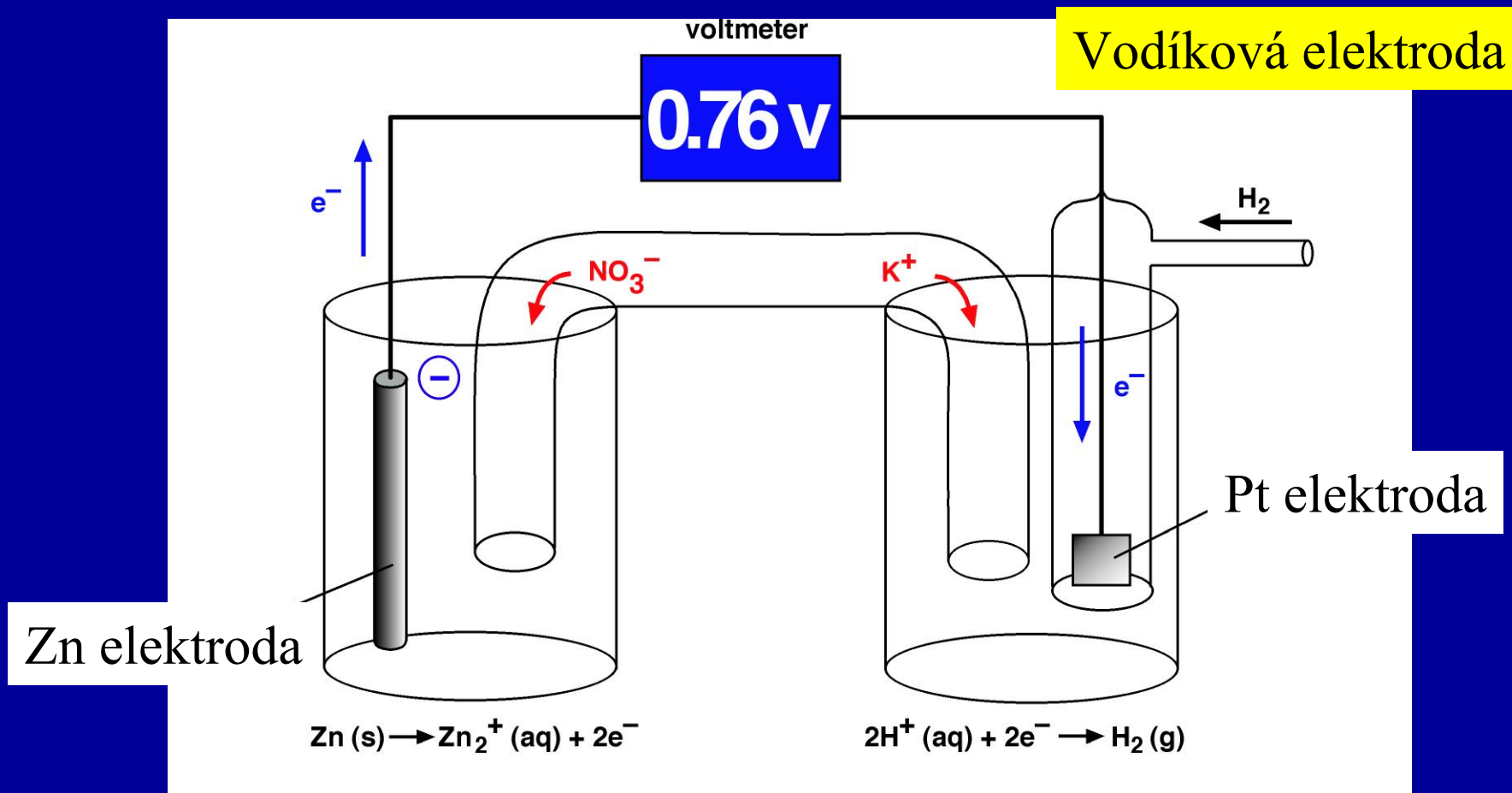


$$\begin{aligned} E &= E^0 - (RT/2F) \ln \{p(\text{H}_2) / [\text{H}^+]^2\} = \\ &= E^0 + (RT/2F) \ln \{[\text{H}^+]^2 / p(\text{H}_2)\} \end{aligned}$$

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

$$E = 0$$

Standardní vodíková elektroda



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



F_2 je silné oxidační činidlo

kladná hodnota E^0



F^- je slabé redukční činidlo



Na^+ je slabé oxidační činidlo

záporná hodnota E^0



Na je silné redukční činidlo

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!!!

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

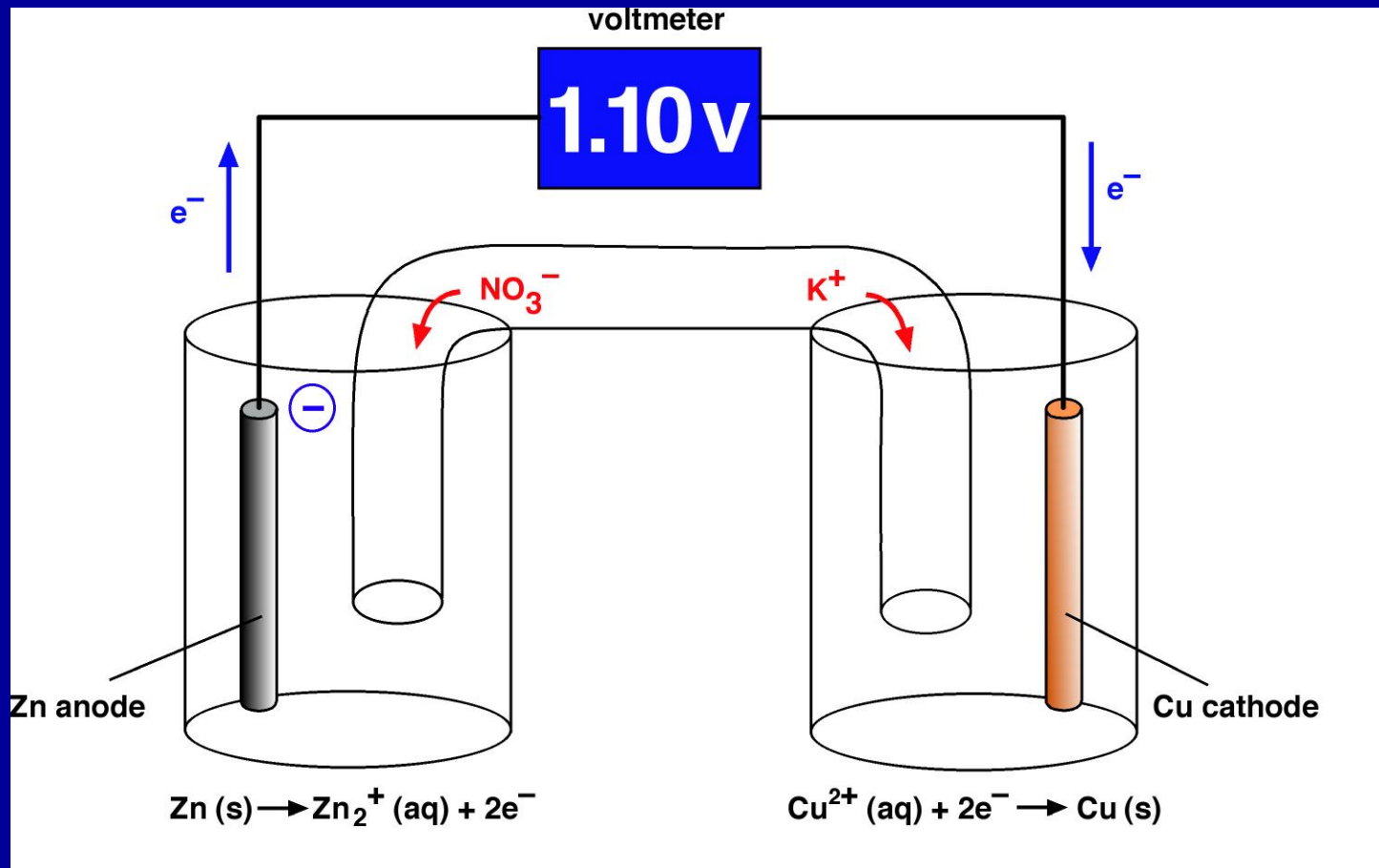
$$E_{\text{čl}} = E_{\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}}^0 = +0.34 - (-0.76) = +1.10 \text{ V}$$

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



Elektromotorické napětí článku

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



$E_{\text{čl}}$ a elektrická práce

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

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

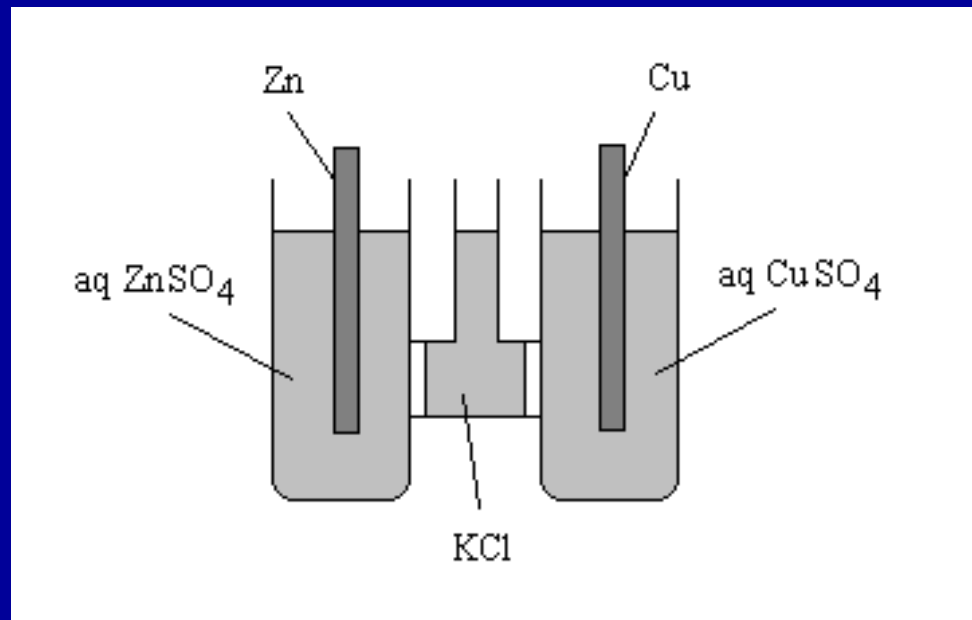
$E_{\text{čl}} > 0$ reakce běží samovolně, proud koná práci ($-W$)

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

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

$$\Delta G = -n F E_{\text{čl}}$$

Měření $E_{\text{čl}}$ (EMS)



V bezproudovém stavu, $I = 0$

Odporový můstek

Voltmetr s vysokým vstupním odporem

$$\Delta G^0 = -n F E^0_{\text{čl}}$$

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

Metoda měření ΔG^0 pro reakce

Nernstova rovnice



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

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

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

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



Walther Hermann Nernst
(1864-1941)

Rovnováha



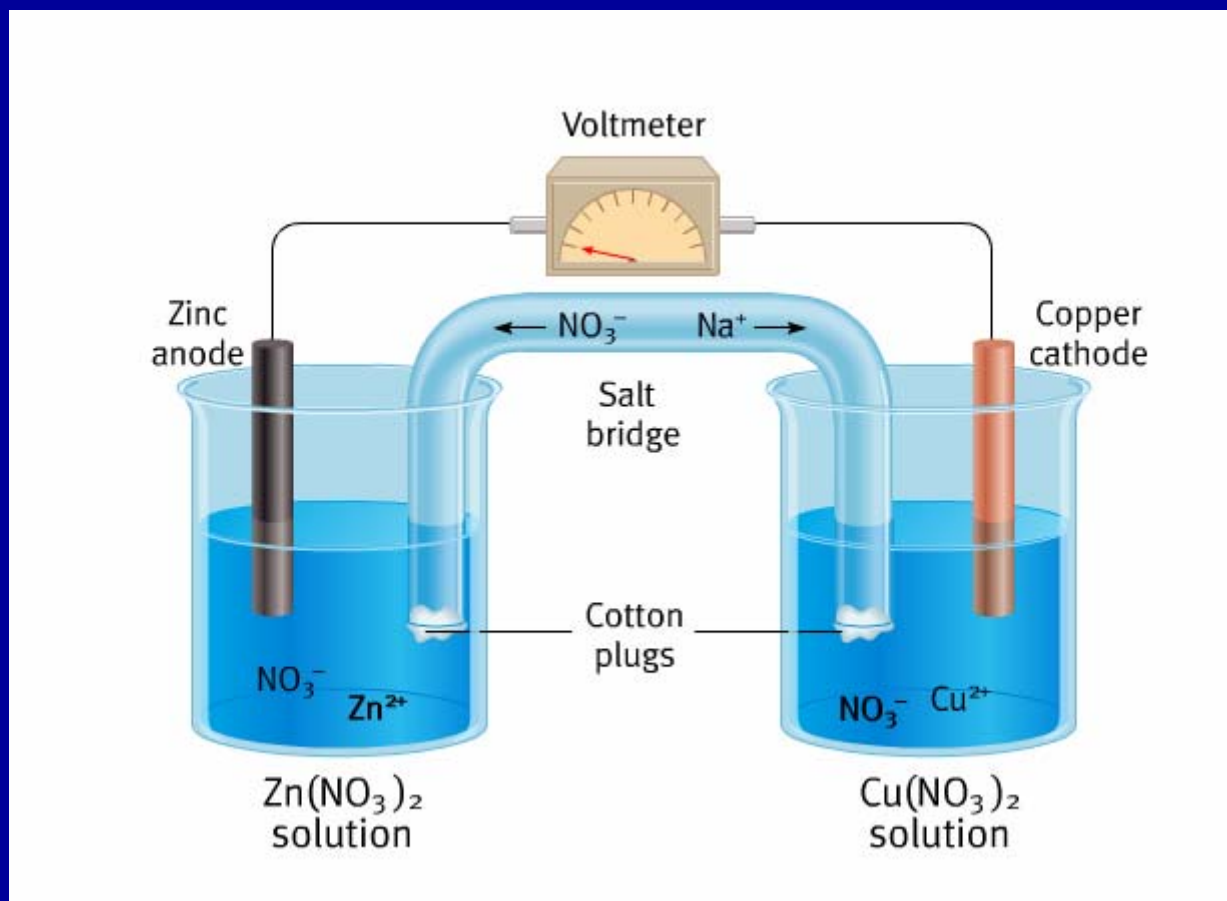
$$\Delta G^0 = - RT \ln (K)$$

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

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

$$E_{\text{čl}} = 0 \quad \text{baterie vybitá} \quad \Delta G = - n F E_{\text{čl}}$$

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,...)



$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \left(\frac{RT}{F} \right) \ln \left(\frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} \right)$$

Nernstova-Petersova rovnice

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

Redoxní elektrody

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



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

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

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



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

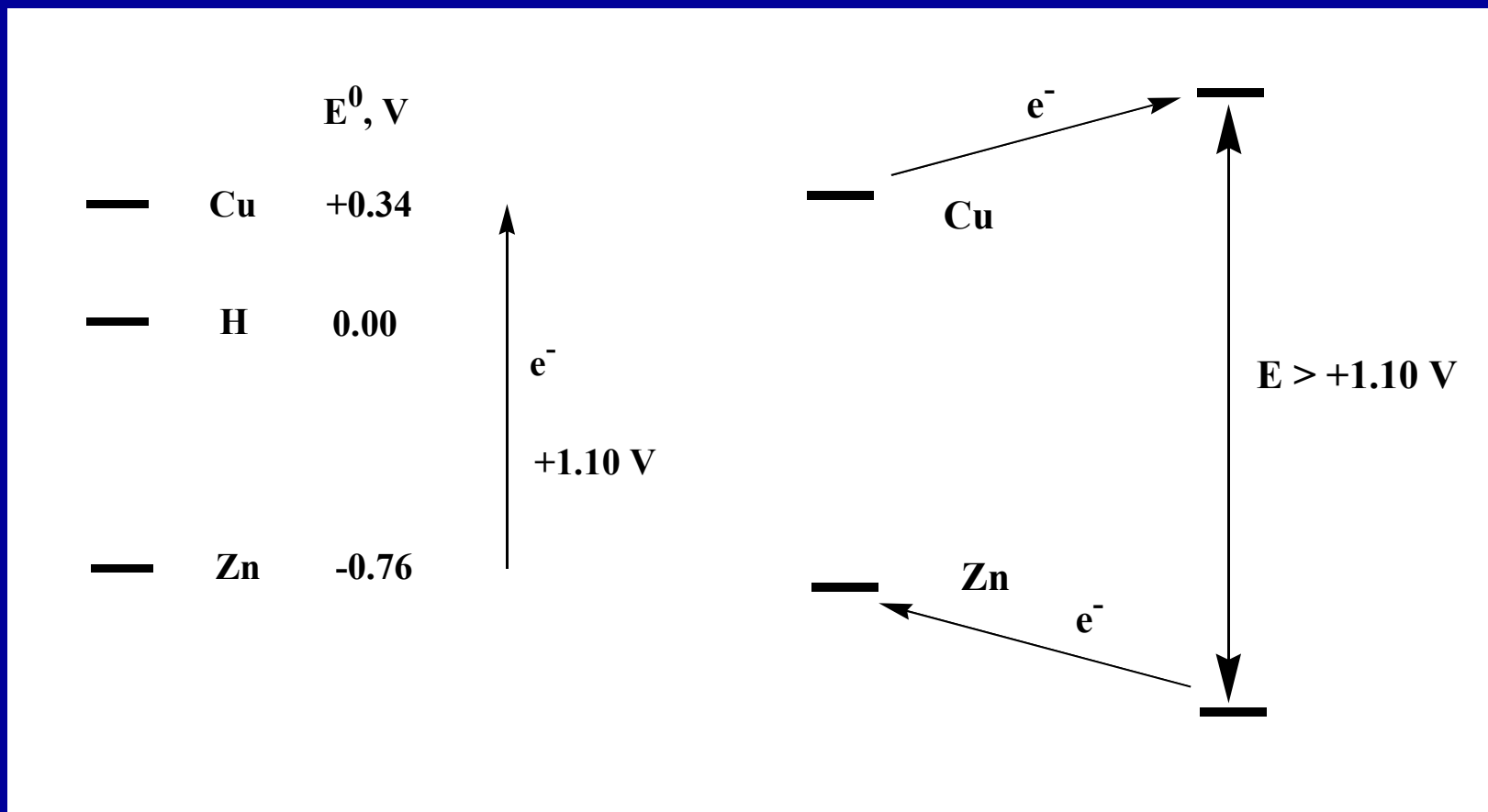


Elektrolytický

Reakce, které neběží spontánně
mohou být hnány dodanou
elektrickou prací



Galvanický a elektrolytický článek



Elektrody

Anoda – Oxidace (A O)

Galvanický článek –



Elektrolytický článek +



Katoda – Redukce (K R)

Galvanický článek +



Elektrolytický článek –



Elektrolýza

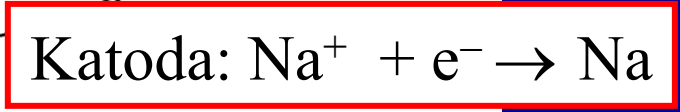
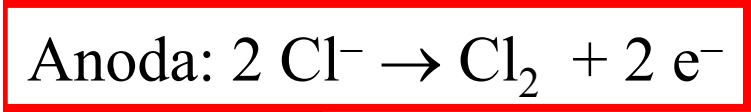
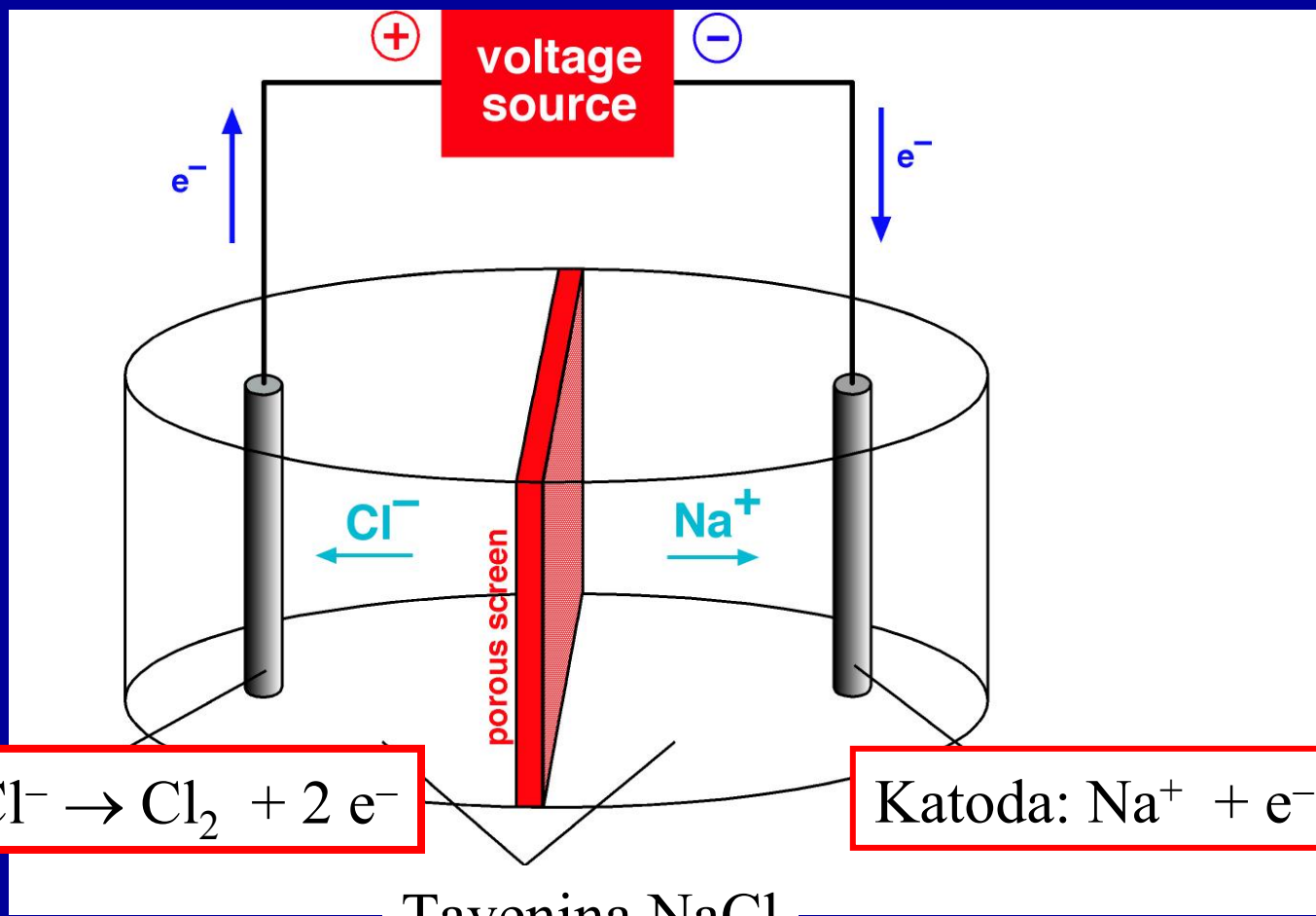
Elektrolyt: vodné roztoky, taveniny

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

Taveniny solí:

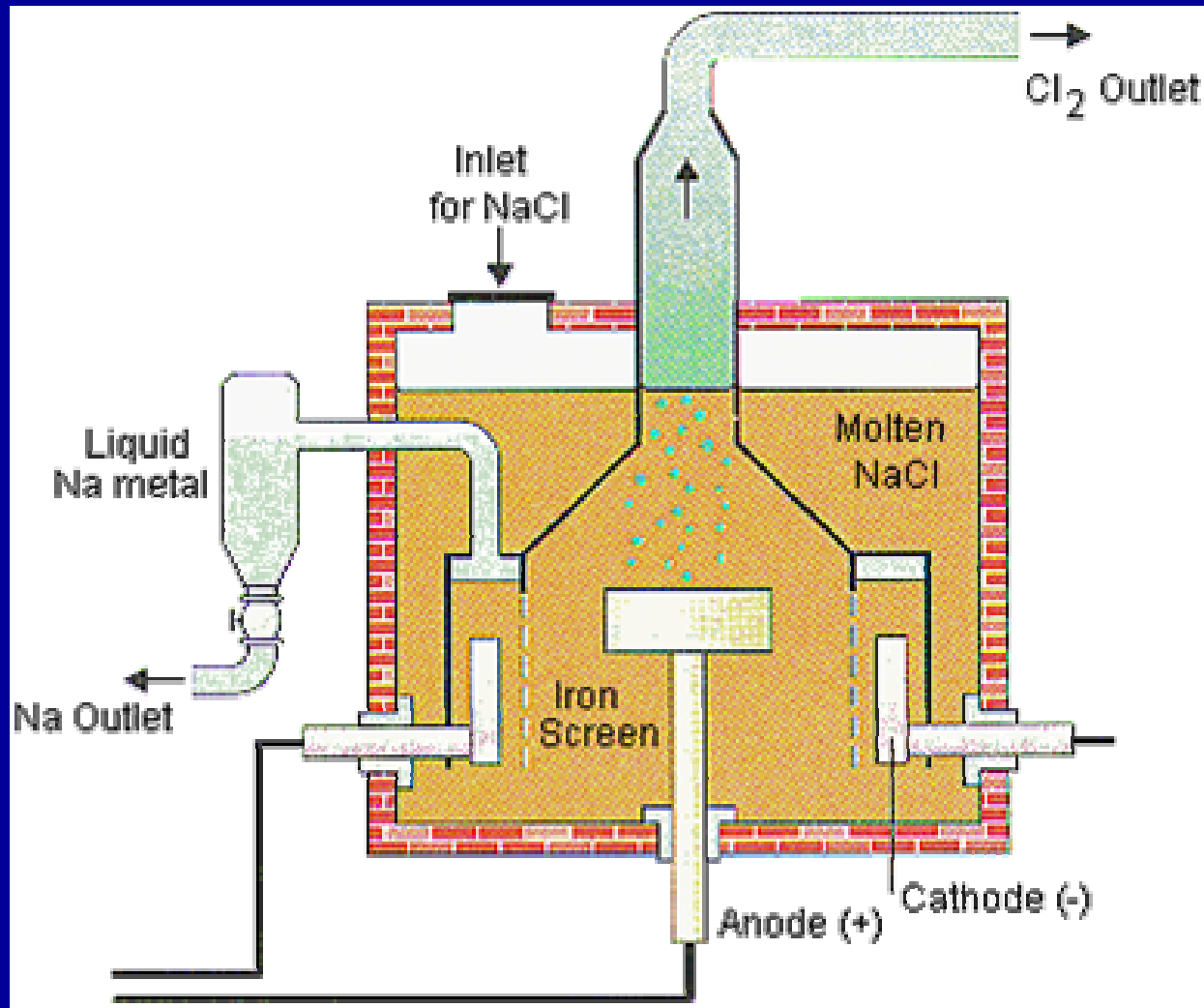


Elektrolýza taveniny NaCl



Tavenina NaCl

Elektrolýza taveniny NaCl



Elektrolýza vodných roztoků

Vodné roztoky solí:

Elektrodovým reakcím může podléhat rozpouštědlo nebo ionty soli

Voda:

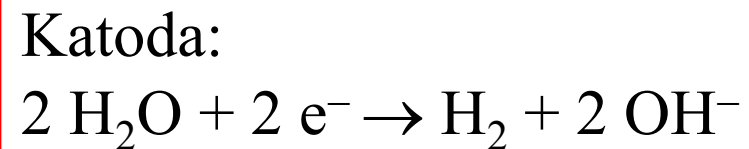
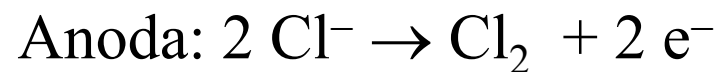
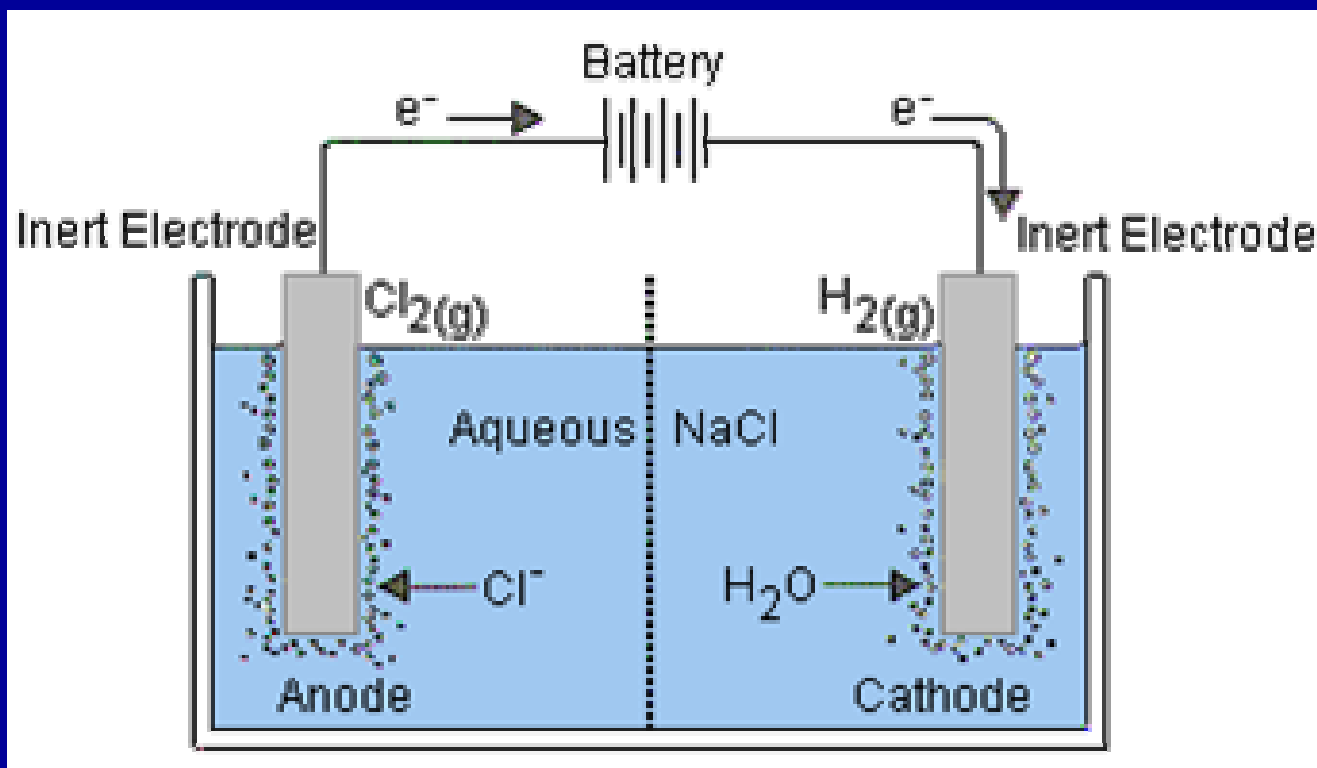
Katodická redukce $2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$ $E^0 = -0.83 \text{ V}$

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

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

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

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

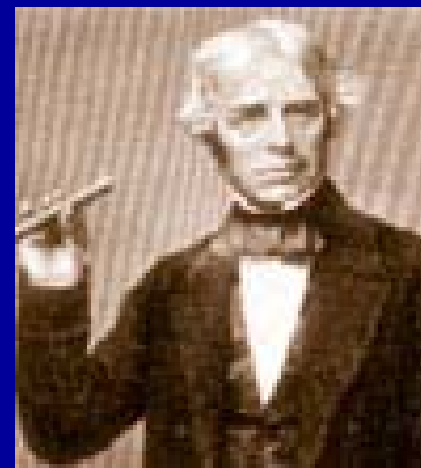
$$I = q / t \quad 1 \text{ A} = 1 \text{ C za 1 s}$$

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: $m(M) = n(M) A_r = A_r I t / n F$



Michael Faraday
(1791-1867)

1833 Množství vyloučené
látky při elektrolýze je
přímo úměrné prošlému
náboji

Faradayův zákon

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

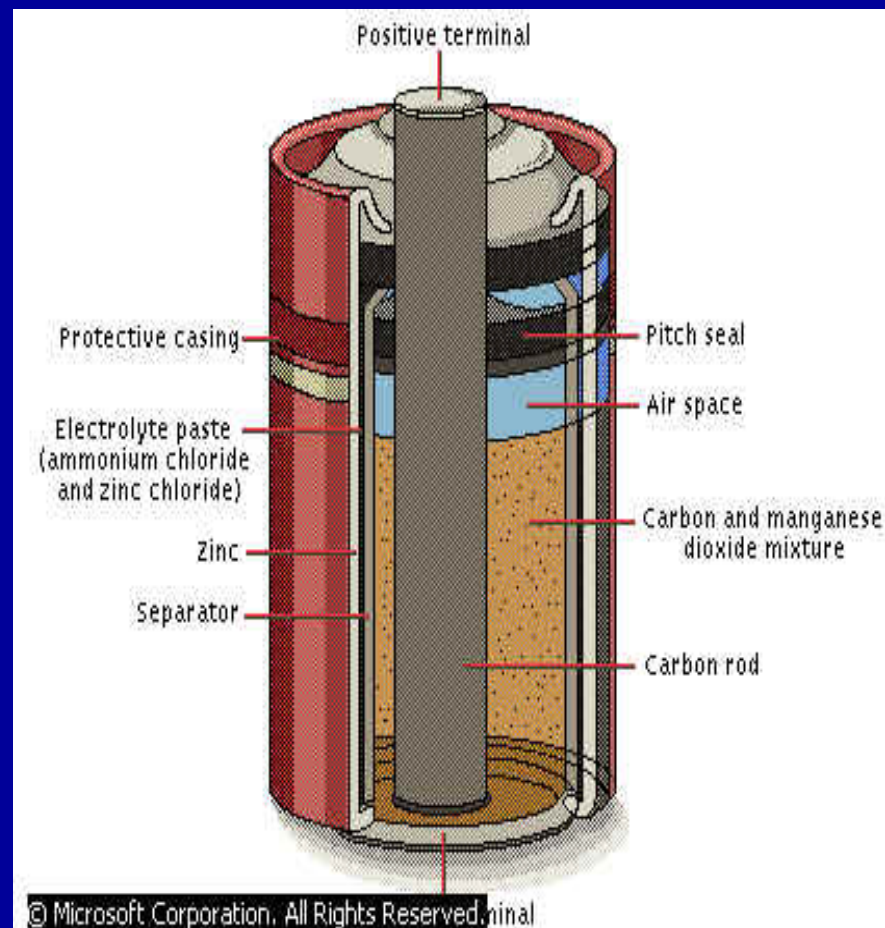
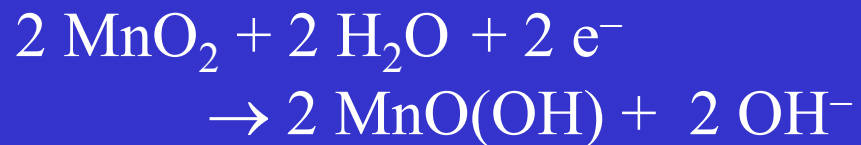
Kolik g Cu se vyloučí proudem 10.0 A za 30.0 minut

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

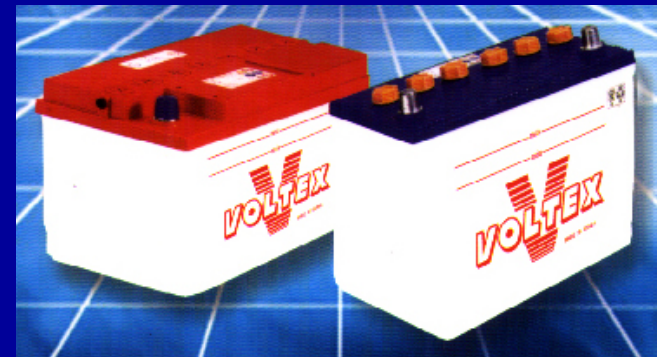
NiCd, 1.3 V



Olověný akumulátor, 2.04 V



Vybíjení = zředování H_2SO_4



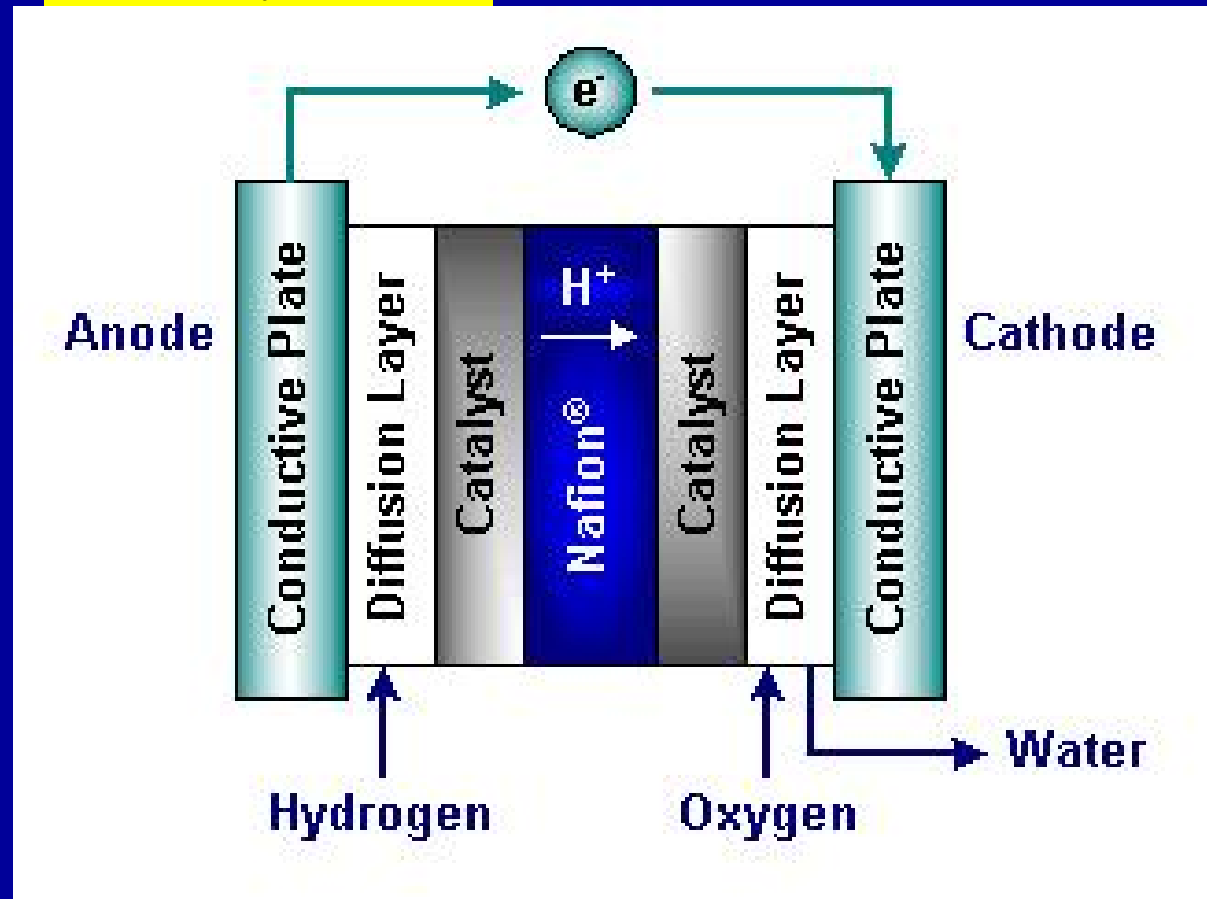
Elektrochemické zdroje proudu

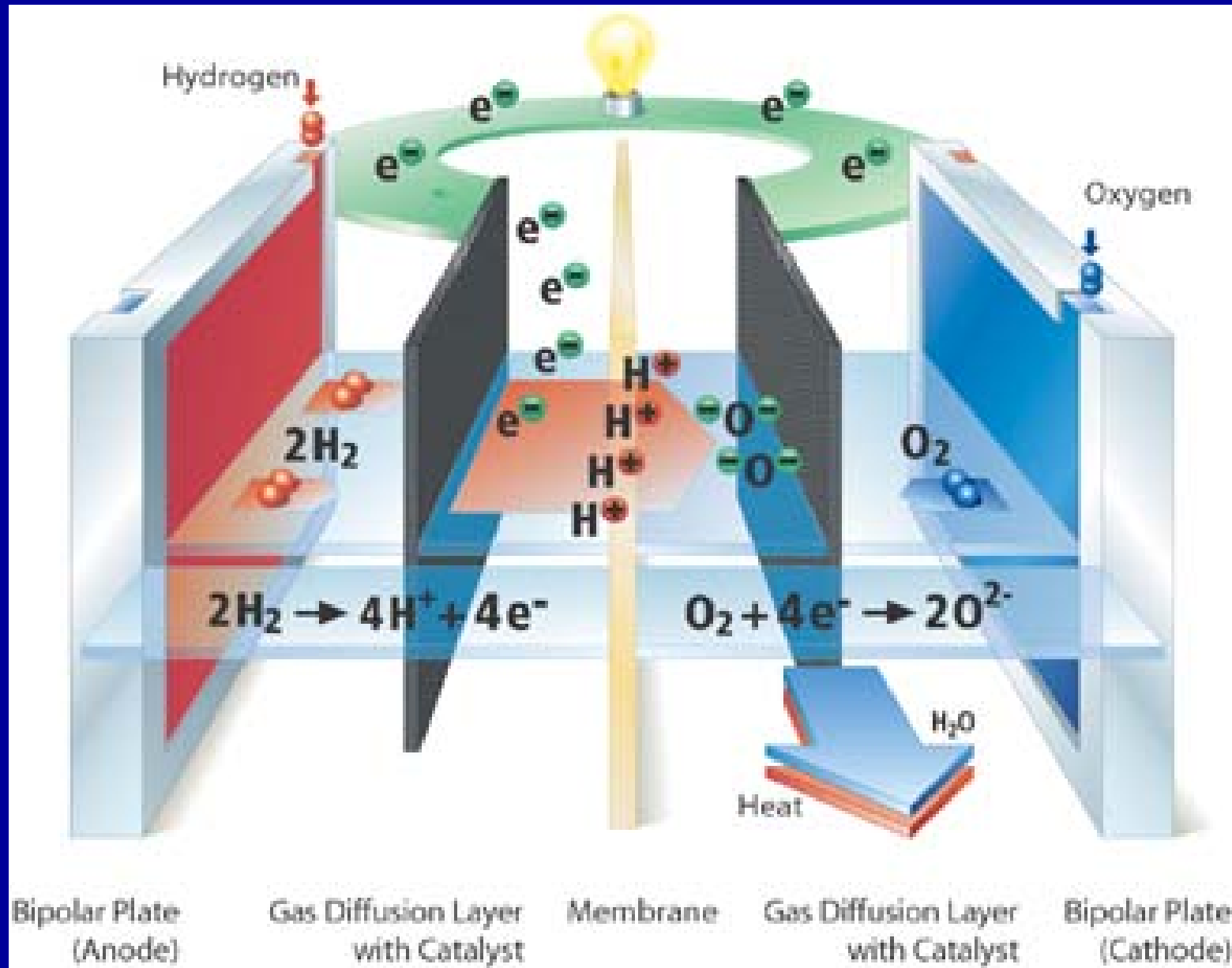
LiON, 2.5 V



Elektrochemické zdroje proudu

Palivový článek





SOLID OXIDE FUEL CELL

