

## Oxidace a redukce

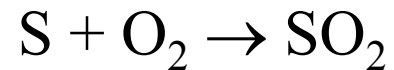
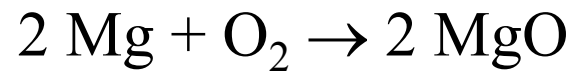


LAVOISIER.

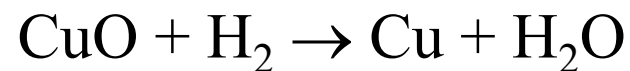
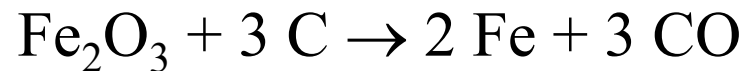
Antoine Lavoisier  
(1743 - 1794)

Objev kyslíku – nový prvek, vyvrácení flogistonové teorie

Hoření = slučování s kyslíkem = oxidace



Redukce = odebrání kyslíku



# Oxidace a redukce

Širší pojem oxidace a redukce

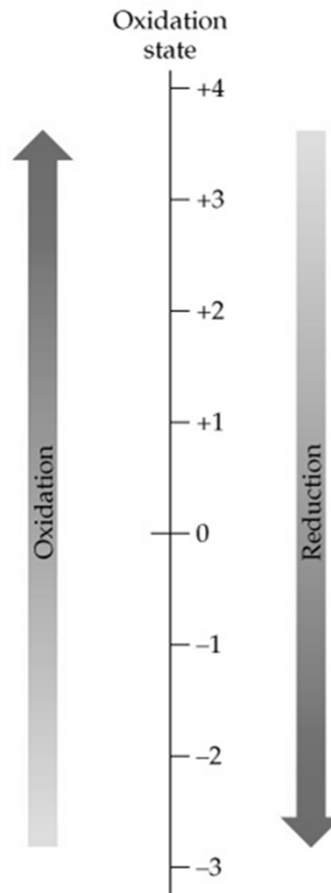
## Oxidace

Ztráta elektronu  
(z HOMO)

Zvýšení  
oxidačního čísla

Oxidovaná forma

Méně elektronů



## Redukce

Získání elektronu  
(do LUMO)

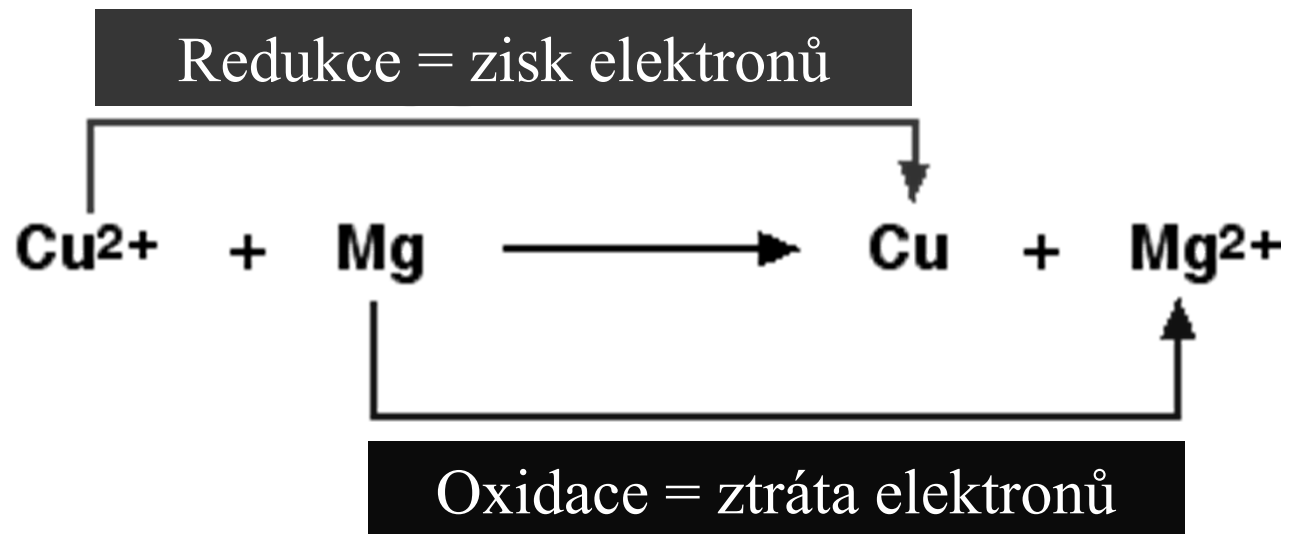
Snížení  
oxidačního čísla

Redukovaná forma

Více elektronů

# Oxidace a redukce

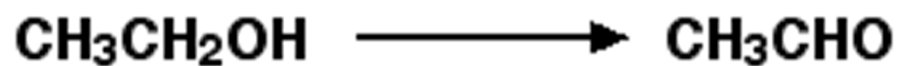
**Oxidace a redukce musí probíhat zároveň**



# Oxidace a redukce

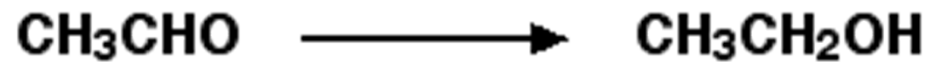
Oxidační stav C = -1

Oxidační stav C = +1



Oxidace = ztráta H

Redukce = zisk H



## **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

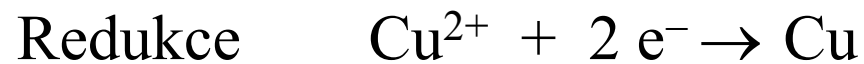
Zjistit celkový počet elektronů potřebných na **oxidaci** a na **redukci**

**Vyrovnat počty elektronů** – elektroneutralita, žádné volné elektrony

Dopočítat ostatní prvky

## Oxidace a redukce

### Poloreakce

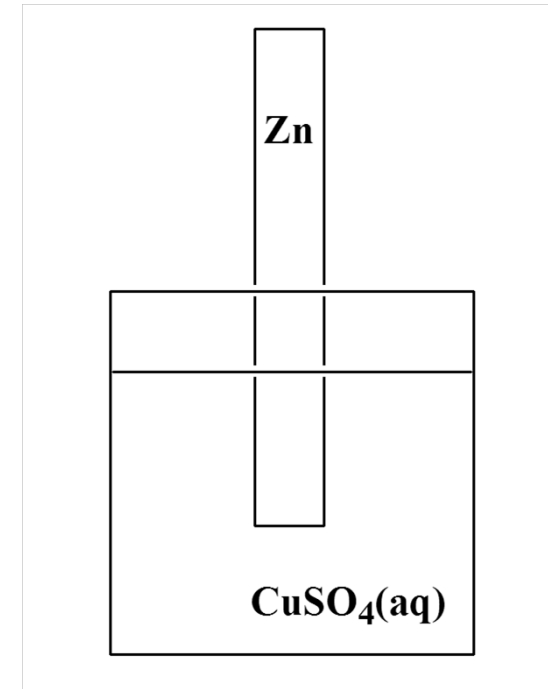


Redoxní páry:  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ ,  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$

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.



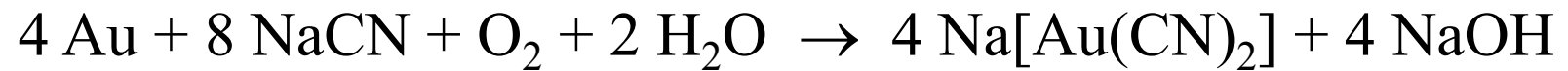
Redoxní řada:

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

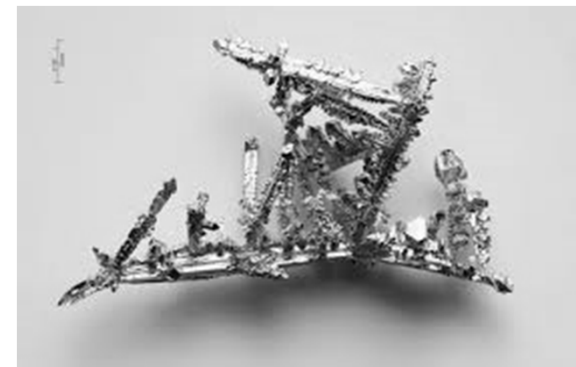
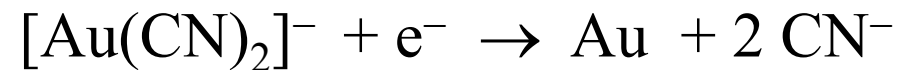
O<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>, .....Oxidovadla = snaha přijmout elektrony

# Těžba zlata

Loužení zlata z horniny



Cementace zlata - vysrážení z roztoku

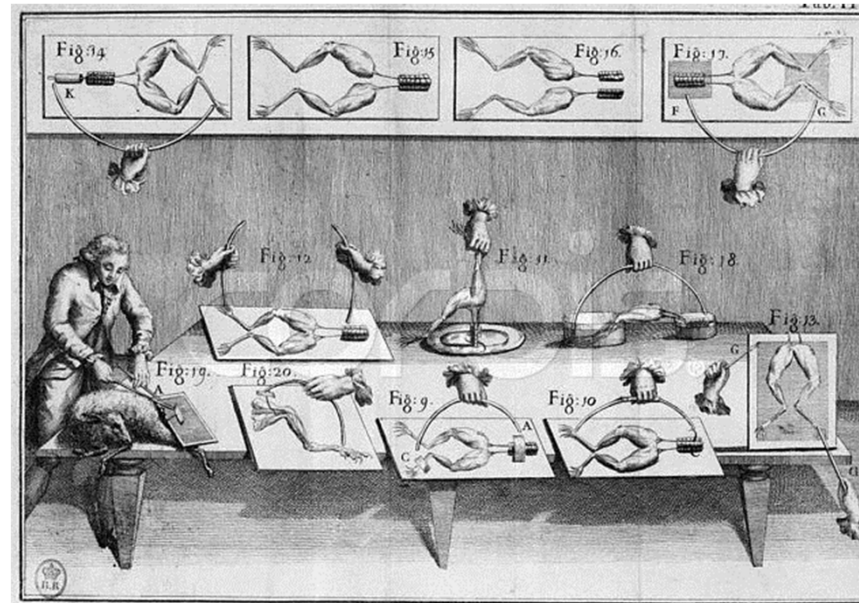
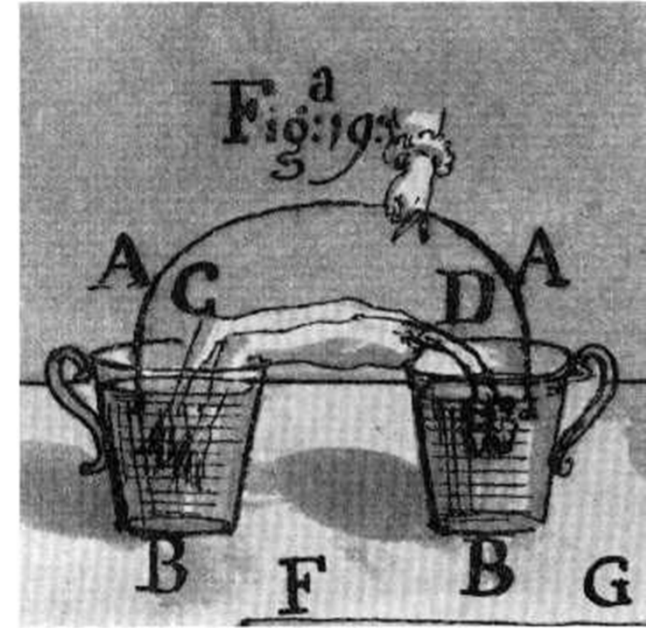




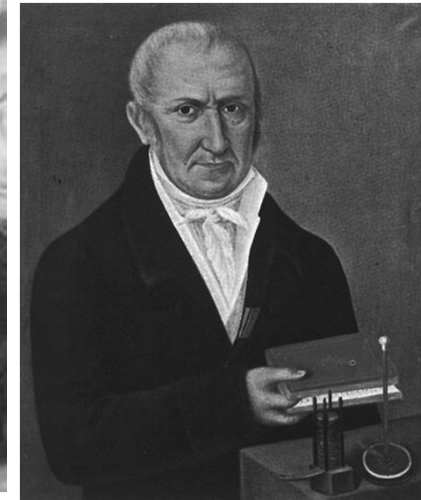
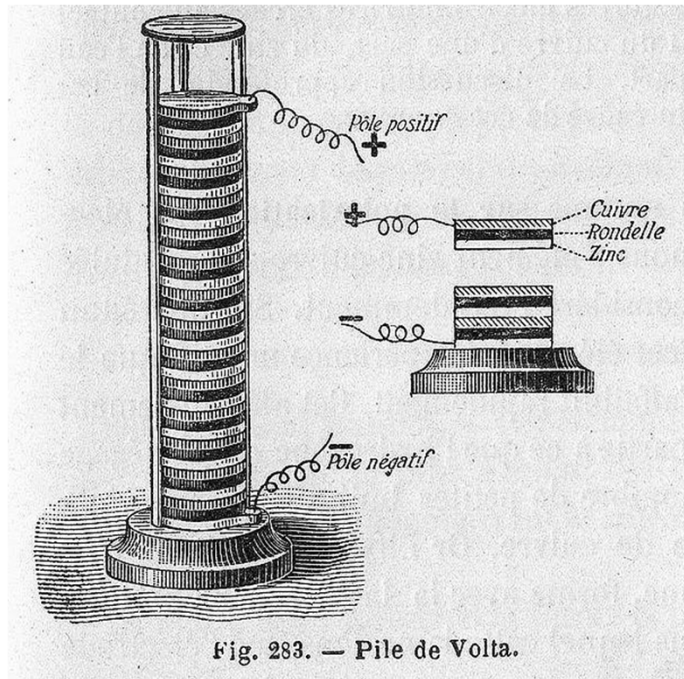
# Animální elektřina



Luigi Galvani  
(1737 - 1798)



# Galvanické nebo voltaické články

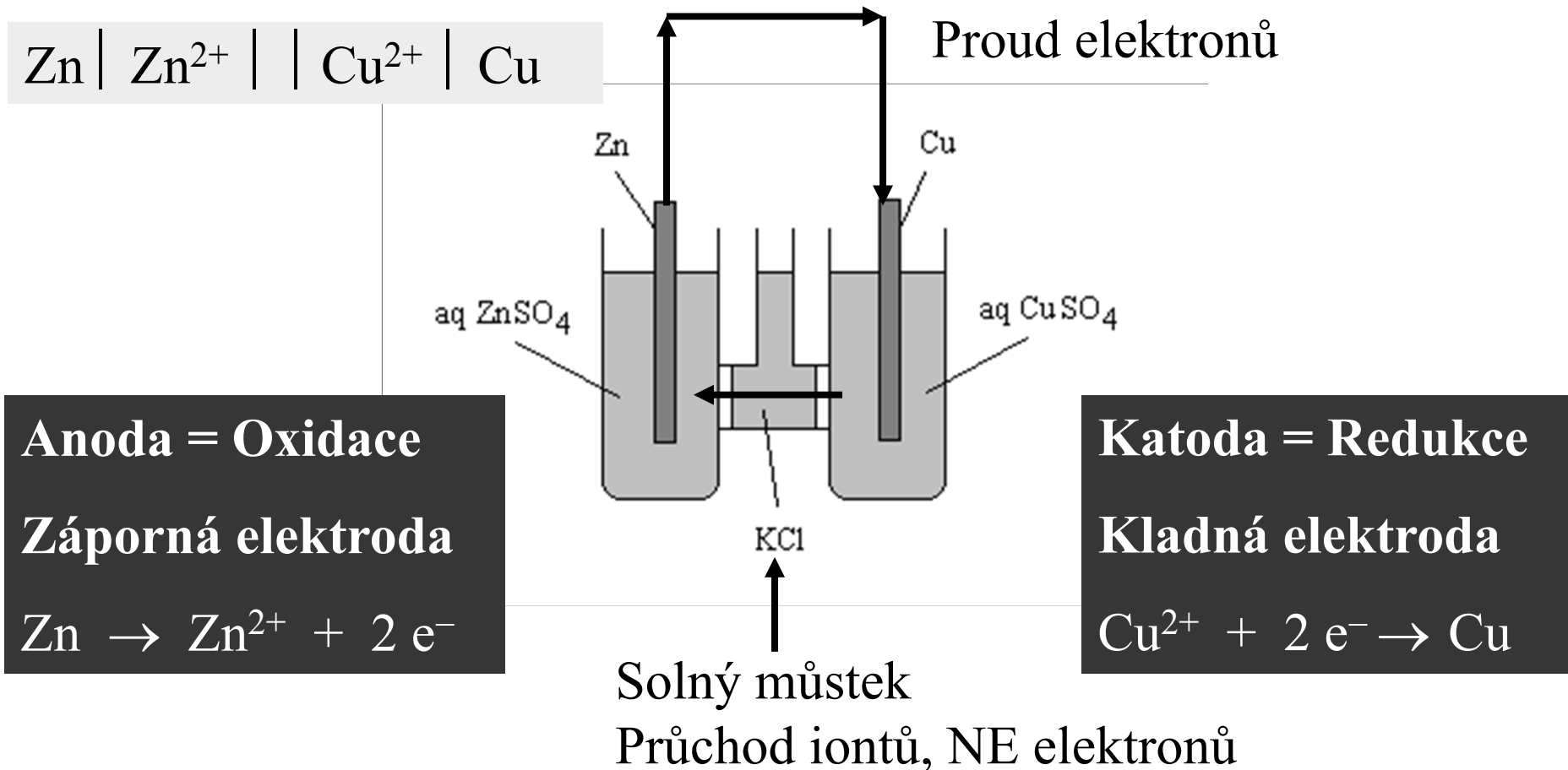


Alessandro Volta  
(1745 - 1827)

Oddělení redukce a oxidace:  $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$   
Spontánní redoxní reakce produkuje elektrický proud

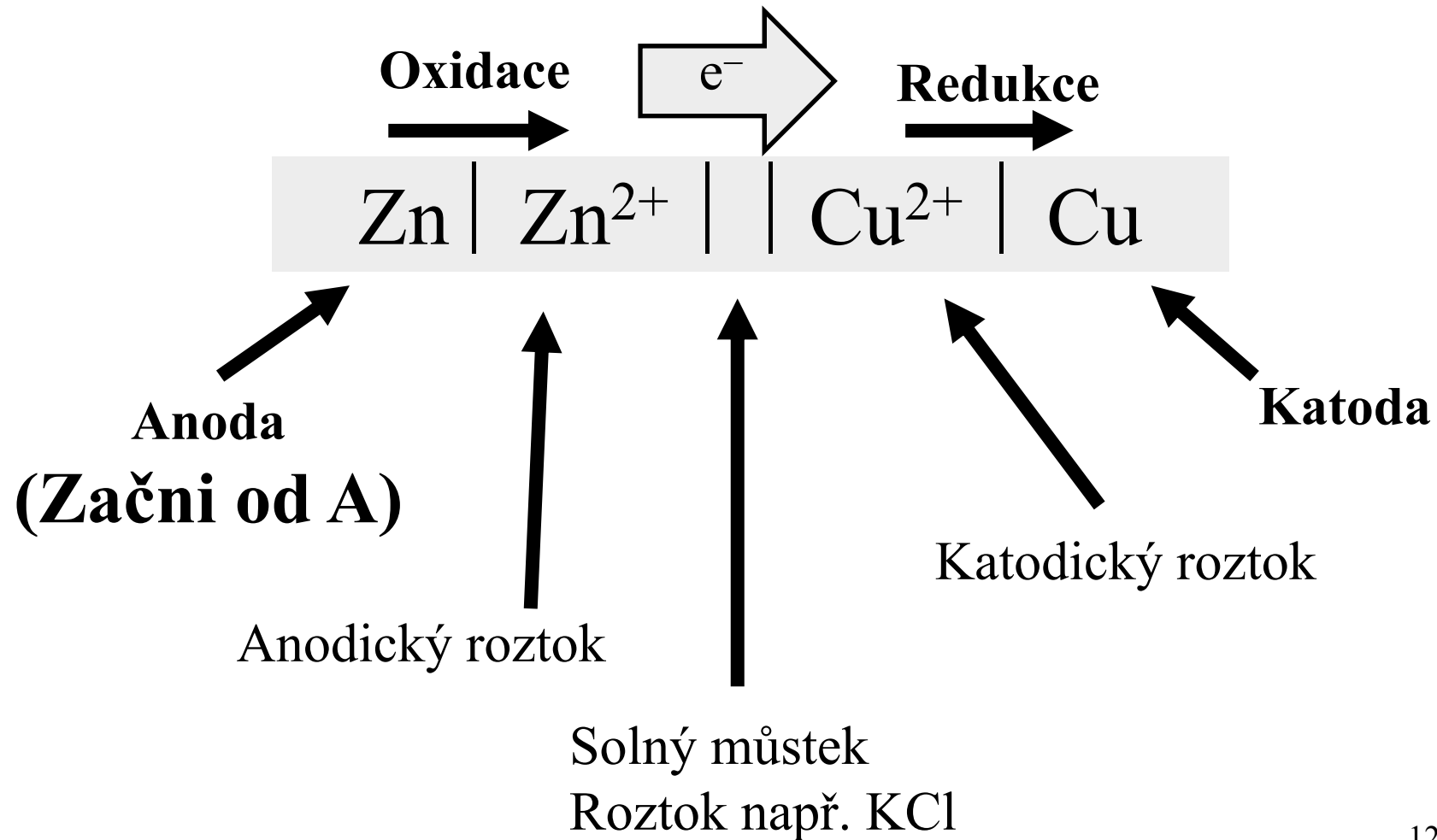
**Chemická energie se mění na elektrickou**

# Galvanický člunek (Daniellův)



Průchod proudu:  
elektrony = vnějším obvodem (elektronový vodič)  
ionty = elektrolytem (iontový vodič)

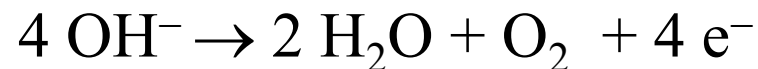
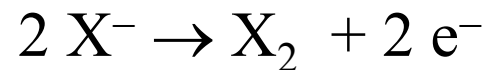
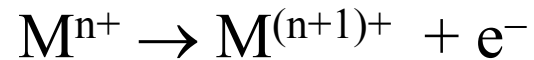
## Schematický zápis článku



# Elektrody

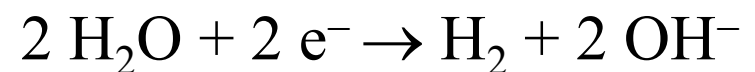
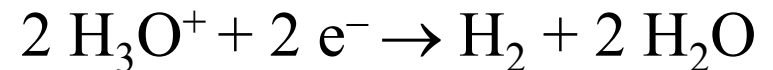
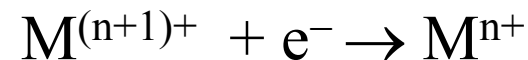
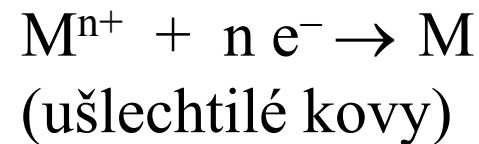
**Anoda – Oxidace (sAmOhlásky)**

**Záporná elektroda**

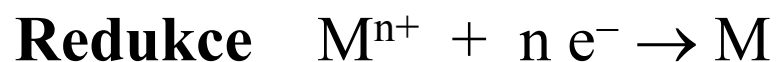


**Katoda – Redukce (K R)**

**Kladná elektroda**



## Nernstova rovnice



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

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

$n$  = počet vyměňovaných elektronů

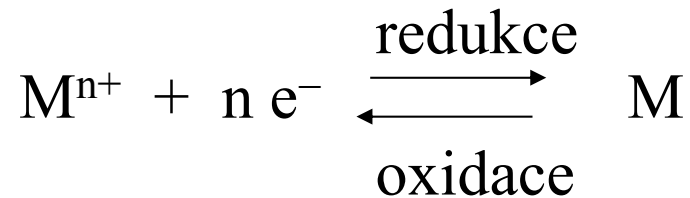
$R$  = plynová konstanta

$F$  = Faradayova konstanta

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

## Kovové elektrody prvního druhu

Kov ponořený do roztoku své soli (iontů)



### Nernstova rovnice

Potenciál závisí na:

Charakteru kovu

Koncentraci kationtu

Teplotě

$$E_{\text{M}^{n+},\text{M}} = E^{\circ}_{\text{M}^{n+},\text{M}} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{a_{\text{M}^{n+}}} = E^{\circ}_{\text{M}^{n+},\text{M}} + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{M}^{n+}}$$

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

Aktivita

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

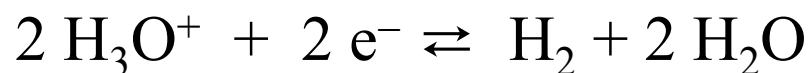
Koncentrace

## 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:  $E^0(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0$

K ní se srovnají ostatní elektrody



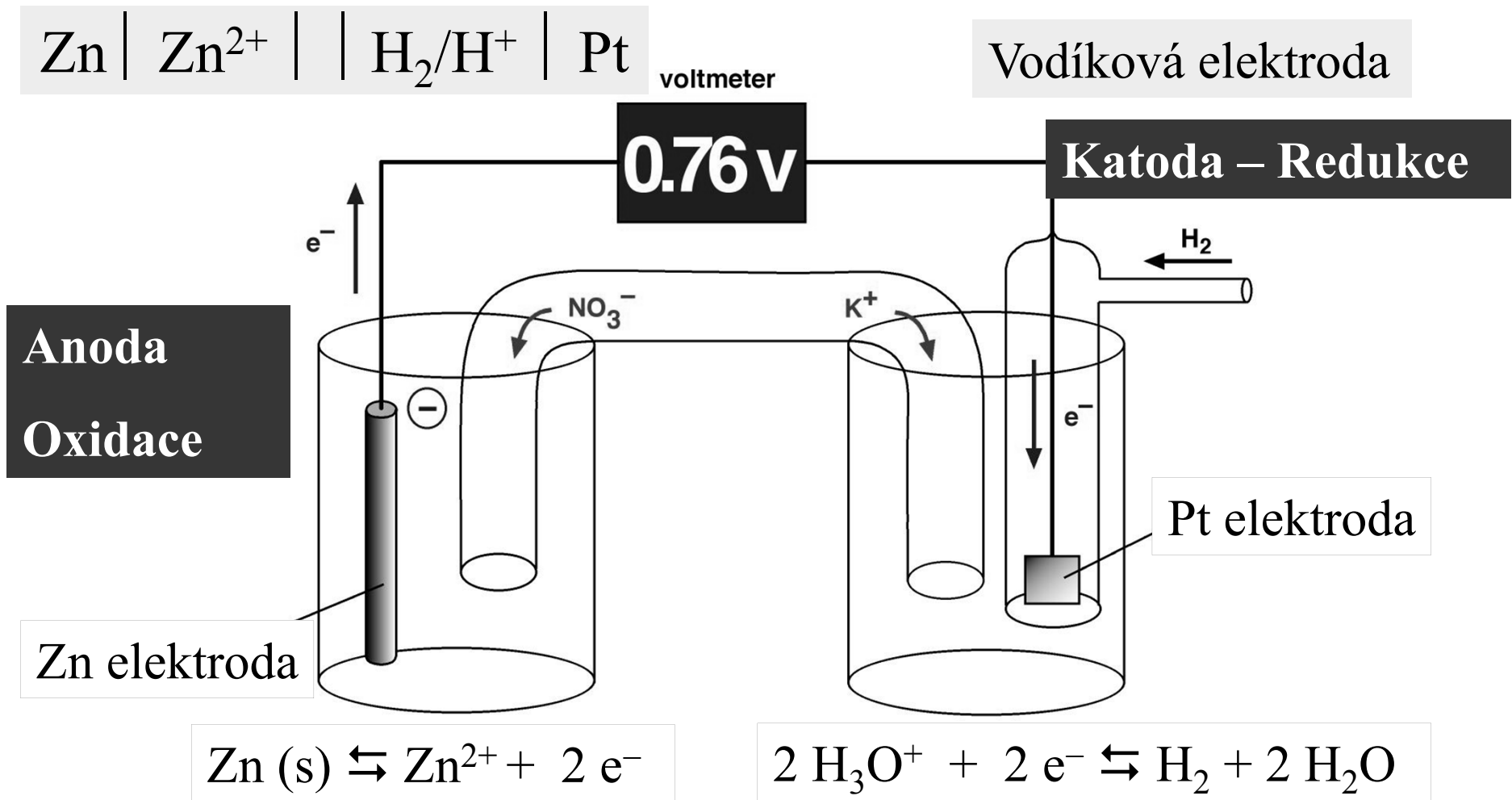
$$E_{\text{H}^+, \text{H}_2} = E^{\circ}_{\text{H}^+, \text{H}_2} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{p(\text{H}_2)}{[\text{H}^+]^2}$$

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

$$E = 0$$



# Standardní vodíková elektroda



## Elektrochemická řada napětí

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

Redoxní pár	$E^0, V$	
$2 OF_2 + 4 e^{-} \rightarrow 4 F^{-} + O_2$	+3.20	<b>Redukce běží dobře</b>
$F_2 + 2 e^{-} \rightarrow 2 F^{-}$	+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	<b>Oxidace běží dobře</b>
$Zn^{2+} + 2 e^{-} \rightarrow Zn$	-0.76	
$Na^{+} + e^{-} \rightarrow Na$	-2.71	
$Li^{+} + e^{-} \rightarrow Li$	-3.04	

# Elektrochemická řada napětí

Redoxní polorovnice

Standardní redukční  
Potenciál, V

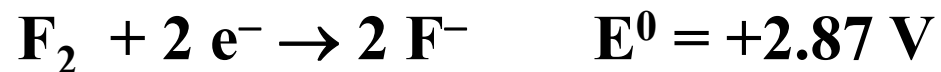
	$\text{F}_2$	$+ 2e^- \rightleftharpoons$	$2\text{F}^-$	$+2.87$
	$\text{Pb}^{4+}$	$+ 2e^- \rightleftharpoons$	$\text{Pb}^{2+}$	$+1.67$
	$\text{Cl}_2$	$+ 2e^- \rightleftharpoons$	$2\text{Cl}^-$	$+1.36$
	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+$	$+ 4e^- \rightleftharpoons$	$2\text{H}_2\text{O}$	$+1.23$
	$\text{Ag}^+$	$+ 1e^- \rightleftharpoons$	$\text{Ag}$	$+0.80$
	$\text{Fe}^{3+}$	$+ 1e^- \rightleftharpoons$	$\text{Fe}^{2+}$	$+0.77$
	$\text{Cu}^{2+}$	$+ 2e^- \rightleftharpoons$	$\text{Cu}$	$+0.34$
	$2\text{H}^+$	$+ 2e^- \rightleftharpoons$	$\text{H}_2$	$0.00$
	$\text{Pb}^{2+}$	$+ 2e^- \rightleftharpoons$	$\text{Pb}$	$-0.13$
	$\text{Fe}^{2+}$	$+ 2e^- \rightleftharpoons$	$\text{Fe}$	$-0.44$
	$\text{Zn}^{2+}$	$+ 2e^- \rightleftharpoons$	$\text{Zn}$	$-0.76$
	$\text{Al}^{3+}$	$+ 3e^- \rightleftharpoons$	$\text{Al}$	$-1.66$
	$\text{Mg}^{2+}$	$+ 2e^- \rightleftharpoons$	$\text{Mg}$	$-2.36$
	$\text{Li}^+$	$+ 1e^- \rightleftharpoons$	$\text{Li}$	$-3.05$

↑ stronger oxidizing agent

↓ stronger reducing agent

# Standardní redukční potenciály

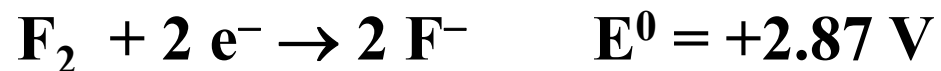
## Standardní redukční potenciál



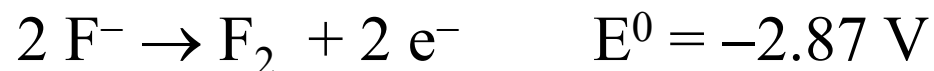
(Standardní oxidační potenciál)      opačné znaménko



## Standardní redukční potenciály



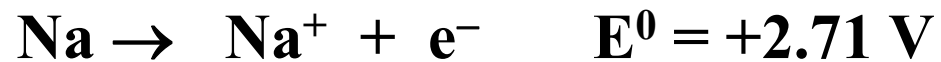
**F<sub>2</sub> je silné oxidační činidlo**



**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

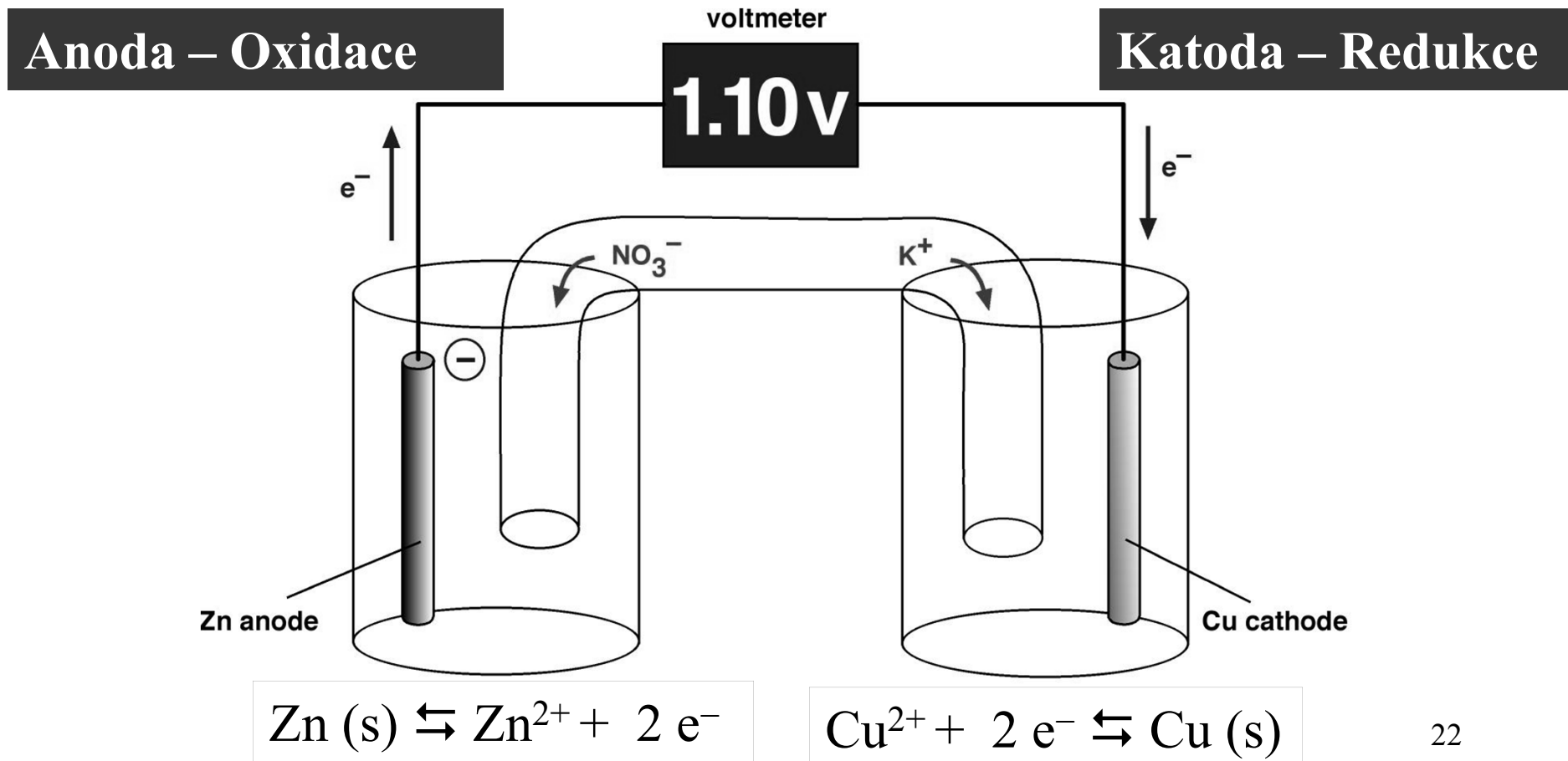
záporná hodnota E<sup>0</sup>



reakce posunuta doleva

# Elektromotorické napětí článku

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



## Elektromotorické napětí článku

**Anoda** Zn | Zn<sup>2+</sup> || Cu<sup>2+</sup> | Cu **Katoda**

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

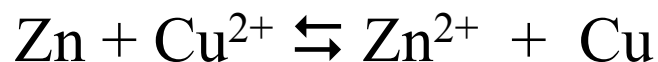
**Konvence!!!**

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

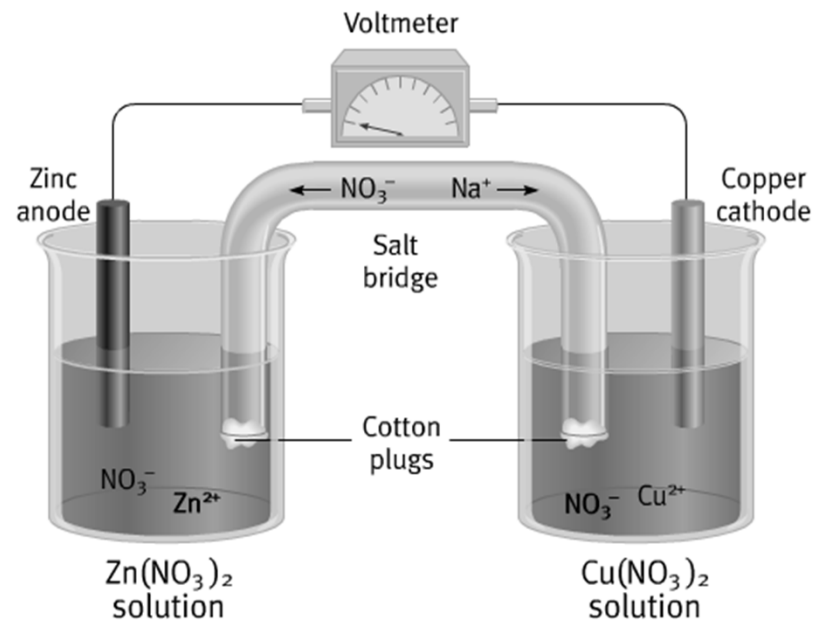
$[\text{M}^{n+}] = 1 \text{ M}$        $E_{\text{čl}}$  intenzivní veličina, **nenásobit n!!!**

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

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



# Měření $E_{\text{čl}}$ (EMS)



V bezproudovém stavu,  $I = 0$

- Odporový můstek
- Voltmetr s vysokým vstupním odporem



$$W = q \times E \quad \mathbf{E_{\check{c}l} \text{ a elektrická práce } W}$$

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

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

$E_{\check{c}l} > 0$  reakce běží samovolně, proud koná práci ( $-W$ )

$$E_{\check{c}l} = \frac{-W}{q} \quad W = -q E_{\check{c}l} = -nF E_{\check{c}l}$$

Pro  $p, T = \text{konst}$   $W_{\text{max}} = \Delta G_r = -q E_{\check{c}l} = -n F E_{\check{c}l}$

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

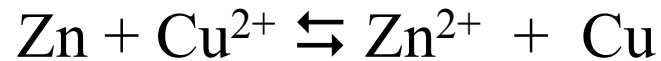
## Volná energie

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

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

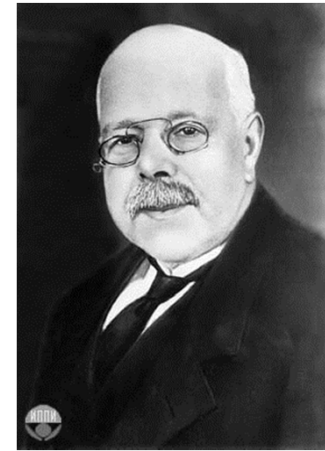
Metoda měření  $\Delta G^0$  pro reakce

## Nernstova rovnice



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

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



Walther Hermann Nernst  
(1864 - 1941)

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

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

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

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

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

## Rovnováha v článku

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

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

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

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

Proud teče od anody ke katodě, při odebírání proudu se mění koncentrace, článek 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,...)



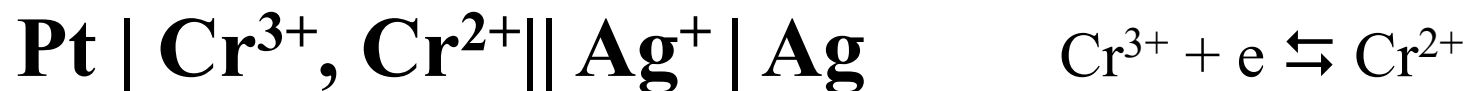
$$E_{Fe^{3+}, Fe^{2+}} = E^0_{Fe^{3+}, Fe^{2+}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}$$

Nernstova-Petersova rovnice

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

## Redoxní elektrody

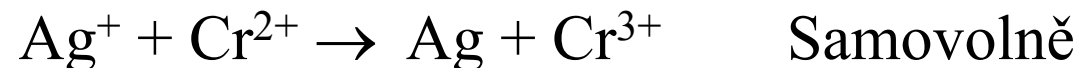
Elektroda z inertního kovu ponořená do roztoku oxidované a redukované formy (kation kovu, organická sloučenina,...)



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

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

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



## Redoxní elektrody

**V rovnováze**  $E_{\check{c}l} = 0$        $E(\text{pravá}) = E(\text{levá})$

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

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

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

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

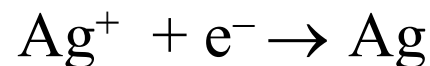
**Měření rovnovážné konstanty  $K_{\text{eq}}$**

## Koncentrační galvanický článek

Anoda



Katoda



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

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

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

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

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

$$E_{\text{čl}} > 0$$

$$E_{\text{čl}} = 0$$

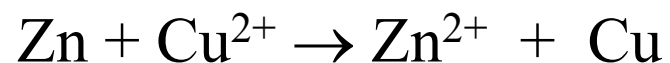
$$E_{\text{čl}} < 0$$



# Články

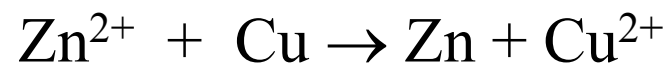
## Galvanický

Spontánní redoxní reakce  
produkuje elektrický proud

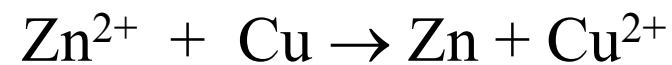
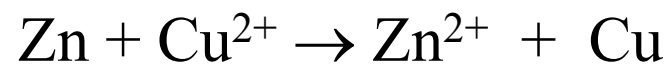
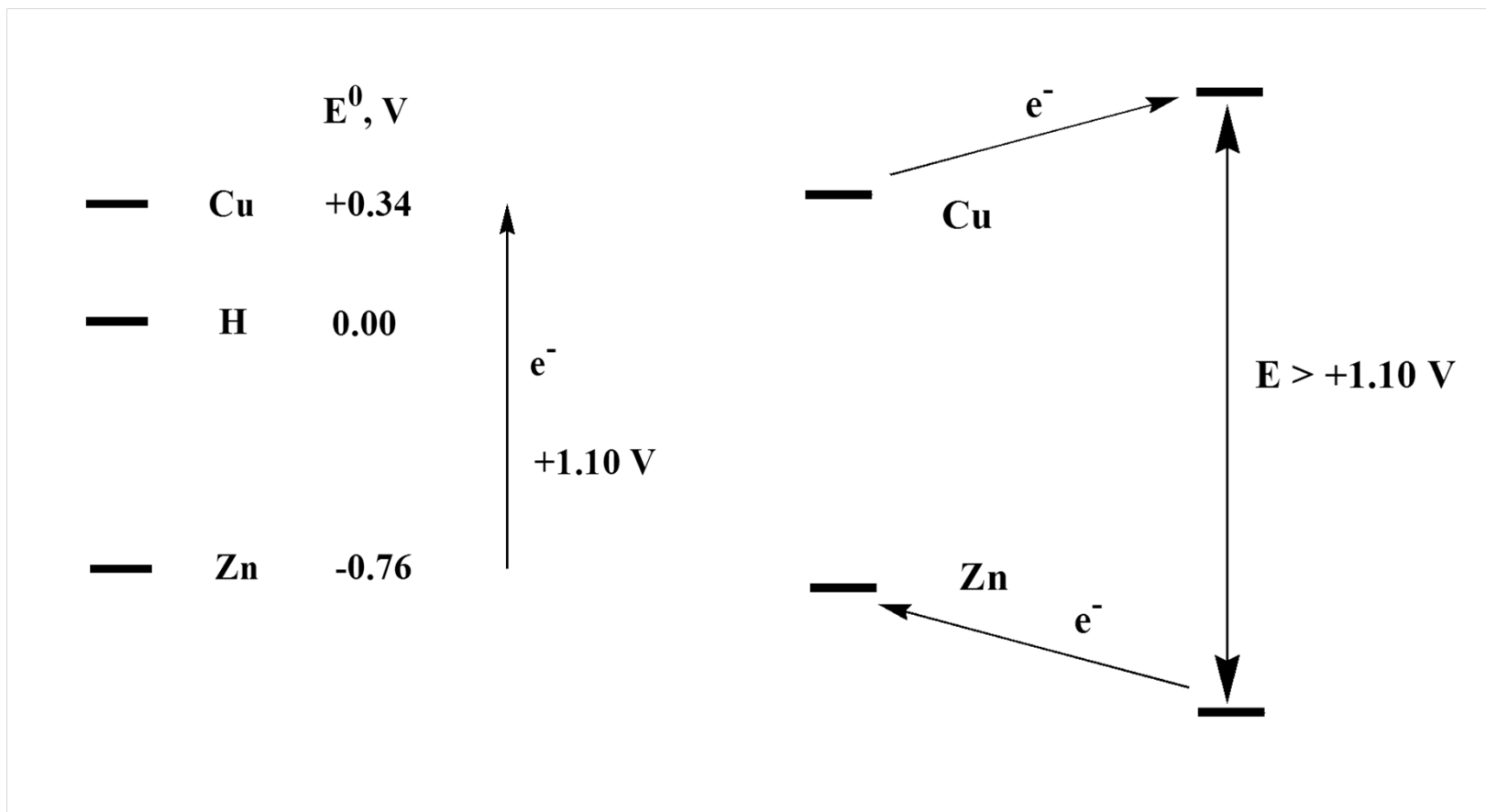


## Elektrolytický

Reakce, které neběží spontánně  
mohou být hnány dodanou  
elektrickou prací



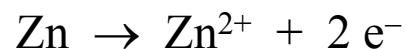
# Galvanický a elektrolytický článek



## Záporná elektroda

### *Galvanický článek*

1) Elektrony produkovány - proud odebírán



Oxidace = Anoda

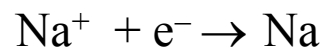
2) Elektrony dodány a spotřebovány - nabíjení



Redukce = Katoda

### *Elektrolytický článek*

Elektrony dodávány a spotřebovány



Redukce = Katoda

## Kladná elektroda

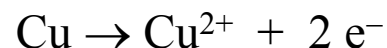
### *Galvanický článek*

1) Elektrony spotřebovány - proud z obvodu dodáván



Redukce = Katoda

2) Elektrony odebírány - nabíjení



Oxidace = Anoda

### *Elektrolytický článek*

Elektrony odebírány



Oxidace = Anoda

# Elektrolýza

Elektrolyt: vodné roztoky, taveniny

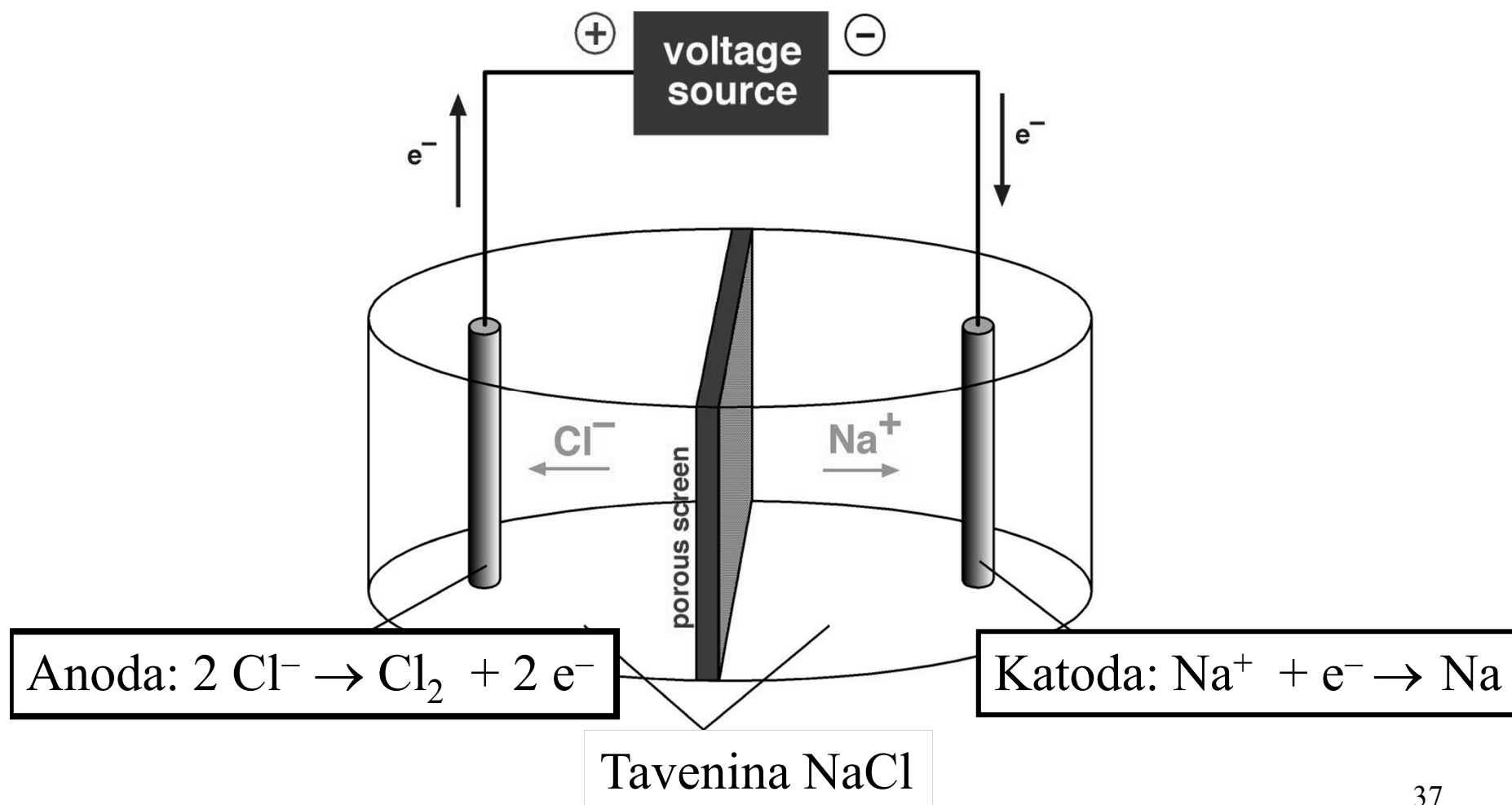
Elektrody: inertní Pt, C, Ti, Hg, Fe,....

Taveniny solí:

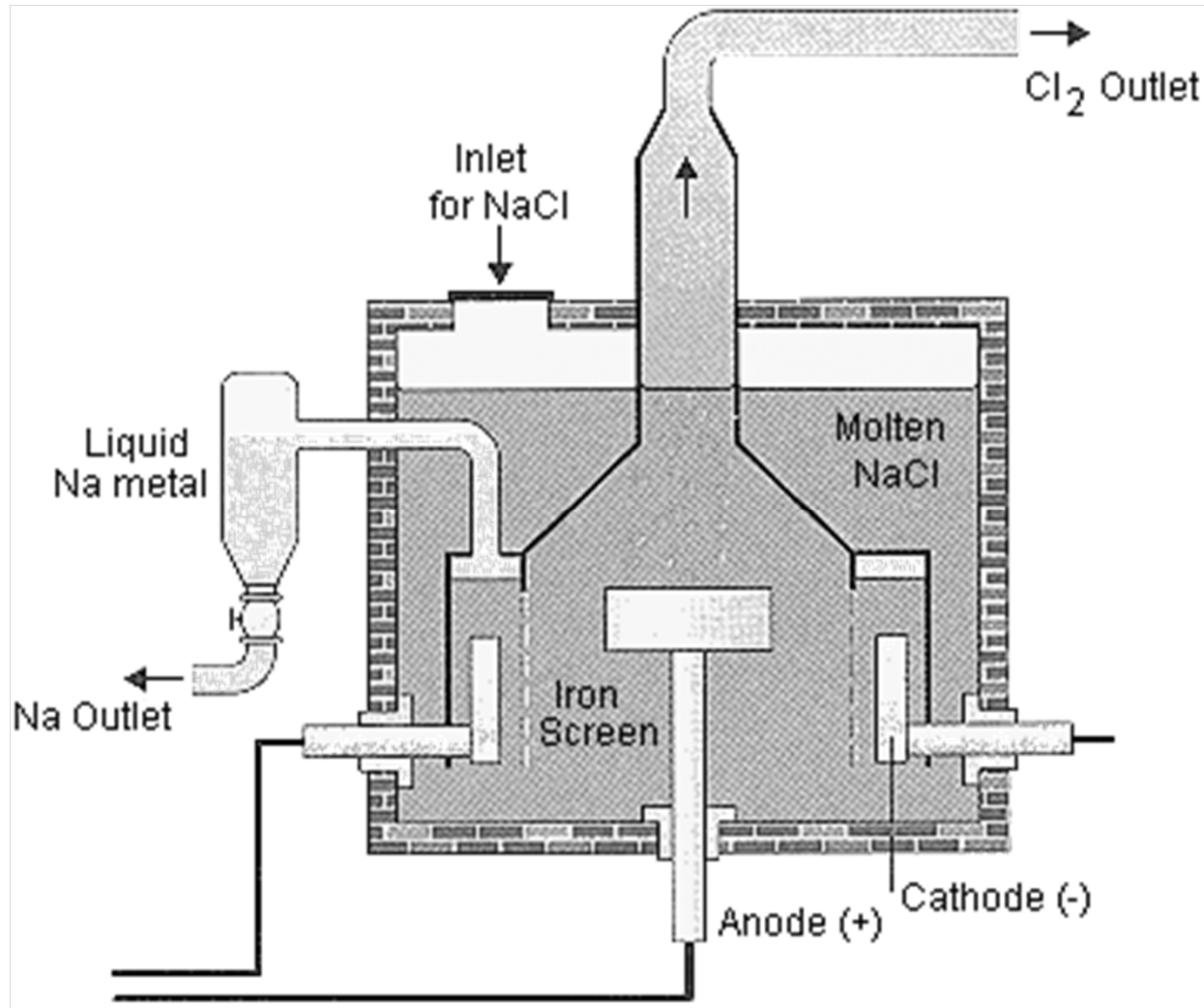
Katoda:  $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$

Anoda:  $2 \text{Br}^- \rightarrow \text{Br}_2 + 2 \text{e}^-$

# Elektrolýza taveniny NaCl



# Elektrolýza taveniny NaCl



## Elektrolýza vodných roztoků

Vodné roztoky solí:

Elektrodovým reakcím může podléhat rozpouštědlo nebo ionty soli

Voda:

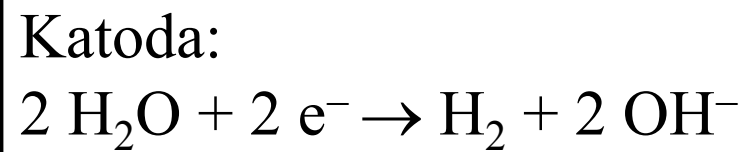
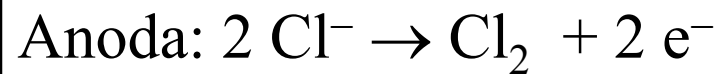
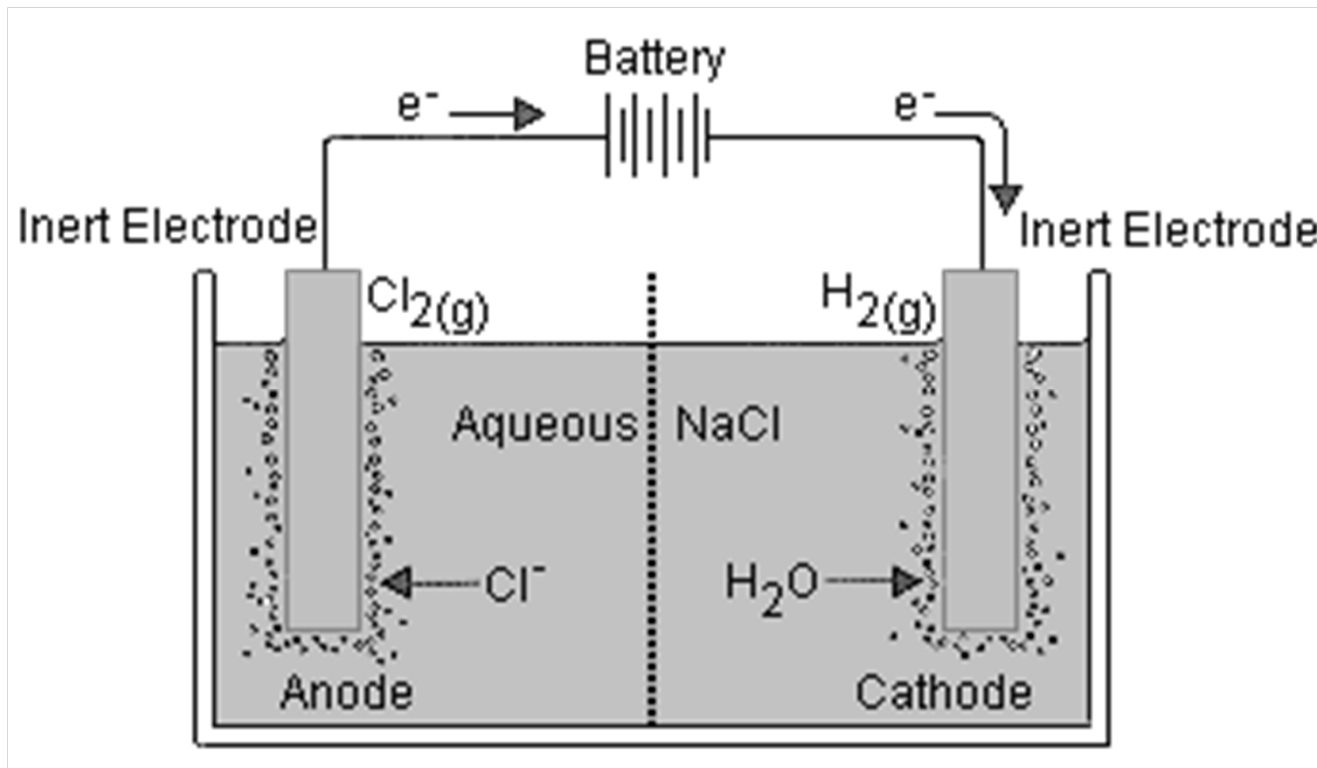


Kovy s redukčním potenciálem  $E^0 < -0.83 \text{ V}$  se nedají vyredukovat na katodě: Al, Mg, Na, K, Li



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  $M^{n+}$

Neměříme náboj, ale proud a čas  
 $I = q / t$       $1 \text{ A} = 1 \text{ C za } 1 \text{ s}$

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<sub>3</sub>

Kapacita baterie

$$kapacita = \frac{nF}{M} = \frac{It}{m} \left[ \frac{mAh}{g} \right]$$

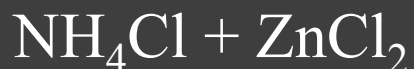
# Primární elektrochemické zdroje proudu

**Primární** = po vybití znehodnoceny, produkty stabilní, nevratná reakce

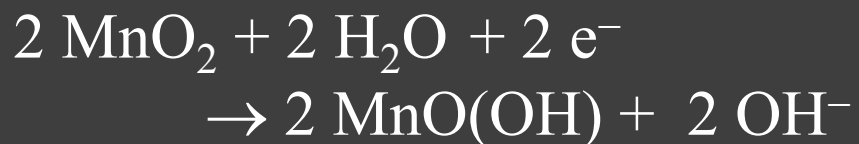
Anoda:



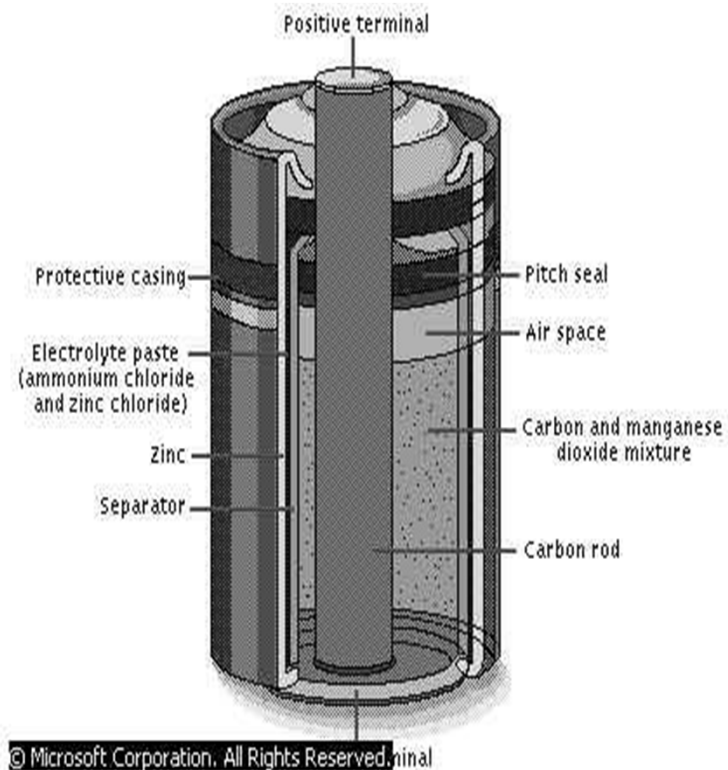
Elektrolyt:



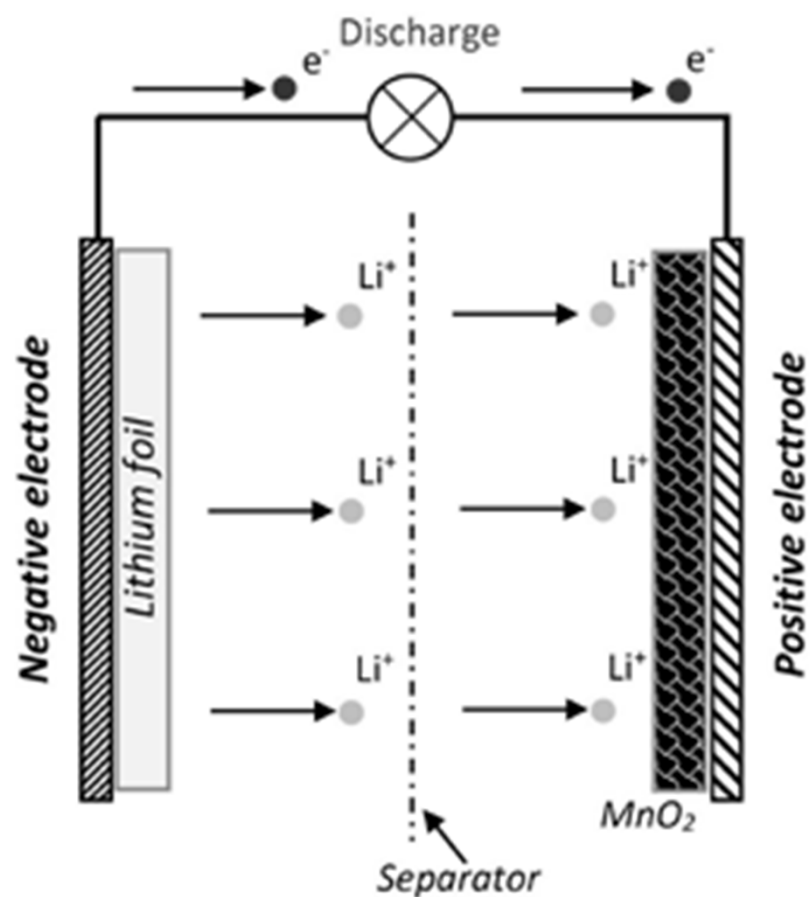
Katoda:



Leclanche, suchý článek, 1.5 V



# Primární elektrochemické zdroje proudu



ANODA

KATODA

Lithiová baterie 3,0 V  
(80 % baterií)

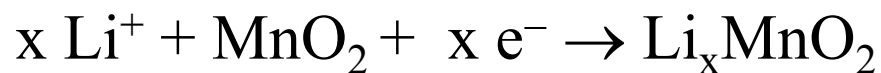
Anoda:



Elektrolyt:

diethyl karbonát + LiClO<sub>4</sub>

Katoda



## Sekundární elektrochemické zdroje proudu

**Sekundární** = znovu se dají nabít,  
reakce vratná

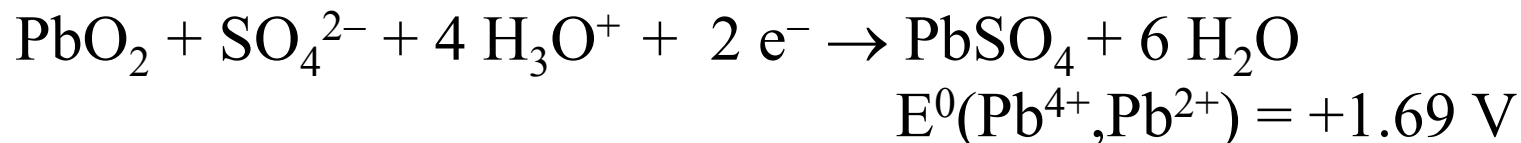


Olověný akumulátor, 2.05 V

Anoda:



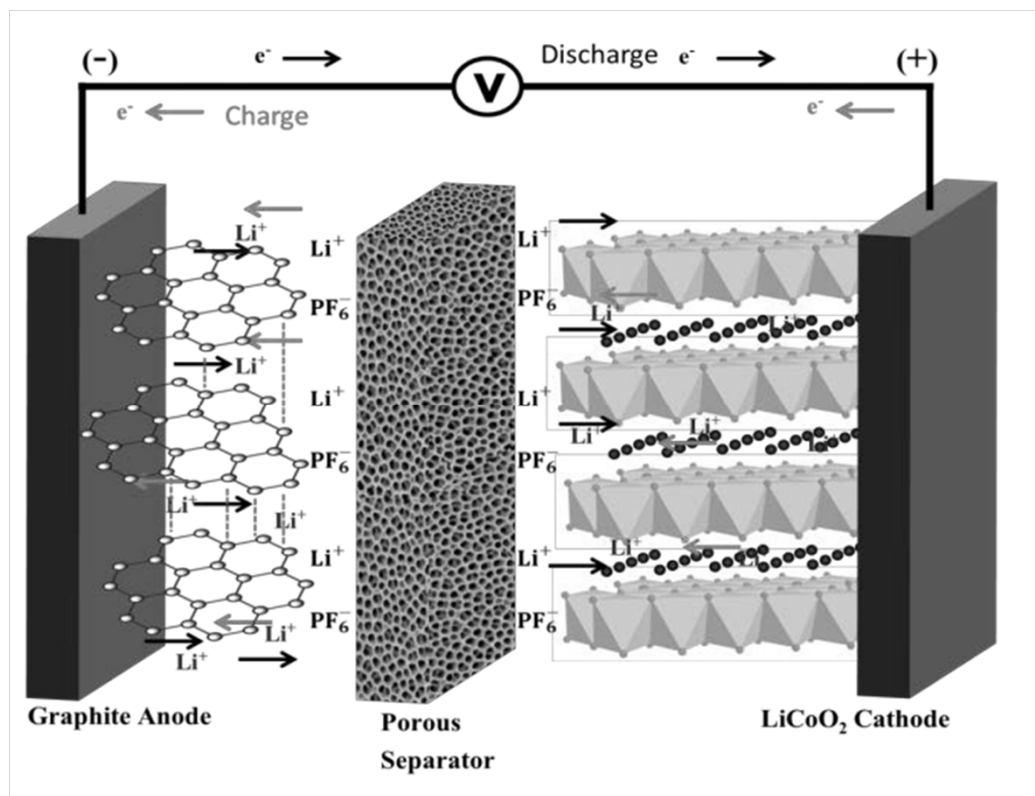
Katoda:



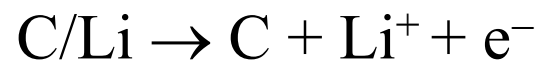
Vybíjení = zředování  $\text{H}_2\text{SO}_4$

# Sekundární elektrochemické zdroje proudu

Li-ion, 4 V



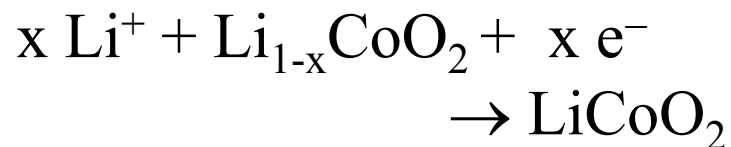
Anoda:



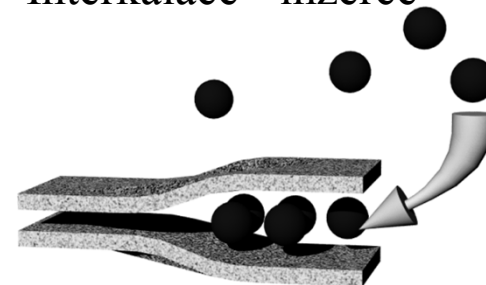
Elektrolyt:

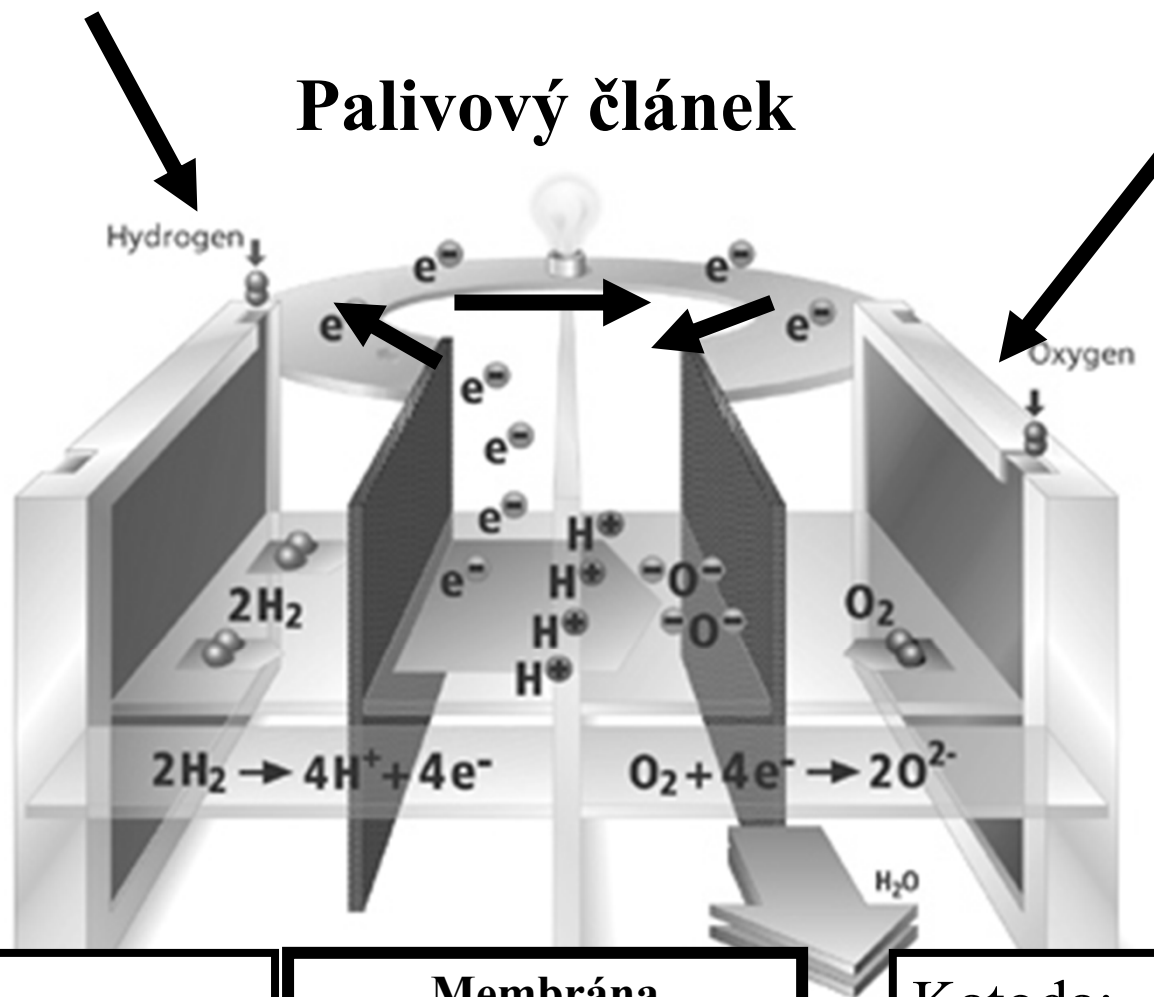
diethyl karbonát + LiPF<sub>6</sub>

Katoda:



Interkalace - inzerce





Anoda:

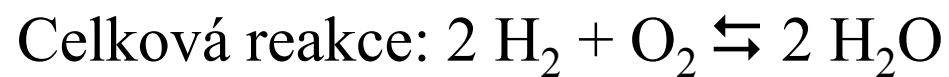


Membrána

Nafion

Propustná jen pro H<sup>+</sup>

Katoda:



# SOLID OXIDE FUEL CELL

