

## Oxidace a redukce

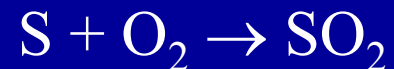


LAVOISIER.

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

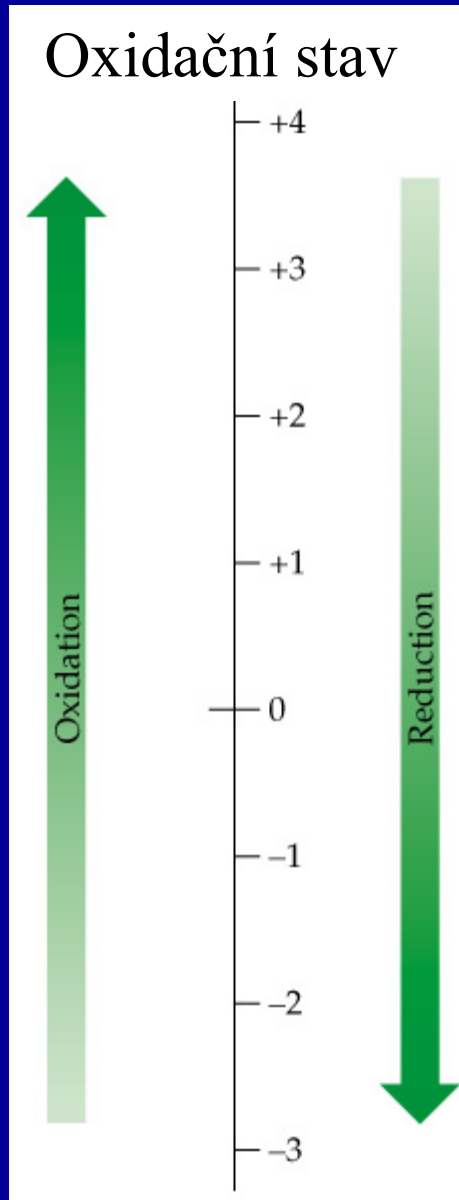


Více elektronů

Oxidace

Ztráta elektronu

Zvýšení oxidačního čísla



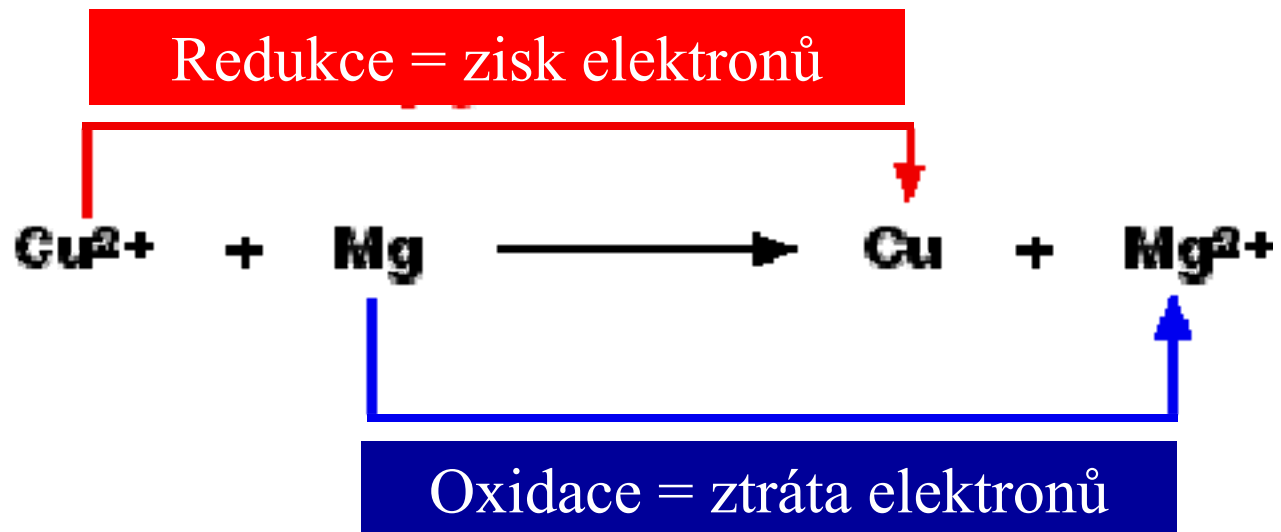
Redukce

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

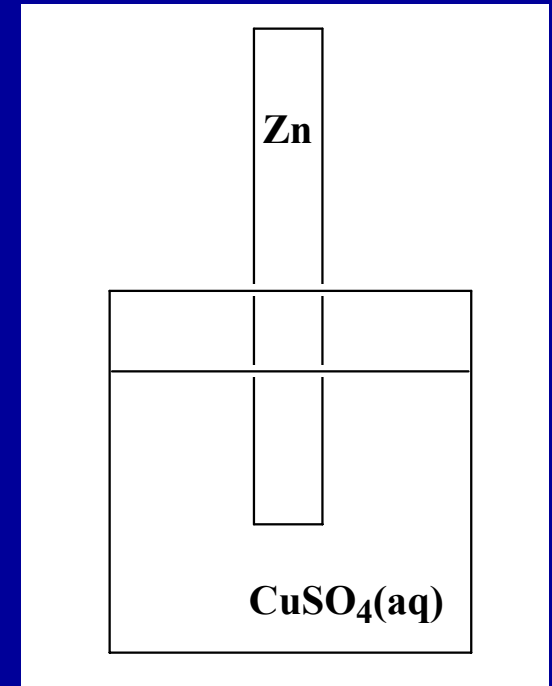


Redoxní páry:  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ ,  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$

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

O<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>, .....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

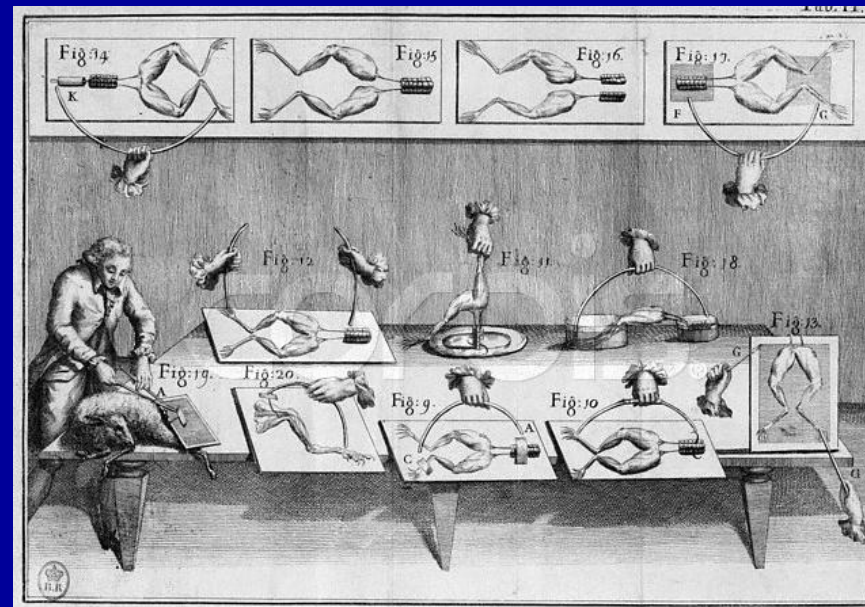
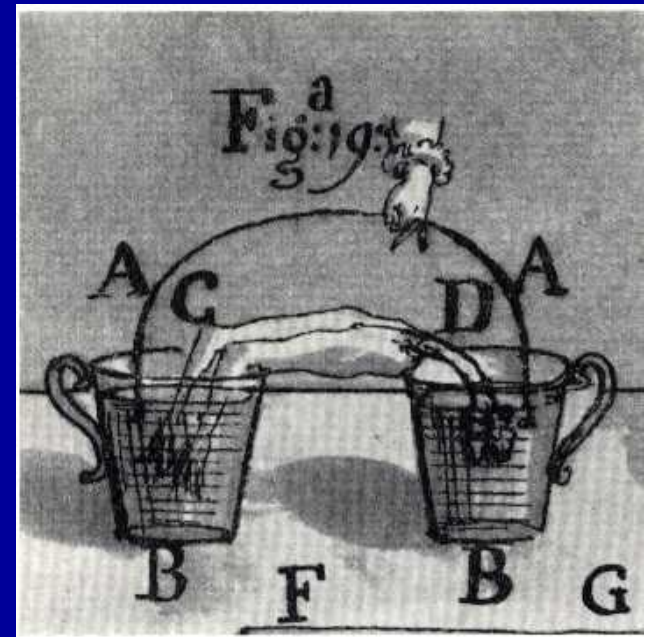
Dopočítat ostatní prvky



# Animální elektrina



Luigi Galvani  
(1737-1798)



# Galvanické nebo voltaické články

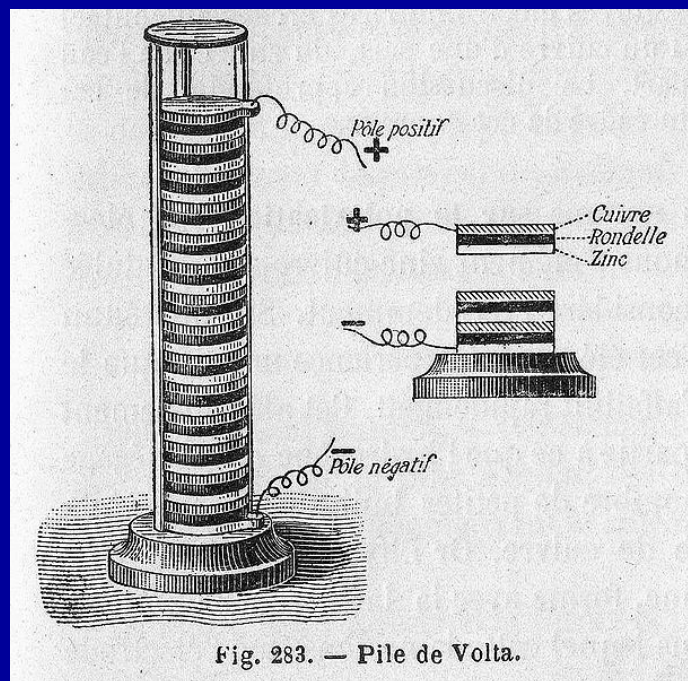


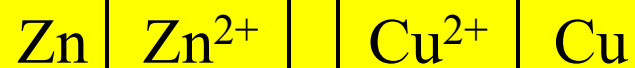
Fig. 283. — Pile de Volta.



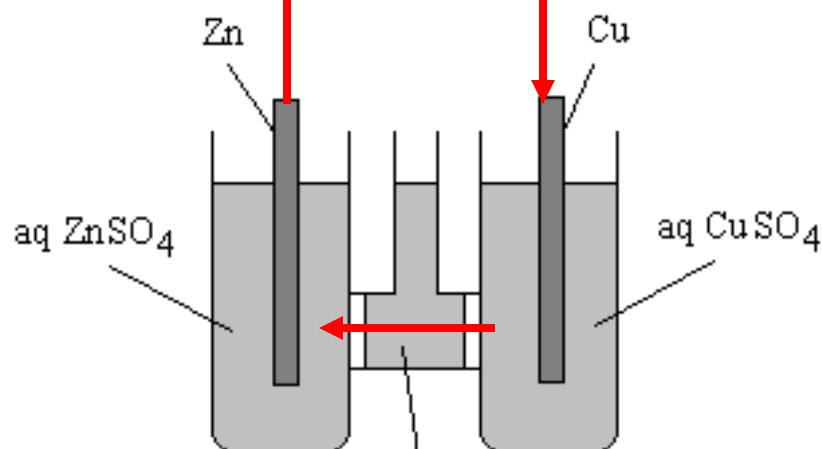
Alessandro Volta  
(1745-1827)

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**

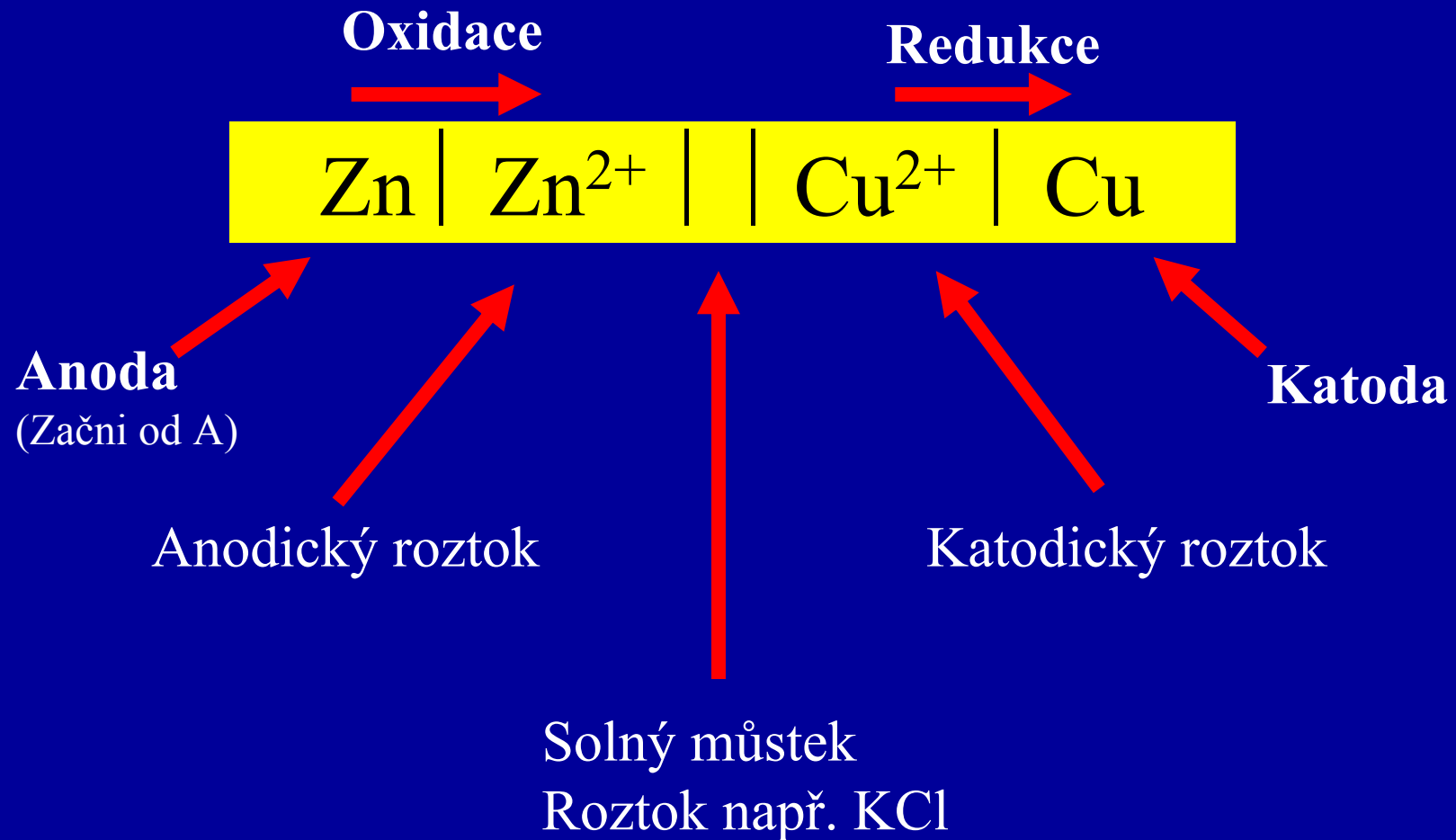


KCl

Solný můstek

Průchod iontů, NE elektronů

## Schematický zápis článku



# Elektrody

**Anoda – Oxidace (sAmOhlášky)**

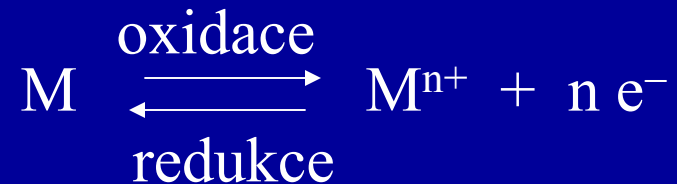


**Katoda – Redukce (KR)**



# Kovové elektrody prvního druhu

Kov ponořený do roztoku své soli (iontů)



Dvojvrstva

Potenciál závisí na:

Charakteru kovu

Koncentraci kationtu

Teplotě

Nernstova rovnice

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

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

Aktivita

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

Koncentrace

## Nernstova rovnice



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

$E^{\circ}$  = standardní **redukční** potenciál

$n$  = počet vyměňovaných elektronů

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

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

## 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



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

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

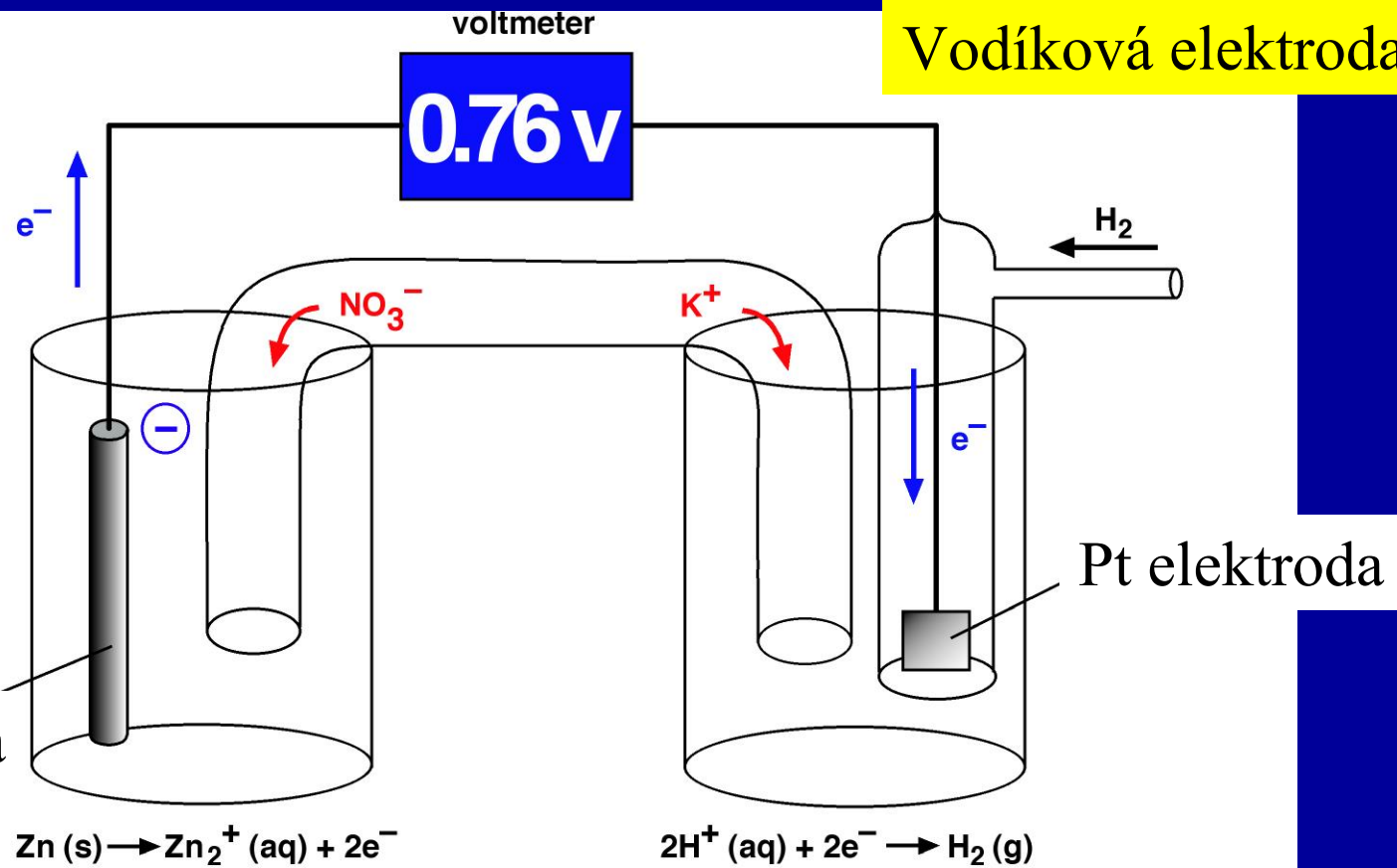
$$E = 0$$



# Standardní vodíková elektroda

Vodíková elektroda

Zn elektroda



## 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<sub>2</sub> je silné oxidační činidlo**



**F<sup>-</sup> je slabé redukční činidlo**



**Na<sup>+</sup> je slabé oxidační činidlo**



**Na je silné redukční činidlo**

kladná hodnota E<sup>0</sup>



reakce posunuta doprava

záporná hodnota E<sup>0</sup>



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!!!**

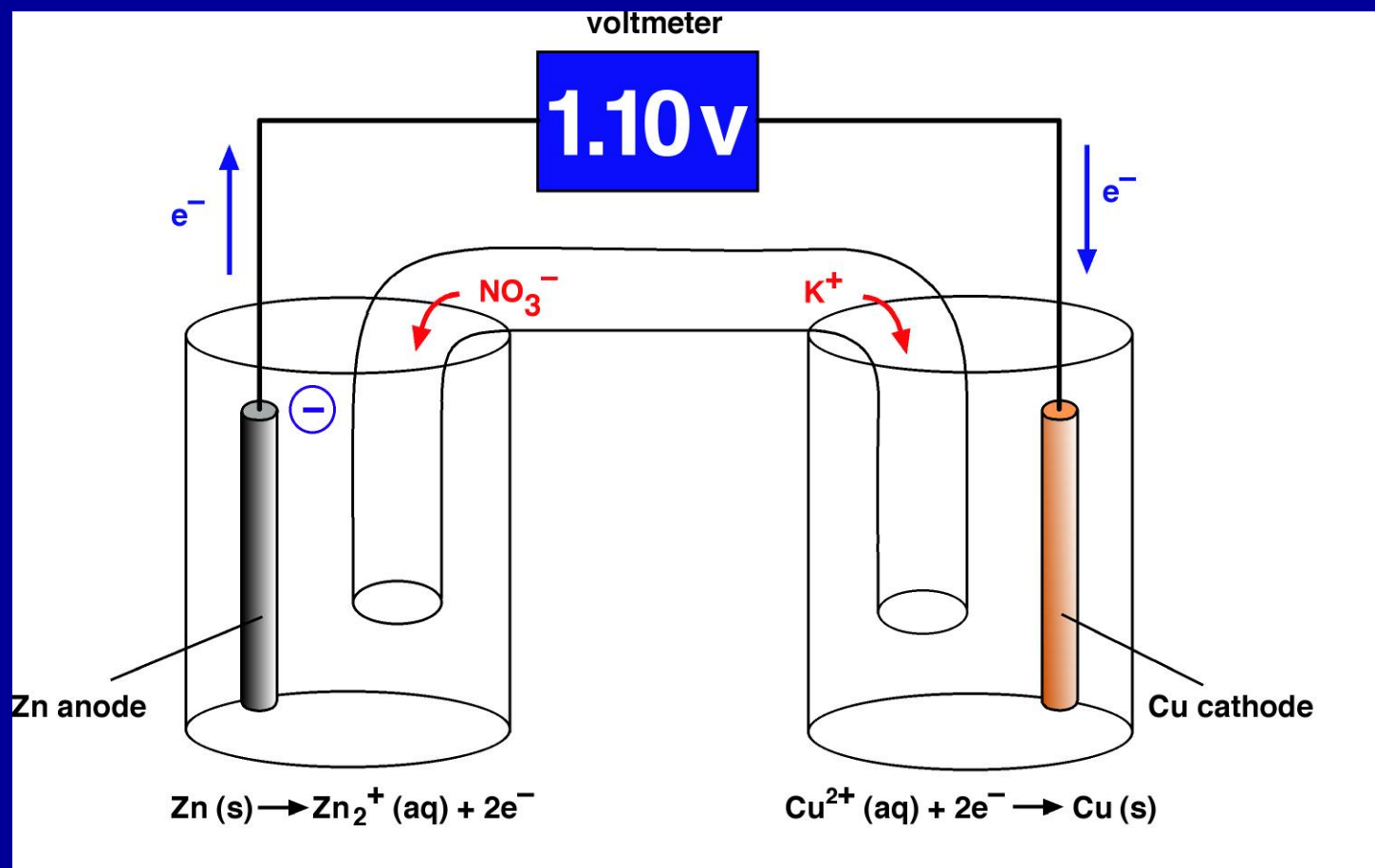
$$E_{\text{čl}} = E_{\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}}^0 = +0.34 - (-0.76) = +1.10 \text{ V}$$

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

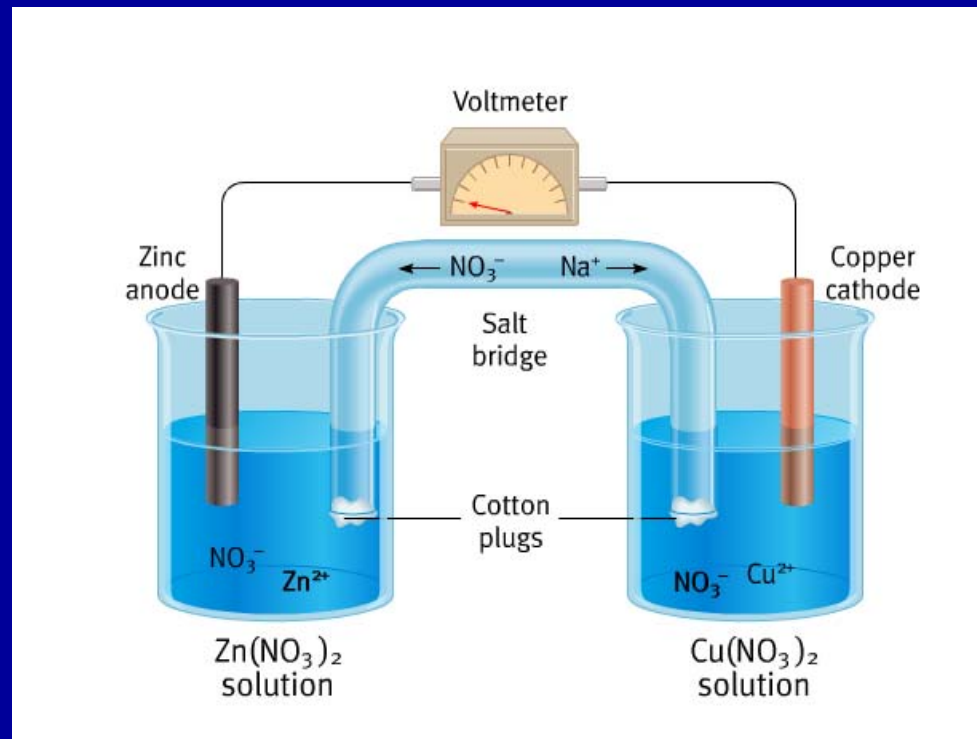


# Elektromotorické napětí článku

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



# 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  $\Delta G^0$  pro reakce

## Nernstova rovnice



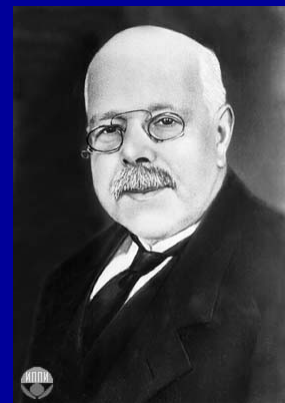
$$\Delta G = -n F E_{\check{c}l}$$

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

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

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

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



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  $K_{\text{eq}}$**

## 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

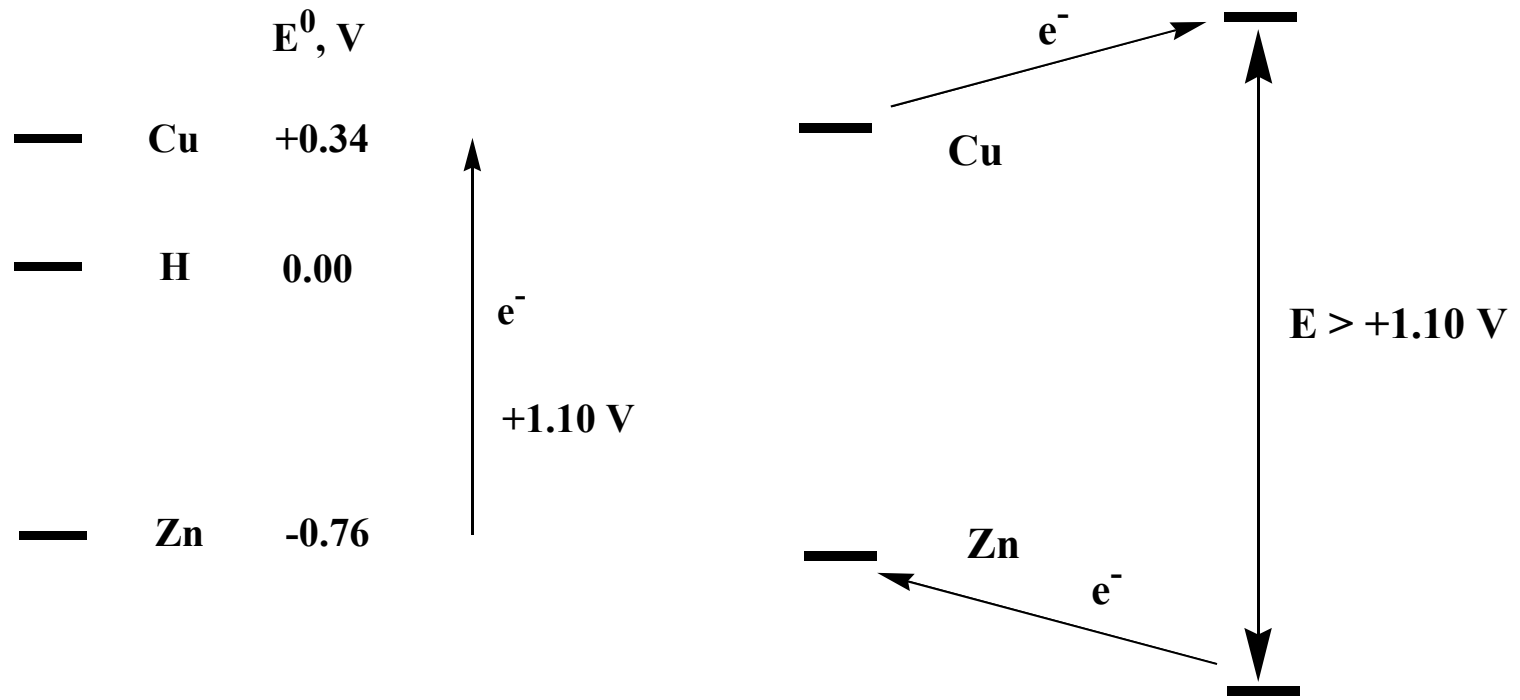


## Elektrolytický

Reakce, které neběží spontánně  
mohou být hnány dodanou  
elektrickou prací



# Galvanický a elektrolytický článek



## Elektrody

### Anoda – Oxidace (A O)

Galvanický článek –



Elektrony produkovány

Elektrolytický článek +



### Katoda – Redukce (K R)

Galvanický článek +



Elektrony spotřebovány

Elektrolytický článek –



# Elektrolýza

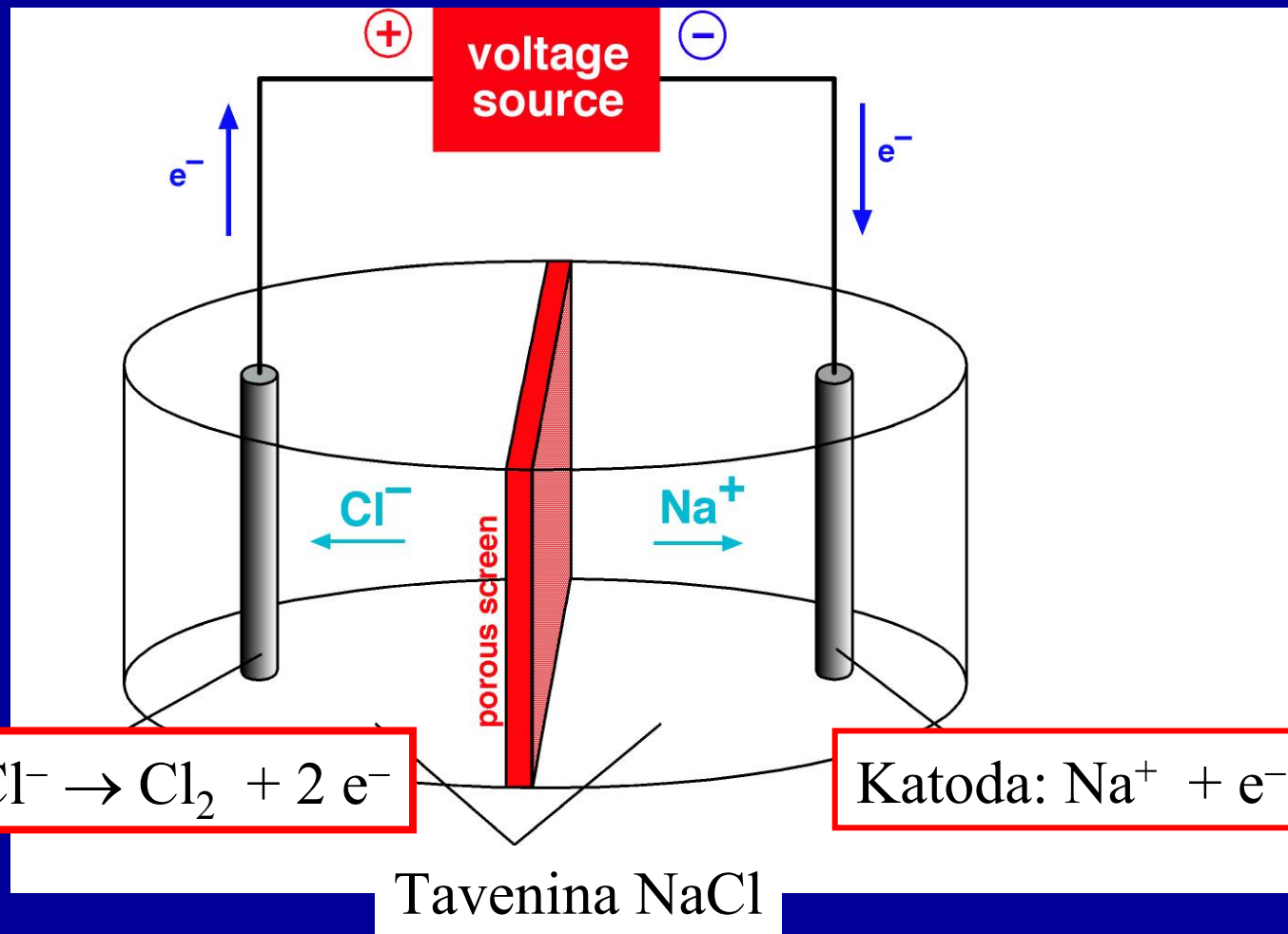
Elektrolyt: vodné roztoky, taveniny

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

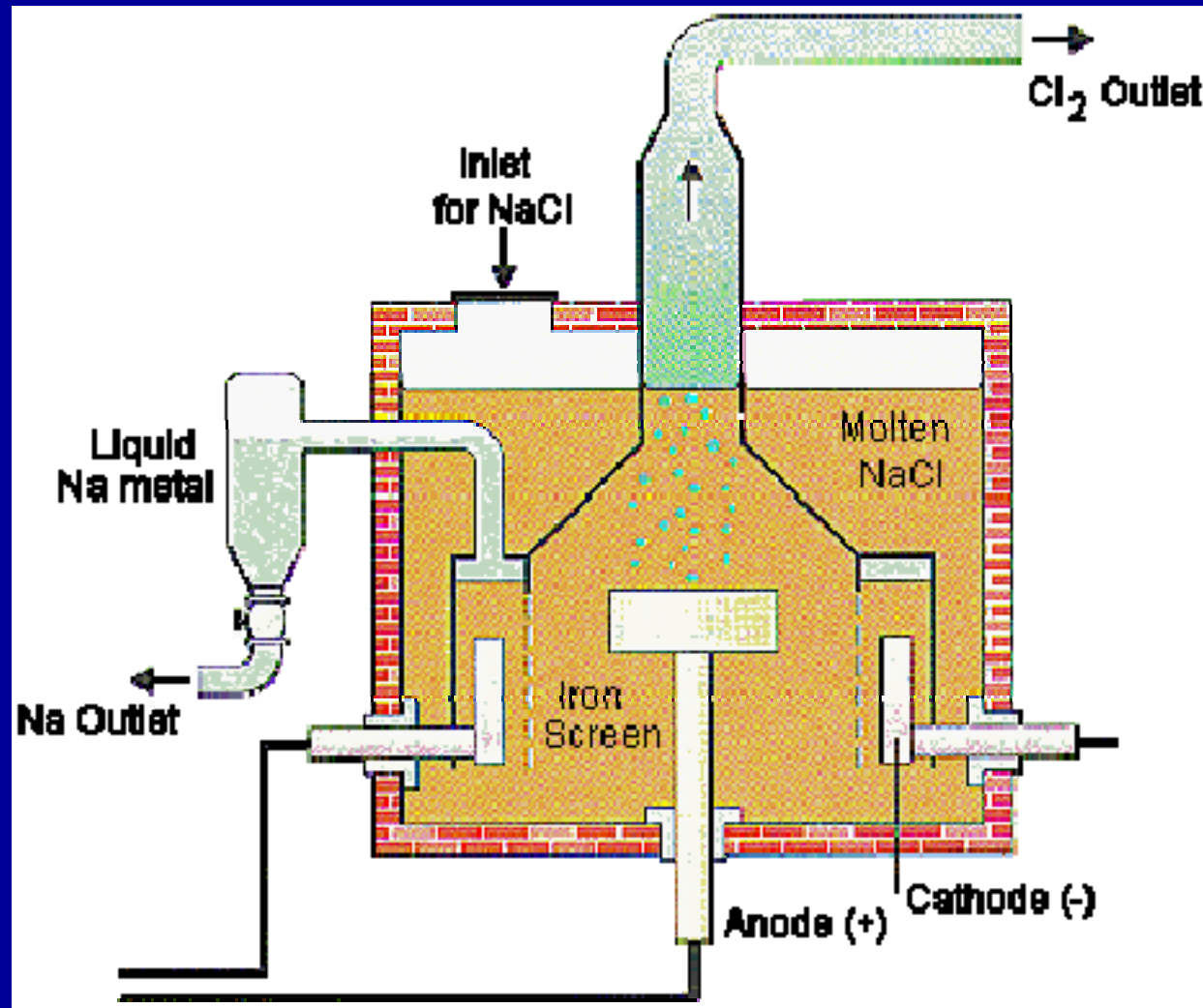
Taveniny solí:



# Elektrolýza taveniny NaCl



# Elektrolýza taveniny NaCl



## Elektrolýza vodných roztoků

Vodné roztoky solí:

Elektrodovým reakcím může podléhat rozpouštědlo nebo ionty soli

Voda:

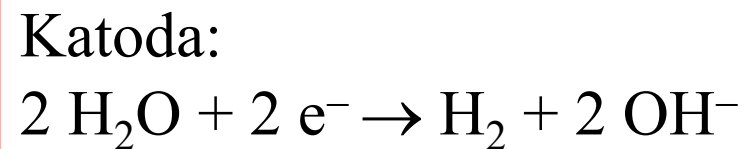
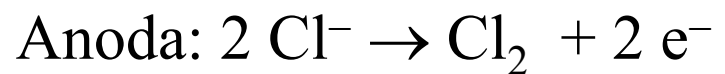
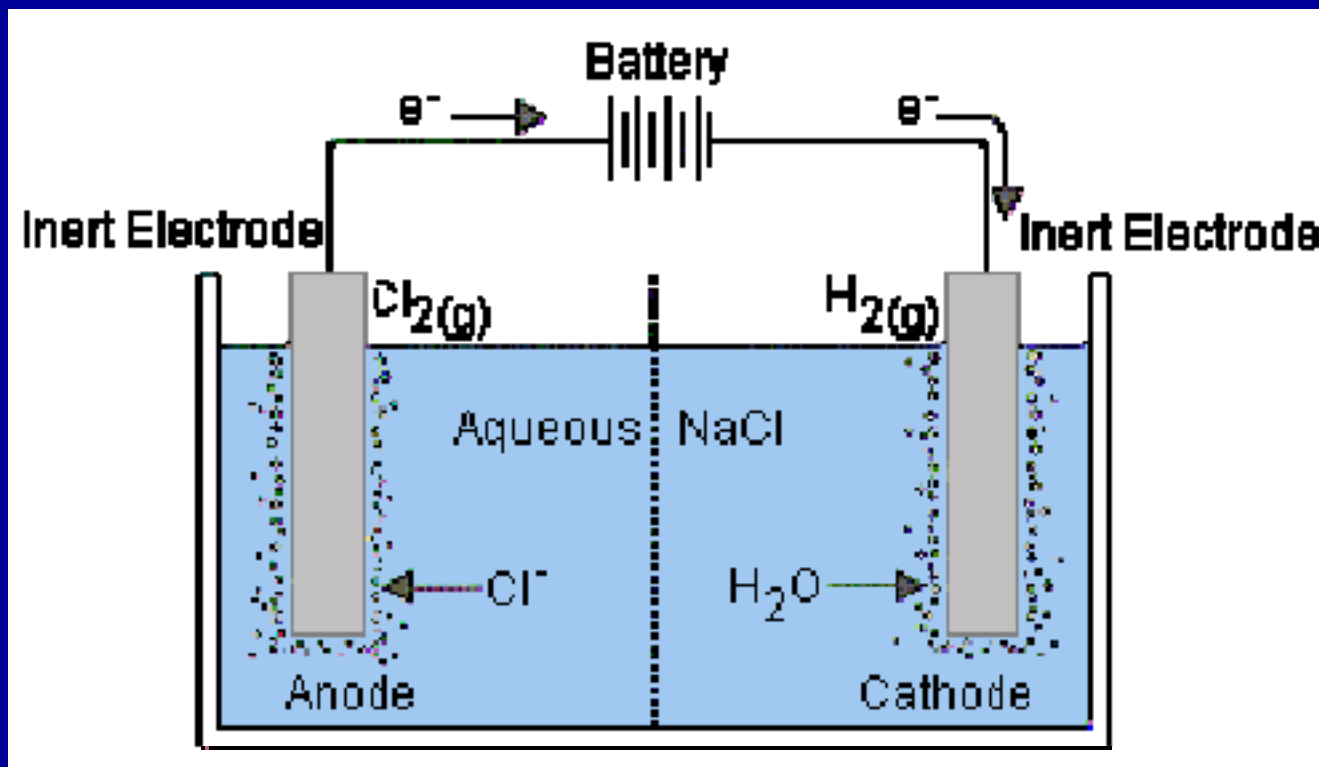
Katodická redukce  $2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$   $E^0 = -0.83 \text{ V}$

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:  $\text{F}^-$ ,  $\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-$

## 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  $M^{n+}$

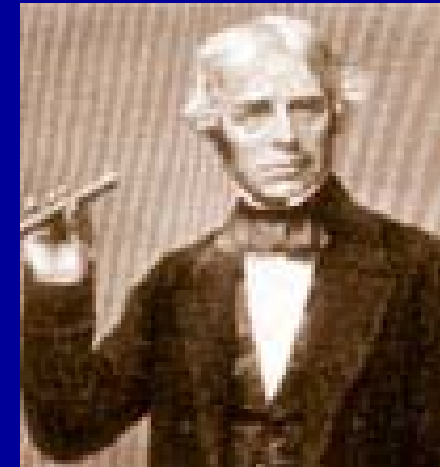
$$I = q / t \quad 1 \text{ A} = 1 \text{ C za 1 s}$$

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

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

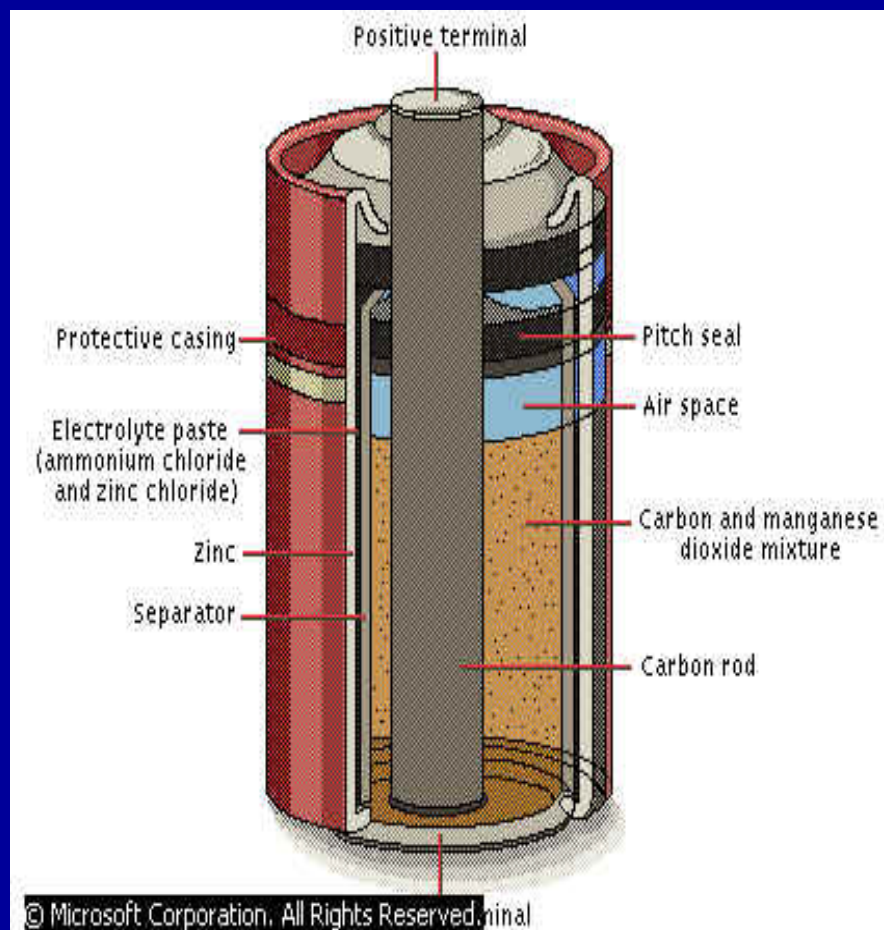
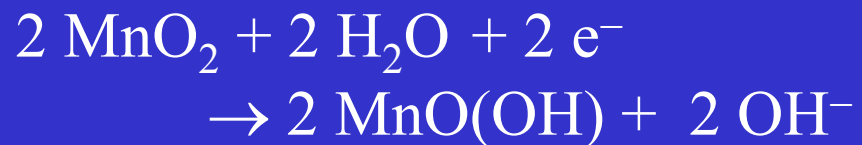
Kolik g Cu se vyloučí proudem 10.0 A za 30.0 minut

Za jak dlouho se proudem 5.00 A vyloučí 10.5 g Ag  
z roztoku  $\text{AgNO}_3$

# Elektrochemické zdroje proudu

Primární = po vybití znehodnoceny

Leclanche, suchý článek, 1.5 V



# Elektrochemické zdroje proudu

Sekundární = znovu se dají nabít

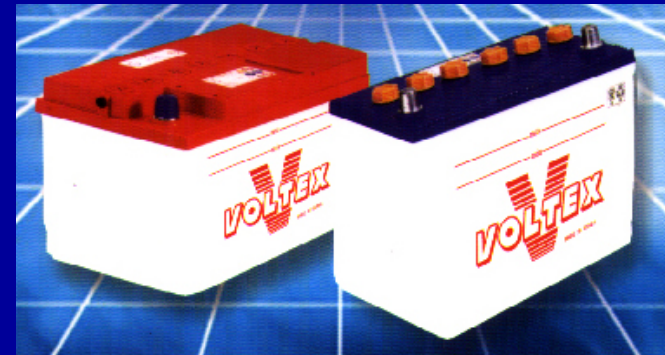
NiCd, 1.3 V



Olověný akumulátor, 2.04 V

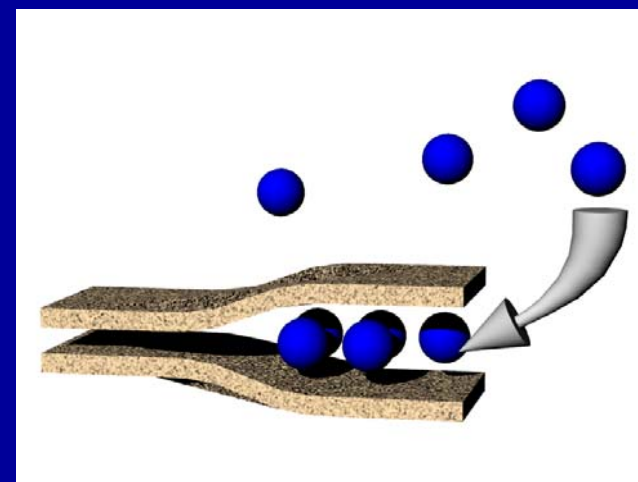
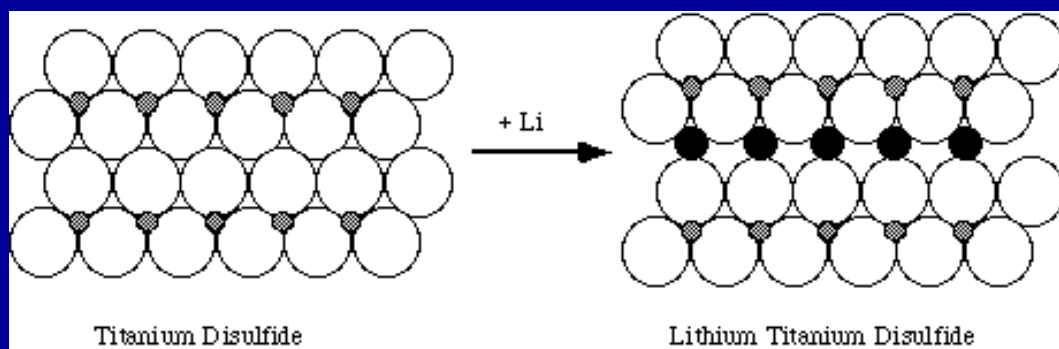


Vybíjení = zředování  $\text{H}_2\text{SO}_4$

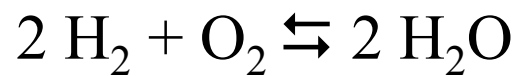
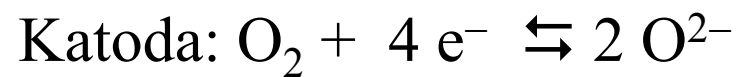
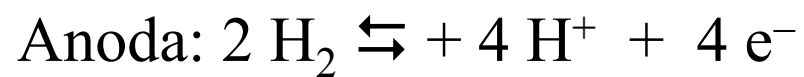
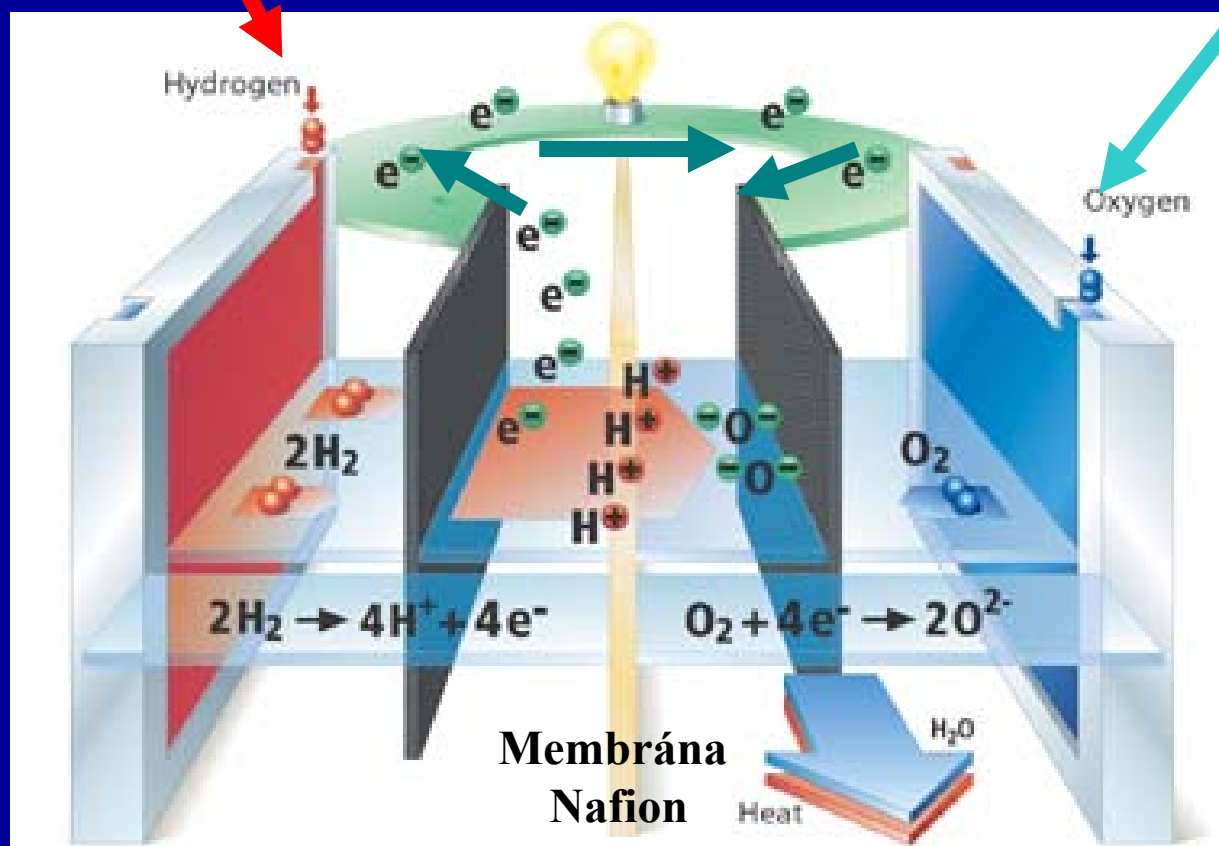


# Elektrochemické zdroje proudu

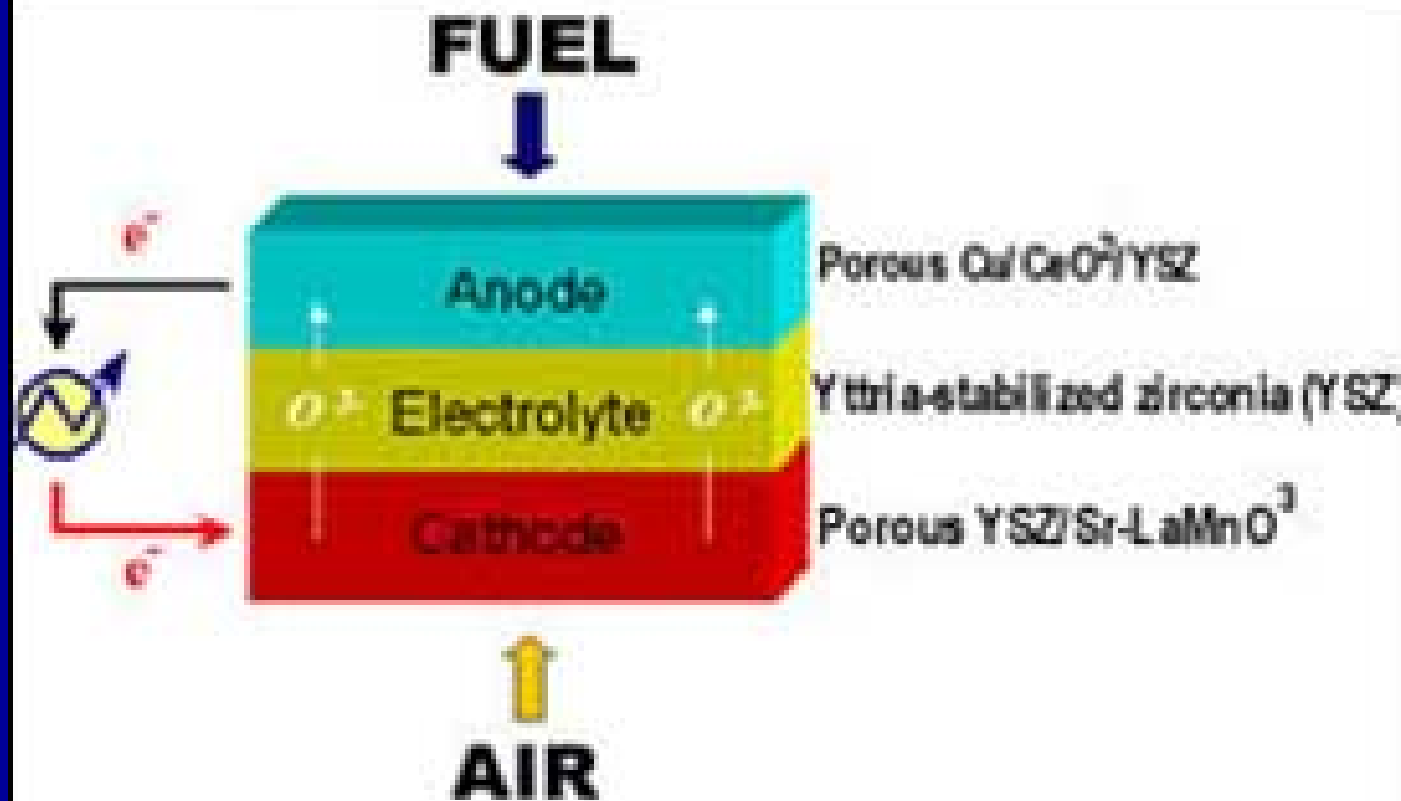
LiON, 2.5 V



# Palivový článek



# SOLID OXIDE FUEL CELL



Temperature: 700 - 800°C

Power Density: 0.1 - 0.2 W/cm<sup>2</sup>