

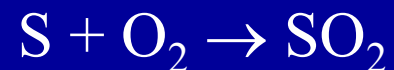
Oxidace a redukce



Antoine Lavoisier
(1743 - 1794)

Objev kyslíku – nový prvek, vyvrácení flogistonové teorie

Hoření = slučování s kyslíkem = oxidace



Redukce = odebrání kyslíku



Oxidace a redukce

Oxidace a redukce musí probíhat zároveň = **REDOXNÍ** reakce

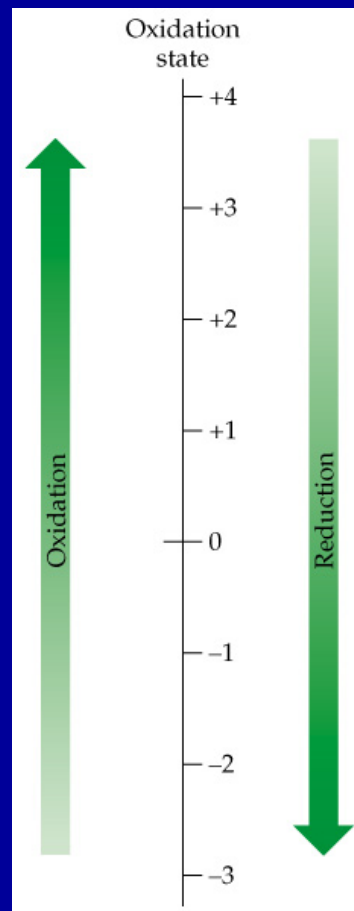
Oxidace

Ztráta elektronu
(z HOMO)

Zvýšení
oxidačního čísla

Oxidovaná forma

Méně elektronů



Redukce

Získání elektronu
(do LUMO)

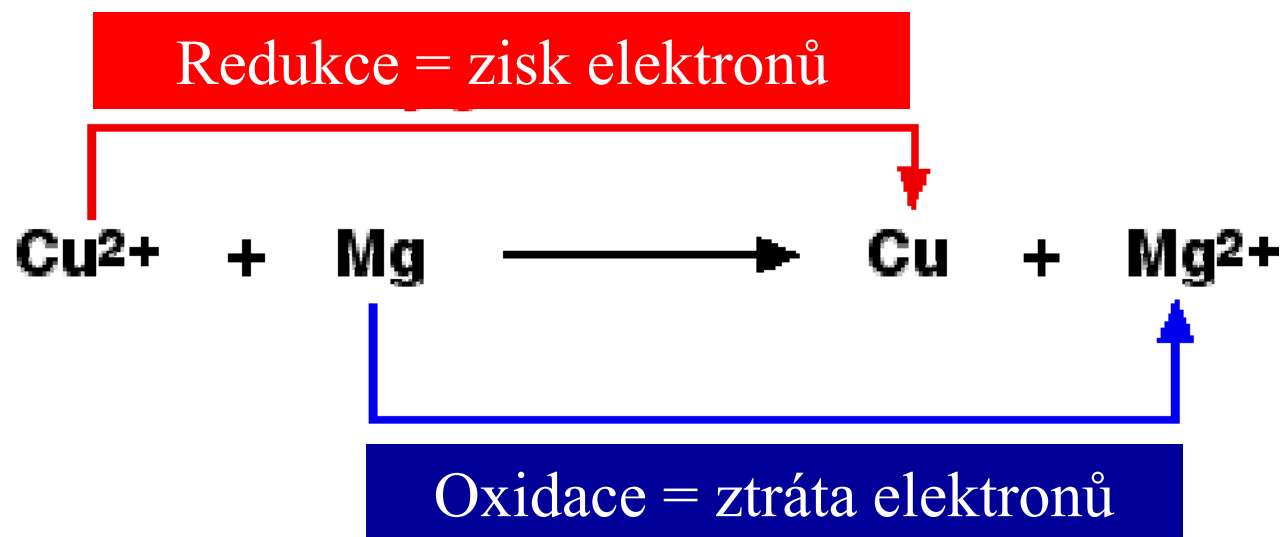
Snížení
oxidačního čísla

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



$$\begin{aligned}\chi(\text{C}) &= 2,5 \\ \chi(\text{H}) &= 2,2 \\ \chi(\text{O}) &= 3,5\end{aligned}$$

Vyčíslování redoxních rovnic

Určit oxidační stavy všech atomů ve sloučeninách

Zjistit všechny prvky, které mění oxidační stav

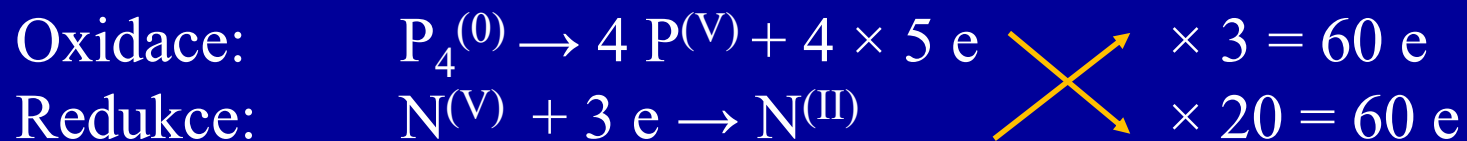
Určit oxidovadlo(a) a redukovadlo(a)

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

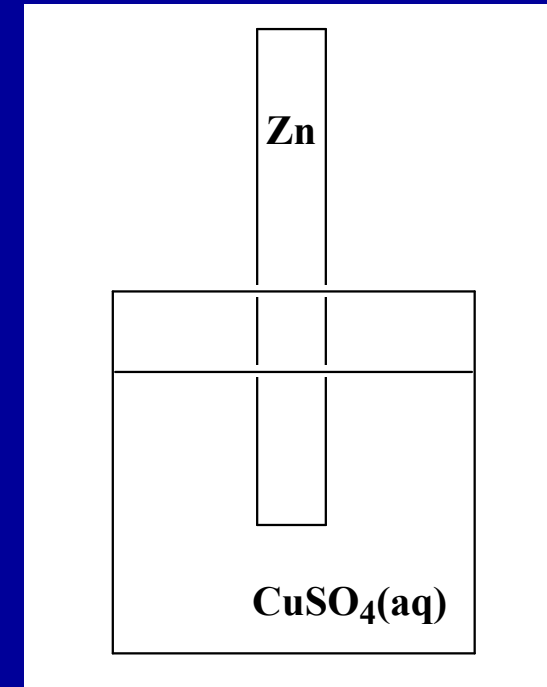


Redoxní páry: Zn^{2+}/Zn , Cu^{2+}/Cu

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

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

Těžba zlata

Loužení zlata z horniny



Cementace zlata - vysrážení z roztoku

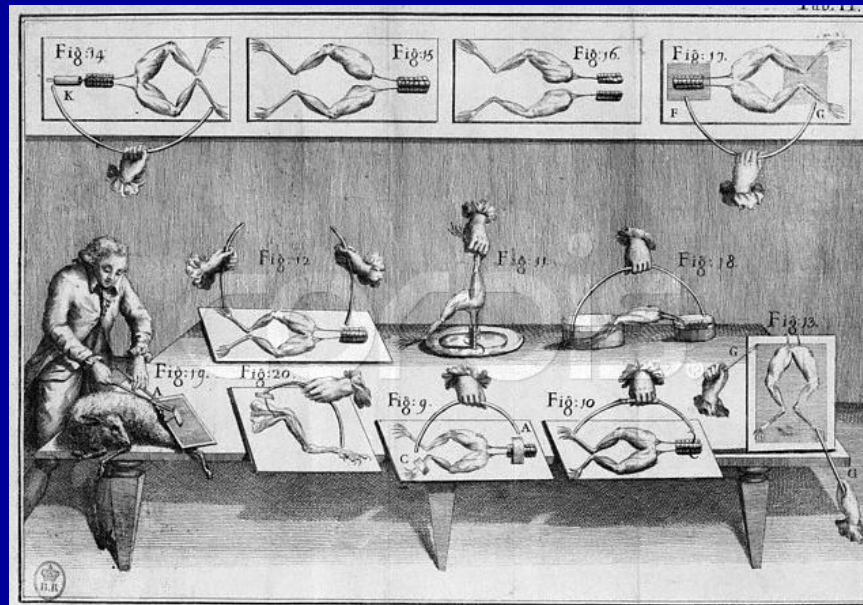
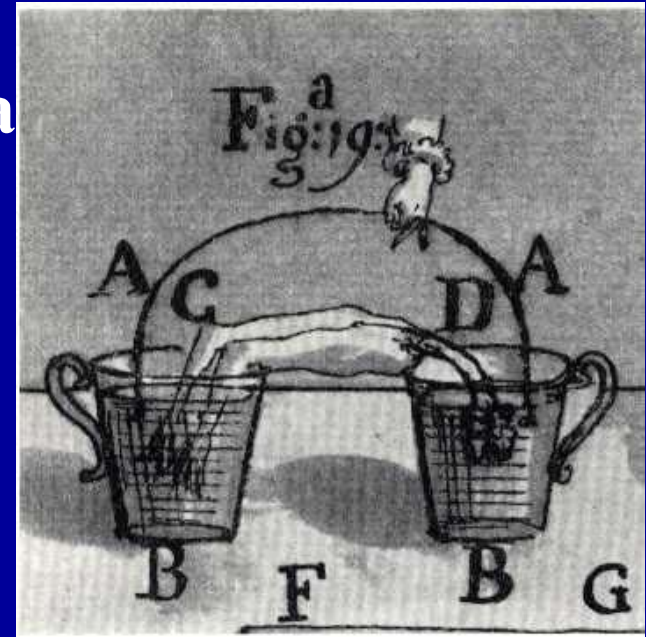


Animální elektřina

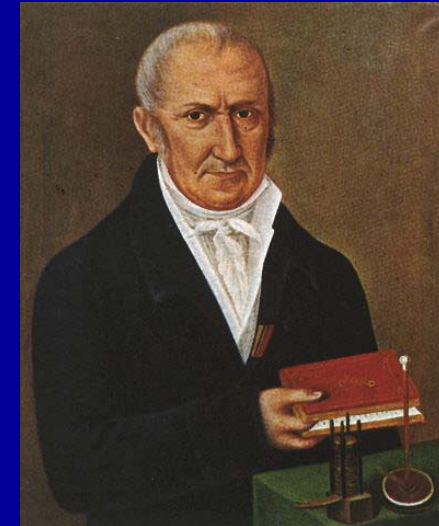
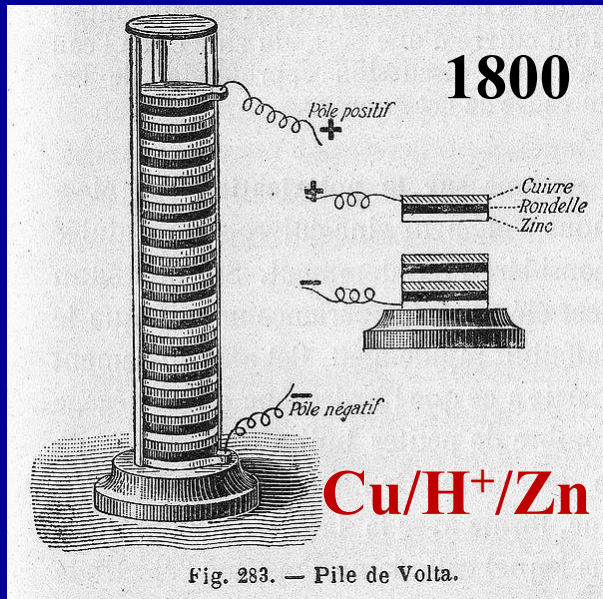


Luigi Galvani
(1737 - 1798)

1791 O elektrických
silách při pohybu svalů



Galvanické nebo voltaické články



Alessandro Volta
(1745 - 1827)

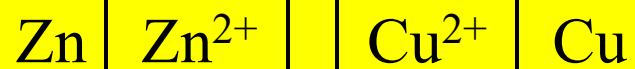
Oddělení redukce a oxidace:



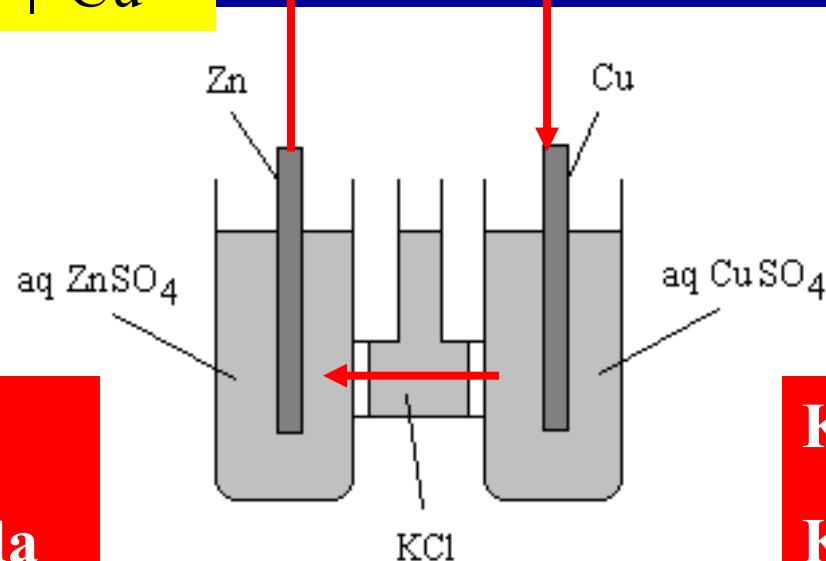
Spontánní redoxní reakce produkuje elektrický proud

Chemická energie se mění na elektrickou

Galvanický článek (Daniellův)



Proud elektronů



Anoda = Oxidace

Záporná elektroda



Katoda = Redukce

Kladná elektroda



Solný můstek

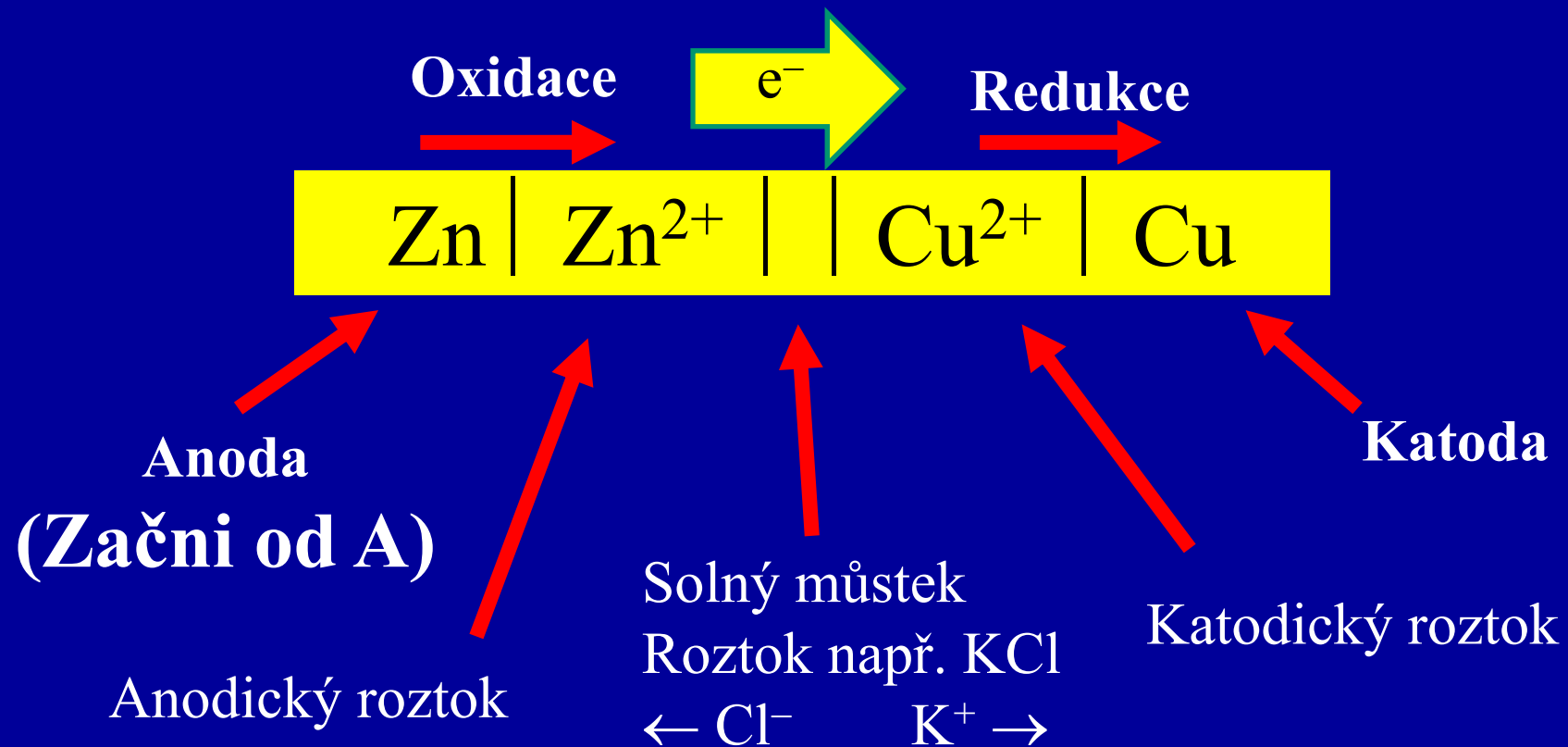
Průchod iontů, NE elektronů

Průchod proudu:

elektrony = vnějším obvodem (elektronový vodič)

ionty = elektrolytem (iontový vodič)

Schematický zápis galvanického článku



Elektrody galvanického článku

Anoda – Oxidace (sAmOhlášky)
Záporná elektroda



Pt elektroda



Katoda – Redukce (KR)
Kladná elektroda



Pt elektroda



Nernstova rovnice



E = redukční potenciál

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

E° = standardní redukční potenciál

n = počet vyměňovaných elektronů

R = plynová konstanta

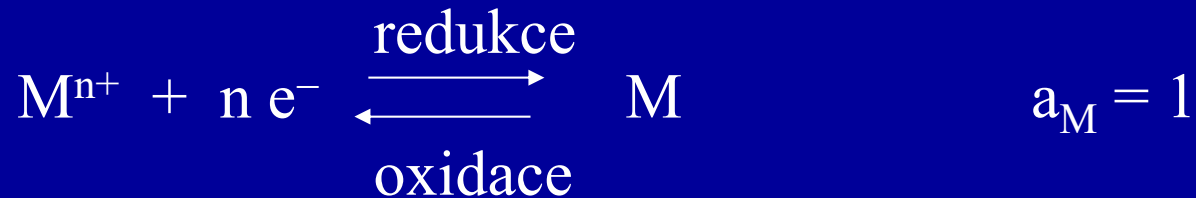
F = Faradayova konstanta = náboj 1 molu elektronů

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

Q = Reakční kvocient = [produkty] / [výchozí] = [M] / [Mⁿ⁺] 14

Kovové elektrody prvního druhu

Kov ponořený do roztoku své soli (iontů)



Nernstova rovnice

Potenciál závisí na:

- Charakteru kovu
- Koncentraci kationtu
- Teplotě

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

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

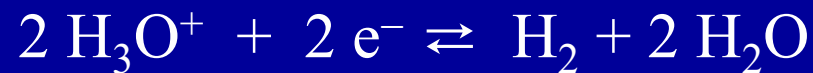
$$E = E^{\circ} + (RT/nF) \ln [\text{M}^{n+}]$$

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

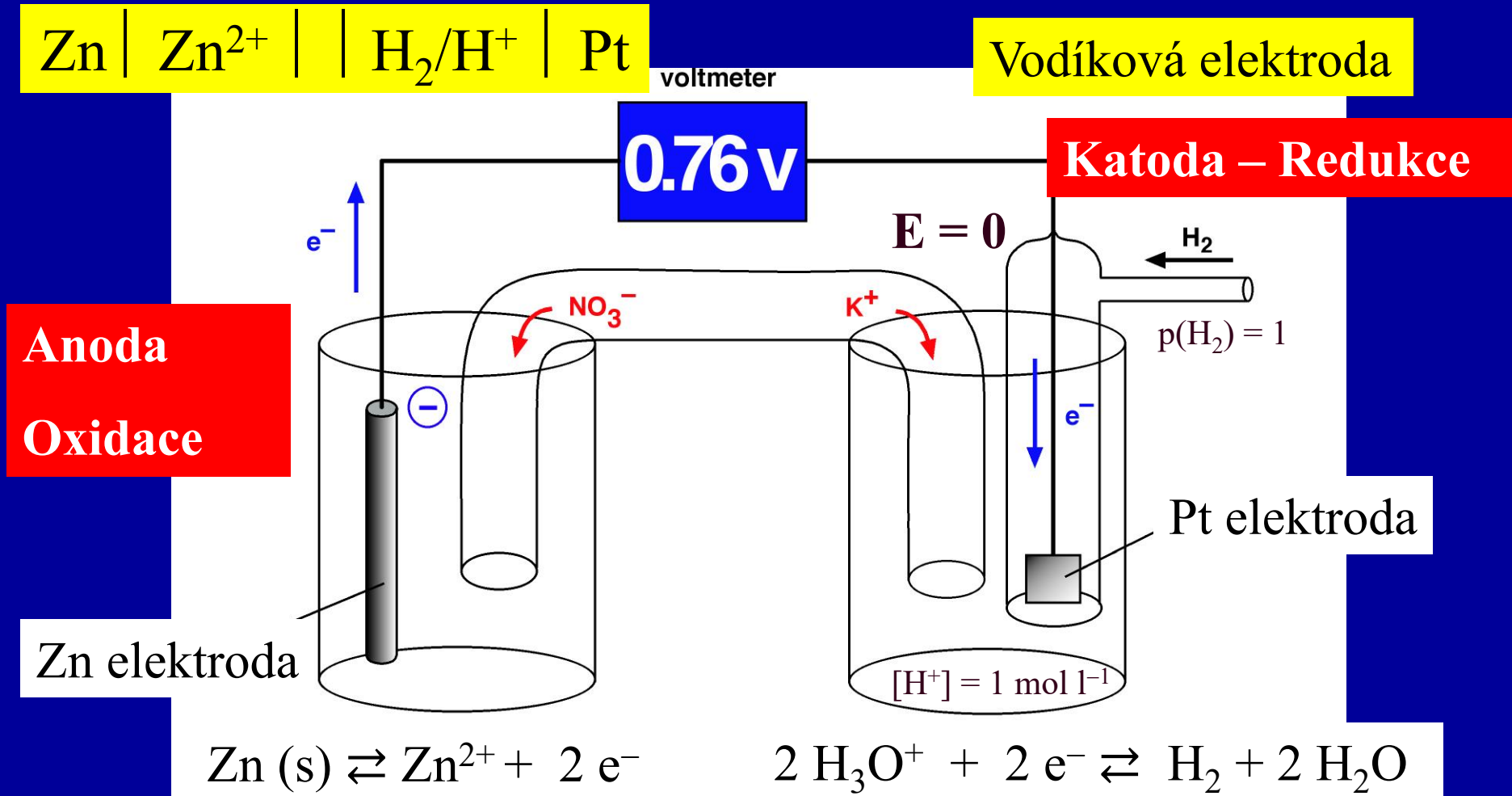


$$E_{\text{H}^+, \text{H}_2} = E^{\circ}_{\text{H}^+, \text{H}_2} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{p(\text{H}_2)}{[\text{H}^+]^2}$$

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

$$\mathbf{E = 0}$$

Standardní vodíková elektroda



Elektrochemická řada napětí

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

| | Redoxní pár | E^0 (red), V | |
|--------------------------|---|----------------|--|
| Silná oxidovadla | $2 \text{OF}_2 + 4 e^{-} \rightarrow 4 \text{F}^{-} + \text{O}_2$ | +3,20 | Redukce běží dobře → |
| | $\text{F}_2 + 2 e^{-} \rightarrow 2 \text{F}^{-}$ | +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 | |
| Silná redukovadla | $2 \text{H}_3\text{O}^{+} + 2 e^{-} \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ | 0,00 | ← Oxidace běží dobře |
| | $\text{Fe}^{2+} + 2 e^{-} \rightarrow \text{Fe}$ | -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



F₂ je silné oxidační činidlo

kladná hodnota E⁰



reakce posunuta doprava



F⁻ je slabé redukční činidlo



Na⁺ je slabé oxidační činidlo

záporná hodnota E⁰



reakce posunuta doleva



Na je silné redukční činidlo

Elektromotorické napětí článku

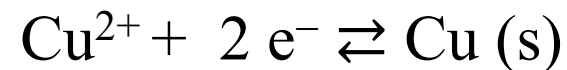
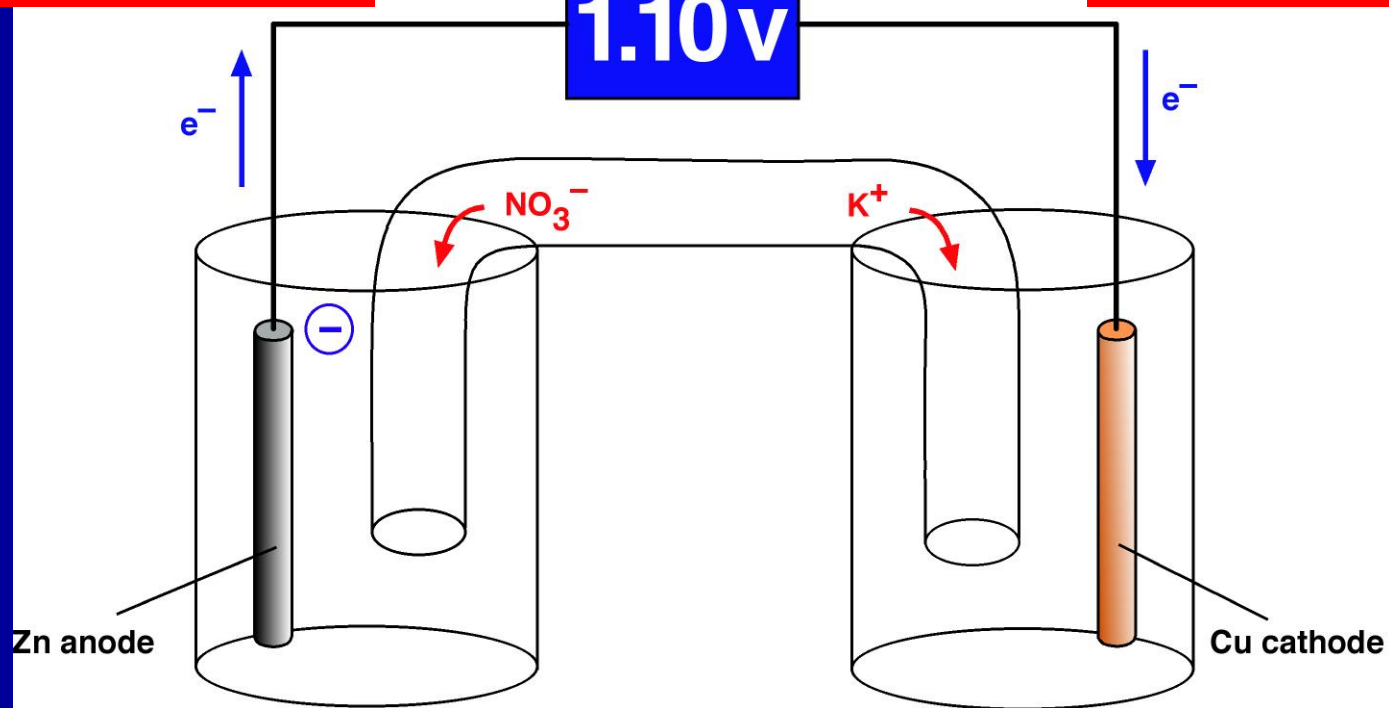
$$E_{\text{čl}} = \text{napětí článku [V]} = \text{EMS} = \text{EMF}$$

Anoda – Oxidace

voltmeter

1.10 v

Katoda – Redukce



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!!!

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

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

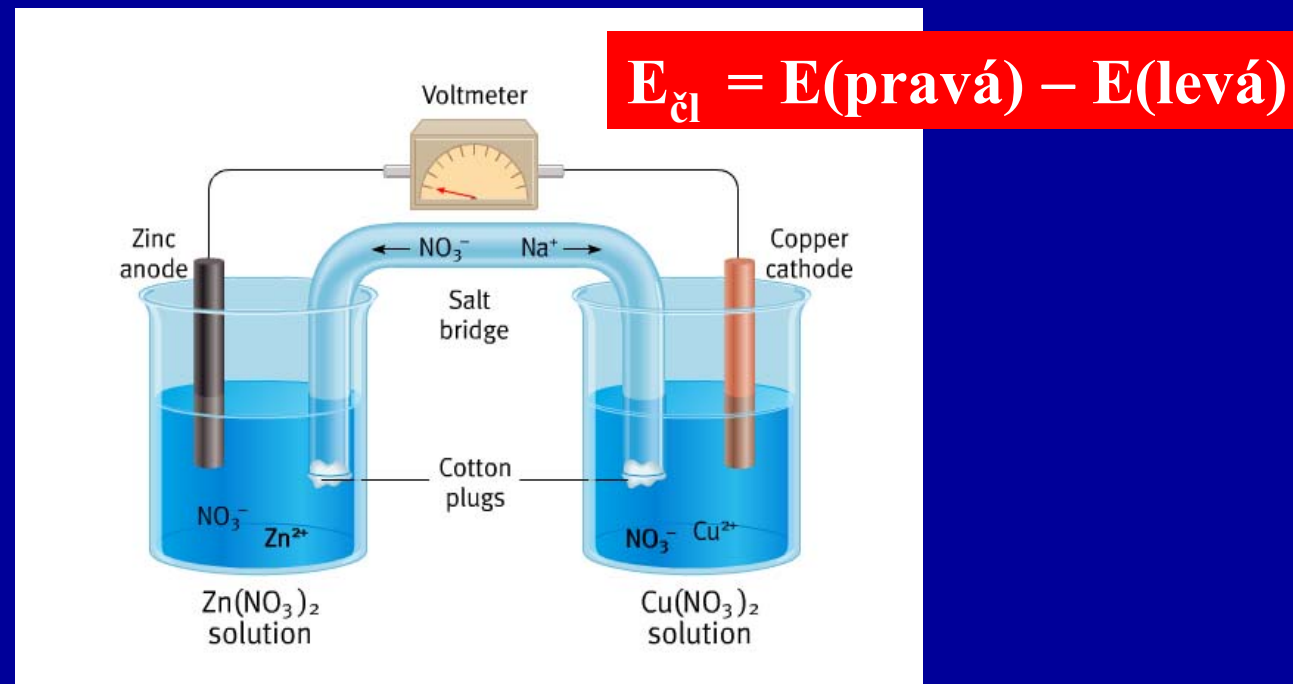
$$E_{\text{čl}}^0 = E_{\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}}^0 = +0,34 - (-0,76) = +1,10 \text{ V}$$

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



Měření $E_{\text{čl}}$ (EMS)

Anoda $\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+} \parallel \text{Cu}^{2+} \mid \text{Cu}$ Katoda



V bezproudovém stavu, $I = 0$

- Odporový můstek
- Voltmetr s vysokým vstupním odporem

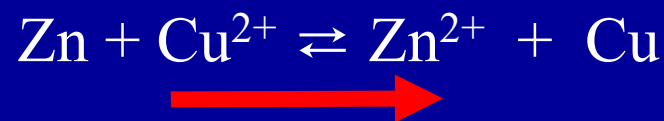
$E_{\text{čl}}$ a elektrická práce W

$$W = q \times E$$

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 ($-W$)



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

F = Faradayova konstanta = náboj 1 molu elektronů

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

$$\Delta G_r = -n F E_{\text{čl}}$$

Volná energie ΔG^0_r

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

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



$E_{\text{čl}} > 0$ reakce běží samovolně

Přeměna chemické energie na elektrickou

Metoda měření ΔG^0_r pro redoxní reakce

Nernstova rovnice



$$\Delta G = -n F E_{\text{čl}}$$

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

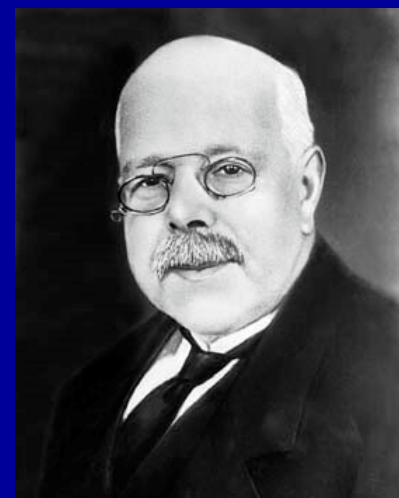
$$\Delta G^0 = -n F E_{\text{čl}}^0$$

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

$$-n F E_{\text{čl}} = -n F E_{\text{čl}}^0 + RT \ln Q$$

(podělíme rovnicí $-n F$)

$$E_{\text{čl}} = E_{\text{čl}}^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q$$



Walther Hermann Nernst
(1864 - 1941)

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

pak $E_{\text{čl}} > 0$

Rovnováha v článku

$Q \rightarrow K$ **V rovnováze $\Delta G = 0$ a pak $Q = K$**

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

$\Delta G = 0$ článek v rovnováze



$$\Delta G = -n F E_{\text{čl}}$$

$$K = [\text{Zn}^{2+}]_{\text{rovn}} / [\text{Cu}^{2+}]_{\text{rovn}}$$

$E_{\text{čl}} = 0$ baterie vybitá

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,...)



Anoda = oxidace

Katoda = redukce



Redukční potenciál

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

Nernstova-Petersova rovnice pro redukční potenciál (ox + e \rightleftharpoons red)

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

Redoxní elektrody

Napětí článku $E_{\text{čl}}$



Anoda = oxidace



Katoda = redukce



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

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

$$= +0,80 \text{ V} - (+0,77 \text{ V}) = +0,03 \text{ V} \quad \text{Kladný}$$



$$E_{\text{ox,red}} = E^0_{\text{ox,red}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}}$$
$$a = [\text{M}^{n+}] = 1 \text{ mol l}^{-1}$$

Redoxní elektrody

V rovnováze $E_{\text{čl}} = 0$

$$E^{\text{red}}(\text{pravá}) = E^{\text{red}}(\text{levá})$$

$$E_{\text{red}} = E^0_{\text{red}} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{red}]}{[\text{ox}]}$$

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

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

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

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}] [\text{Ag}^+]}$$

Měření rovnovážné konstanty K_{eq} pro $\text{Ag}^+ + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Ag} + \text{Fe}^{3+}$

Koncentrační galvanický článek



Anoda



Katoda



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

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

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

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

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

$$E_{\text{čl}} > 0$$

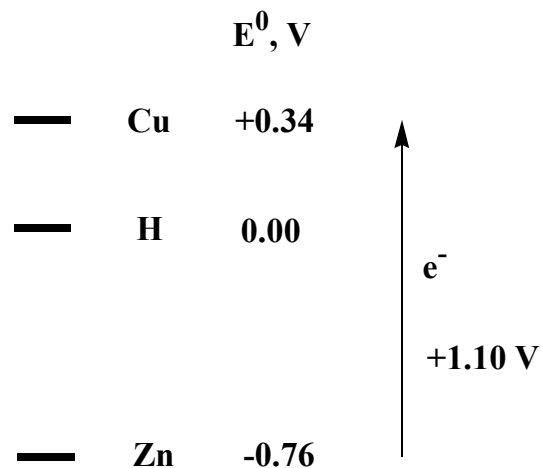
$$E_{\text{čl}} = 0$$

$$E_{\text{čl}} < 0$$

Galvanický a elektrolytický článek

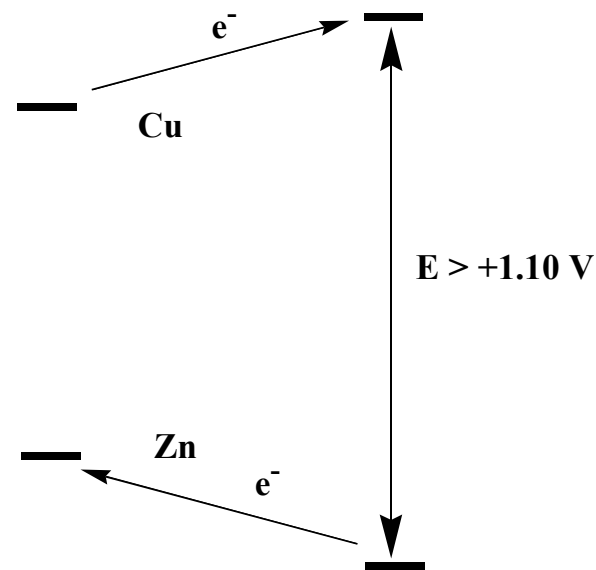
Galvanický

Spontánní redoxní reakce
produkuje elektrický proud



Elektrolytický

Reakce, které neběží spontánně mohou
být hnány dodanou elektrickou prací



Záporná elektroda

Galvanický článek

1) Elektrony produkovány - proud odebírán



Oxidace = Anoda

2) Elektrony spotřebovány - nabíjení



Redukce = Katoda

Kladná elektroda

Galvanický článek

1) Elektrony spotřebovány - proud z obvodu dodáván



Redukce = Katoda

2) Elektrony odebírány - nabíjení



Oxidace = Anoda

Elektrolytický článek

Elektrony dodávány a spotřebovány



Redukce = Katoda

Elektrolytický článek

Elektrony odebírány



Oxidace = Anoda

Elektrolýza

Elektrolyt: vodné roztoky, taveniny

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

Taveniny solí:

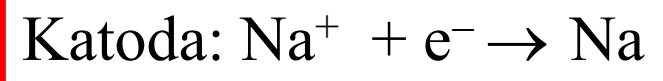
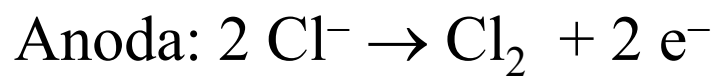
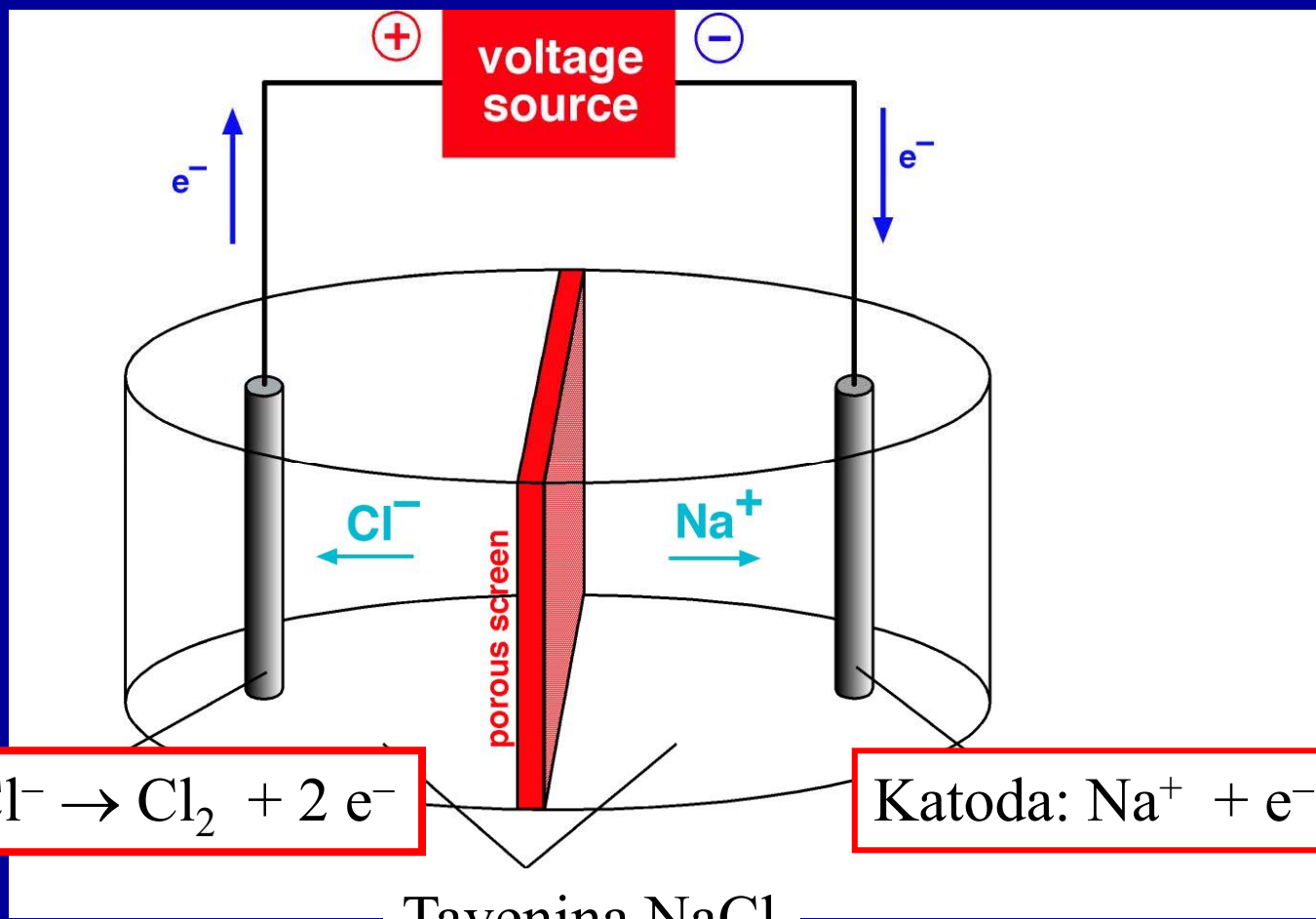
Elektrony dodávány a spotřebovány

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

Elektrony odebírány

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

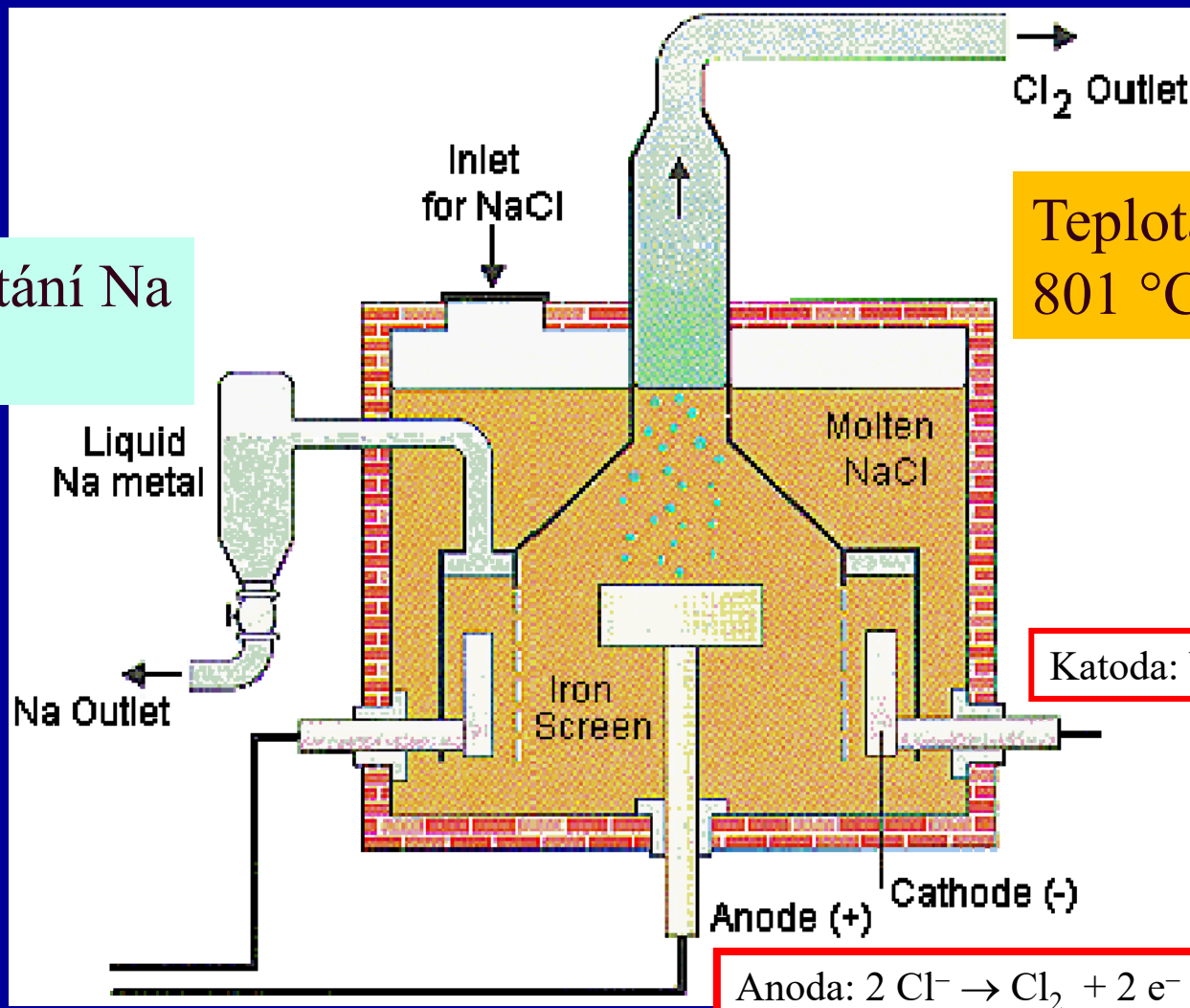
Elektrolýza taveniny NaCl



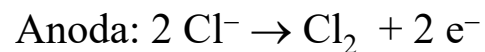
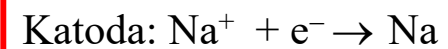
Tavenina NaCl

Elektrolýza taveniny NaCl

Teplota tání Na
97,8 °C



Teplota tání NaCl
801 °C



Elektrolýza vodných roztoků

Vodné roztoky solí:

Elektrodovým reakcím může podléhat **rozpouštědlo** nebo **ionty**

Voda:

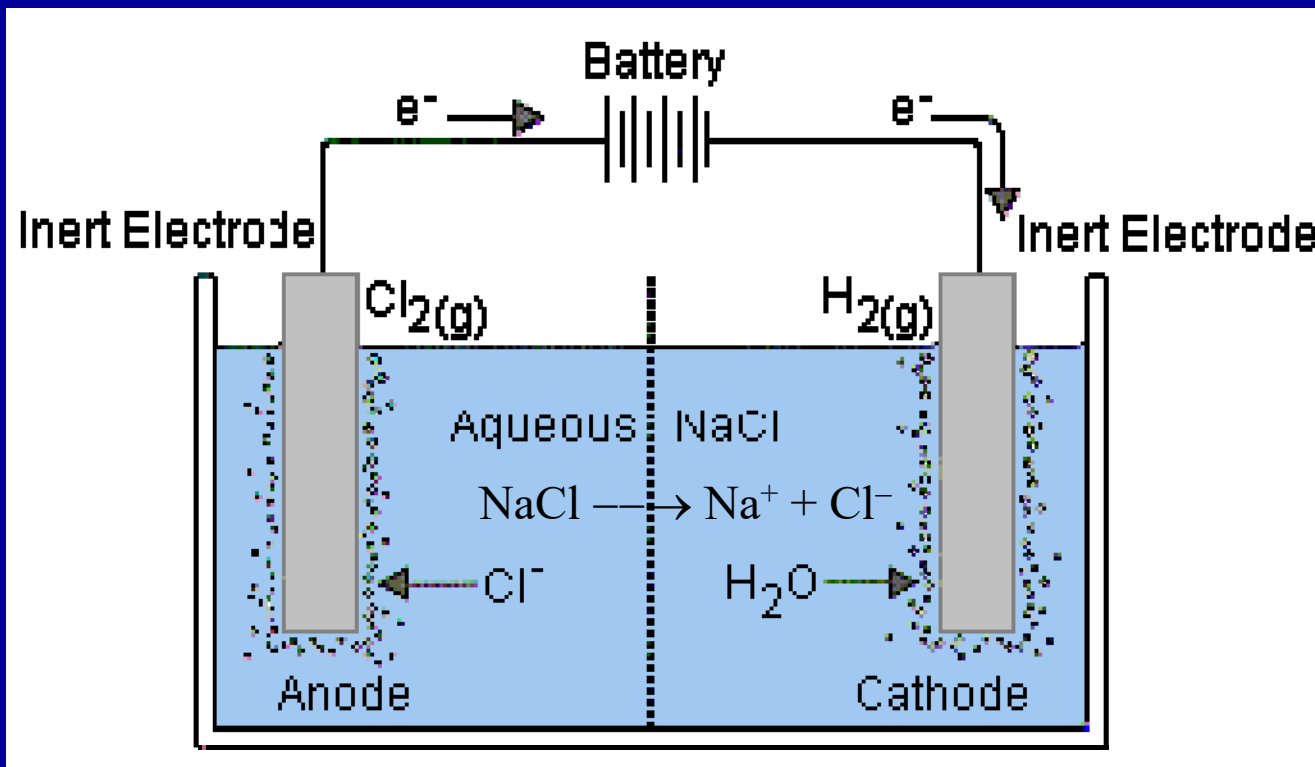
Katodická redukce $2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$ $E^0 = -0,83 \text{ V}$

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

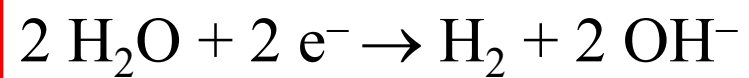
Elektrolýza vodných roztoků



Anoda:



Katoda:



Faradayův zákon

Faradayova konstanta

$$\begin{aligned} 1 \text{ F} &= \text{náboj 1 molu elektronů} = N_A \times e = \\ &= 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C} = \\ &= 96487 \text{ C mol}^{-1} \end{aligned}$$

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

Neměříme náboj, ale proud a čas

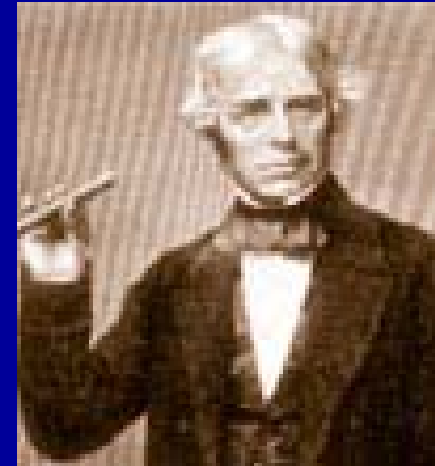
$$\mathbf{I = q / t} \quad 1 \text{ A} = 1 \text{ C za 1 s}$$

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: $m(M) = n(M) A_r$



Michael Faraday
(1791 - 1867)

1833 Množství vyloučené
látky při elektrolýze je
přímo úměrné prošlému
náboji

$$m = \frac{A_r I t}{n F}$$

Faradayův zákon

$$m = \frac{A_r It}{nF}$$

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_3

Kapacita baterie

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

Primární elektrochemické zdroje proudu

Primární = po vybití znehodnoceny, produkty stabilní, nevratná reakce

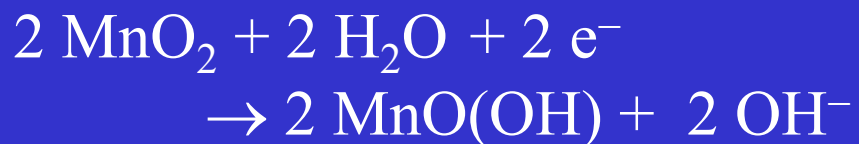
Anoda:



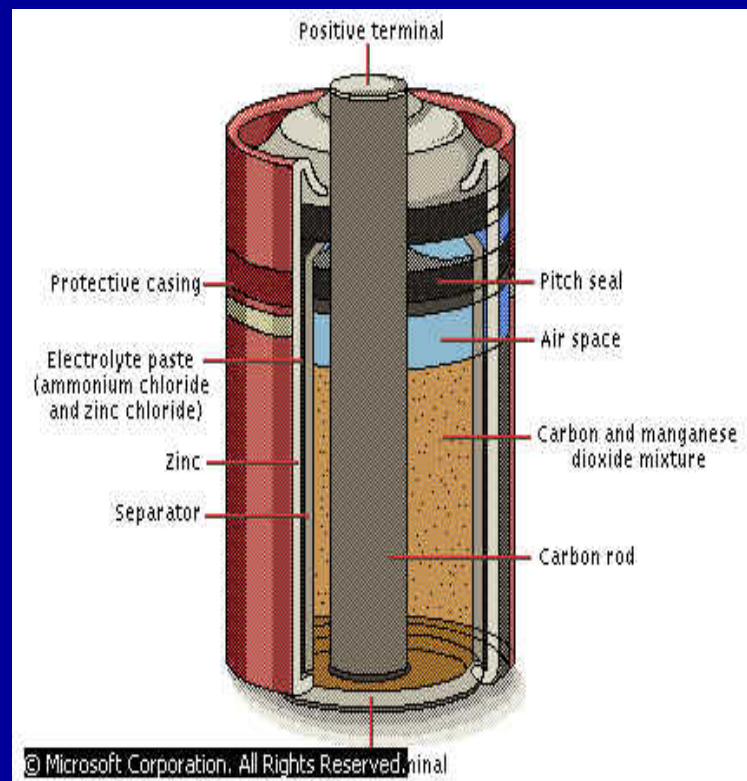
Elektrolyt:



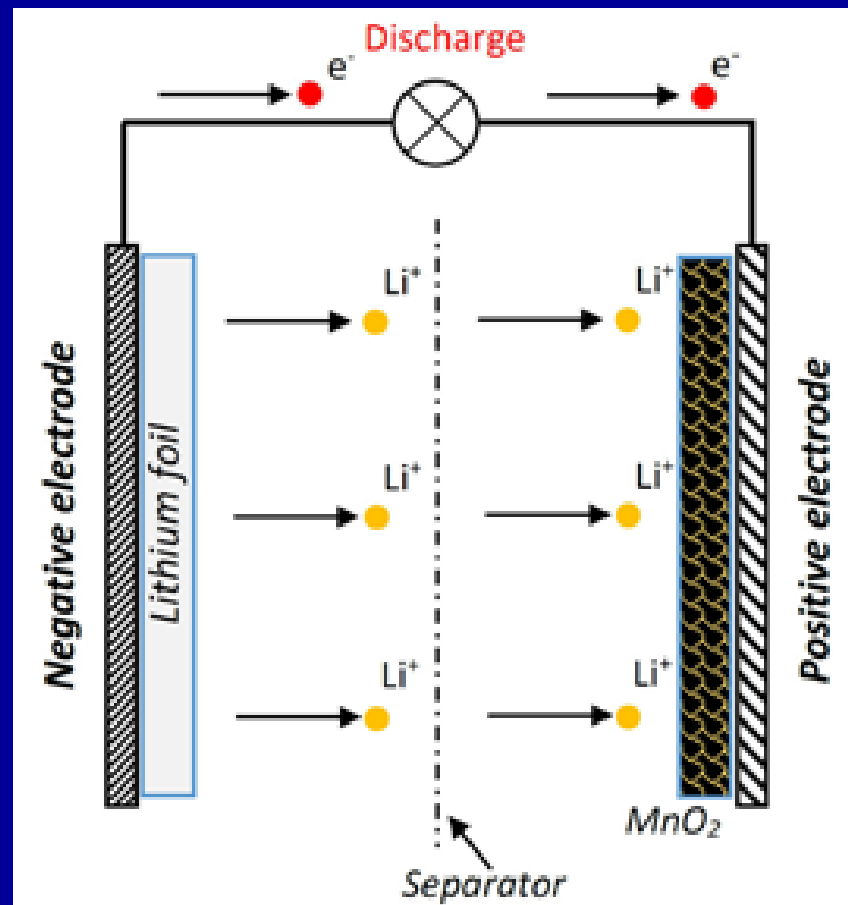
Katoda:



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

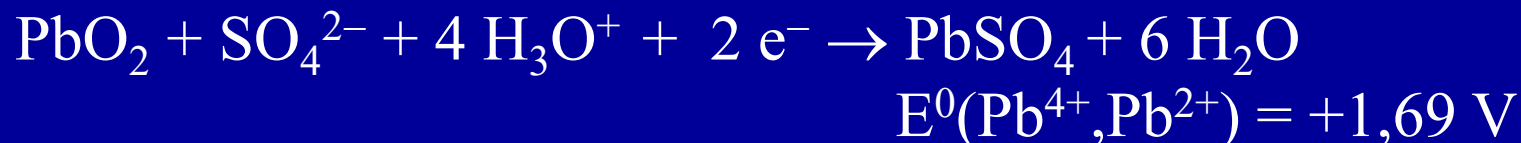


Olověný akumulátor, 2,05 V

Anoda:

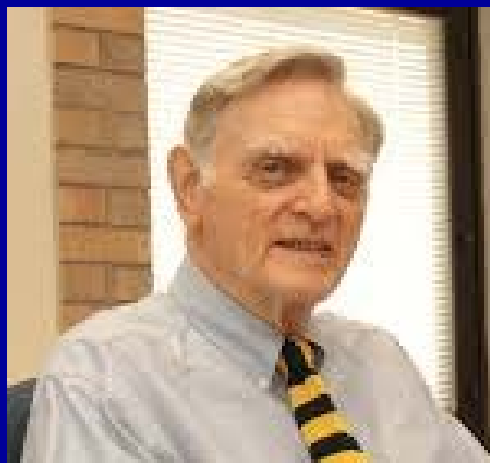


Katoda:



Vybíjení = zředování H_2SO_4

Nabíjecí lithiové baterie



John B. Goodenough
1922
NP za chemii 2019

Vrstevnaté oxidy - katoda



M. Stanley Whittingham
1941
NP za chemii 2019

Li anoda / TiS_2 katoda

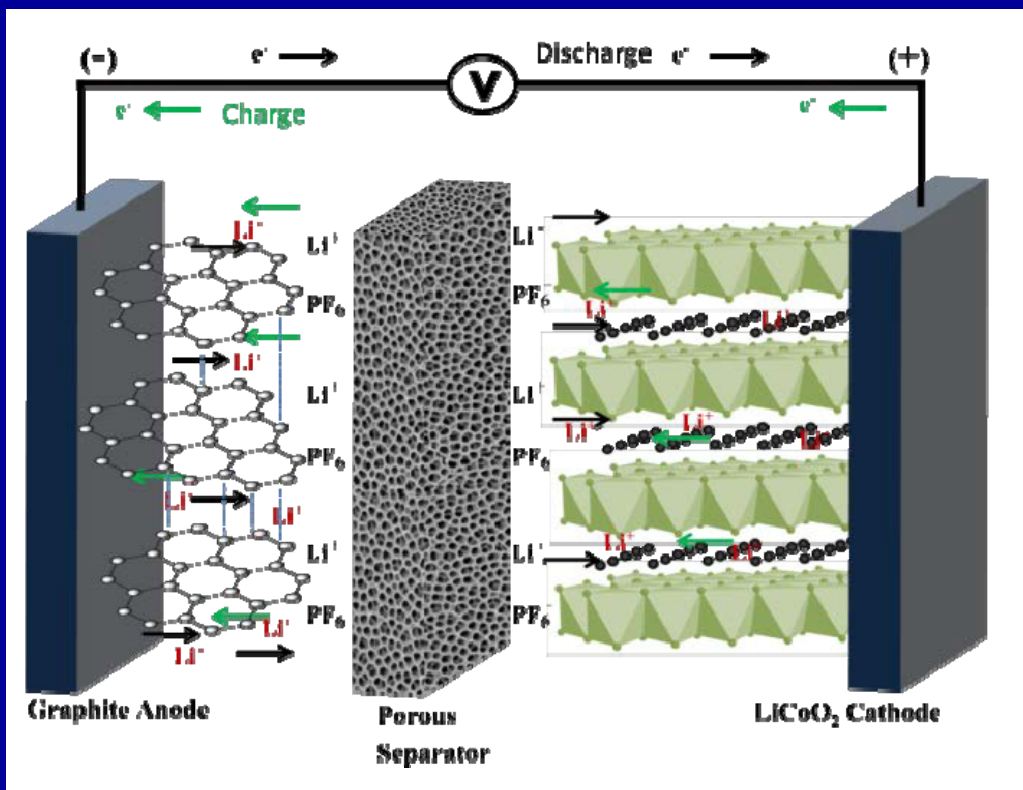


Akira Yoshino
1948
NP za chemii 2019

Li/C anoda

Sekundární elektrochemické zdroje proudu

Li-ion, 4 V



ANODA

KATODA

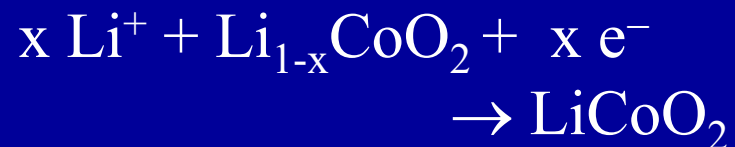
Anoda:



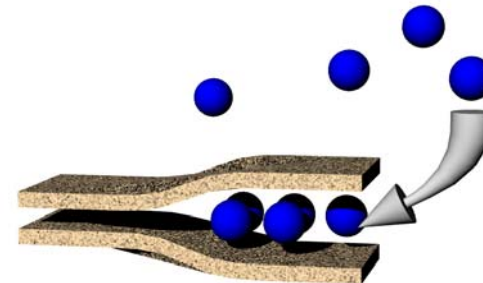
Elektrolyt:

diethyl karbonát + LiPF_6

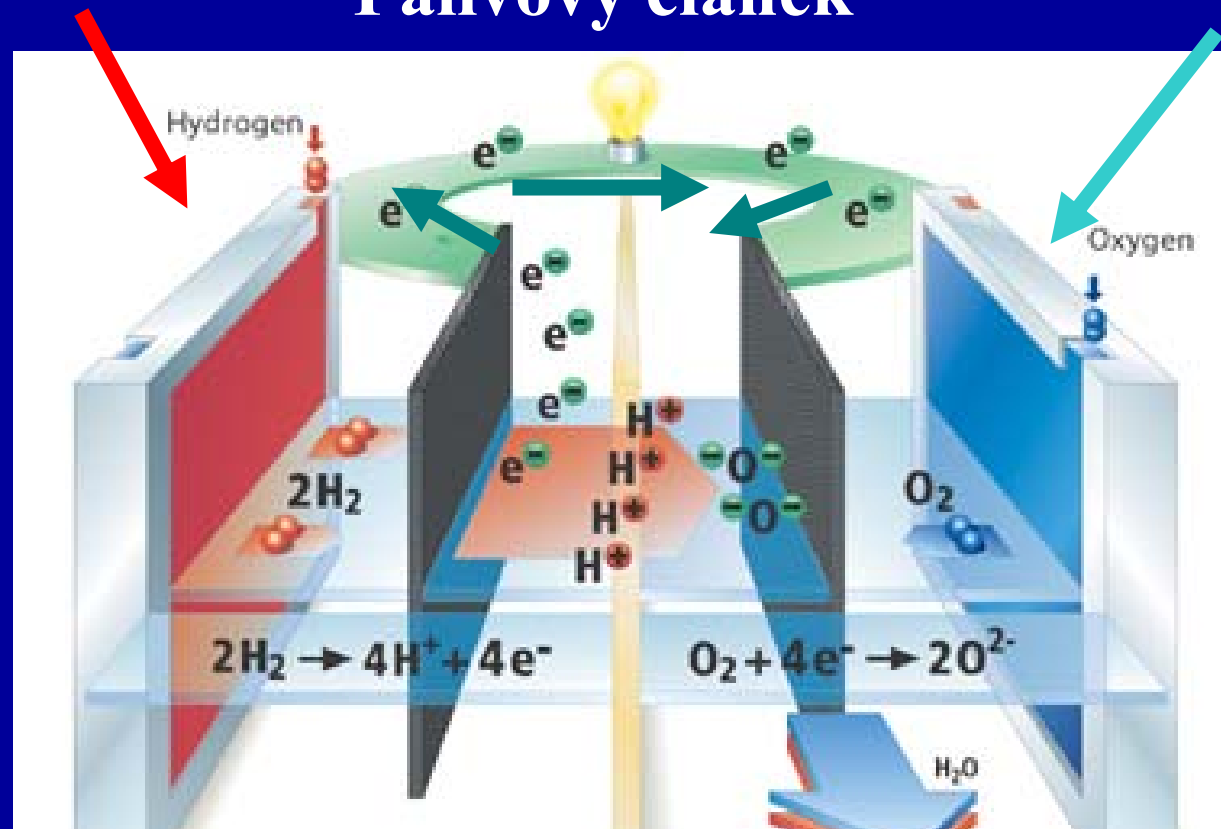
Katoda:



Interkalace - inzerce



Palivový článek



Anoda (oxidace):
 $2\text{H}_2 \rightleftharpoons 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$

Membrána
Nafion
Propustná jen pro H^+

Katoda (redukce):
 $\text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{O}^{2-}$

Celková reakce: $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$