

Oxidace a redukce

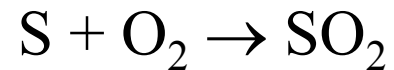
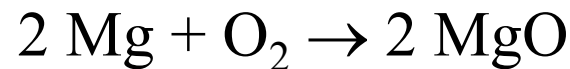


LAVOISIER.

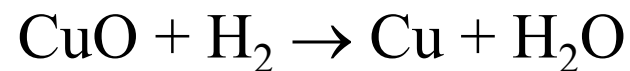
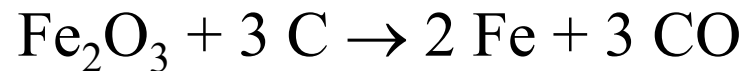
Antoine Lavoisier
(1743 - 1794)

Objev kyslíku – nový prvek, vyvrácení flogistonové teorie

Hoření = slučování s kyslíkem = oxidace



Redukce = odebrání kyslíku



Oxidace a redukce

Širší pojem oxidace a redukce

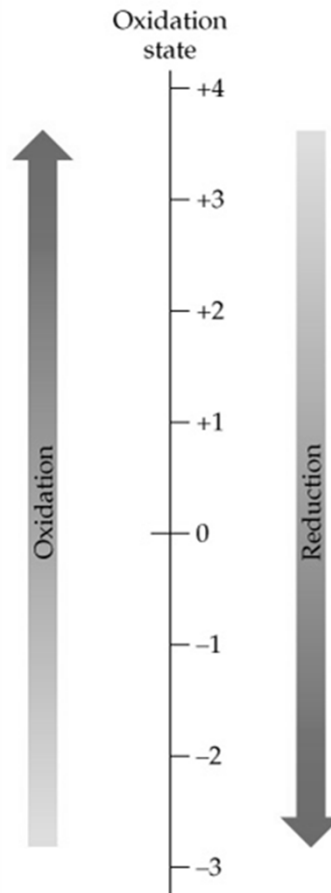
Oxidace

Ztráta elektronu
(z HOMO)

Zvýšení
oxidačního čísla

Oxidovaná forma

Méně elektronů



Redukce

Získání elektronu
(do LUMO)

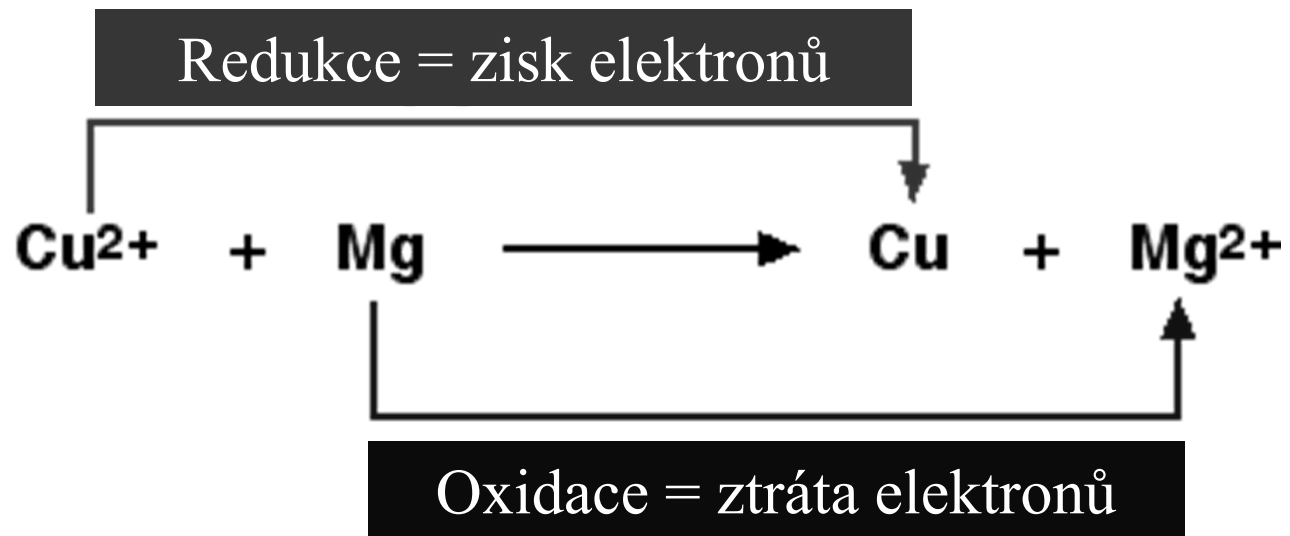
Snížení
oxidačního čísla

Redukovaná forma

Více elektronů

Oxidace a redukce

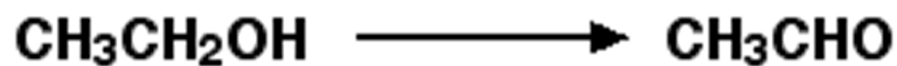
Oxidace a redukce musí probíhat zároveň



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

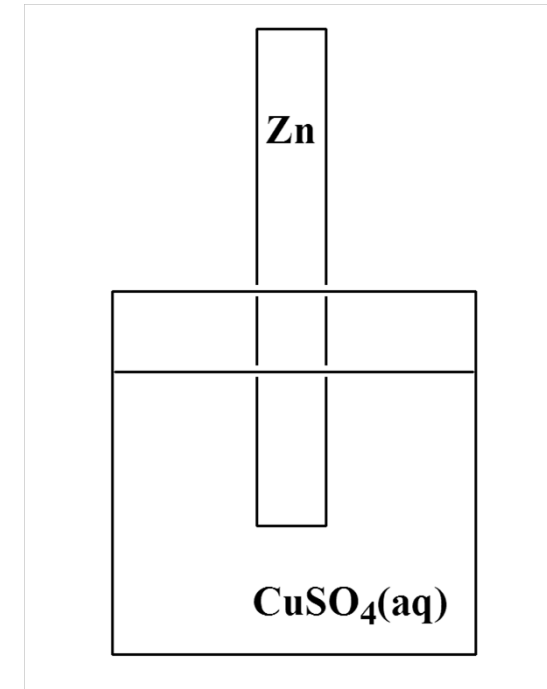


Redoxní páry: Zn^{2+}/Zn , Cu^{2+}/Cu

Volné elektrony v redoxních reakcích neexistují.

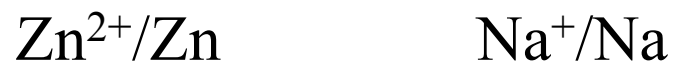
Oxidace nebo redukce nemohou probíhat izolovaně.

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.



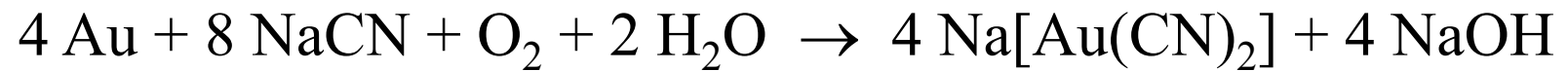
Redoxní řada:

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

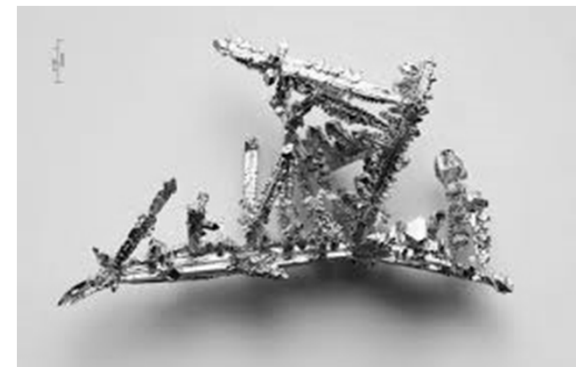
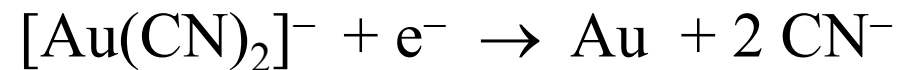
O₂, F₂, Cl₂, I₂,Oxidovadla = snaha přijmout elektrony

Těžba zlata

Loužení zlata z horniny



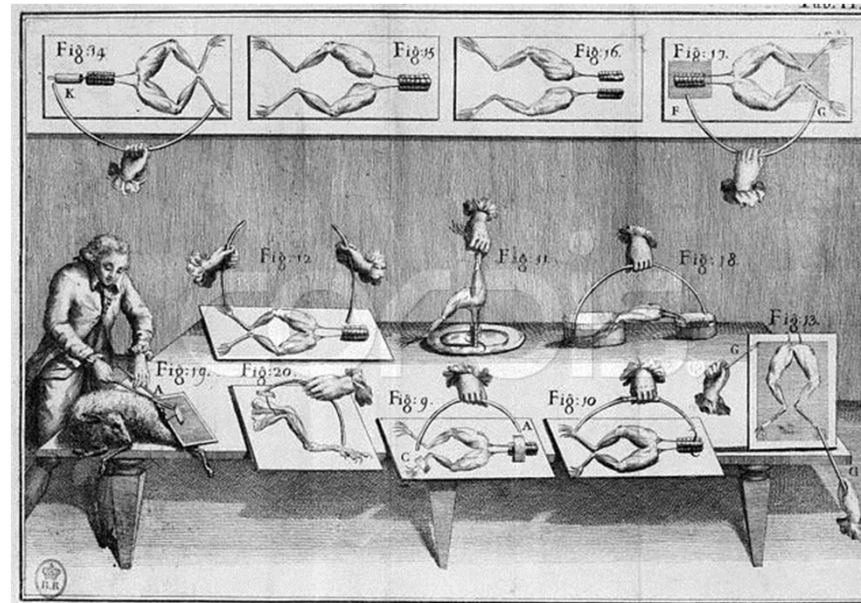
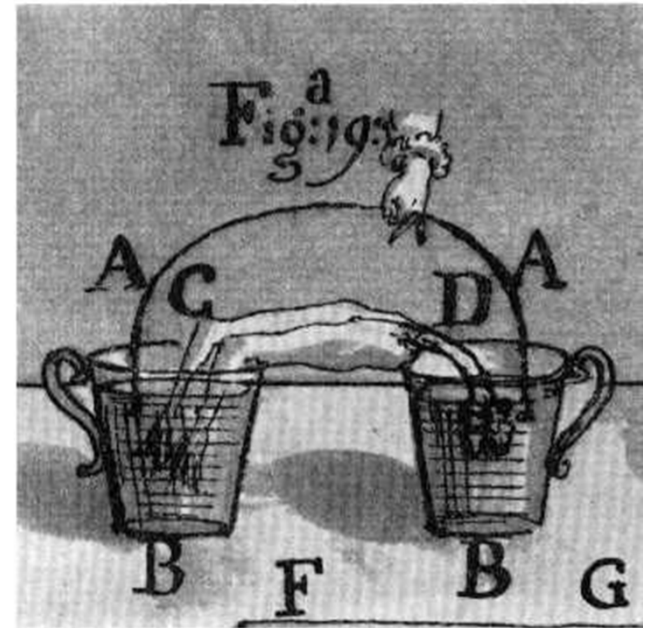
Cementace zlata - vysrážení z roztoku



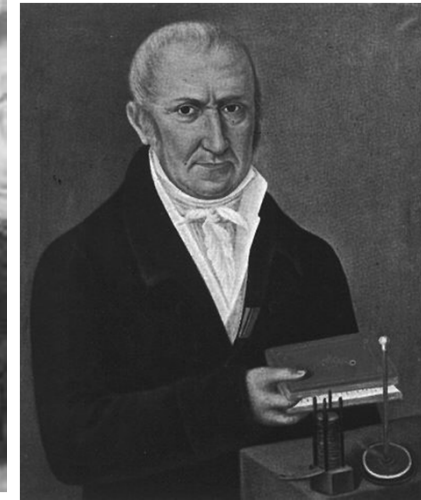
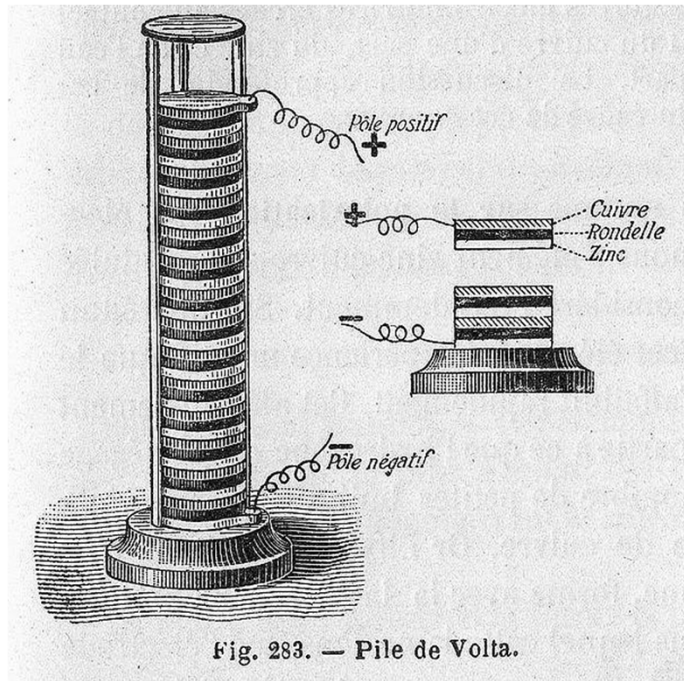
Animální elektřina



Luigi Galvani
(1737 - 1798)



Galvanické nebo voltaické články

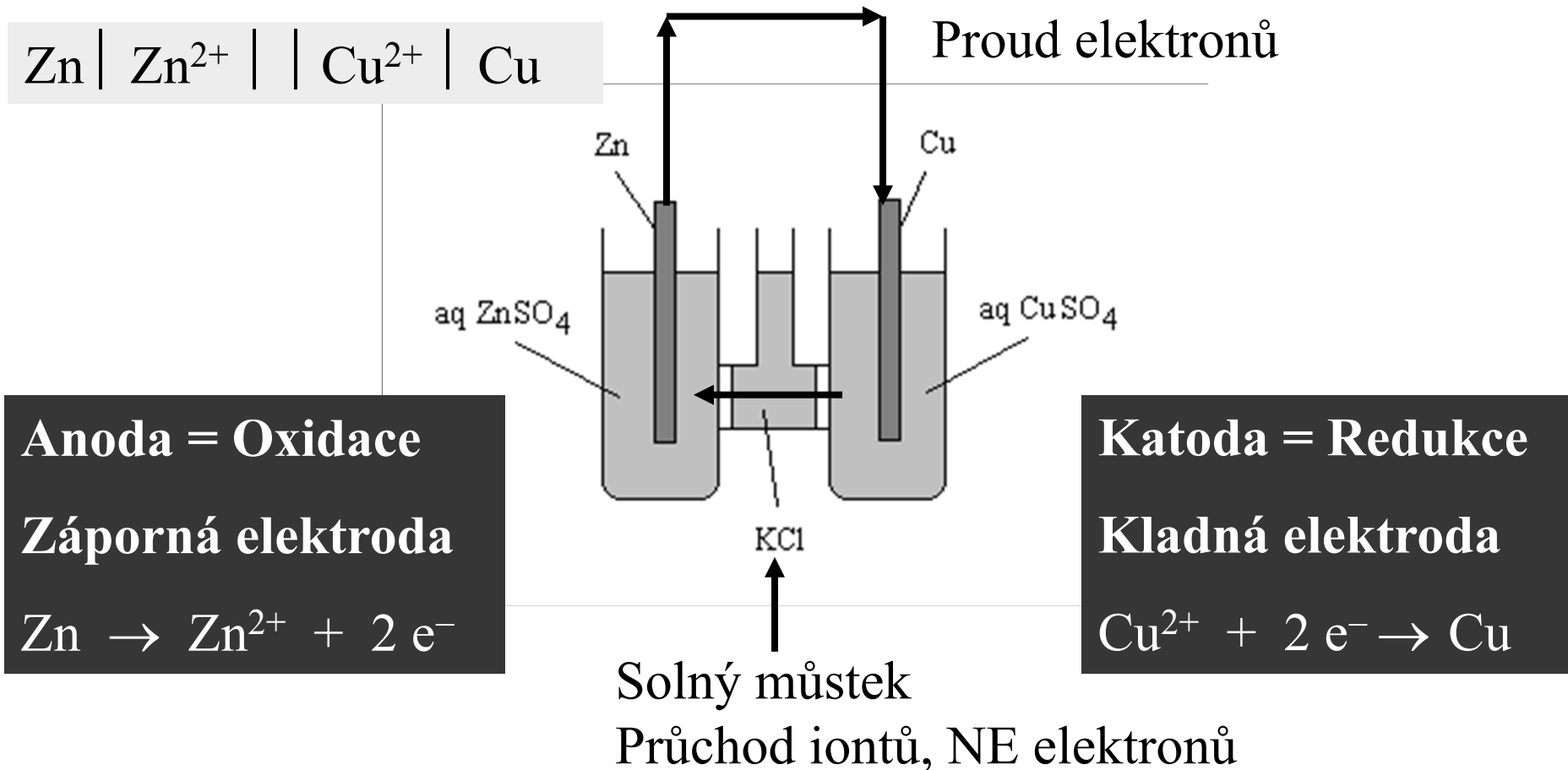


Alessandro Volta
(1745 - 1827)

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)

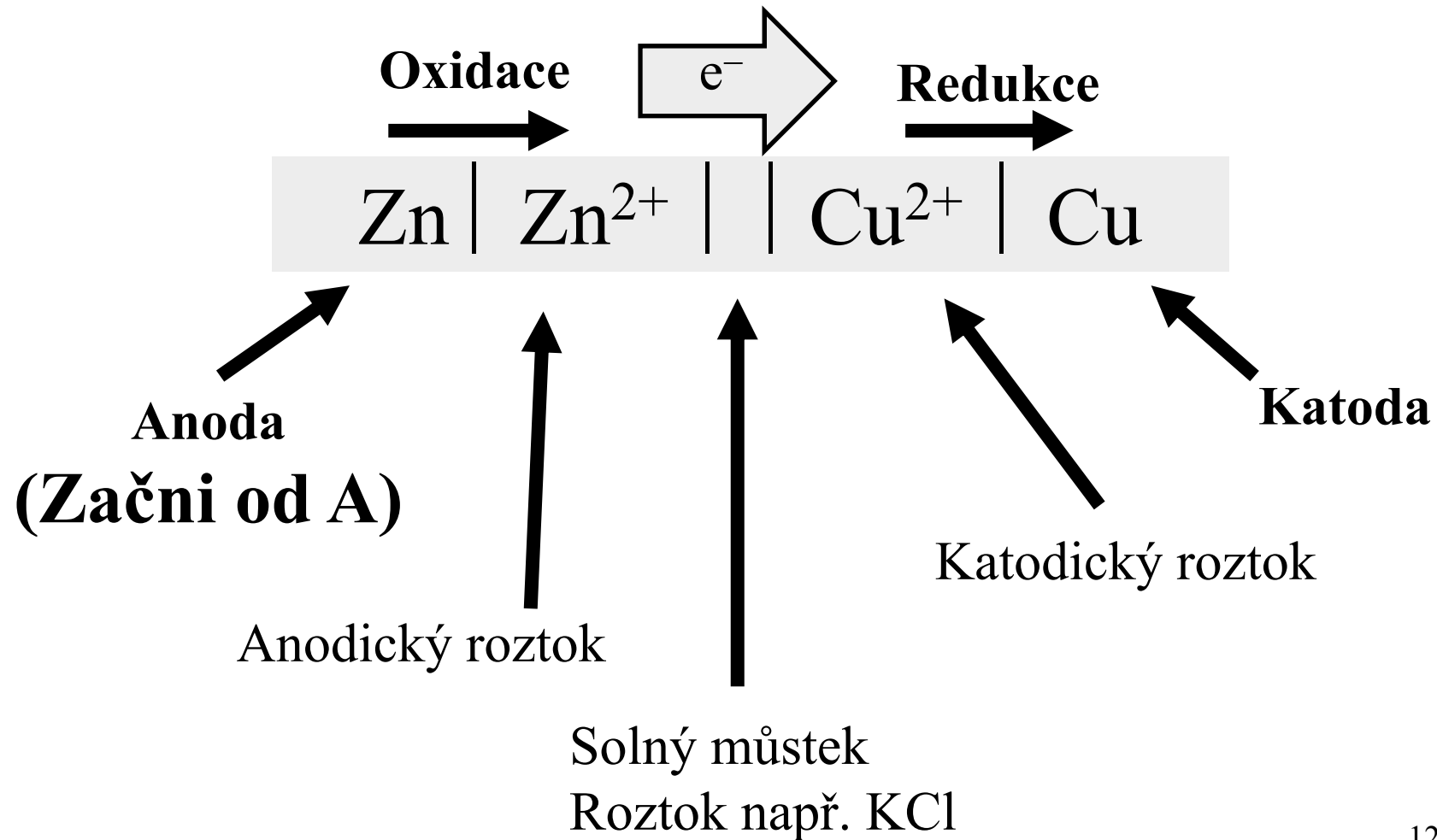


Průchod proudu:

elektrony = vnějším obvodem (elektronový vodič)

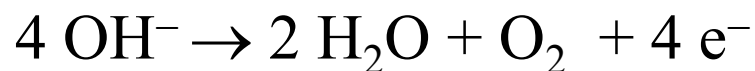
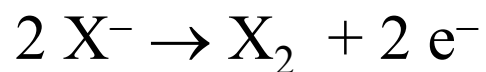
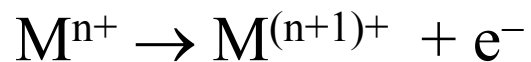
ionty = elektrolytem (iontový vodič)

Schematický zápis článku

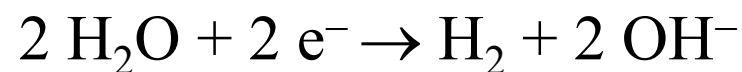
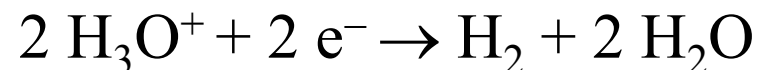
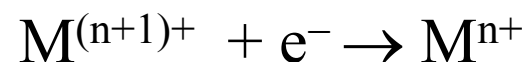


Elektrody

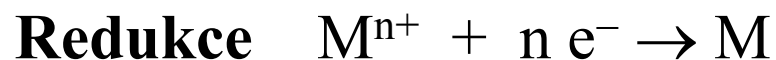
Anoda – Oxidace (sAmOhlášky)
Záporná elektroda



Katoda – Redukce (K R)
Kladná elektroda



Nernstova rovnice



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

E° = standardní **redukční** potenciál

n = počet vyměňovaných elektronů

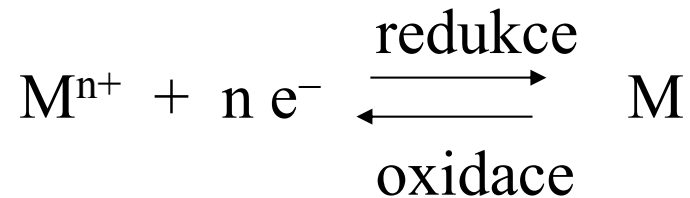
R = plynová konstanta

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

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

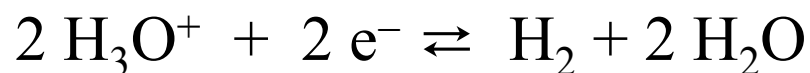
Koncentrace

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

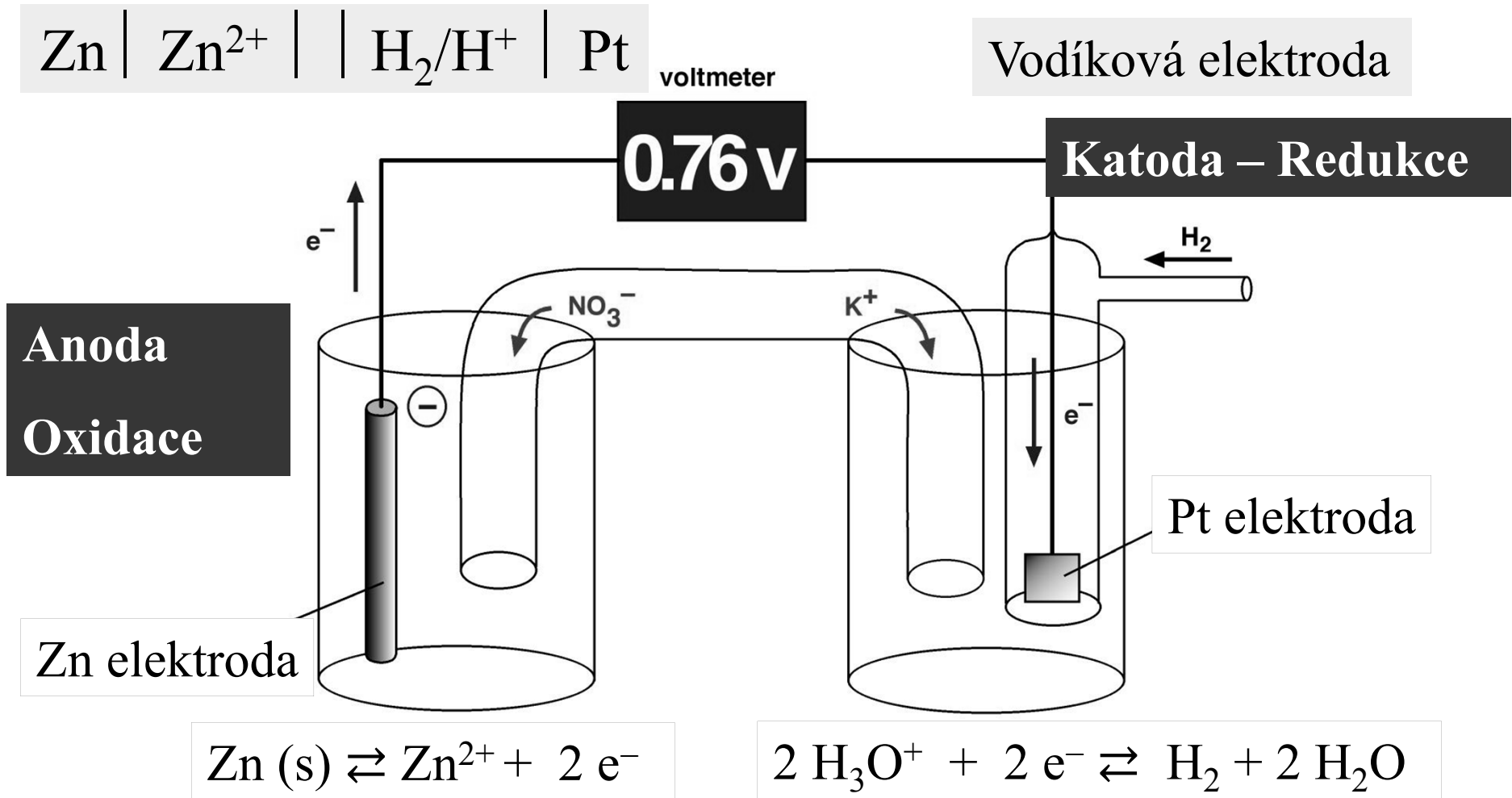


$$E_{\text{H}^+, \text{H}_2} = E^{\circ}_{\text{H}^+, \text{H}_2} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{p(\text{H}_2)}{[\text{H}^+]^2}$$

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

$$E = 0$$

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	Redukce běží dobře
$F_2 + 2 e^{-} \rightarrow 2 F^{-}$	+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	Oxidace běží dobře
$Zn^{2+} + 2 e^{-} \rightarrow Zn$	-0.76	
$Na^{+} + e^{-} \rightarrow Na$	-2.71	
$Li^{+} + e^{-} \rightarrow Li$	-3.04	

Elektrochemická řada napětí

Redoxní polorovnice

Standardní redukční
Potenciál, V

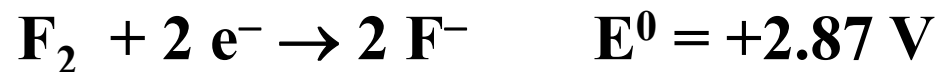
	F_2	$+ 2e^- \rightleftharpoons$	$2F^-$	$+2.87$
	Pb^{4+}	$+ 2e^- \rightleftharpoons$	Pb^{2+}	$+1.67$
	Cl_2	$+ 2e^- \rightleftharpoons$	$2Cl^-$	$+1.36$
	$O_2 + 4H^+$	$+ 4e^- \rightleftharpoons$	$2H_2O$	$+1.23$
	Ag^+	$+ 1e^- \rightleftharpoons$	Ag	$+0.80$
	Fe^{3+}	$+ 1e^- \rightleftharpoons$	Fe^{2+}	$+0.77$
	Cu^{2+}	$+ 2e^- \rightleftharpoons$	Cu	$+0.34$
	$2H^+$	$+ 2e^- \rightleftharpoons$	H_2	0.00
	Pb^{2+}	$+ 2e^- \rightleftharpoons$	Pb	-0.13
	Fe^{2+}	$+ 2e^- \rightleftharpoons$	Fe	-0.44
	Zn^{2+}	$+ 2e^- \rightleftharpoons$	Zn	-0.76
	Al^{3+}	$+ 3e^- \rightleftharpoons$	Al	-1.66
	Mg^{2+}	$+ 2e^- \rightleftharpoons$	Mg	-2.36
	Li^+	$+ 1e^- \rightleftharpoons$	Li	-3.05

↑ stronger oxidizing agent

↓ stronger reducing agent

Standardní redukční potenciály

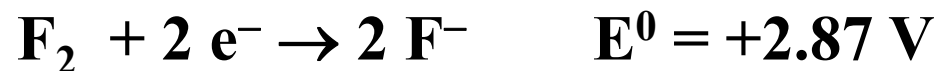
Standardní redukční potenciál



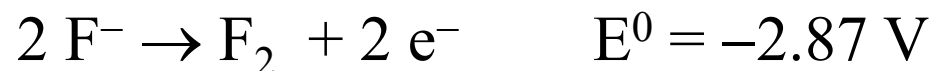
(Standardní oxidační potenciál) opačné znaménko



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

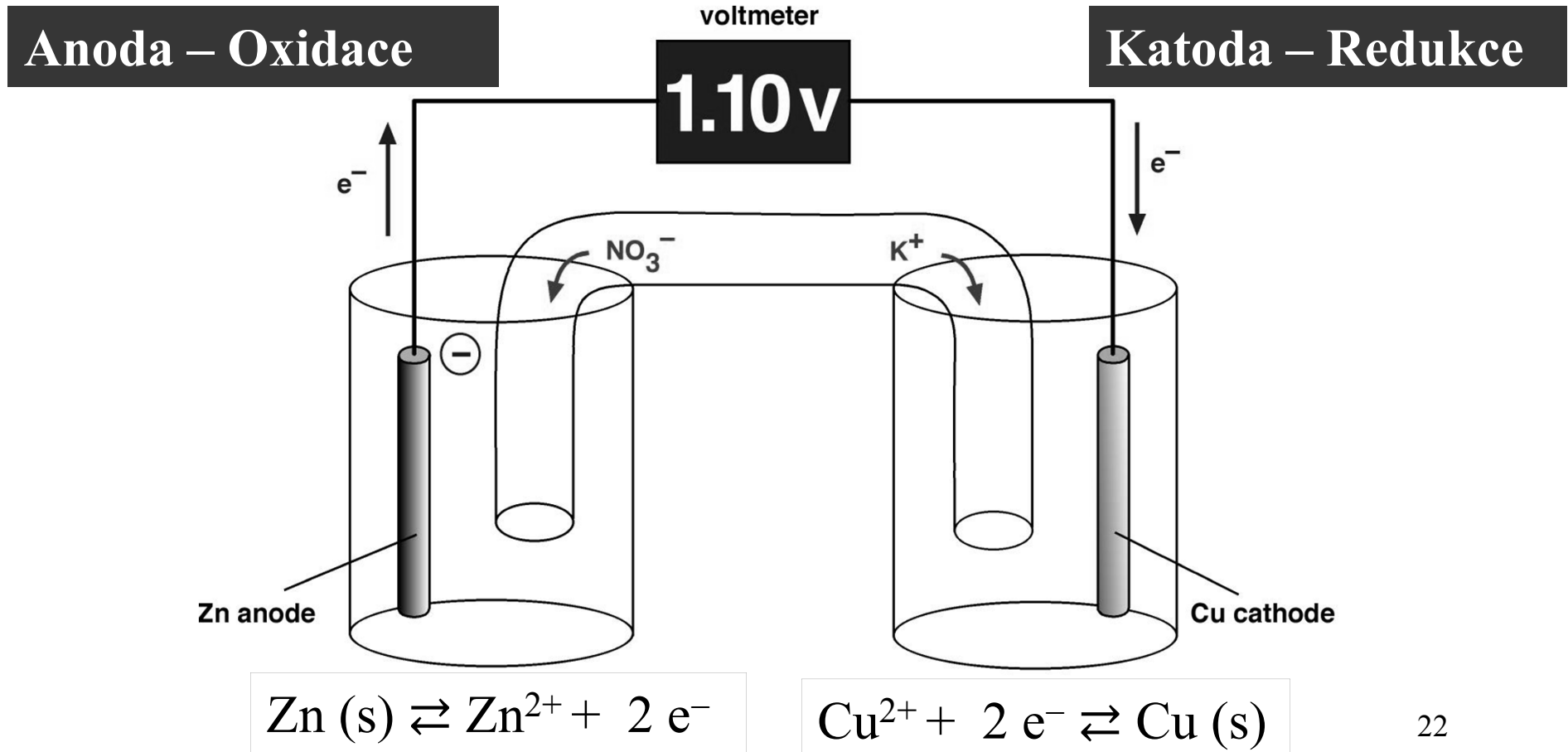
záporná hodnota E⁰



reakce posunuta doleva

Elektromotorické napětí článku

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



Elektromotorické napětí článku

Anoda Zn | Zn²⁺ | | Cu²⁺ | Cu **Katoda**

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

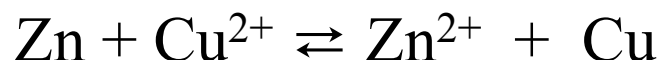
Konvence!!!

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

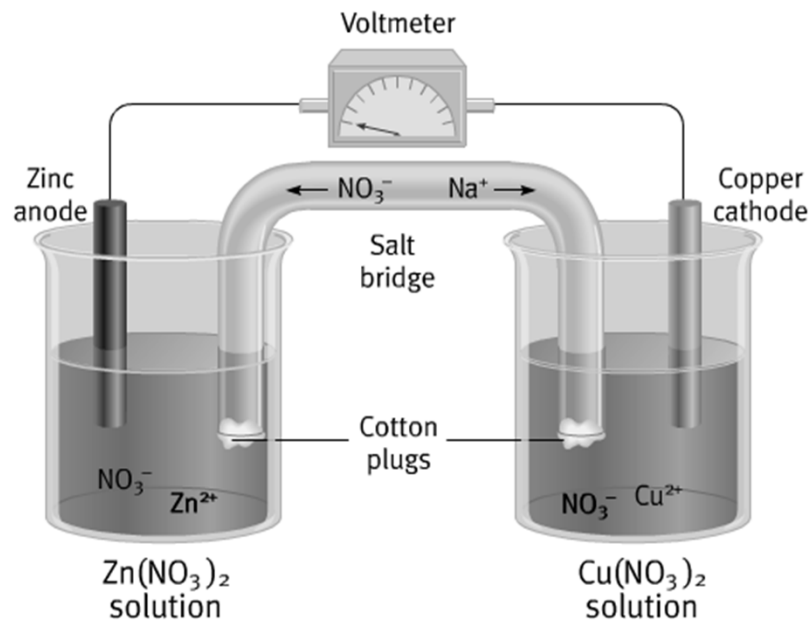
$[\text{M}^{n+}] = 1 \text{ M}$ $E_{\text{čl}}$ intenzivní veličina, **nenásobit n!!!**

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

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

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

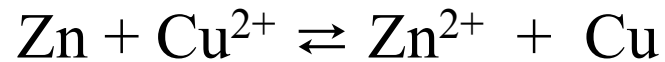
Volná energie

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

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

Metoda měření ΔG^0 pro reakce

Nernstova rovnice



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

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

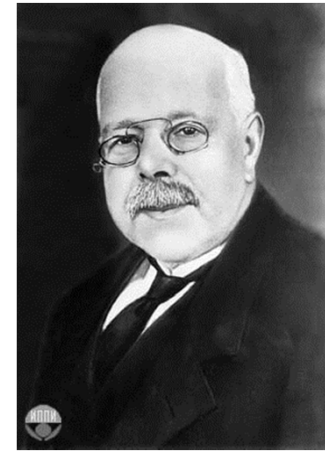


$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$$



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

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



Walther Hermann Nernst
(1864 - 1941)

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,...)



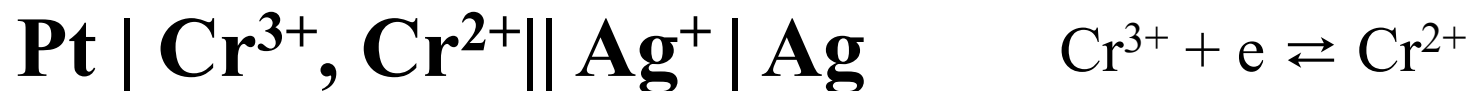
$$E_{Fe^{3+}, Fe^{2+}} = E^0_{Fe^{3+}, Fe^{2+}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}$$

Nernstova-Petersova rovnice

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

Redoxní elektrody

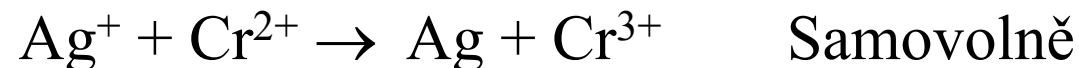
Elektroda z inertního kovu ponořená do roztoku oxidované a redukované formy (kation kovu, organická sloučenina,...)



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

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

$$= +0,80 \text{ V} - (-0,41 \text{ V}) = +1,21 \text{ V} \quad \text{Kladný}$$



Redoxní elektrody

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

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

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

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

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

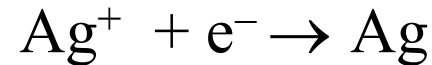
Měření rovnovážné konstanty K_{eq}

Koncentrační galvanický článek

Anoda



Katoda



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

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

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

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

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

$$E_{\text{čl}} > 0$$

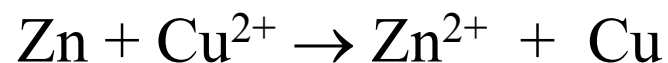
$$E_{\text{čl}} = 0$$

$$E_{\text{čl}} < 0$$

Články

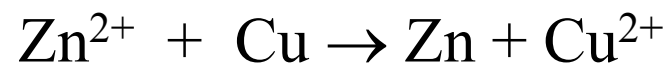
Galvanický

Spontánní redoxní reakce
produkuje elektrický proud

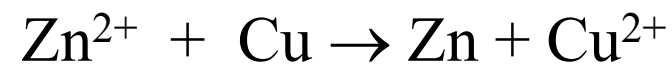
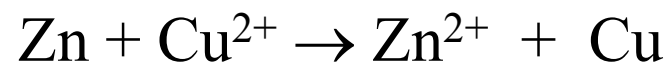
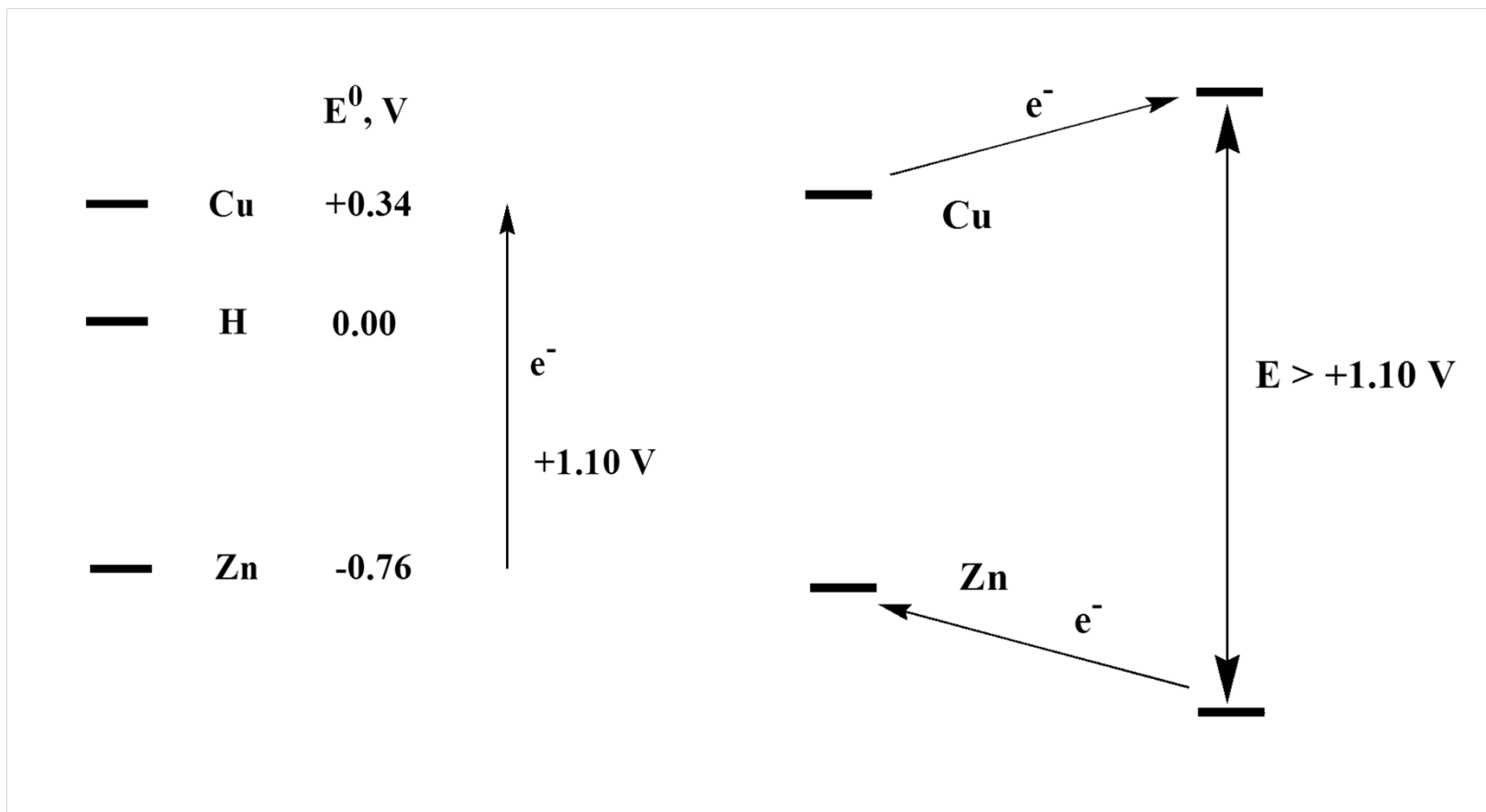


Elektrolytický

Reakce, které neběží spontánně
mohou být hnány dodanou
elektrickou prací



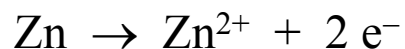
Galvanický a elektrolytický článek



Záporná elektroda

Galvanický článek

1) Elektrony produkovány - proud odebírán



Oxidace = Anoda

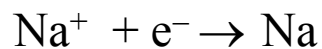
2) Elektrony dodány a spotřebovány - nabíjení



Redukce = Katoda

Elektrolytický článek

Elektrony dodávány a spotřebovány



Redukce = Katoda

Kladná elektroda

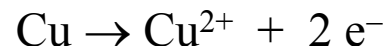
Galvanický článek

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

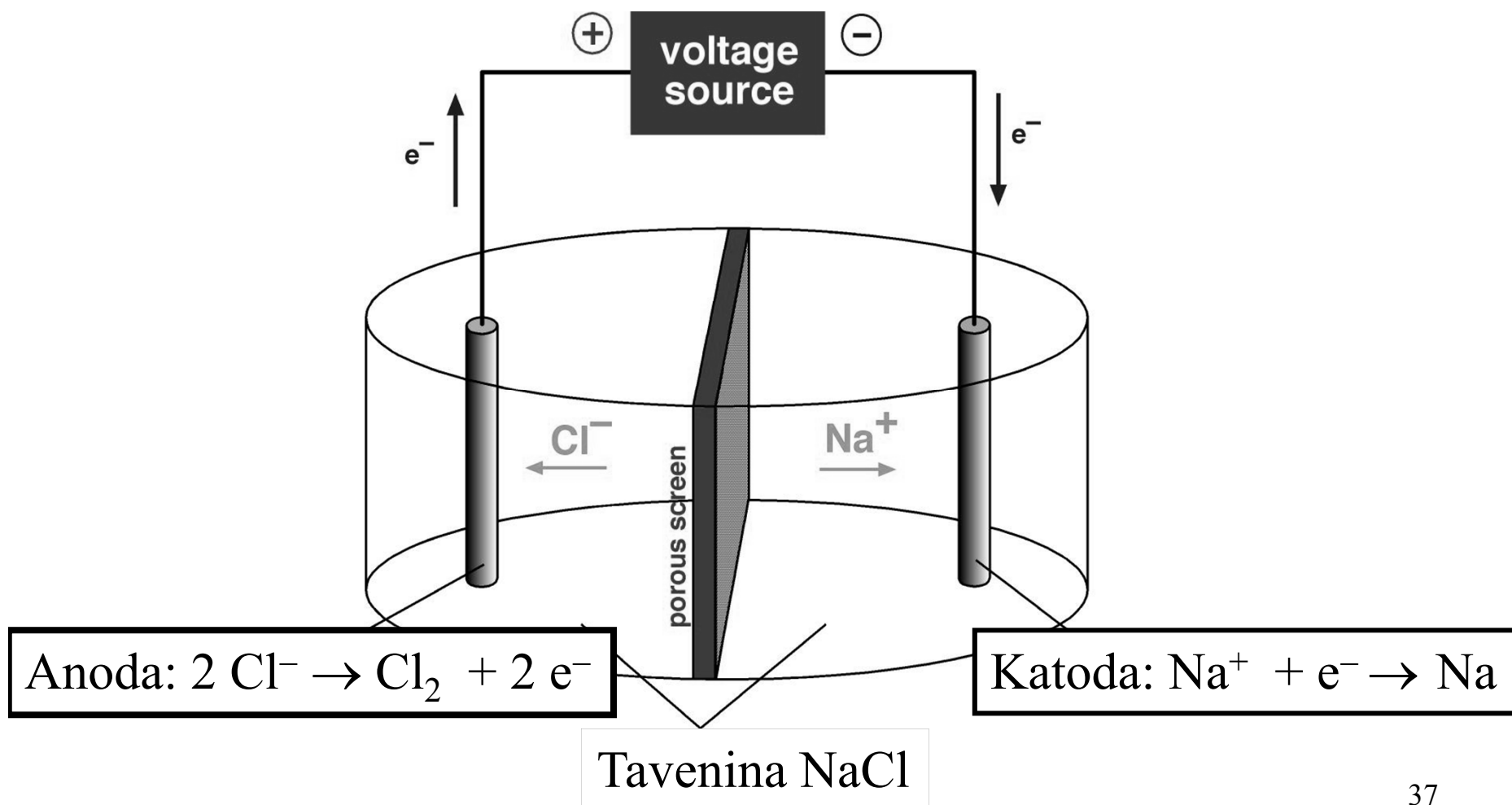
Elektrody: inertní Pt, C, Ti, Hg, Fe,....

Taveniny solí:

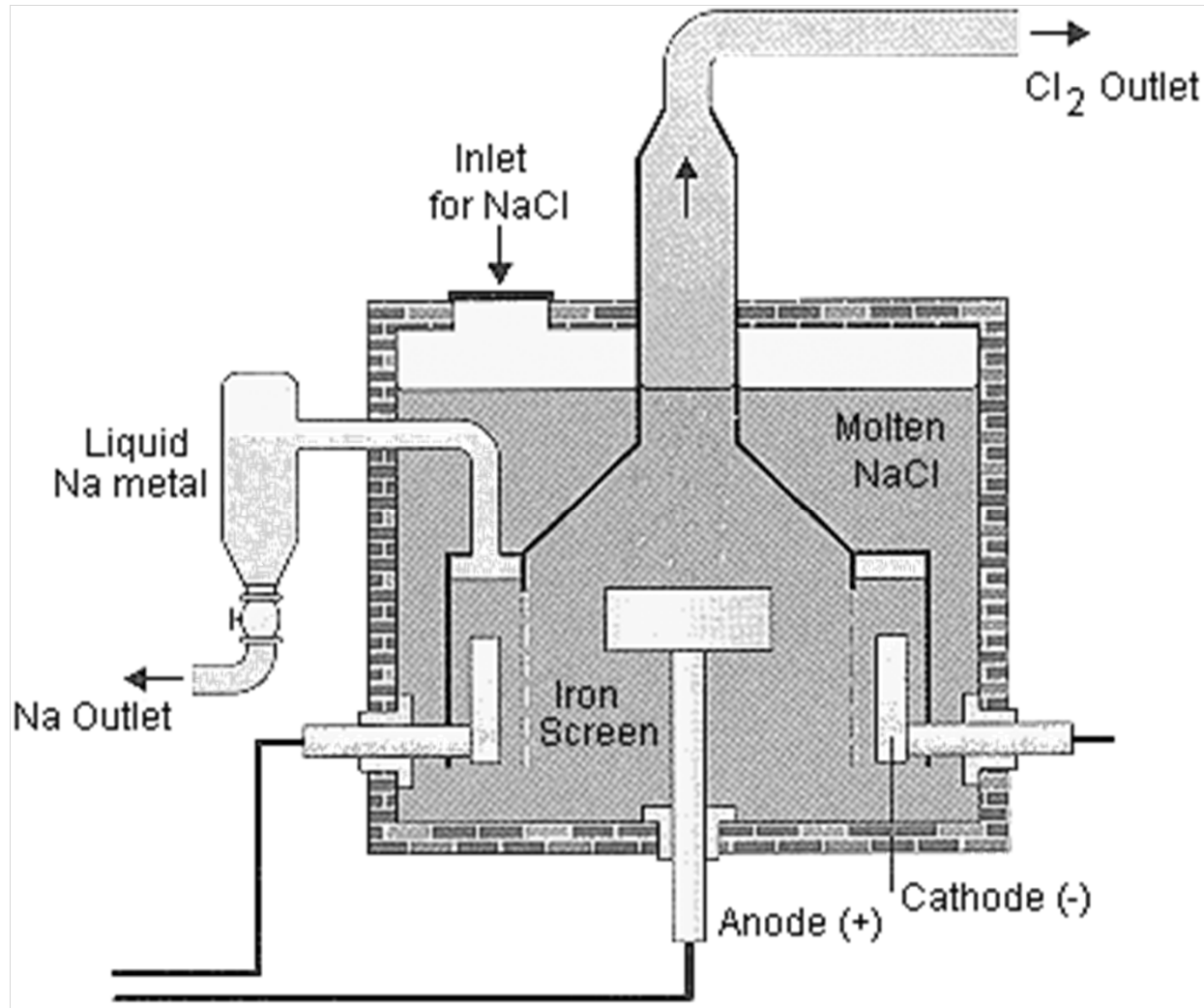
Katoda: $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$

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:

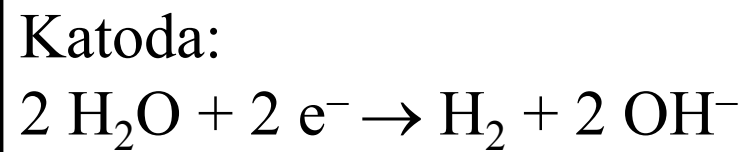
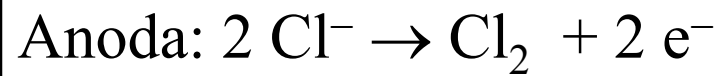
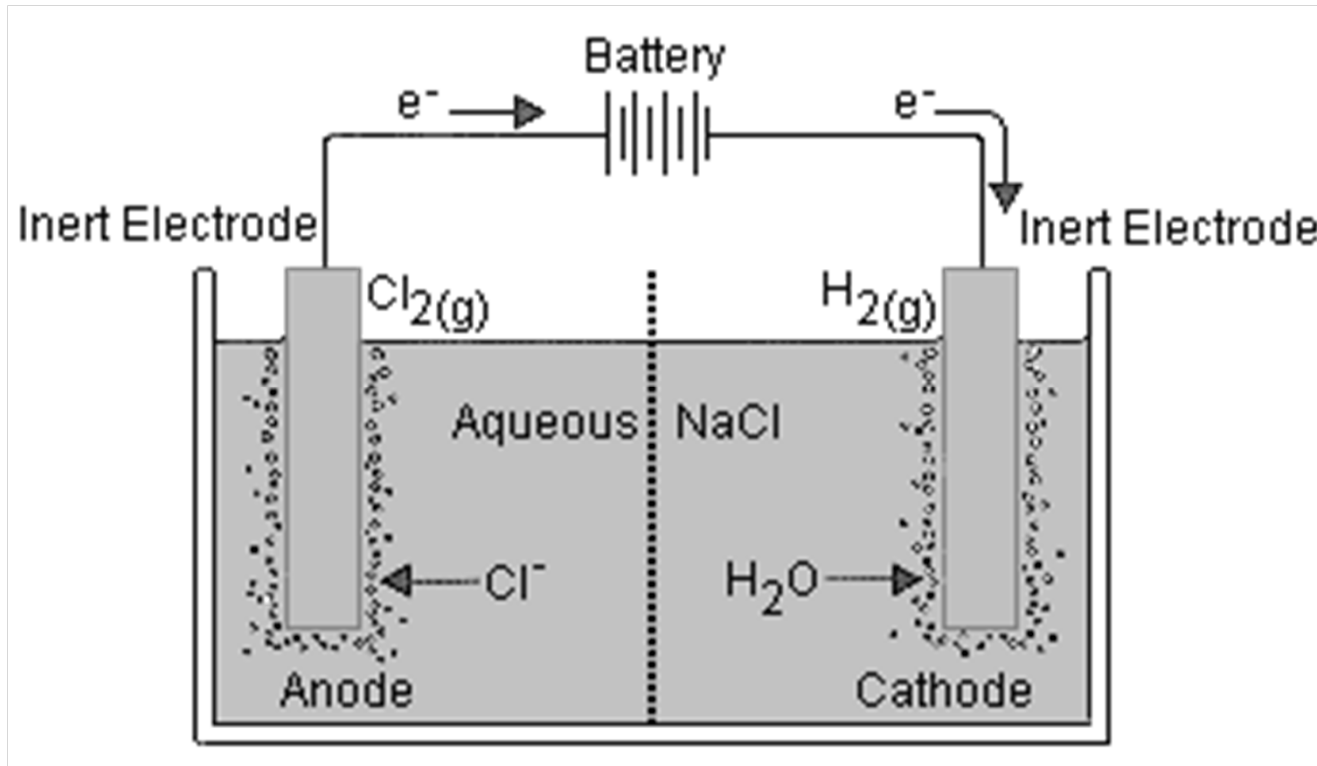


Kovy s redukčním potenciálem $E^0 < -0.83 \text{ V}$ se nedají vyredukovat na katodě: Al, Mg, Na, K, Li



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

Elektrolýza vodných roztoků



Faradayův zákon

$$1 \text{ F} = \text{náboj 1 molu elektronů} = N_{\text{A}} \times e = \\ = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

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

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

Neměříme náboj, ale proud a čas

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

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 AgNO₃

Kapacita baterie

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

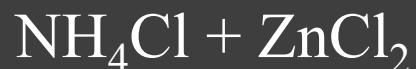
Primární elektrochemické zdroje proudu

Primární = po vybití znehodnoceny, produkty stabilní, nevratná reakce

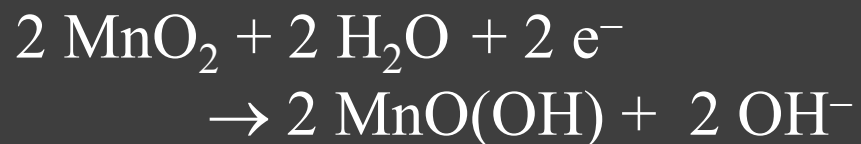
Anoda:



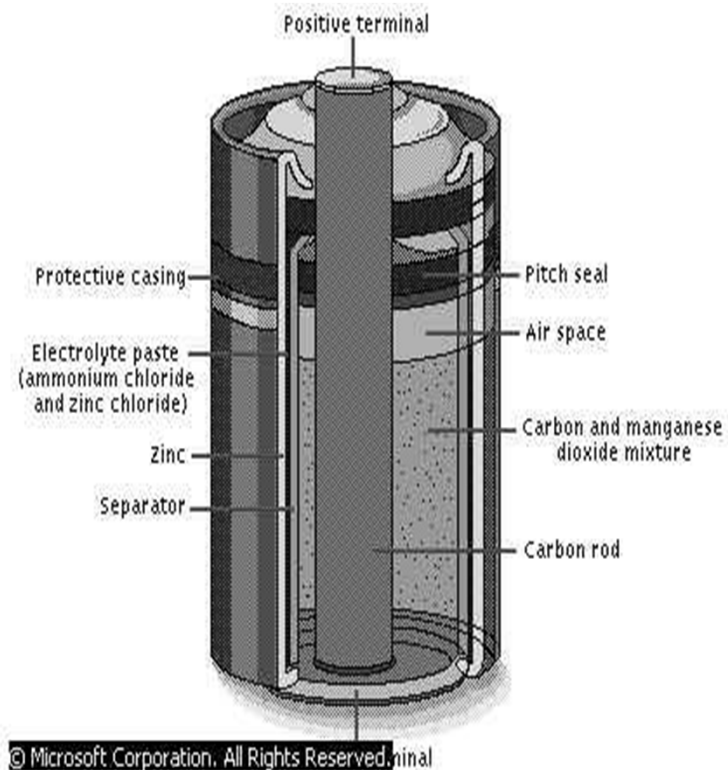
Elektrolyt:



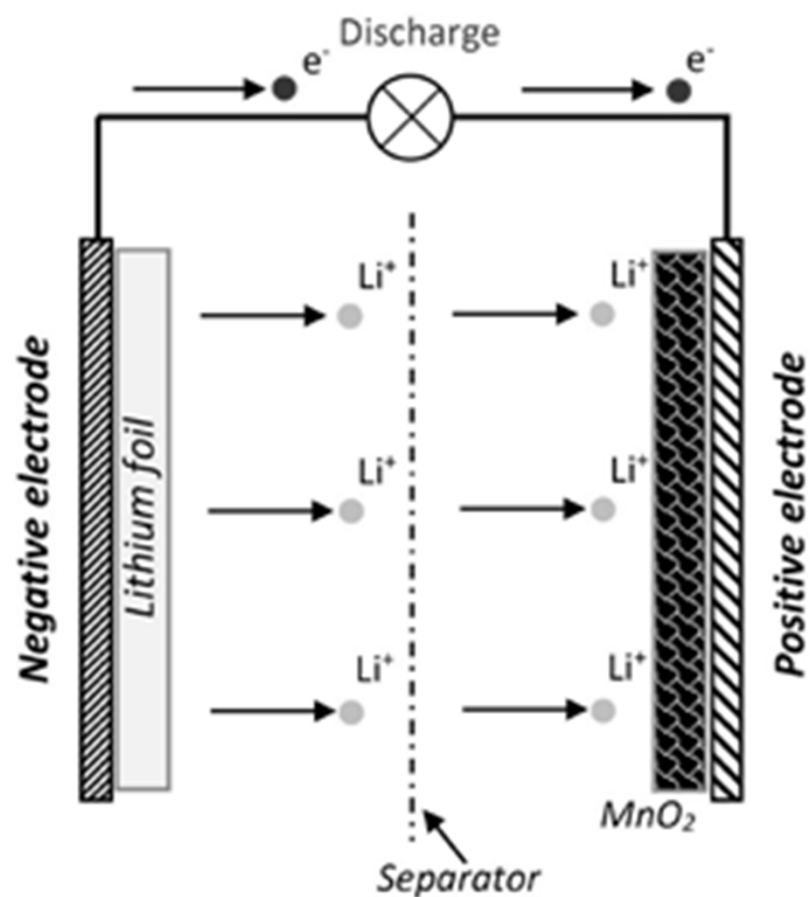
Katoda:



Leclanche, suchý článek, 1,5 V



Primární elektrochemické zdroje proudu



ANODA

KATODA

Lithiová baterie 3,0 V
(80 % baterií)

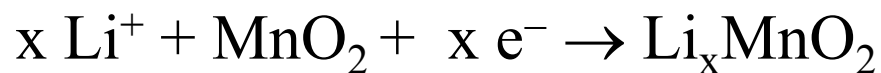
Anoda:



Elektrolyt:

diethyl karbonát + $LiClO_4$

Katoda



Sekundární elektrochemické zdroje proudu

Sekundární = znovu se dají nabít,
reakce vratná

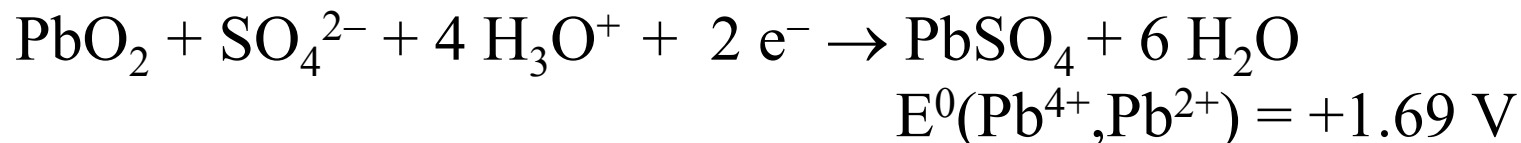


Olověný akumulátor, 2.05 V

Anoda:



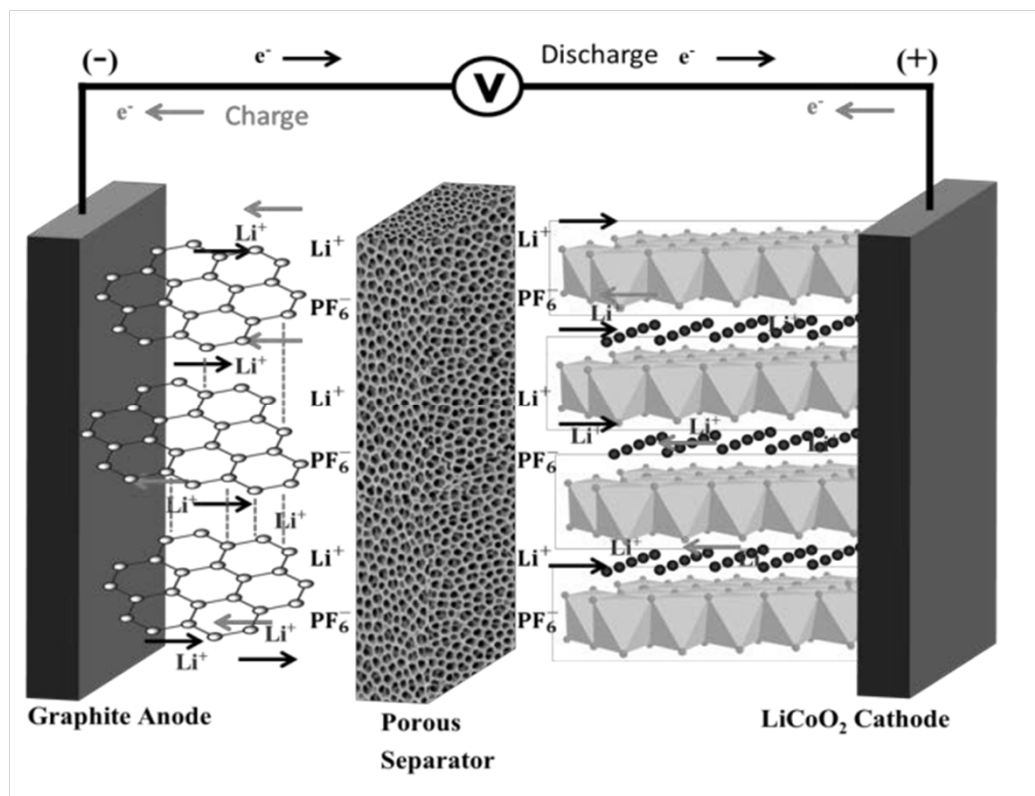
Katoda:



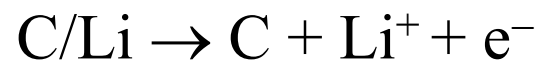
Vybíjení = zředování H_2SO_4

Sekundární elektrochemické zdroje proudu

Lion, 4 V



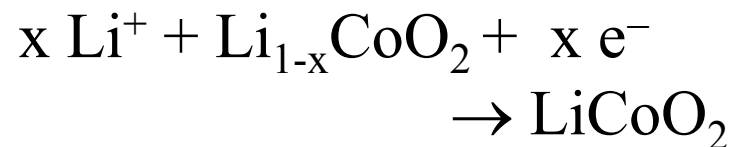
Anoda:



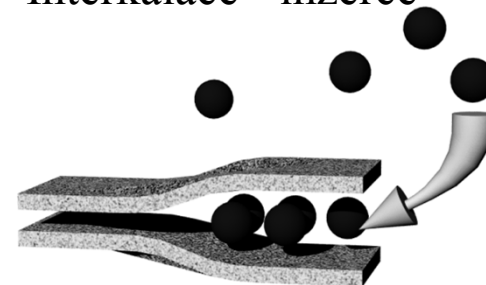
Elektrolyt:

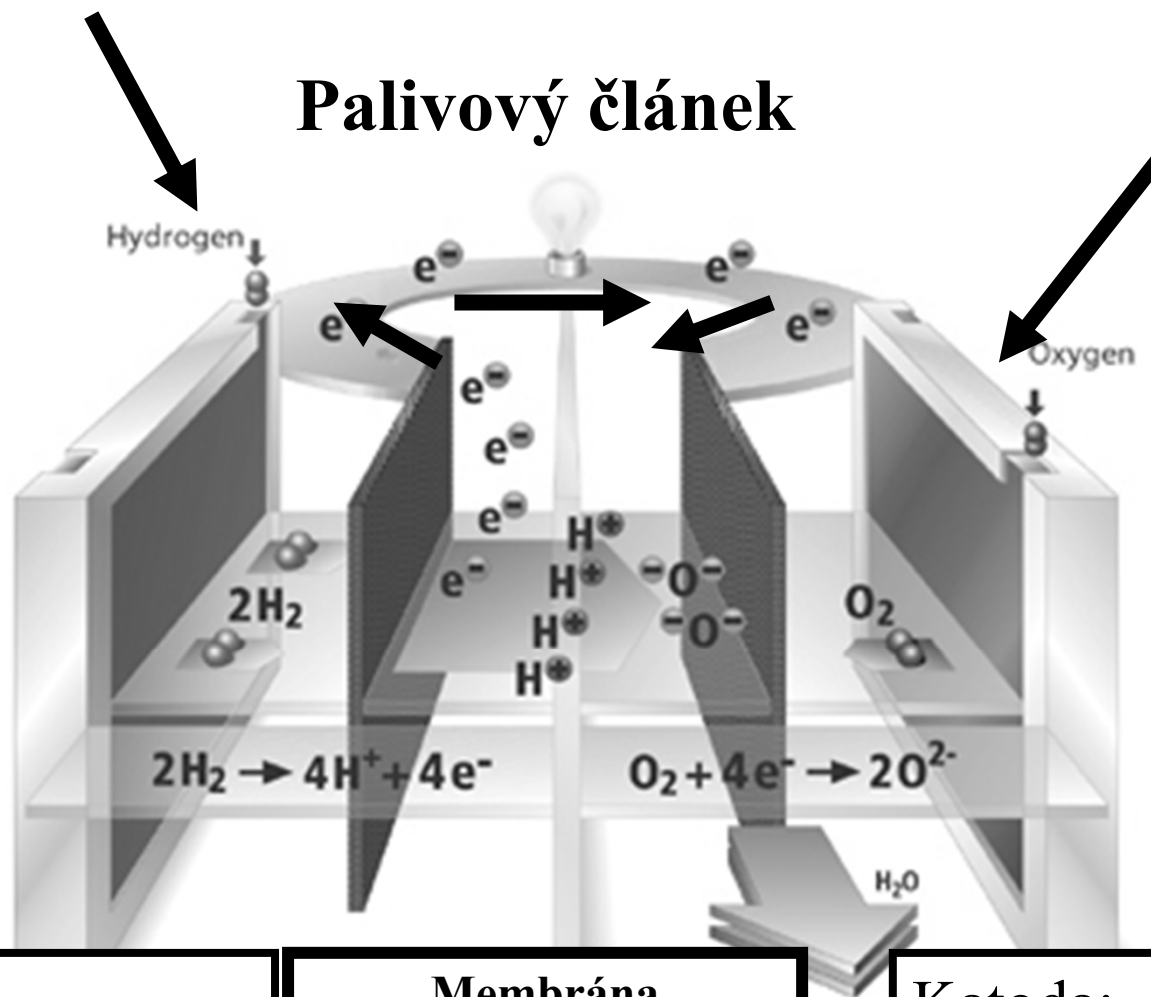
diethyl karbonát + LiPF_6

Katoda:



Interkalace - inzerce





Anoda:

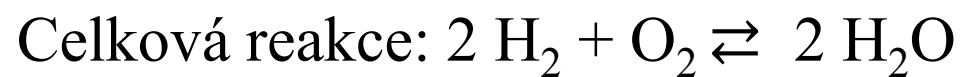
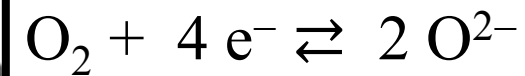


Membrána

Nafion

Propustná jen pro H^+

Katoda:



SOLID OXIDE FUEL CELL

