

## Oxidace a redukce

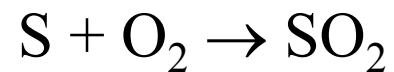
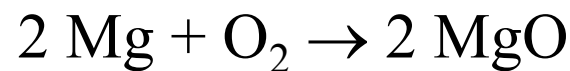


LAVOISIER.

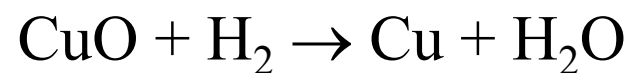
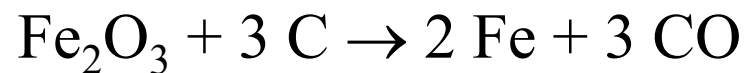
Antoine Lavoisier  
(1743 - 1794)

Objev kyslíku – nový prvek, vyvrácení flogistonové teorie

Hoření = slučování s kyslíkem = oxidace



Redukce = odebrání kyslíku



# Oxidace a redukce

Širší pojem oxidace a redukce

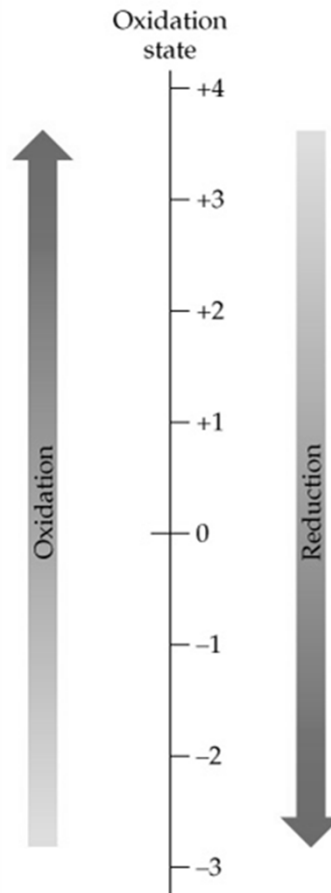
## Oxidace

Ztráta elektronu  
(z HOMO)

Zvýšení  
oxidačního čísla

Oxidovaná forma

Méně elektronů



## Redukce

Získání elektronu  
(do LUMO)

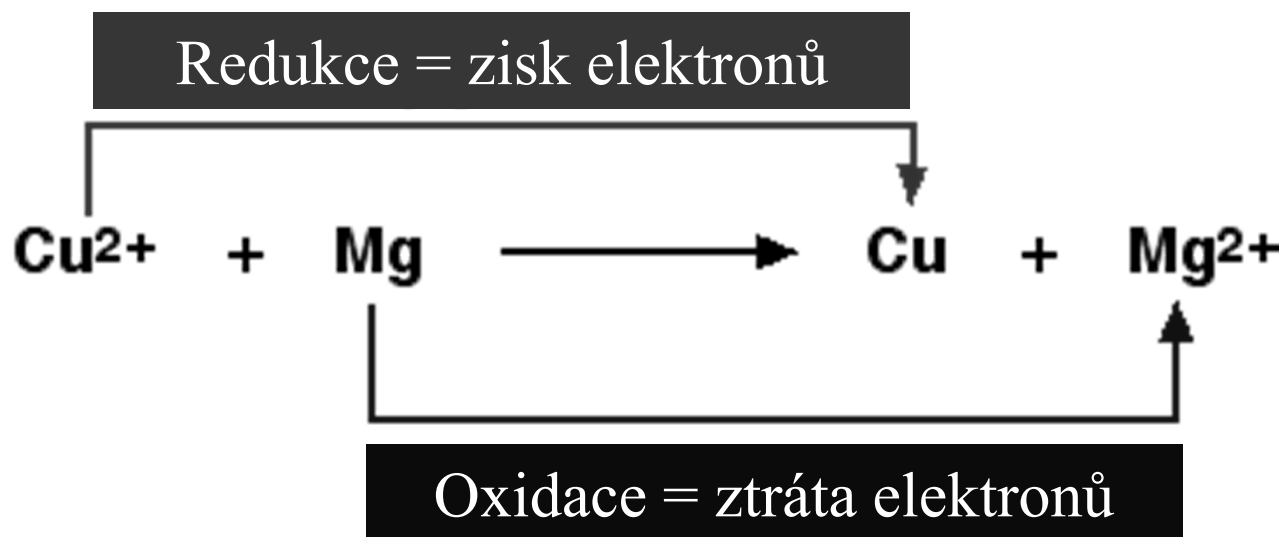
Snížení  
oxidačního čísla

Redukovaná forma

Více elektronů

# Oxidace a redukce

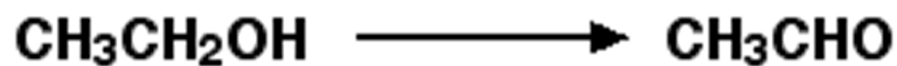
**Oxidace a redukce musí probíhat zároveň**



# Oxidace a redukce

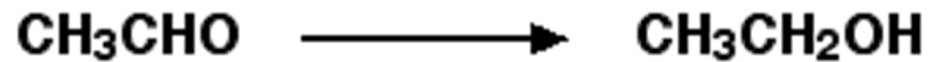
Oxidační stav C = -1

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

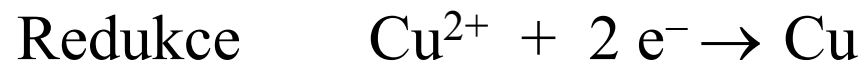
Zjistit celkový počet elektronů potřebných na **oxidaci** a na **redukci**

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

Dopočítat ostatní prvky

## Oxidace a redukce

### Poloreakce

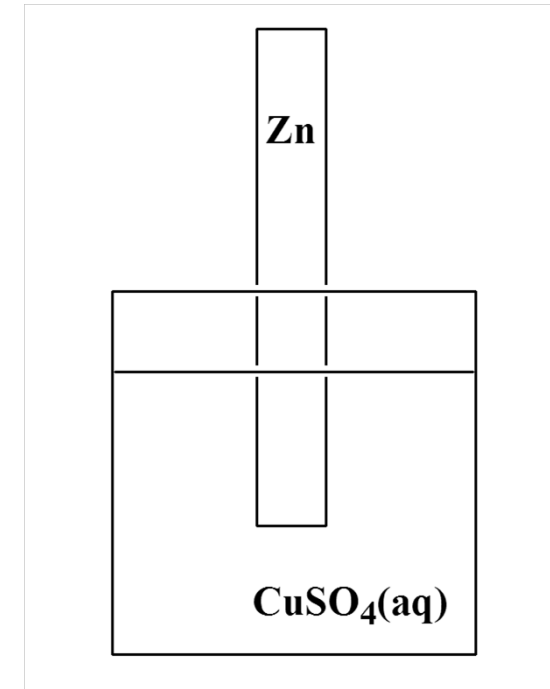


Redoxní páry:  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ ,  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$

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



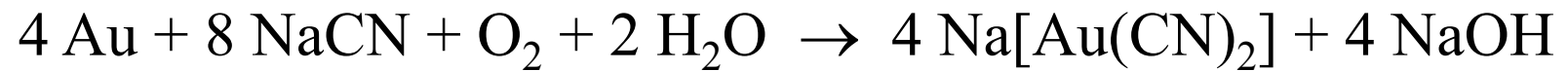
Redoxní řada:

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

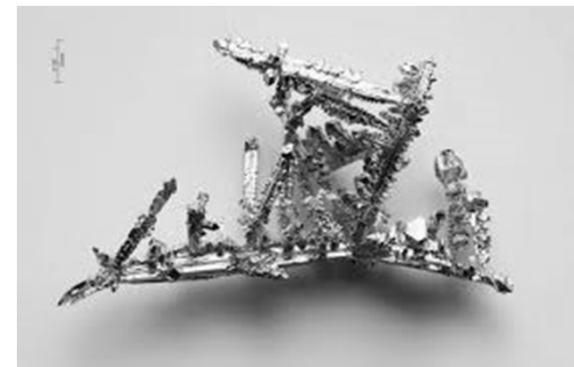
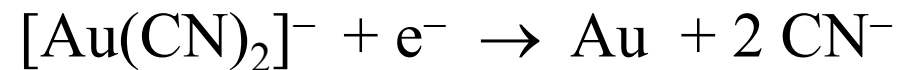
O<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>, .....Oxidovadla = snaha přijmout elektrony

# Těžba zlata

Loužení zlata z horniny



Cementace zlata - vysrážení z roztoku



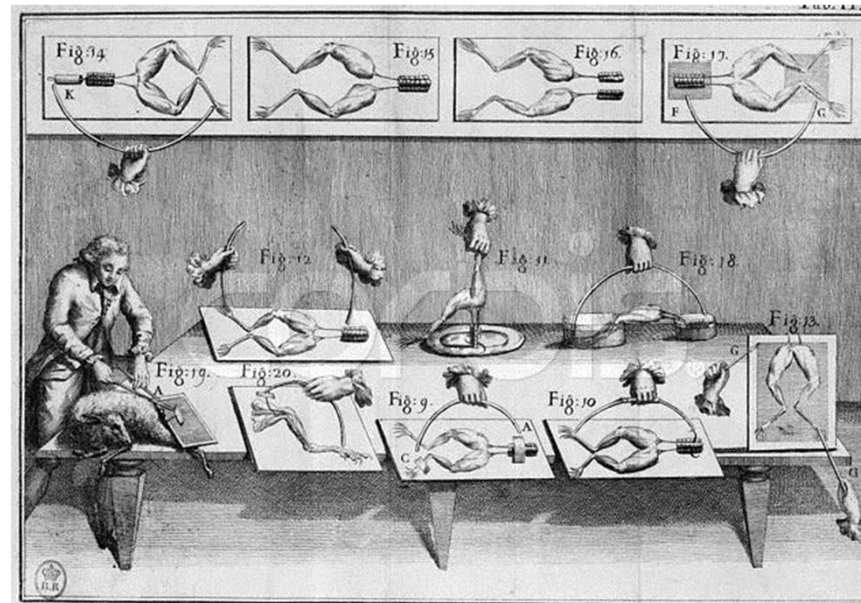
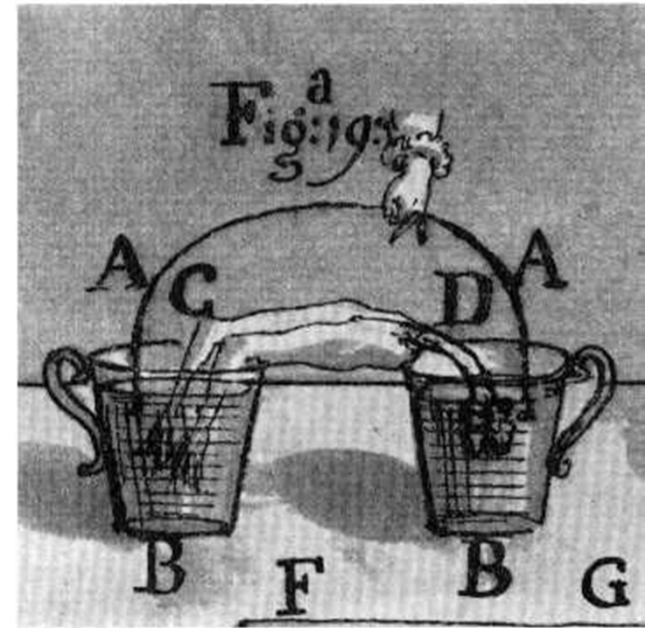


## Animální elektřina

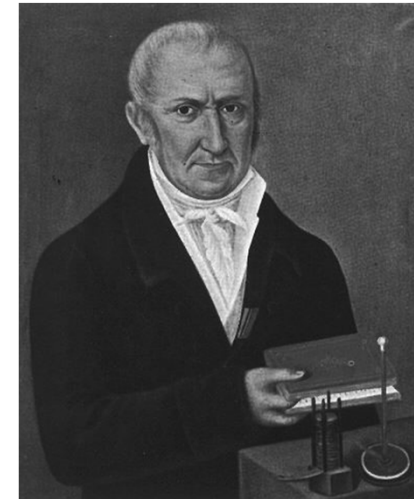
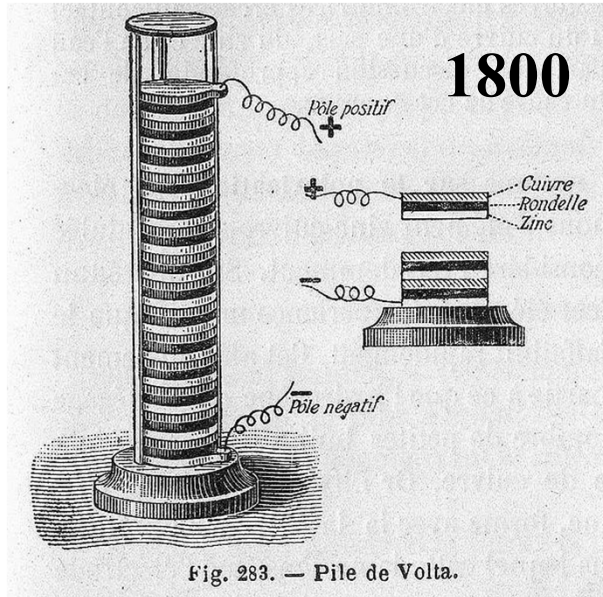


Luigi Galvani  
(1737 - 1798)

O elektrických silách při  
pohybu svalů

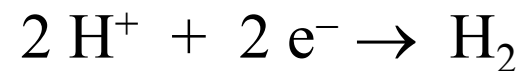
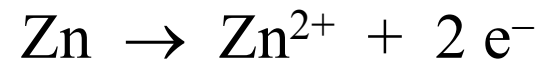


# Galvanické nebo voltaické články



Alessandro Volta  
(1745 - 1827)

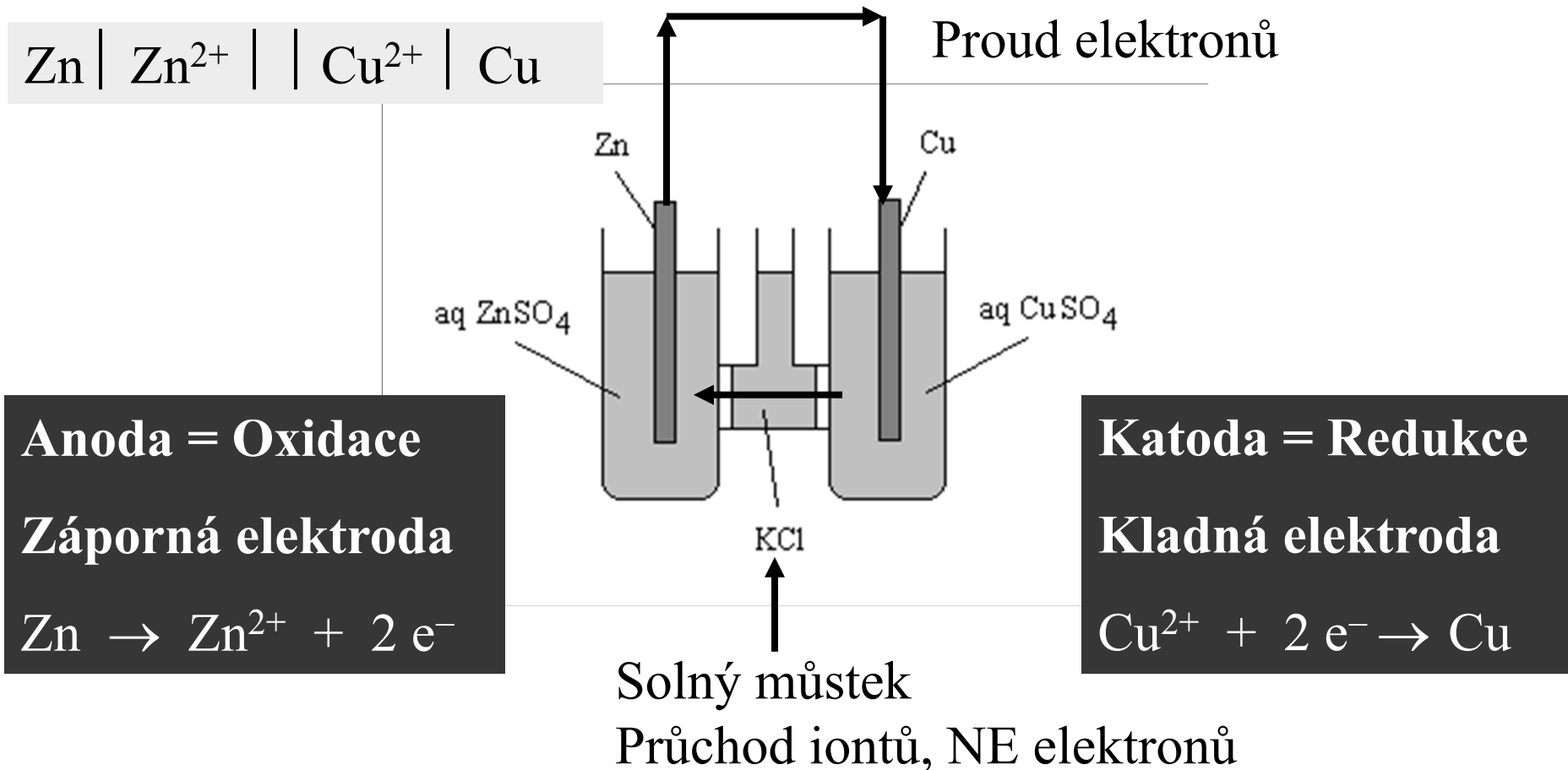
Oddělení redukce a oxidace:



Spontánní redoxní reakce produkuje elektrický proud

**Chemická energie se mění na elektrickou**

# Galvanický člunek (Daniellův)

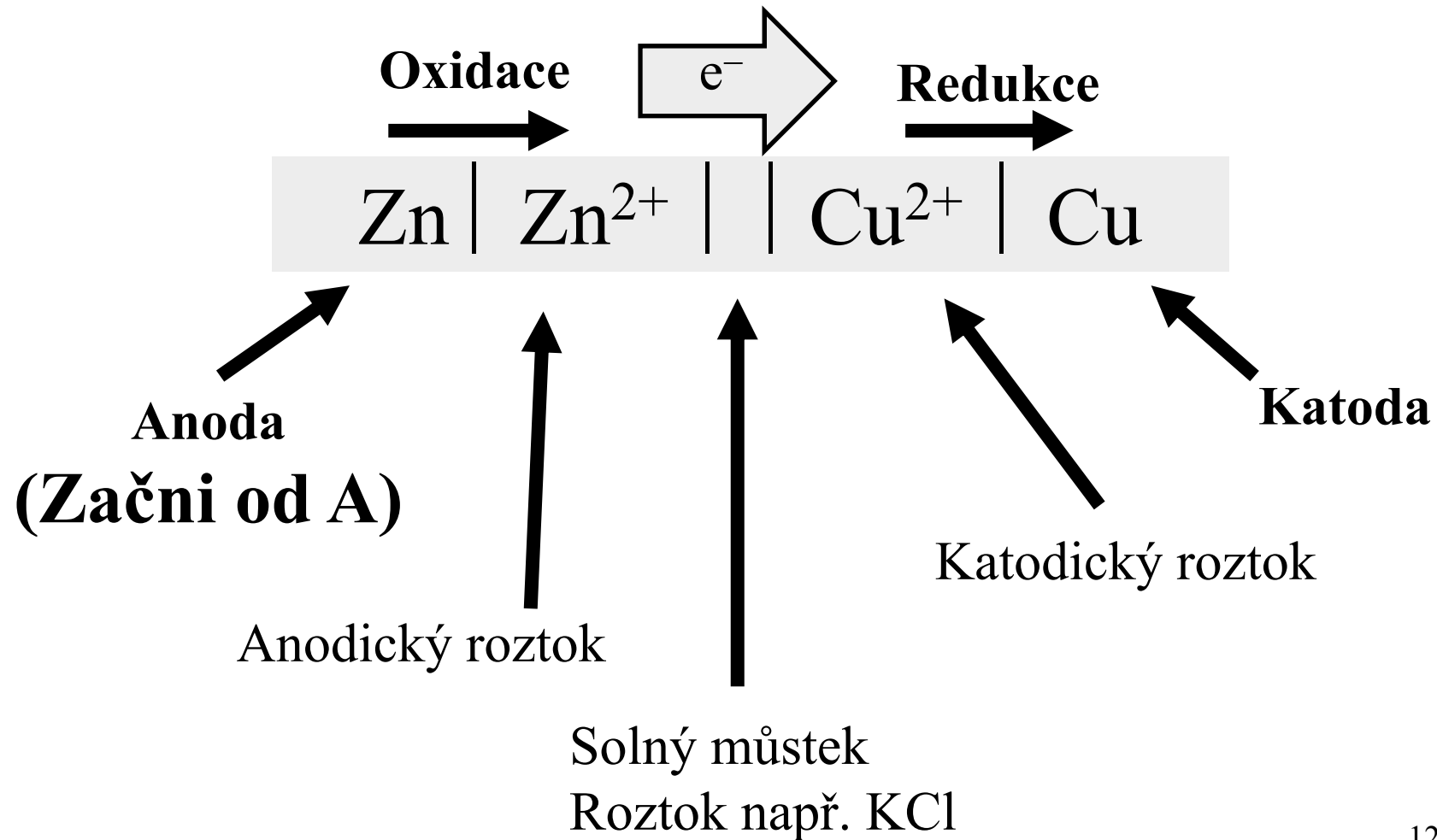


**Průchod proudu:**

**elektrony = vnějším obvodem (elektronový vodič)**

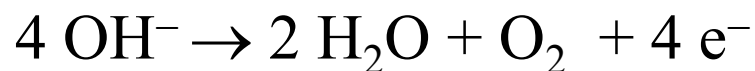
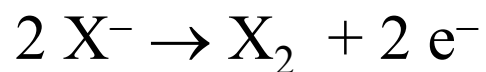
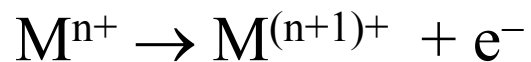
**ionty = elektrolytem (iontový vodič)**

## Schematický zápis článku

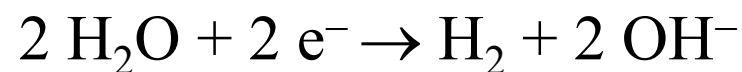
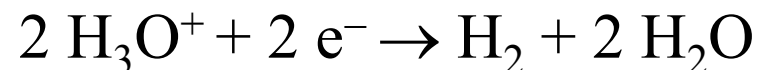
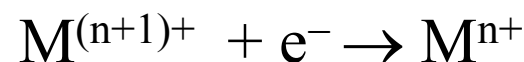


# Elektrody

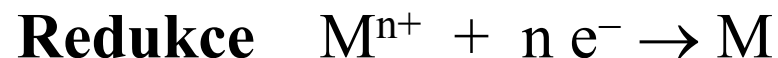
**Anoda – Oxidace (sAmOhlásky)**  
**Záporná elektroda**



**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

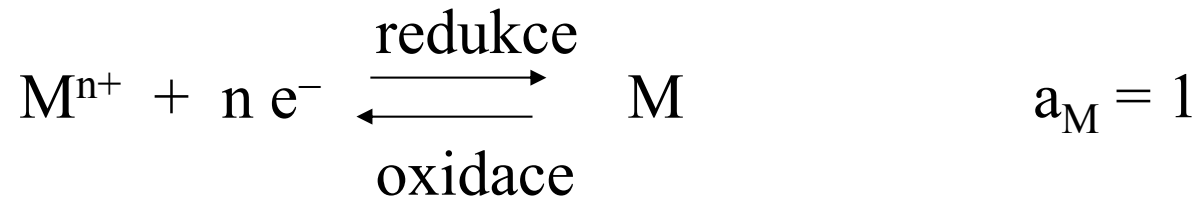
$F$  = Faradayova konstanta = náboj 1 molu elektronů

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

$Q$  = 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

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

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

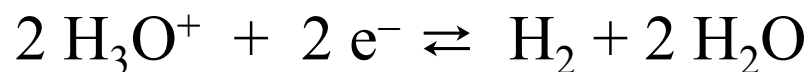
$$E = E^{\circ} + (RT/nF) \ln [\text{M}^{n+}]$$

Aktivita  $\xrightarrow{\gamma_{\pm} = 1}$  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



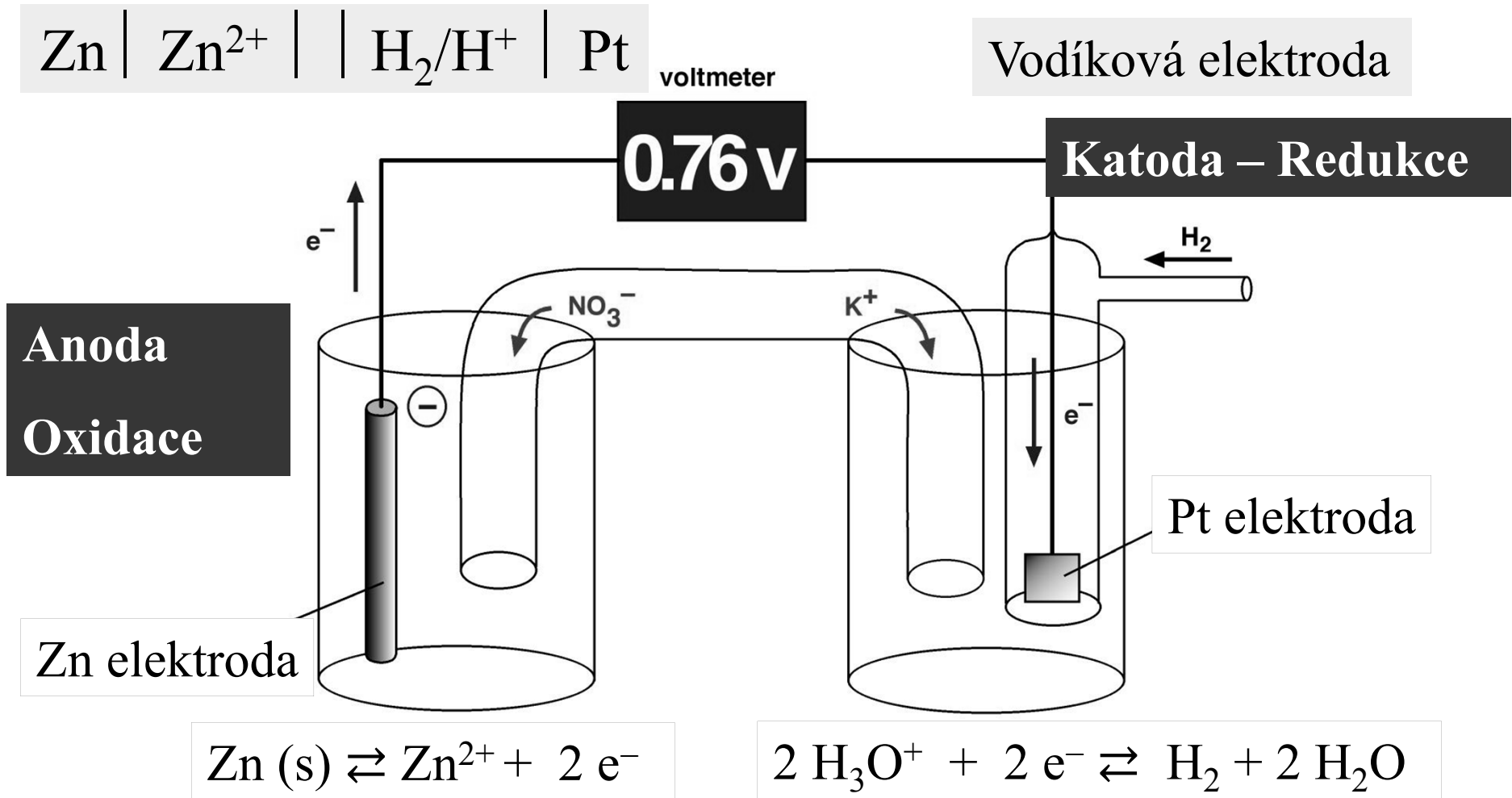
$$E_{\text{H}^+, \text{H}_2} = E^{\circ}_{\text{H}^+, \text{H}_2} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{p(\text{H}_2)}{[\text{H}^+]^2}$$

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

$$E = 0$$



# Standardní vodíková elektroda



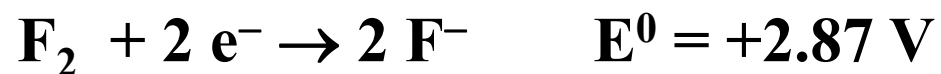
## Elektrochemická řada napětí

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

	Redoxní pár	E <sup>0</sup> , V	
<b>Silná oxidovadla</b>	$2 \text{OF}_2 + 4 e^{-} \rightarrow 4 \text{F}^{-} + \text{O}_2$	+3.20	<b>Redukce běží dobře</b>
	$\text{F}_2 + 2 e^{-} \rightarrow 2 \text{F}^{-}$	+2.87	
	$\text{MnO}_4^{-} + 8 \text{H}^{+} + 5 e^{-} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$	+1.51	
	$\text{Cl}_2 + 2 e^{-} \rightarrow 2 \text{Cl}^{-}$	+1.36	
	$\text{Cu}^{2+} + 2 e^{-} \rightarrow \text{Cu}$	+0.34	
<b>Silná redukovadla</b>	$2 \text{H}_3\text{O}^{+} + 2 e^{-} \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	0.00	<b>Oxidace běží dobře</b>
	$\text{Fe}^{2+} + 2 e^{-} \rightarrow \text{Fe}$	-0.44	
	$\text{Zn}^{2+} + 2 e^{-} \rightarrow \text{Zn}$	-0.76	
	$\text{Na}^{+} + e^{-} \rightarrow \text{Na}$	-2.71	
	$\text{Li}^{+} + e^{-} \rightarrow \text{Li}$	-3.04	

# Standardní redukční potenciály

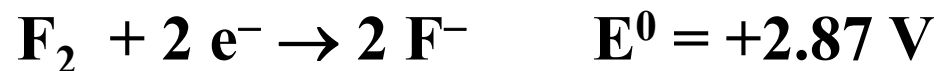
## Standardní redukční potenciál



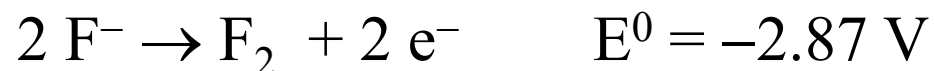
(Standardní oxidační potenciál)      opačné znaménko



## Standardní redukční potenciály



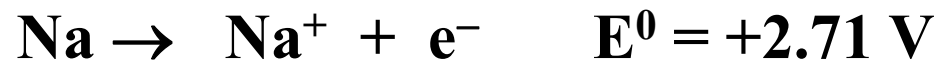
**F<sub>2</sub> je silné oxidační činidlo**



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

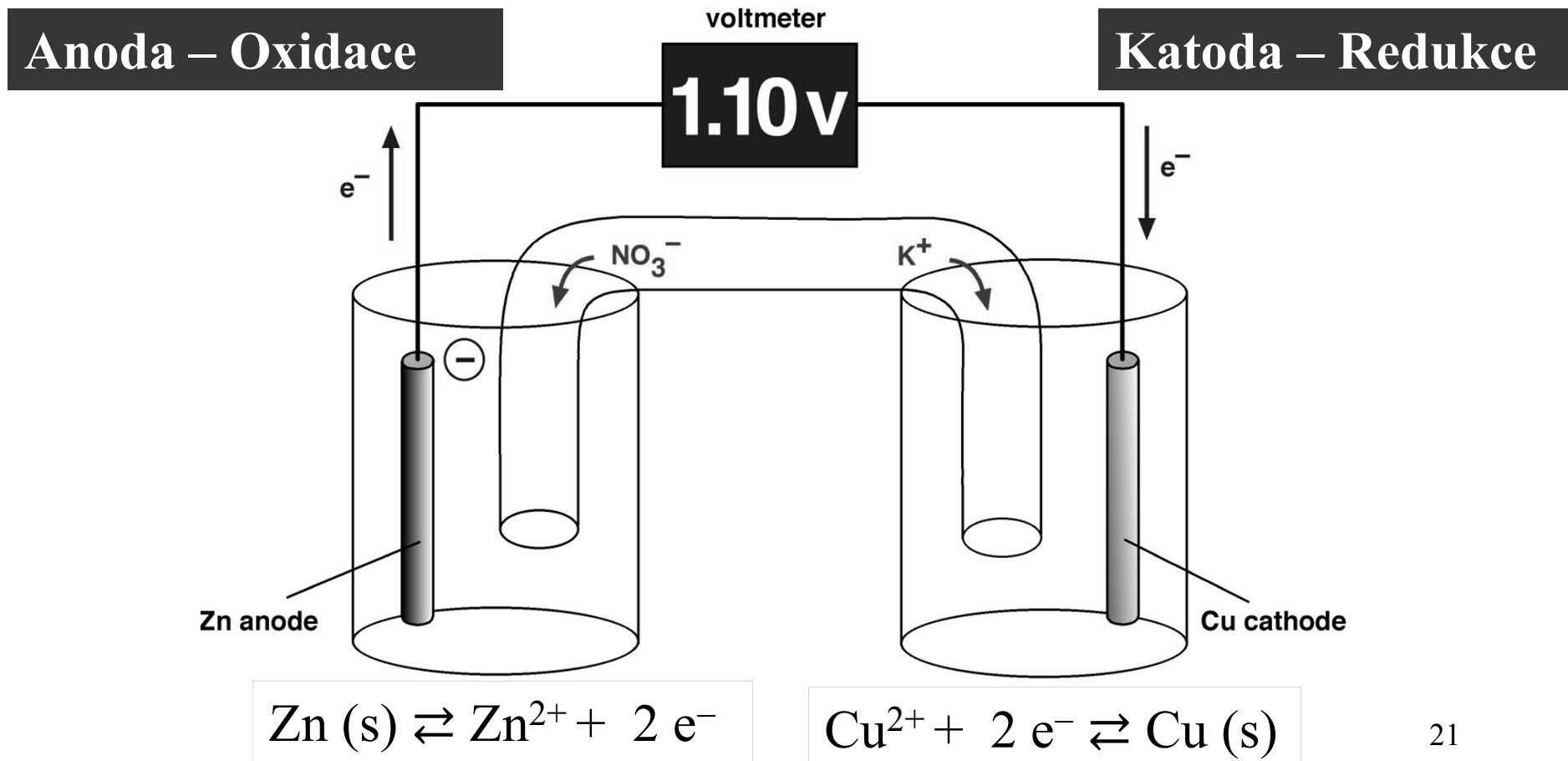
záporná hodnota E<sup>0</sup>



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**

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

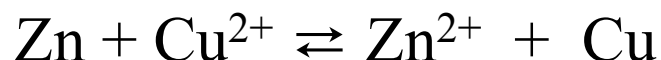
**Konvence!!!**

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

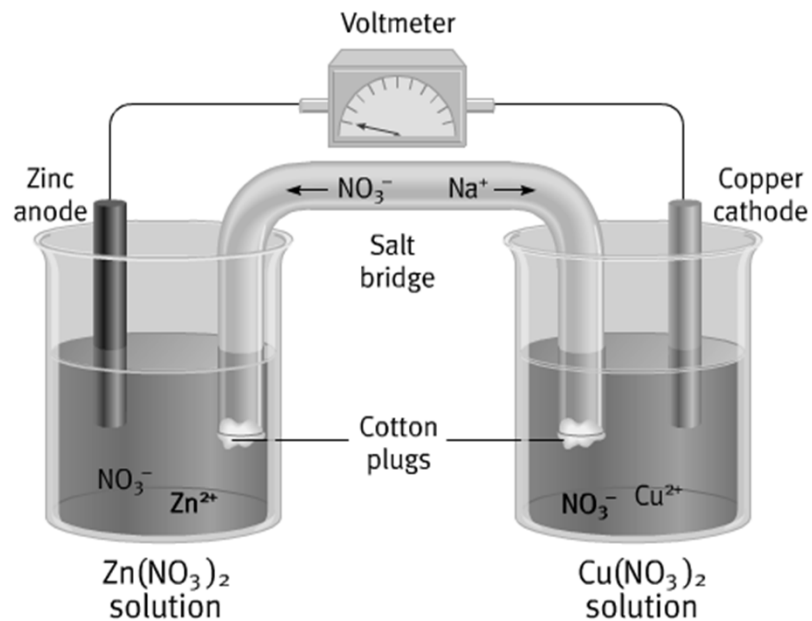
$[\text{M}^{n+}] = 1 \text{ M}$        $E_{\text{čl}}$  intenzivní veličina, **nenásobit n!!!**

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

**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 ( $-W$ )

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

F = Faradayova konstanta = náboj 1 molu elektronů

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

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



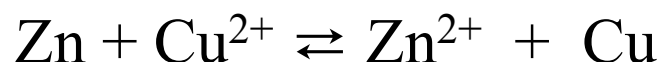
## Volná energie

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

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

Metoda měření  $\Delta G^0$  pro reakce

## Nernstova rovnice



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

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

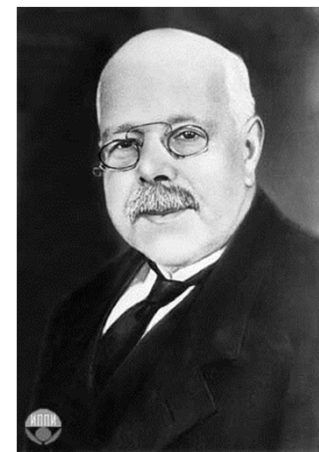


$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$$



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

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



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 odebrání 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,...)



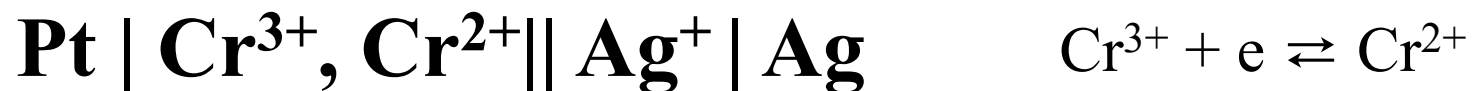
$$E_{Fe^{3+}, Fe^{2+}} = E^0_{Fe^{3+}, Fe^{2+}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}$$

Nernstova-Petersova rovnice

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

## Redoxní elektrody

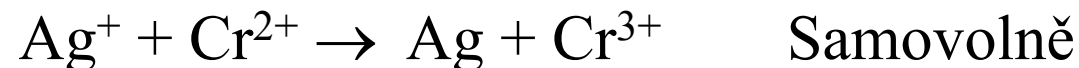
Elektroda z inertního kovu ponořená do roztoku oxidované a redukované formy (kation kovu, organická sloučenina,...)



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

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

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



## Redoxní elektrody

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

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

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

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

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

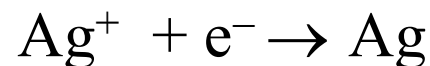
**Měření rovnovážné konstanty  $K_{\text{eq}}$**

## Koncentrační galvanický článek

Anoda



Katoda



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

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

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

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

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

$$E_{\text{čl}} > 0$$

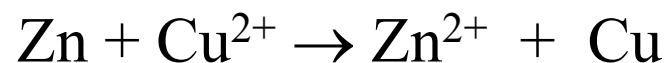
$$E_{\text{čl}} = 0$$

$$E_{\text{čl}} < 0$$

# Články

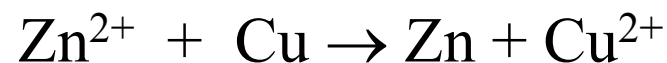
## Galvanický

Spontánní redoxní reakce  
produkuje elektrický proud



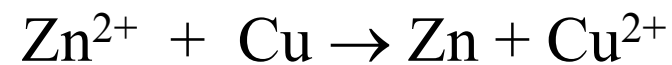
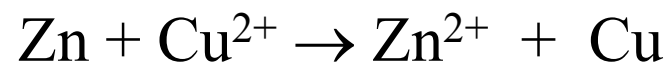
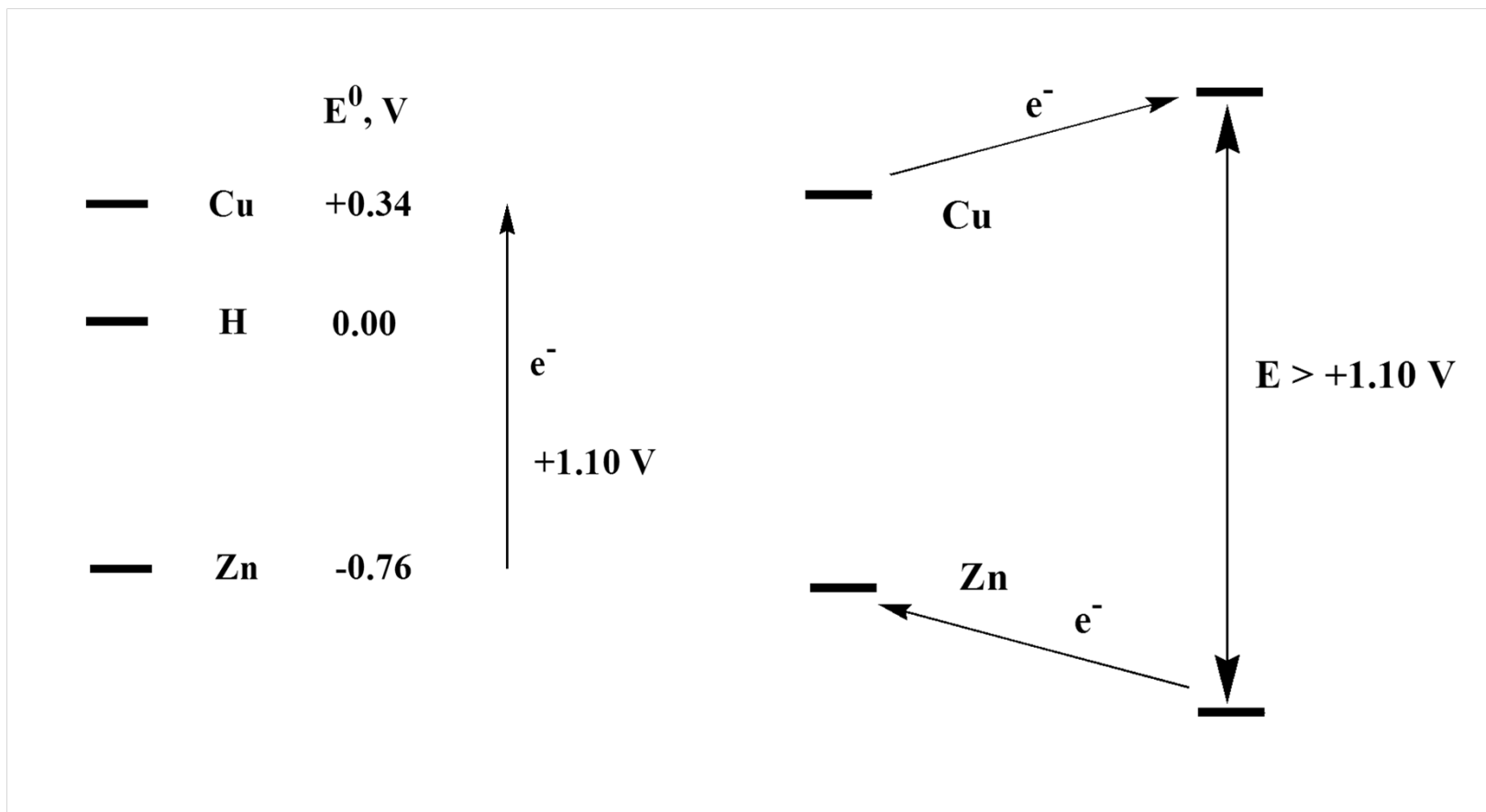
## Elektrolytický

Reakce, které neběží spontánně  
mohou být hnány dodanou  
elektrickou prací





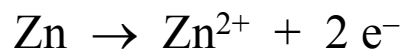
# Galvanický a elektrolytický článek



## Záporná elektroda

### *Galvanický článek*

1) Elektrony produkovány - proud odebírán



Oxidace = Anoda

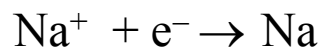
2) Elektrony dodány a spotřebovány - nabíjení



Redukce = Katoda

### *Elektrolytický článek*

Elektrony dodávány a spotřebovány



Redukce = Katoda

## Kladná elektroda

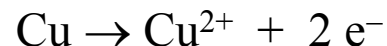
### *Galvanický článek*

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

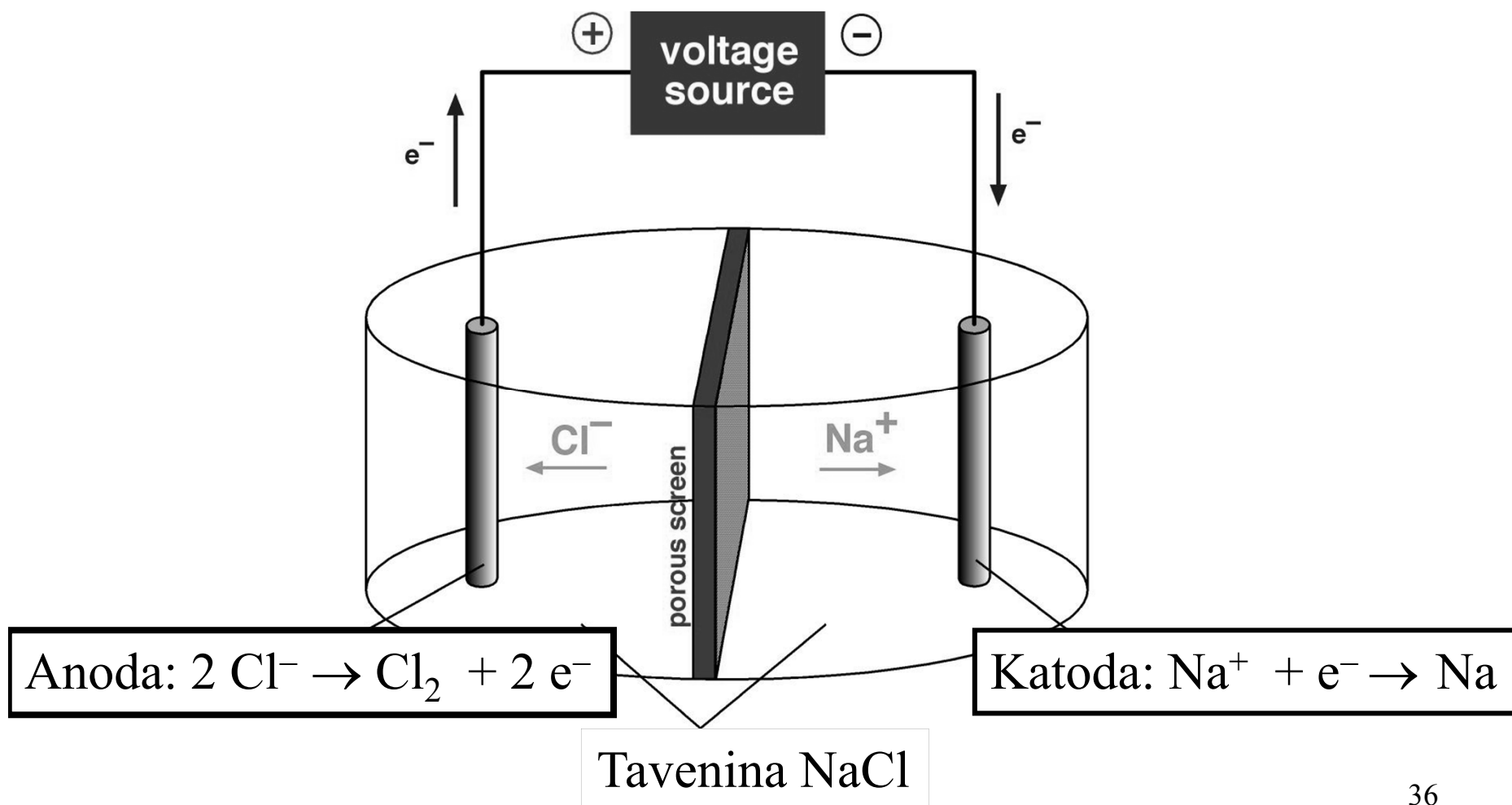
Elektrody: inertní Pt, C, Ti, Hg, Fe,....

Taveniny solí:

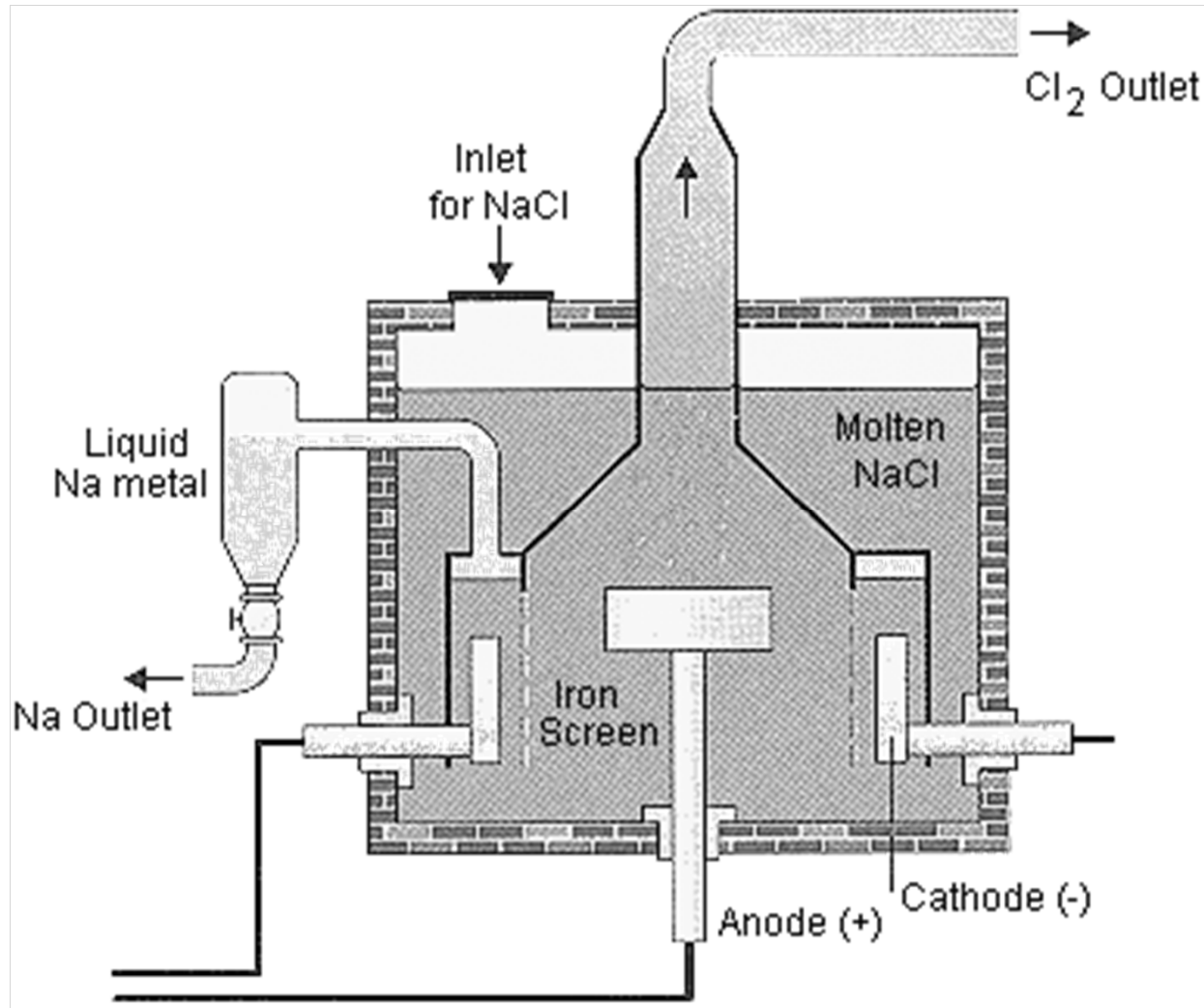
Katoda:  $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$

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:

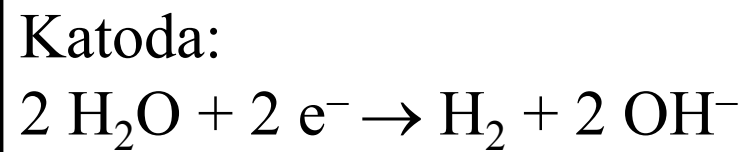
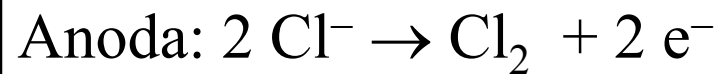
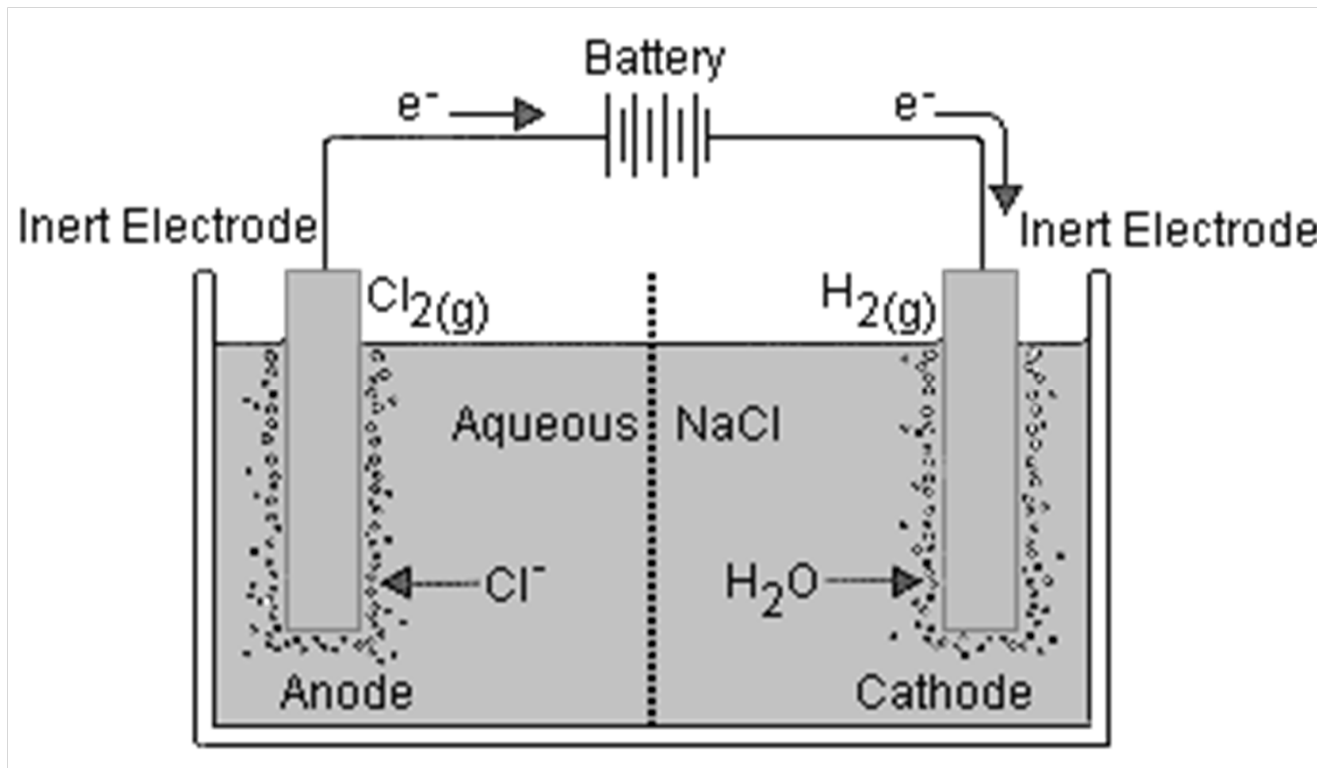
Katodická redukce  $2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$   $E^0 = -0,83 \text{ V}$

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

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

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

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 AgNO<sub>3</sub>

Kapacita baterie

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

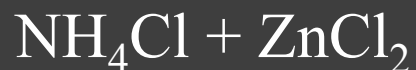
# Primární elektrochemické zdroje proudu

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

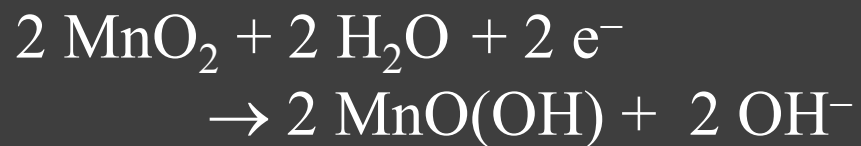
Anoda:



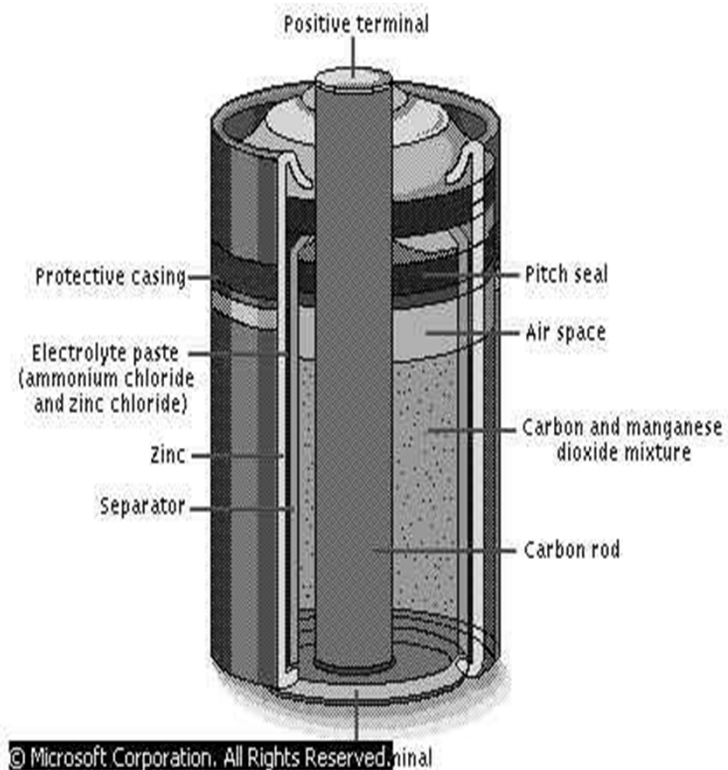
Elektrolyt:



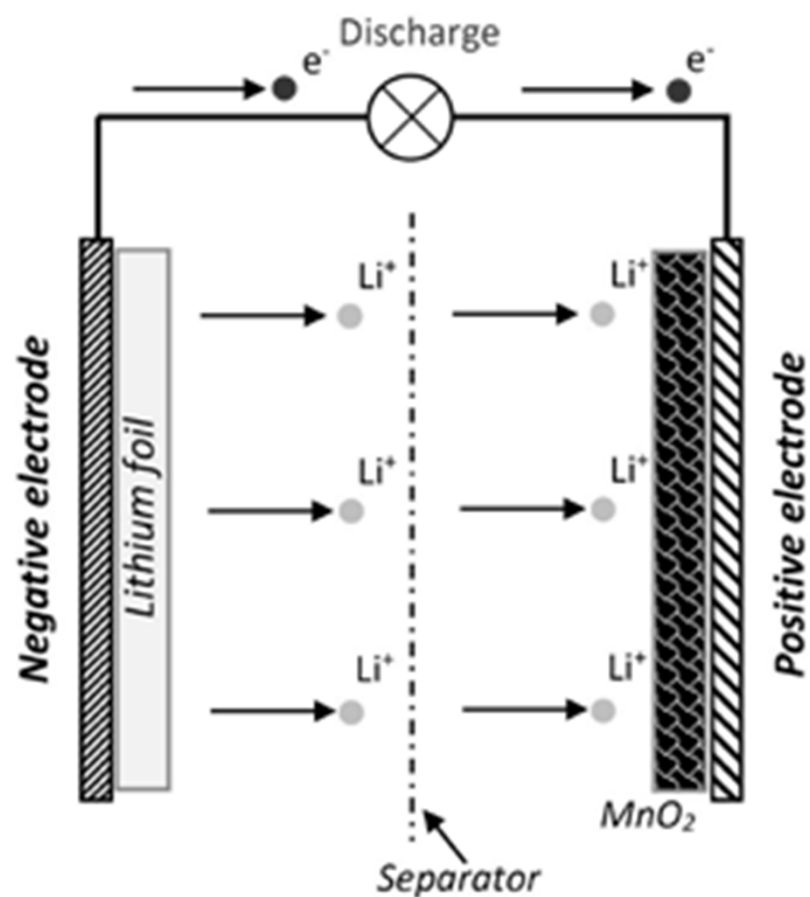
Katoda:



Leclanche, suchý článek, 1,5 V



# Primární elektrochemické zdroje proudu



ANODA

KATODA

Lithiová baterie 3,0 V  
(80 % baterií)

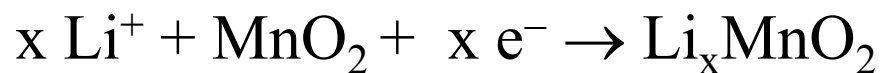
Anoda:



Elektrolyt:

diethyl karbonát + LiClO<sub>4</sub>

Katoda:



## Sekundární elektrochemické zdroje proudu

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

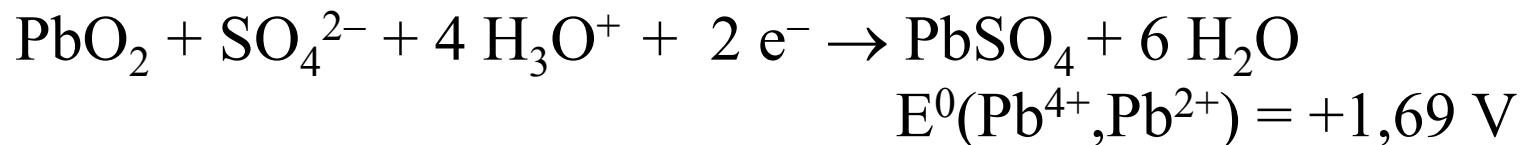


Olověný akumulátor, 2,05 V

Anoda:



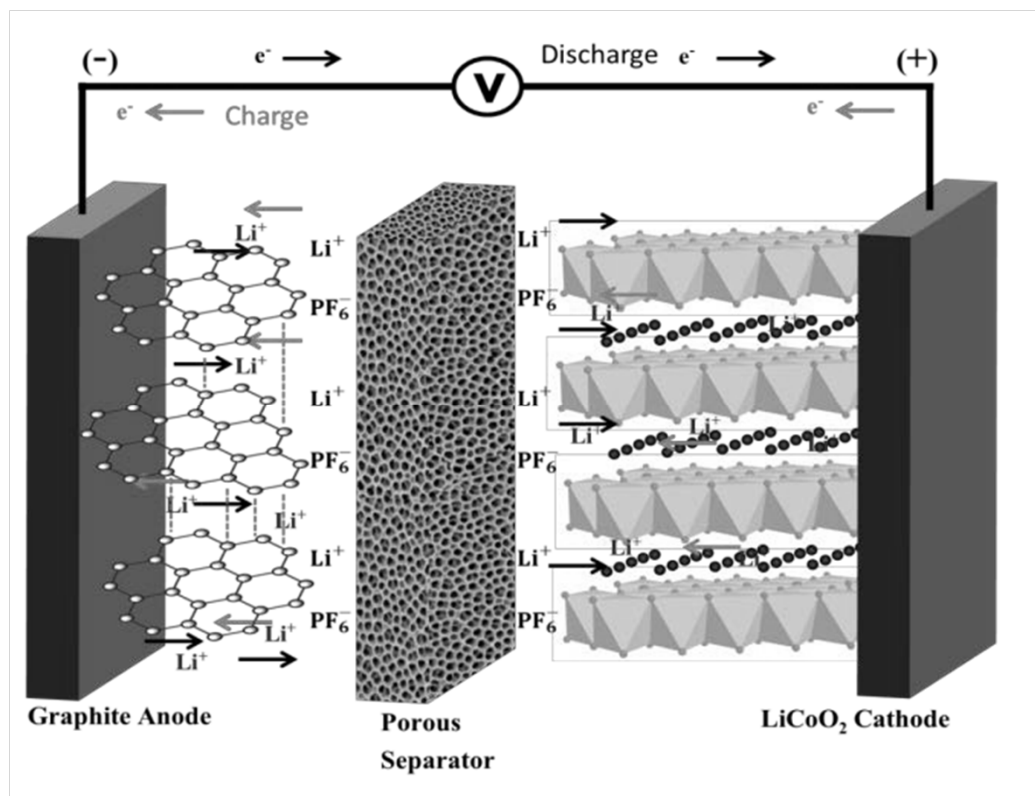
Katoda:



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

# Sekundární elektrochemické zdroje proudu

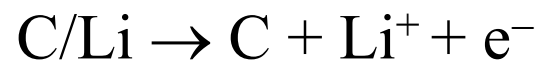
Li-ion, 4 V



ANODA

KATODA

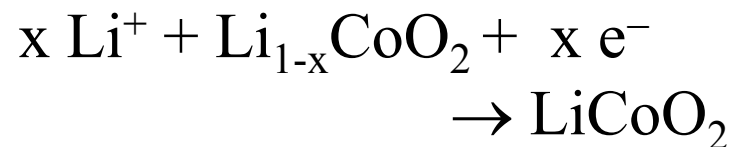
Anoda:



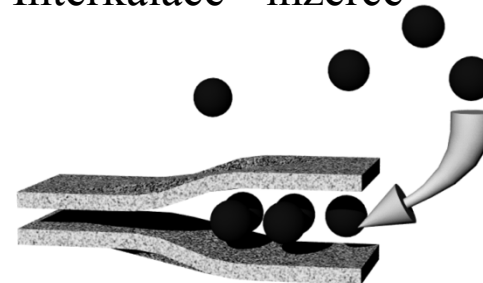
Elektrolyt:

diethyl karbonát +  $\text{LiPF}_6$

Katoda:

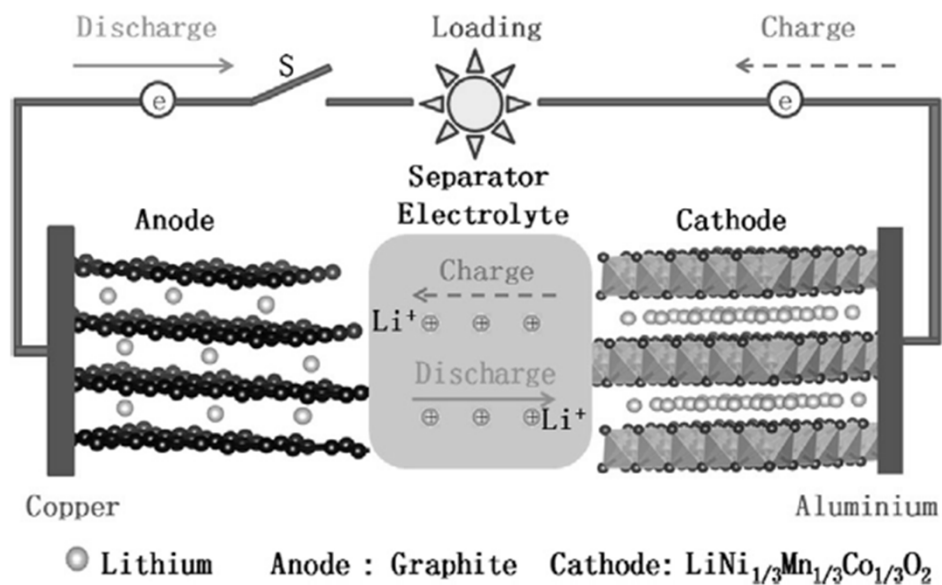


Interkalace - inzerce



# Sekundární elektrochemické zdroje proudu

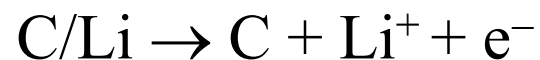
Lion, 4 V



ANODA

KATODA

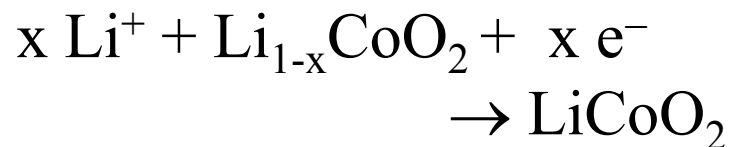
Anoda:

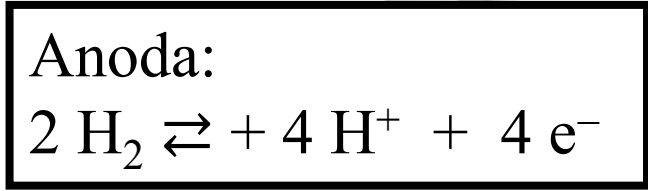
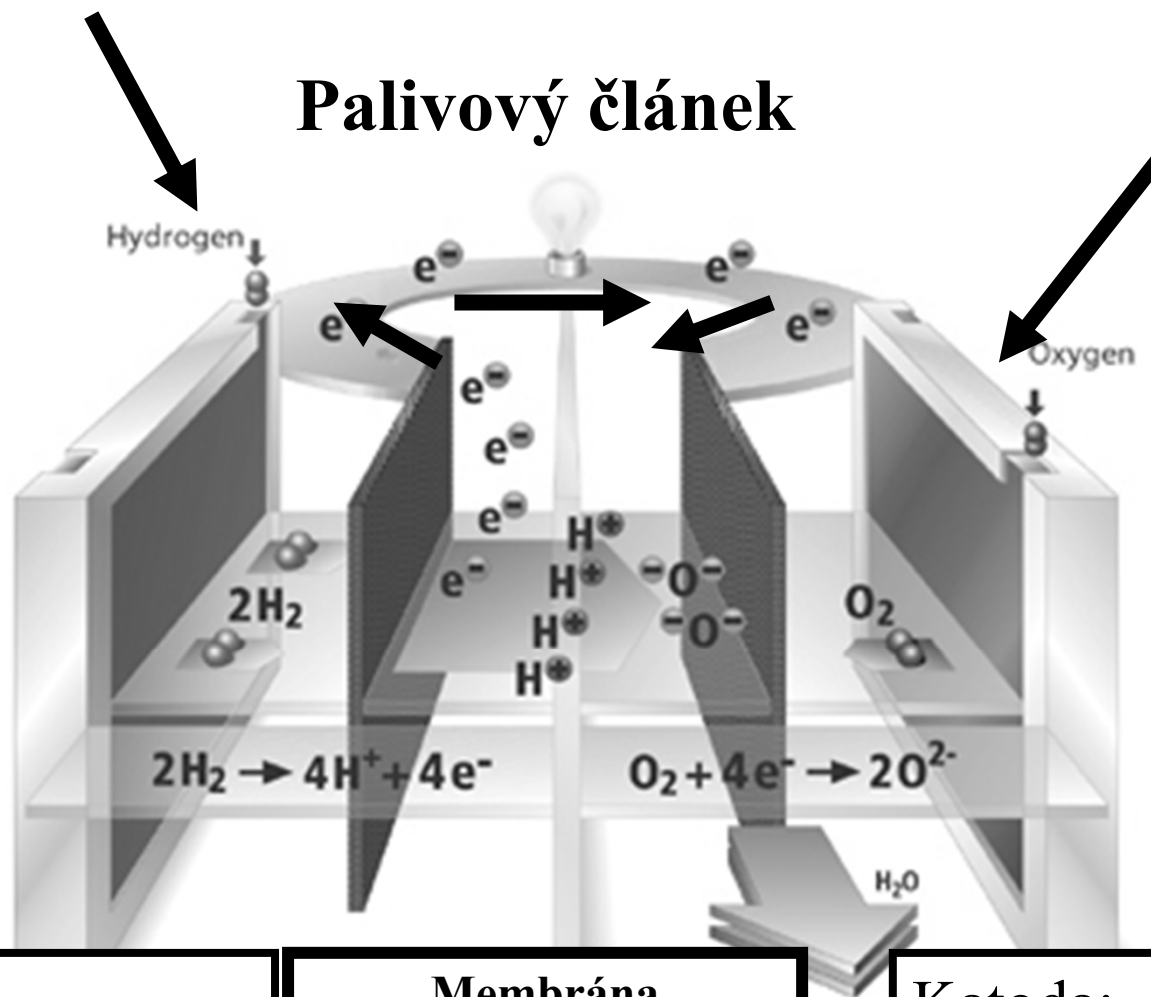


Elektrolyt:

diethyl karbonát +  $\text{LiPF}_6$

Katoda:





**Membrána  
Nafion  
Propustná jen pro  $\text{H}^+$**

