Redoxné reakcie

sú chemické reakcie, v ktorých sa v dôsledku zmeny zloženia, štruktúry alebo náboja reagujúcich častíc mení oxidačné číslo atómov jedného alebo viacerých prvkov v týchto časticiach

Charakteristickým znakom elektrochemic-kých aj niektorých ďalších redoxných reakcií je prenos elektrónu, a tým zmena náboja reagujúcich častíc.

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + [Cr(H_2O)_6]^{2+} = [Fe(H_2O)_6]^{2+} + [Cr(H_2O)_6]^{3+}$$

redukcia

je zmenšovanie oxidačného čísla atómov

oxidácia

je zväčšovanie oxidačného čísla atómov

oxidovadlo

je častica, v ktorej sa zmenšuje oxidačné číslo atómu (atómov)
(všeobecne sa označuje Ox)

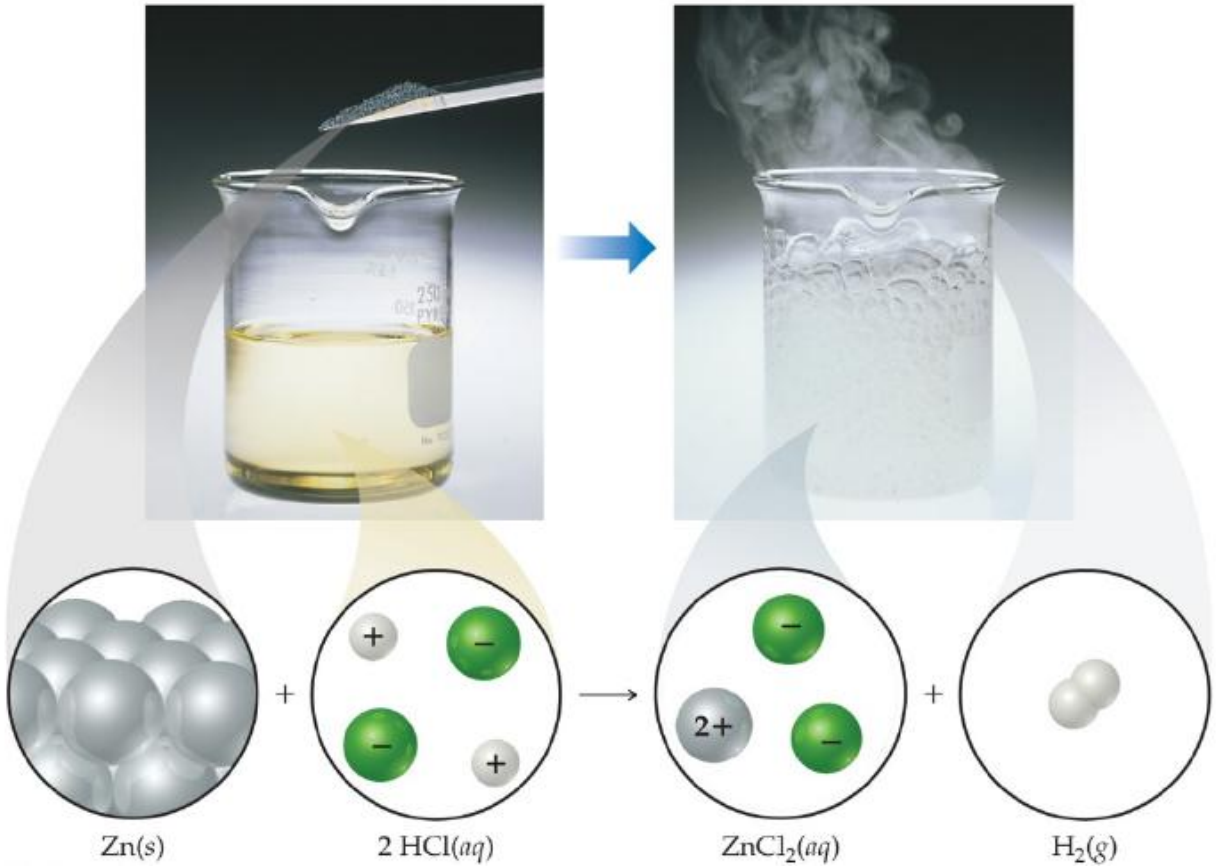
redukovadlo

je častica, v ktorej sa zväčšuje oxidačné číslo atómu (atómov)
(všeobecne sa označuje Red)

Oxidácia a redukcia

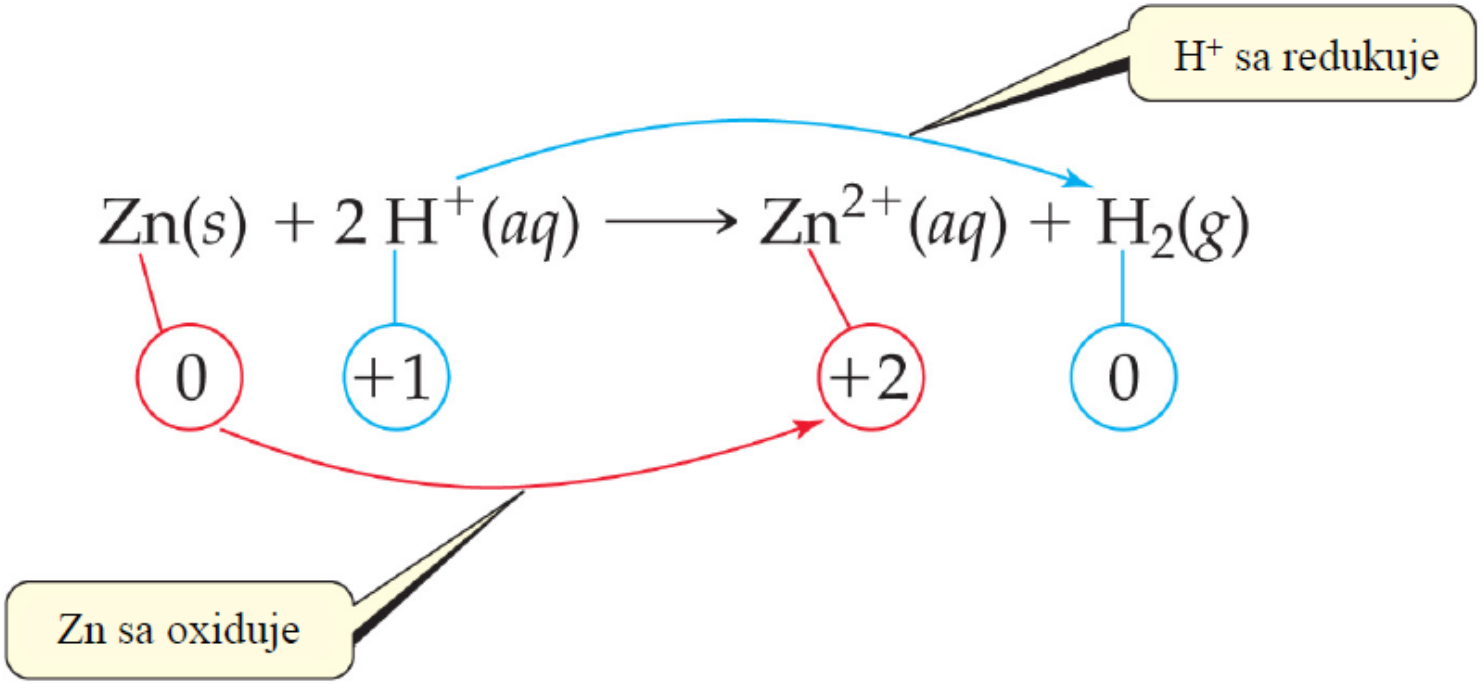
•***redoxné reakcie*** *sú reakcie, v ktorých sa v dôsledku zmeny zloženia, štruktúry alebo náboja reagujúcich častíc mení oxidačné číslo atómov jedného alebo viacerých prvkov v týchto časticiach*

•charakteristickým znakom elektrochemických aj niektorých ďalších redoxných reakcií je ***prenos elektrónu*** a tým ***zmena náboja*** reagujúcich častíc



•ak sa oxidačné číslo atómu prvku ***zvyšuje*** atóm prvku sa ***oxiduje***

•ak sa oxidačné číslo atómu prvku ***znižuje*** atóm prvku sa ***redukuje***



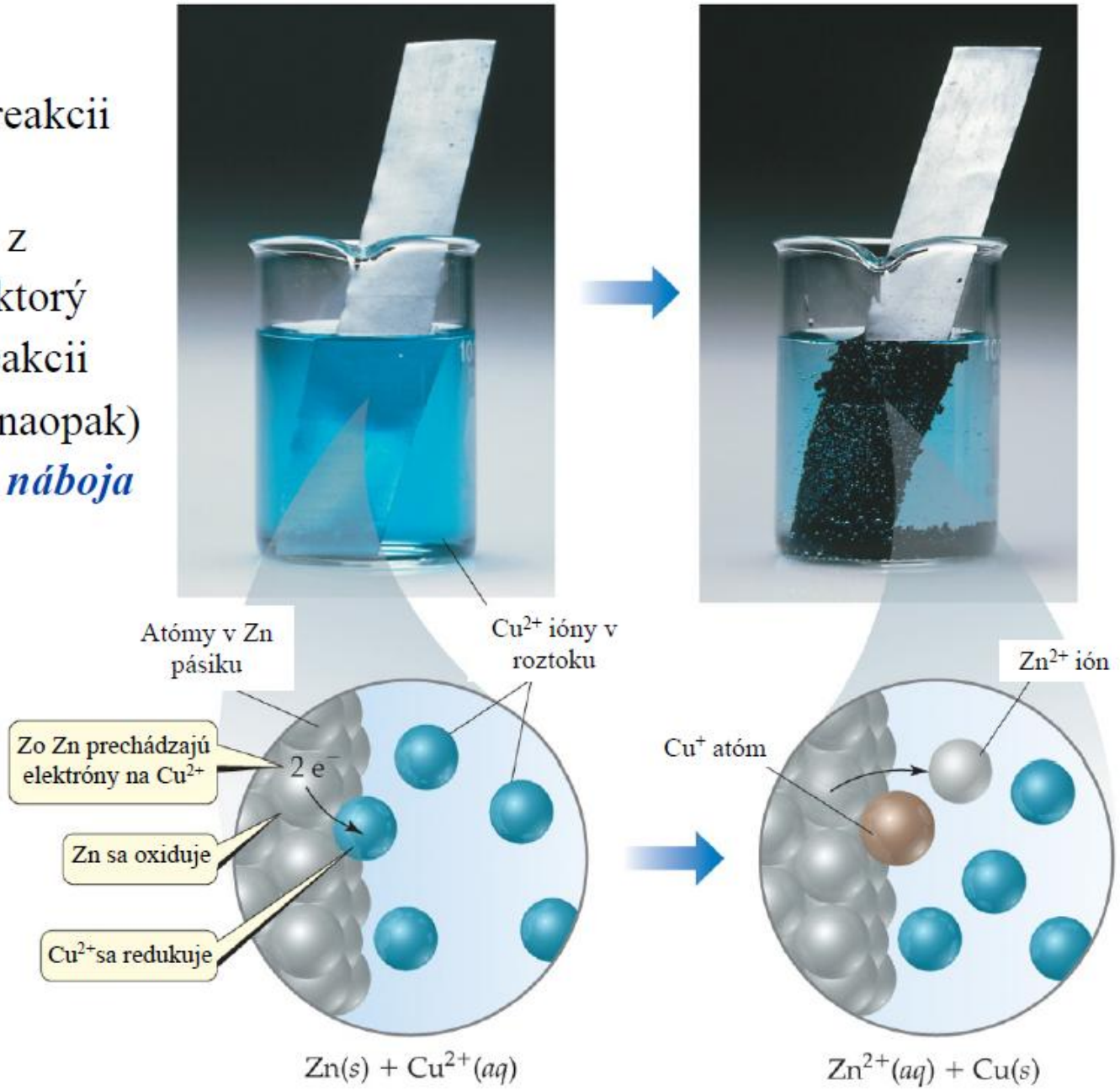
•častica, v ktorej sa zvyšuje oxidačné číslo atómu (atómov) je ***redukovadlo Red*** (stráca elektróny, oxiduje sa) a používa sa aj pre látky obsahujúce tieto častice

- zinok stráca dva elektróny pričom tvorí katión Zn^{2+}

•častica, v ktorej sa znižuje oxidačné číslo atómu (atómov) je ***oxidovadlo Ox*** (získava elektróny, redukuje sa) a používa sa aj pre látky obsahujúce tieto častice

- H^+ získava elektrón pričom tvorí H_2

•v každej redoxnej reakcii ***oxidovadlo*** spôsobí oxidáciu niektorého z ďalších reaktantov, ktorý vystupuje v danej reakcii ako redukovadlo (a naopak) - ***zákon zachovania náboja***



- oxidácia a redukcia sa zvyknú zapisovať oddelene - formou ***polreakcií***
- reaktant a produkt polreakcie je ***redoxný pár***
- ***koeficienty rovníc polreakcií*** umožňujú jednuduchšie vyhľadať ***koeficienty rovnice redoxnej reakcie***

$$Oxidácia: \qquad Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^{-}$$

$$Redukcia: \quad Cu^{2+}(aq) + 2e^{-} \longrightarrow Cu(s)$$

- ***"vyrovnanie" redoxnej reakcie***

$$4\ NH_3(g) + 5\ O_2(g) \xrightarrow{Pt\ /\ Ir} 4\ NO(g) + 6\ H_2O(g)$$

Pojem oxidovadlo (oxidačné činidlo) a redukovadlo (redukčné činidlo) sa v chemickej komunikácii používa nielen pre častice, ale aj látky obsahujúce tieto častice. Bežne sa napr. manganistan draselný, $KMnO_4$ charakterizuje ako oxidovadlo, aj keď v jeho reakciách sa redukujú atómy Mn^{VII} v aniónoch manganistanových MnO_4^-, pričom katióny draselné sa redoxne nemenia.

$$NH_3(g) + O_2 \xrightarrow{\text{Pt/Ir}} NO(g) + H_2O(g)$$

$$NH_3 \longrightarrow NO$$

$$H_2O + NH_3 \longrightarrow NO + 5H^+$$

$$H_2O + NH_3 \longrightarrow NO + 5H^+ + 5e^- \quad \text{x4}$$

$$O_2 \longrightarrow H_2O$$

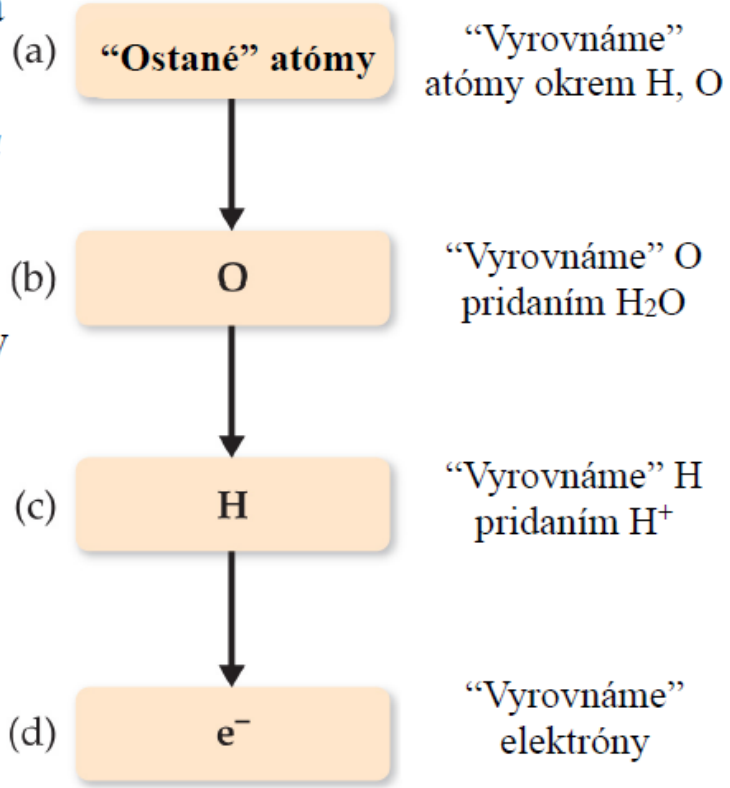
$$4H^+ + O_2 \longrightarrow 2H_2O$$

$$4H^+ + O_2 \longrightarrow 2H_2O - 4e^- \quad \text{x5}$$

$$4H_2O + 4NH_3 + 20H^+ + 5O_2 \longrightarrow 4NO + 20H^+ + 20e^- + 10H_2O - 20e^-$$

$$4NH_3(g) + 5O_2 \xrightarrow{\text{Pt/Ir}} 4NO(g) + 6H_2O(g)$$

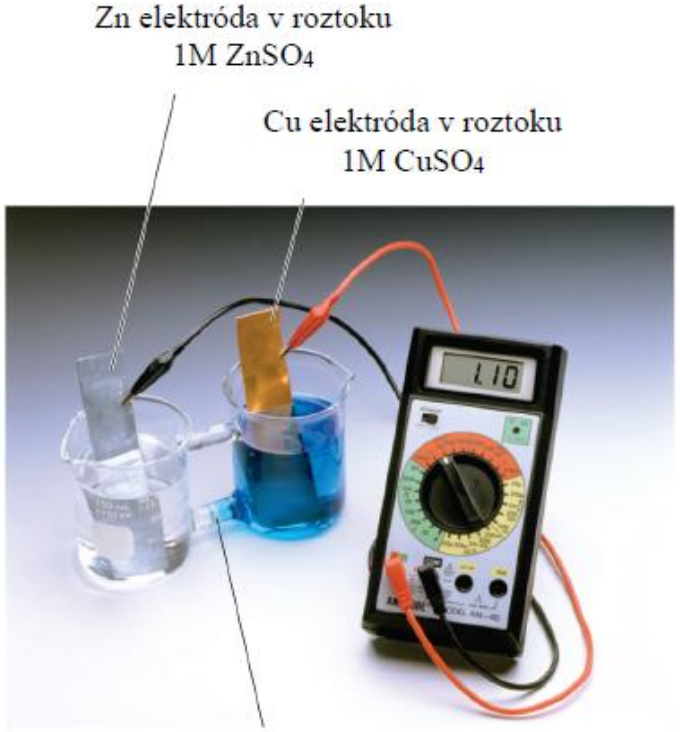
- ***"vyrovnanie" redoxnej reakcie*** - metóda polreakcií
- vytvoríme dve (prípadne viac) ***polreakcie*** - oxidáciu a redukciu
- "vyrovnáme" počet ***tých istých atómov*** na ľavej a pravej strane polreakcie okrem vodíka a kyslíka
- "vyrovnáme" počet ***atómov kyslíka*** a ***vodíka*** na ľavej a pravej strane polreakcie s použitím ***H_2O/H^+***
- pridáme ***elektróny*** pre "vyrovnanie" nábojov
- polreakcie "upravíme" tak, aby bol ***počet prijatých a odovzdaných rovnaký***
- polreakcie ***sčítame*** a zjednodušíme koeficienty chemickej rovnice delením ***spoločným deliteľom***
- v prípade ***zásaditej*** reakcie konvertujeme ***H^+*** na ***OH^-*** pridaním OH^- na obidve strany redoxnej rovnice

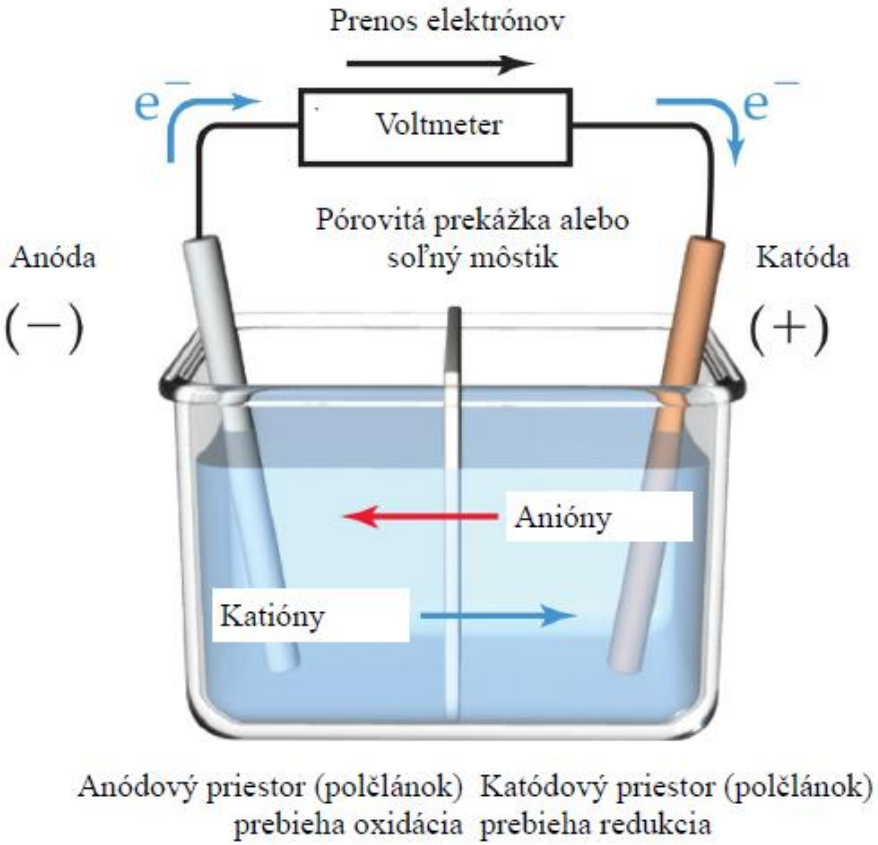


Disproporcionácia a symproporcionácia

- Disproporcionačné (dismutačné) reakcie
- 3 **Cl_2**(g) + 6 NaOH(aq) = Na**Cl**O_3(aq) + 5 Na**Cl**(aq) + 3 H_2O(l)
- 3 K_2**Mn**O_4(aq) + 2 H_2O(l) + 4 CO_2(g) =
  = 2 K**Mn**O_4(aq) + **Mn**O_2(s) + 4 $KHCO_3$(aq)
- 3 **Ga^+**(aq) = 2 **Ga**(s) + **Ga^{3+}**(aq)
- **P_4**(s) + 3 NaOH(aq) + 3 H_2O(l) = **P**H_3(g) + 3 NaH_2**P**O_2(aq)
- Symproporcionačné reakcie
- 2 H_2**S**(aq) + **S**O_2(g) = 3 **S**(s) + 2 H_2O(l)
- 2 **Fe^{3+}**(aq) + **Fe**(s) = 3 **Fe^{2+}**(aq)
- 5 **Br^-**(aq) + **Br**O_3^-(aq) + 6 H_3O^+(aq) = 3 **Br_2**(l) + 9 H_2O(l)
- **Cu**SO_4(aq) + **Cu**(s) + 8 NaCl(aq) = 2 Na_3[**Cu**Cl_4](aq) + Na_2SO_4(aq)

•***napäťový článok*** *je sústava, v ktorej prebieha samovoľná redoxná reakcia za presnosu elektrónov, pričom sa uvoľňuje energia (prechodom elektrónov externým zariadením sa mení na elektrickú prácu)*





•oxidácia prebieha na ***anóde***

•redukcia prebieha na ***katóde***

•prenos náboja medzi roztokmi (elektródami) je sprostredkovaný ***soľným mostíkom*** (vodivý spoj zabraňujúci miešaniu roztokov)

•***elektródový potenciál E(Ox/Red)*** *je rozdiel potenciálov medzi anódou a katódou*

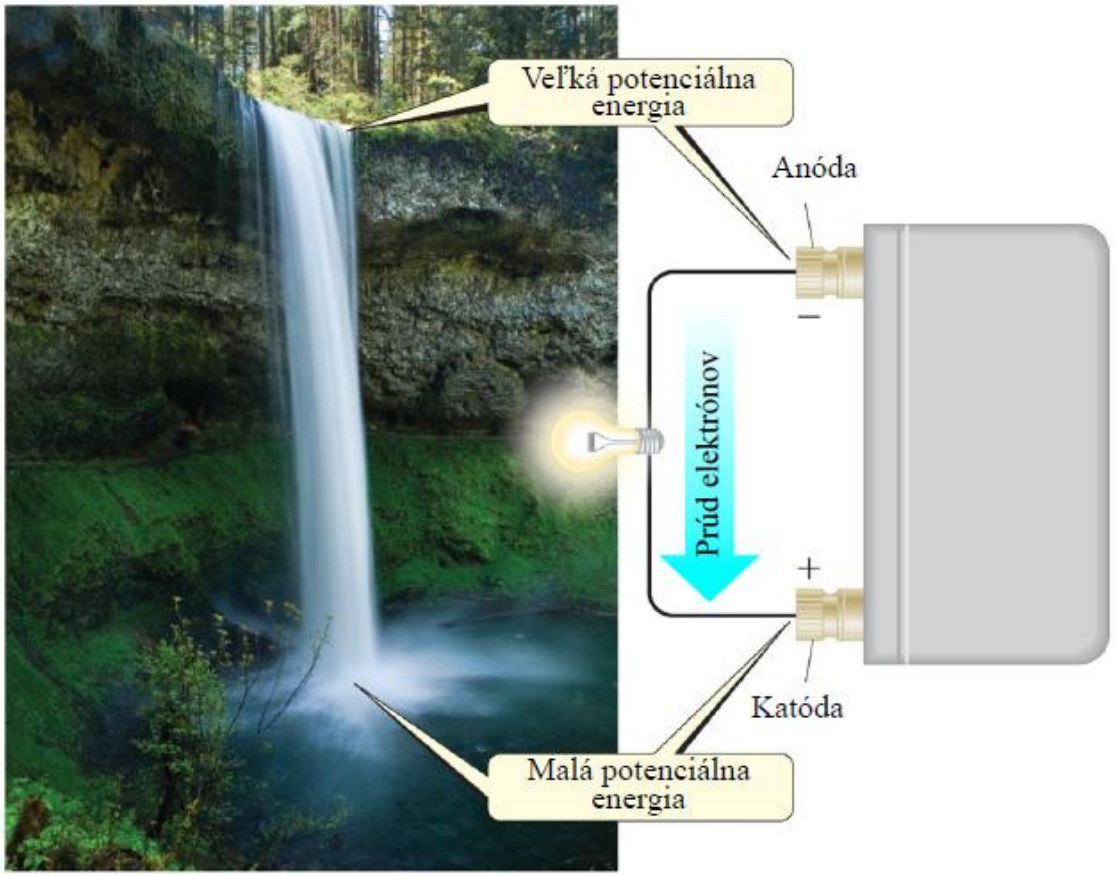
•v redoxnej reakcii elektróny ***spontánne*** prechádzajú z miesta ***vyššej potenciálnej energie*** (***anóda***) do miesta ***nižšej potenciálnej energie*** (***katóda***)

•***elektródové potenciály*** pre mnohé elektródy boli namerané a sú ***tabulované***

•samotné potenciály sa priamo merať nedajú - prijatý ***štandard (redoxný pár)*** voči ktorému sa napätia budú merať

•konvenčne sa akceptoval redoxný pár H_3O^+/H_2

•***štandardné elektródové potenciály E°(Ox/Red)***



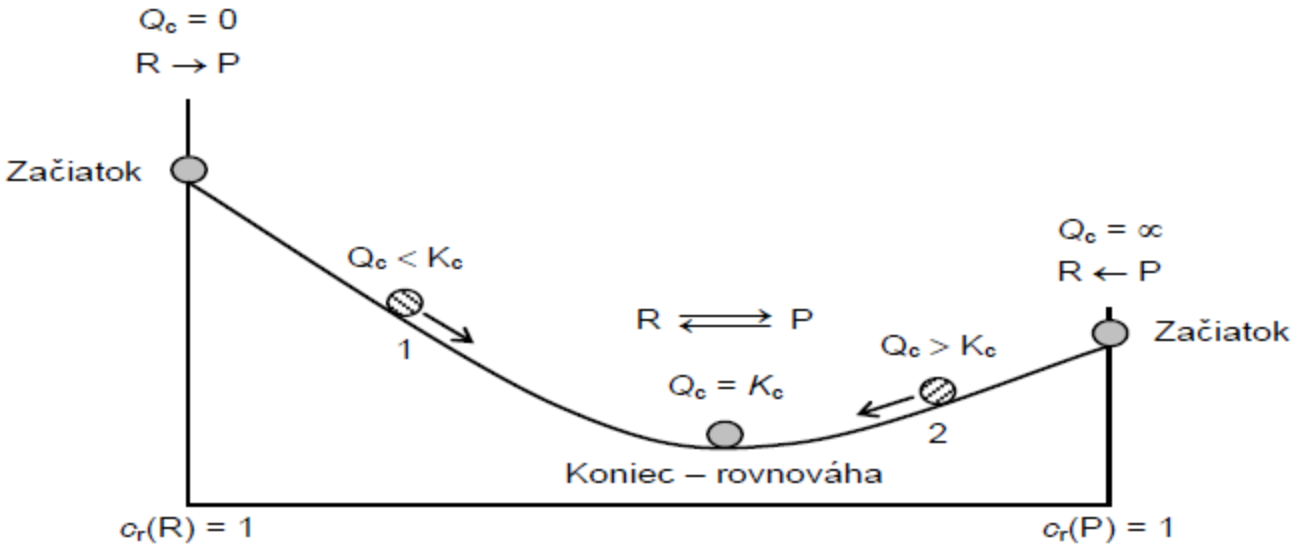
Elektródový potenciál

Analogicky, ako pre všetky ostatné procesy v reálnych chemických sústavách, redoxná reakcia prebieha v smere poklesu Gibbsovej reakčnej energie a znakom rovnováhy je dosiahnutie minimálnej Gibbsovej energie a platnosť vzťahu $\Delta_r G = 0$.

Nemožnosť merať priamo zmeny Gibbsovej energie a rozvoj elektrochémie vyústili do zavedenia novej veličiny, použiteľnej na charakterizáciu redoxných vlastností častíc a látok zúčastňujúcich sa reakcií prenosu elektrónu v kvapalnom prostredí (najmä vo vodných roztokoch), ktorou je

elektródový potenciál.

Priebeh chemickej reakcie ako samovoľného deja si možno znázorniť tak, ako je uvedené na obrázku. Na začiatku je prítomný iba reaktant R, ktorý sa chemickou reakciou mení na produkt P. Chemická reakcia sa končív rovnováhe, v ktorej sa reakčný kvocient Q_c rovná konštante K_c. Mimo rovnovážneho stavu je reakčný kvocient $Q_c < K_c$ alebo $Q_c > K_c$.



Priebeh chemickej reakcie ako samovoľného deja.

Smer priebehu chemického deja po narušení rovnováhy:

1 – zmenšením koncentrácie produktu alebo zväčšenim koncentrácie reaktanta,

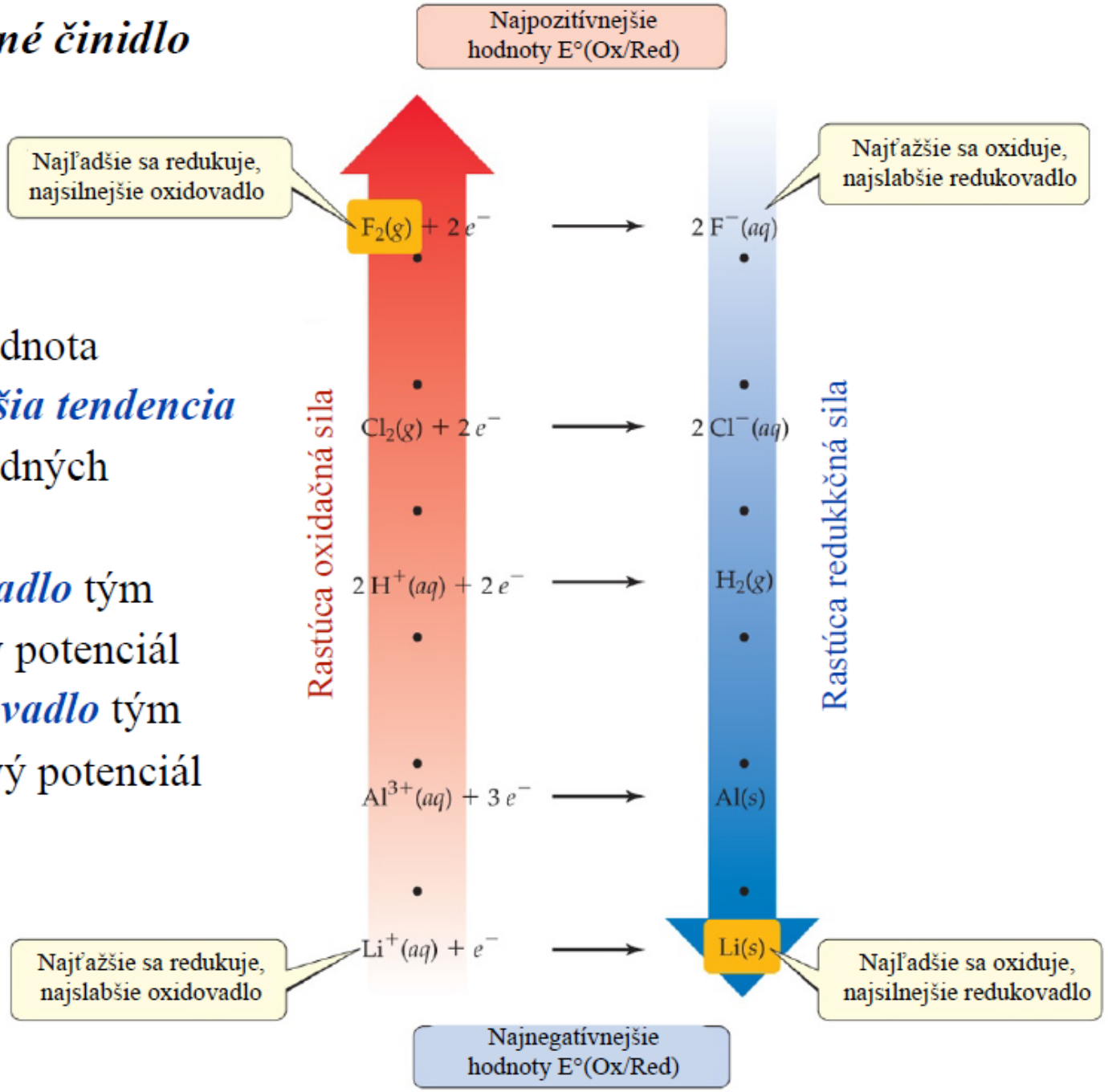
2 – zväčšenim koncentrácie produktu alebo zmenšením koncentrácie reaktanta

•***oxidačné a redukčné činidlo***

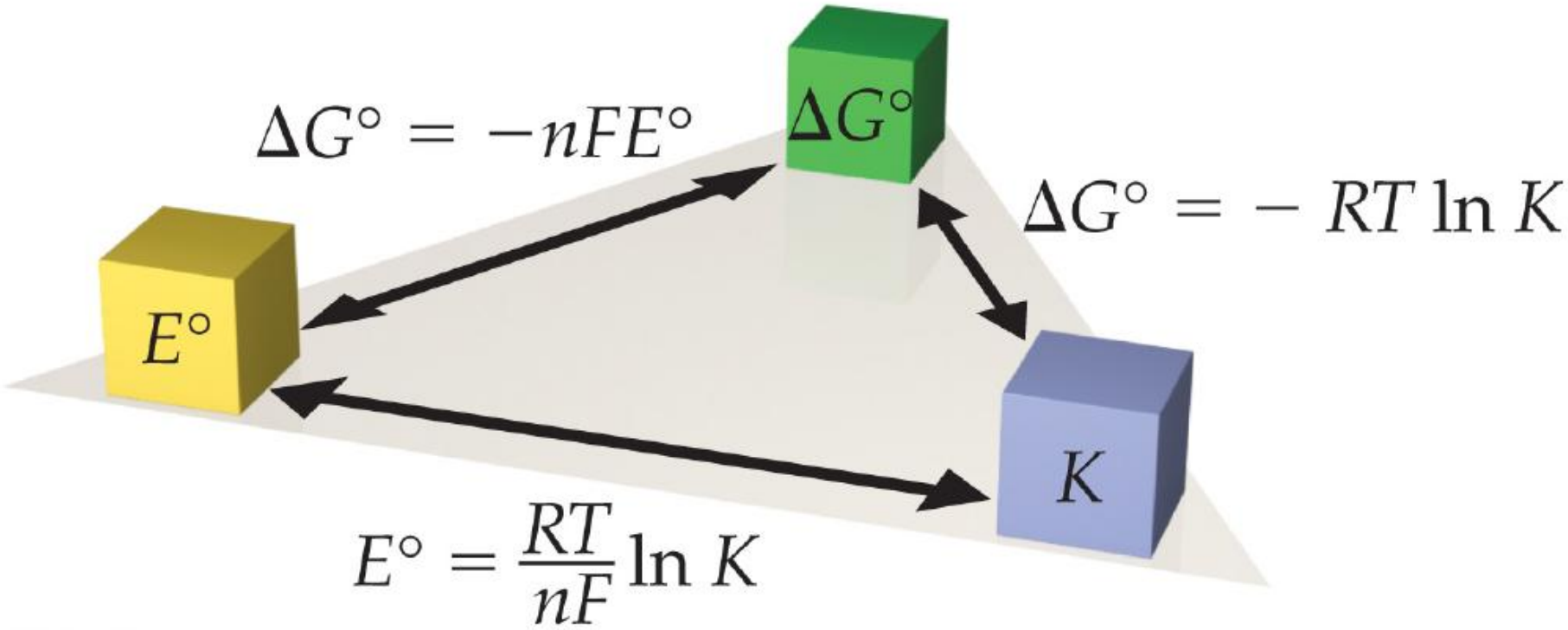
•čím ***kladnejšia*** je hodnota E°(Ox/Red), tým ***väčšia tendencia k redukcii*** pri štandardných podmienkach

•čím ***silnejšie oxidovadlo*** tým ***kladnejší*** elektródový potenciál

•čím ***silnejšie redukovadlo*** tým ***zápornejší*** elektródový potenciál



- ***Gibsova energia a elektródový potenciál***
- samovoľná redoxná reakcia vytvára ***kladný*** elektródový potenciál
- ***$E° = E°(\text{redukcia}) - E°(\text{oxidácia})$***
- platí pre ***všetky redoxné reakcie*** (nie len pre napäťový článok)
- Gibsova energia je mierou samovoľnosti chemickej reakcie a preto ***kladný elektródový potenciál*** zodpovedá ***zápornej hodnote ΔG***
- viazané sú vzťahom ***$\Delta G = -nFE$*** ($F = 96485\ \text{C mol}^{-1}$)



Gibbsova energia, G

je ďalšia termodynamická veličina, definovaná pomocou už známych termodynamických veličín entalpie a entropie

$$G = H - T\,S$$

a jej zmena pre *p* = konšt., *T* = konšt. a reverzibilný dej sa rovná

$$\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S$$

Gibbsova energia je veličina extenzitná, ktorej veľkosť závisí od množstva látky v sústave. Nepoznáme jej absolútnu hodnotu, tak ako v prípade vnútornej energie a entalpie a je tiež ako spomenuté dve veličiny veličinou stavovou.

Porovnaním predchádzajúcich vzťahov dostaneme

$$\Delta G = -T\Delta S_{celk.}$$

Ak sa pri samovoľných dejoch celková entropia zväčšuje, $\Delta S_{celk.} > 0$, musí sa Gibbsova energia sústavy zmenšovať, $\Delta G < 0$.

Zmena Gibbsovej energie, ΔG predstavuje maximálnu užitočnú (neobjemovú) prácu, ktorú môže sústava pri konštantnom tlaku a teplote vykonať pri reverzibilnom deji.

Reakčná Gibbsova energia a rovnovážna konštanta

Pre ľubovoľný chemický dej platí medzi $\Delta_r G$ a $\Delta_r G°$ vzťah

$$\Delta_r G = \Delta_r G° + RT \ln Q$$

kde Q je reakčný kvocient a v rovnováhe je $\Delta_r G = 0$ a $Q = K$, potom tento vzťah možno zapísať

$$0 = \Delta_r G° + RT \ln K$$

$$\Delta_r G° = -RT \ln K = -2{,}303\, RT \log K$$

Elektródový potenciál

Analogicky, ako pre všetky ostatné procesy v reálnych chemických sústavách, redoxná reakcia prebieha v smere poklesu Gibbsovej reakčnej energie a znakom rovnováhy je dosiahnutie minimálnej Gibbsovej energie a platnosť vzťahu $\Delta_r G = 0$.

Nemožnosť merať priamo zmeny Gibbsovej energie a rozvoj elektrochémie vyústili do zavedenia novej veličiny, použiteľnej na charakterizáciu redoxných vlastností častíc a látok zúčastňujúcich sa reakcií prenosu elektrónu v kvapalnom prostredí (najmä vo vodných roztokoch), ktorou je

***elektródový potenciál*.**

$$a\,Ox_1 + b\,Red_2 + c\,B + .. \rightleftharpoons x\,Red_1 + y\,Ox_2 + z\,P +$$

$$\Delta_r G = -\{nF[E_1(Ox_1|Red_1)) - E_2(Ox_2|Red_2)]\}$$

n **je počet prenášaných elektrónov pri redukcii Ox_1 na Red_1,**

F **(Faradayova konštanta, 96485 C mol^{-1}) je náboj 1 molu elektrónov.**

Ox_1 a Red_1, a Ox_2 a Red_2 nazývame redoxný pár.

Keďže samotné potenciály sa priamo merať nedajú ($E_1(Ox_1|Red_1)$ – $E_2(Ox_2|Red_2)$ bolo potrebné ustanoviť všeobecne prijatý štandard (redoxný pár), proti ktorému sa budú napätia merať. Konvenčne sa za takýto pár akceptovala dvojica katión

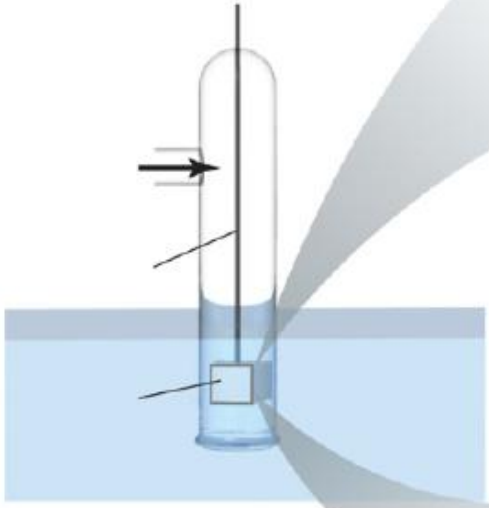
H_3O^+ (Ox_2) a molekula H_2 (Red_2).

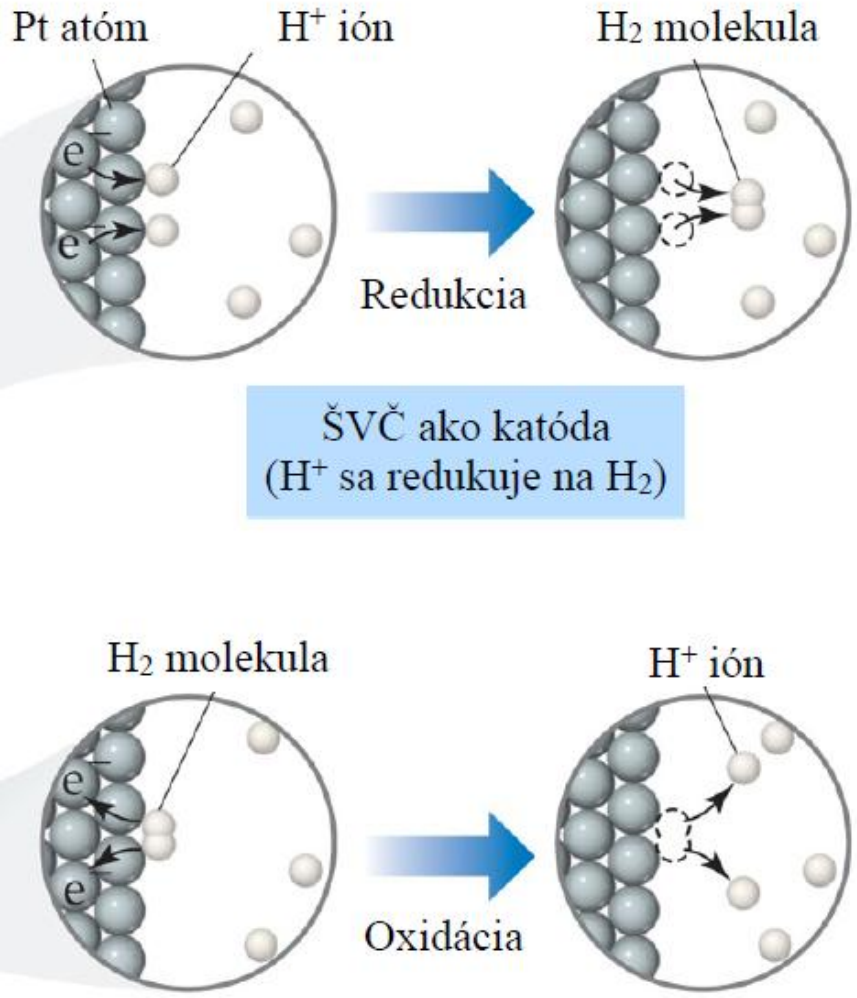
$$H_2(g) \rightleftharpoons 2\ H^+(aq) + 2\ e^-$$

pri štandardných podmienkach (vodík H_2 ako čistá plynná látka pri tlaku 100 kPa, aktivita $a(H_3O^+) = 1$) sa prijala hodnota

$$E°(H^+|H_2) = 0\ V\ presne$$

•***štandardná vodíková elektróda*** -
(ŠVČ) platinový pliešok pokrytý platinovou čerňou, ponorený do roztoku HCl s a(H_3O^+)=1 pri tlaku 100 kPa a teplote 25°C, H_2 čistá plynná látka





$$2H^+(aq) \rightleftarrows H_2(g) - 2e^-$$

$$E^\circ(H^+/H_2) = 0V \ presne$$

$$E^\circ = E^\circ(katóda) - E^\circ(anóda)$$

Štandardné elektródové potenciály vo vode pri 25°C

E°_{red}(V)	Polreakcia redukcie
+2.87	$F_2(g) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,F^-(aq)$
+1.51	$MnO_4^-(aq) + 8\,H^+(aq) + 5\,e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4\,H_2O(l)$
+1.36	$Cl_2(g) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Cl^-(aq)$
+1.33	$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14\,H^+(aq) + 6\,e^- \longrightarrow 2\,Cr^{3+}(aq) + 7\,H_2O(l)$
+1.23	$O_2(g) + 4\,H^+(aq) + 4\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O(l)$
+1.06	$Br_2(l) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Br^-(aq)$
+0.96	$NO_3^-(aq) + 4\,H^+(aq) + 3\,e^- \longrightarrow NO(g) + 2\,H_2O(l)$
+0.80	$Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)$
+0.77	$Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq)$
+0.68	$O_2(g) + 2\,H^+(aq) + 2\,e^- \longrightarrow H_2O_2(aq)$
+0.59	$MnO_4^-(aq) + 2\,H_2O(l) + 3\,e^- \longrightarrow MnO_2(s) + 4\,OH^-(aq)$
+0.54	$I_2(s) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,I^-(aq)$
+0.40	$O_2(g) + 2\,H_2O(l) + 4\,e^- \longrightarrow 4\,OH^-(aq)$
+0.34	$Cu^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Cu(s)$
0 [defined]	$2\,H^+(aq) + 2\,e^- \longrightarrow H_2(g)$
−0.28	$Ni^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Ni(s)$
−0.44	$Fe^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Fe(s)$
−0.76	$Zn^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Zn(s)$
−0.83	$2\,H_2O(l) + 2\,e^- \longrightarrow H_2(g) + 2\,OH^-(aq)$
−1.66	$Al^{3+}(aq) + 3\,e^- \longrightarrow Al(s)$
−2.71	$Na^+(aq) + e^- \longrightarrow Na(s)$
−3.05	$Li^+(aq) + e^- \longrightarrow Li(s)$

definícia elektródového potenciálu redoxného páru Ox a Red (proti štand. vodíkovej elektróde):

$$E(\mathrm{Ox}|\mathrm{Red}) = -\frac{\Delta_r G}{nF}$$

Dosadením *E*(Ox|Red) do všeobecne platného vzťahu

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT\ln Q$$

$$E(\mathrm{Ox_1}|\mathrm{Red_1}) = E^\circ(\mathrm{Ox_1}|\mathrm{Red_1}) - \frac{RT}{nF}\ln Q$$

Nernstova rovnica

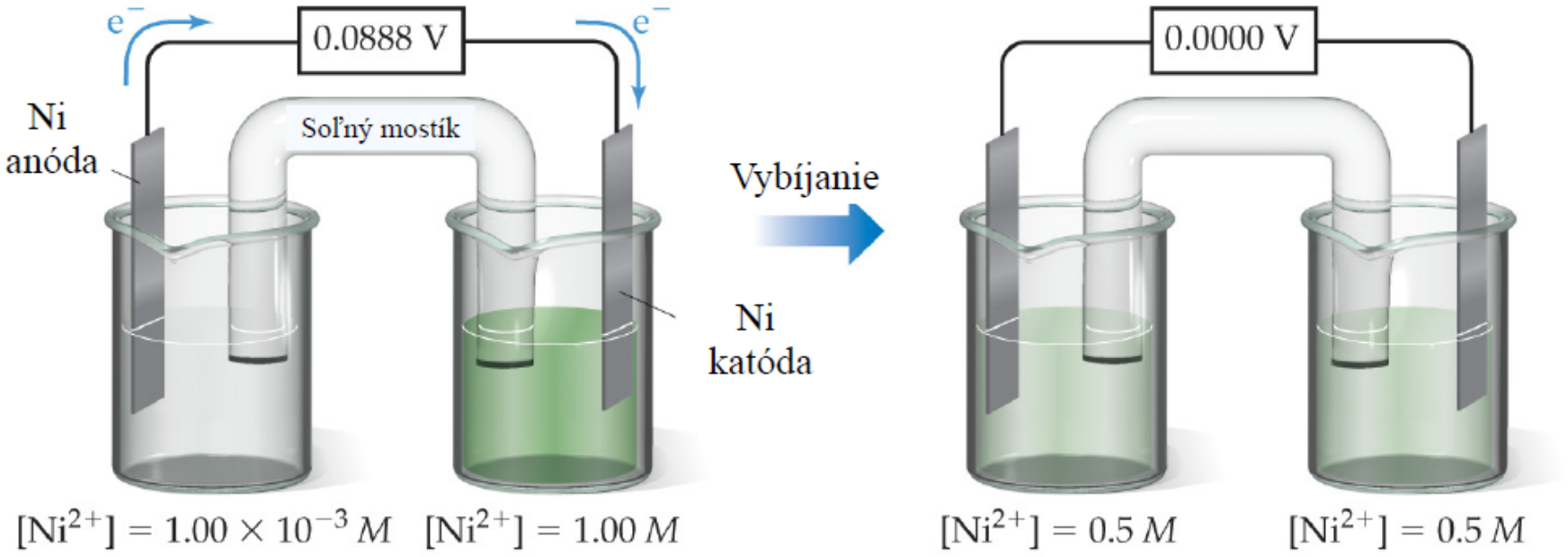
(v nej namiesto symbolov Ox_1 a Red_1 použijeme už iba Ox a Red)

$$E(\mathrm{Ox}|\mathrm{Red}) = E^\circ(\mathrm{Ox}|\mathrm{Red}) - \frac{RT}{nF}\ln\frac{[\mathrm{Red}]^x[\mathrm{P}]^z\ldots}{[\mathrm{Ox}]^a[\mathrm{B}]^c\ldots}$$

- ***Nernstova rovnica*** *(koncentračný článok)*
- $\Delta_r G = \Delta_r G° + RT \ln Q$
- $-nFE\ (Ox/Red) = nFE°\ (Ox/Red) + RT \ln Q$
- úpravou získame ***Nernstovu rovnicu***:
- $E\ (Ox/Red) = E°\ (Ox/Red) - (RT/nF) \ln Q$ alebo

$E\ (Ox/Red) = E°\ (Ox/Red) - (2.303RT/nF) \log Q$

- pri štandardnej teplote:
- $E\ (Ox/Red) = E°\ (Ox/Red) - (0.0592/n) \log Q$



Ako príklad môžeme uviesť polreakciu redukcie Cr^{VI} v aniónoch dichrómanových v kyslom prostredí:

$$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14\ H^+(aq) + 6\ e^- \rightleftharpoons 2\ Cr^{3+}(aq) + 7\ H_2O$$

pre ktorú má Nernstova rovnica tvar

$$E(Cr_2O_7^{2-}|Cr^{3+}) = E^\circ(Cr_2O_7^{2-}|Cr^{3+}) - \frac{RT}{6F} \ln \frac{[Cr^{3+}]^2}{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}$$

Čím je pri konkrétnych podmienkach hodnota E(Ox|Red) väčšia, tým je častica Ox termodynamicky silnejším oxidovadlom a častica Red slabším redukovadlom.

silné oxidovadlá - E°(Ox|Red) > 1 V

(napr. $E^\circ(Cl_2(g)|Cl^-(aq)) = 1{,}36$ V)

silné redukovadlá - E°(Ox|Red) < 0 V

(napr. $E^\circ(Zn^{2+}(aq)|Zn(s)) = -0{,}76$ V)

•*príklad použitia Nernstovej rovnice:*

$$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14H^+(aq) + 6e^- \rightleftarrows 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O(l)$$

$$E(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}) = E^\circ(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}) - \frac{RT}{6F}\ln\frac{[Cr^{3+}]^2}{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}$$

•hodnotu elektródového potenciálu môže v niektorých prípadoch ovplyvňovať ***pH*** roztoku

•v rovnováhe $\Delta_r G = 0$

•úpravou z ***Nernstovej rovnice*** získame:

$RT \ln K = nF\Delta E^\circ$ alebo

$\log K = (nF/2.303RT)\,\Delta E^\circ$

•*čím je rozdiel hodnôt $E^\circ(Ox_1/Red_1)$ a $E^\circ(Ox_2/Red_2)$ väčší, tým účinnejšie nastáva premena reaktantov Ox_1 a Red_2 na produkty Red_1 a Ox_2*

•$E\,(H^+/H_2) = 0 - (0.0592/1)\log(1/[H^+]) \Rightarrow E\,(H^+/H_2) = -\,0.0592\,pH$

•v roztoku kyseliny s ***pH = 0*** je aktivita $a(H^+) = 1.00$ a $E\,(H^+/H_2) = E^\circ(H^+/H_2) =$ ***0 V*** presne

•v čistej vode je $a(H^+) = 1.00 \times 10^{-7}$, ***pH = 7*** a $E\,(H^+/H_2) =$ ***−0.414 V***

•v roztoku hydroxidu s ***pH = 14*** je $a(H^+) = 1.00 \times 10^{-14}$ a $E\,(H^+/H_2) =$ ***−0.828 V***

•*reakcie kovových prvkov s vodou, kyselinami a hydroxidmi*

•pre redoxnú reakciu redoxných párov ***(M^{n+}/M)*** a ***(H^+/H_2)***, kde ***$a(M^{n+})$*** a ***$a(H^+)$*** sú jednotkové bude Nernstova rovnica:

$$E\,(M^{n+}/M) = E^\circ\,(M^{n+}/M) - (0.0592/n)\,\log\,(1/a(M^{n+}))$$

•kovové prvky zoradené podľa vzrastajúcej hodnoty ***$E^\circ\,(M^{n+}/M)$*** tvoria ***rad napätia kovov***

M^{n+}	Li^+	Ca^{2+}	Al^{3+}	Fe^{2+}	Pb^{2+}	Cu^{2+}	Ag^+	Au^+
$E^\circ(M^{n+}/M)$ /V	–3,04	–2,87	–1,66	–0,45	–0,13	0,34	0,80	1,70

•kovové prvky, pre ktoré ***$E^\circ(M^{n+}/M) < 0$*** sa nazývajú ***neušľachtilé kovy***, kovové prvky s ***$E^\circ(M^{n+}/M) > 0$*** sú ***ušľachtilé kovy***

- kov s ***vodou***, ***mnohými kyselinami*** a ***hydroxidmi*** vo vodných roztokoch pozorovateľne ***nereaguje***
- kov ***reaguje*** v roztokoch niektorých kyselín, niektorých hydroxidov alebo s vodou za ***vylučovania vodíka*** (tradične sa takýto dej nazýva rozpúšťanie kovu)
- kov ***reaguje*** v roztokoch niektorých kyselín, pričom sa ***mení oxidačné číslo atómu kyselinotvorného prvku*** a ***nevzniká vodík H_2***
- kov ***reaguje*** len v ***zmesiach niektorých kyselín***

Rovnováha redoxných reakcií

Zo všeobecnej podmienky rovnováhy $\Delta_r G = 0$ a Nernstovej rovnice vyplýva:

$$RT \ln K = nF\Delta E^\circ$$

alebo po úprave:

$$\log K = \frac{nF}{2{,}303\,RT}\,\Delta E^\circ$$

Podobne ako rovnovážna konštanta K, ani rozdiel štandardných elektródových potenciálov ΔE° nezávisí od množstva látky v sústave.

Zo predchádzajúcich vzťahov vyplýva dôležitý praktický záver:

Čím je rozdiel hodnôt $E^\circ(Ox_1|Red_1)$ a $E^\circ(Ox_2|Red_2)$ väčší, tým účinnejšie nastáva premena reaktantov Ox_1 a Red_2 na produkty Red_1 a Ox_2.

Potenciál vodíkovej elektródy a pH

Elektródový potenciál pre redoxný pár Ox = H^+ a Red = H_2 je nulový len pri štandardných podmienkach.

Aktivita plynného vodíka pri normálnom tlaku ako čistej látky je v podstate vždy jednotková, aktivita katiónov H^+ (teda pH) sa však môže plynule v roztoku meniť.

Z Nernstovej rovnice potom vyplýva:

$$E(H^+|H_2) = -0{,}0592\ pH$$

V roztoku kyseliny s pH = 0 je aktivita $a(H^+) = 1{,}00$ a $E(H^+|H_2) = E°(H^+|H_2) = 0$ V presne.

V čistej vode je $a(H^+) = 1{,}00 \cdot 10^{-7}$, pH = 7 a $E(H^+|H_2) = -0{,}414$ V.

V roztoku hydroxidu s pH = 14 je $a(H^+) = 1{,}00 \cdot 10^{-14}$ a $E(H^+|H_2) = -0{,}828$ V.

Reakcie kovových prvkov s vodou, kyselinami a hydroxidmi

Ak pre polreakciu redukcie redoxný pár tvorí akvatovaný katión kovového prvku, Ox = $M^{n+}(aq)$ a kov Red = M(s), ktorého aktivita ako čistej látky je definične jednotková, a druhým redoxným párom je H_2 a H^+ (oba s jednotkovými aktivitami).

Nernstova rovnica, zapísaná z dôvodu jednoduchosti bez symbolov:

$$E(M^{n+}|M) = E°(M^{n+}|M) - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{a(M^{n+})}$$

rad napätia kovov

rad kovových prvkov zoradených podľa vzrastu hodnoty $E°(M^{n+}|M)$

M^{n+}	Li^{+}	Ca^{2+}	Al^{3+}	Fe^{2+}	Pb^{2+}	Cu^{2+}	Ag^{+}	Au^{+}
$E°(M^{n+}\|M)$ / V	–3,04	–2,87	–1,66	–0,45	–0,13	0,34	0,80	1,70

Kovové prvky, pre ktoré $E°(M^{n+}|M) < 0$ sa nazývajú ***neušľachtilé kovy***, kovové prvky s $E°(M^{n+}|M) > 0$ sú ***ušľachtilé kovy***.

Skúsenosti dokumentujú, že správanie kovových prvkov vo vode, vodných roztokoch kyselín alebo hydroxidov možno roztriediť do týchto štyroch skupín:

a) kov s vodou, mnohými kyselinami a hydroxidmi vo vodných roztokoch pozorovateľne nereaguje

b) kov reaguje v roztokoch niektorých kyselín, niektorých hydroxidov alebo s vodou za vylučovania vodíka (tradične sa takýto dej nazýva rozpúšťanie kovu)

c) kov reaguje v roztokoch niektorých kyselín, pričom sa mení oxidačné číslo atómov prvku, podľa ktorého je kyselina pomenovaná a nevzniká vodík H_2

d) kov reaguje len v zmesiach niektorých kyselín.

skupina A

termodynamické príčiny – napr. stálosť zlata Au vo vode ($E°(Au^+|Au) = 1,692$ V)

kinetické dôvody - (reakcia je pri bežných podmienkach natoľko pomalá, že nie je pozorovateľná), napr. nereaktívnosť neušľachtilých kovov tantalu Ta alebo nióbu Nb v bežných kyselinách

Veľký praktický význam má nereaktívnosť ako dôsledok povrchovej úpravy (leštenie, tepelné opracovanie) kovu. Ako príklad možno uviesť chróm, ktorý, ak je leštený, je veľmi málo reaktívny, v práškovej podobe je značne reaktívny.

pasivácia vytvorenie kompaktnej vrstvy produktu reakcie kovu na povrchu kovu, zabraňujúcej ďalšiemu kontaktu kovu s prostredím.

skupina B

neušľachtilé kovy reagujúce s vodou, vo vodných roztokoch hydroxidov a tzv. neoxidujúcich kyselín, t. j. kyselín, v roztokoch ktorých ako oxidovadlo pôsobia katióny H_3O^+ a ich reakciou sa tvorí plynný vodík a katióny kovového prvku

$$2M(s) + 2nH_3O^+(aq) = 2M^{n+}(aq) + nH_2(g) + 2n\ H_2O(l)$$

$$2\ Al(s) + 6\ HCl(aq) = 2\ AlCl_3(aq) + 3\ H_2(g)$$

$$2\ Al(s) + 6\ H_3O^+(aq) + 6\ H_2O(l) = 2\ [Al(H_2O)_6]^{3+}(aq) + 3\ H_2(g)$$

$$2\ M(s) + 2(x–n)\ OH^-(aq) + 2n\ H_2O(l) = 2\ [M(OH)_x]^{n-x}(aq) + n\ H_2(g)$$

$$2\ Al(s) + 2\ NaOH(aq) + 6H_2O(l) = 2Na[Al(OH)_4](aq) + 3\ H_2(g)$$

$$2\ Al(s) + 2\ OH^-(aq) + 6\ H_2O(l) = 2\ [Al(OH)_4]^-(aq) + 3\ H_2(g)$$

Reakciami kovov s vodou vznikajú roztoky hydroxidov a tieto reakcie možno zapísať takto:

$$2M(s) + 2n\ H_2O(l) = 2M^{n+}(aq) + 2n\ OH^-(aq) + n\ H_2(g)$$

$$2\ Na(s) + 2\ H_2O(l) = 2\ NaOH(aq) + H_2(g)$$

$$2\ Na(s) + 2\ H_2O(l) = 2\ Na^+(aq) + 2\ OH^-(aq) + H_2(g)$$

Reakcie skupiny B reálne prebiehajú vtedy, keď je produkt rozpustný (nenastala pasivácia) a je splnená termodynamická podmienka vyjadrená vzťahom $E°(M^{n+}|M) < 0$. Z tohto vzťahu vyplýva, že katióny H_3O^+ sa môžu ako oxidovadlá správať len k neušľachtilým kovom.

skupina C

reakcie kovov s tzv. oxidujúcimi kyselinami, ktorých typickými predstaviteľmi sú koncentrova- ná kyselina sírová (96 – 98 % vodný roztok H_2SO_4) a kyselina dusičná.

$Cu(s) + H_2SO_4(konc.) = CuO(s) + SO_2(g) + H_2O(l)$

$Ag(s) + 2\ HNO_3(konc.) = AgNO_3(aq) + NO_2(g) + H_2O(l)$

$3\ Cu(s) + 8\ HNO_3(zr.) = 3\ Cu(NO_3)_2(aq) + 2\ NO(g) + 4\ H_2O(l)$

$4\ Zn(s) + 10\ HNO_3(veľmi\ zr.) = 4\ Zn(NO_3)_2(aq) + NH_4NO_3(aq) + 3\ H_2O(l)$

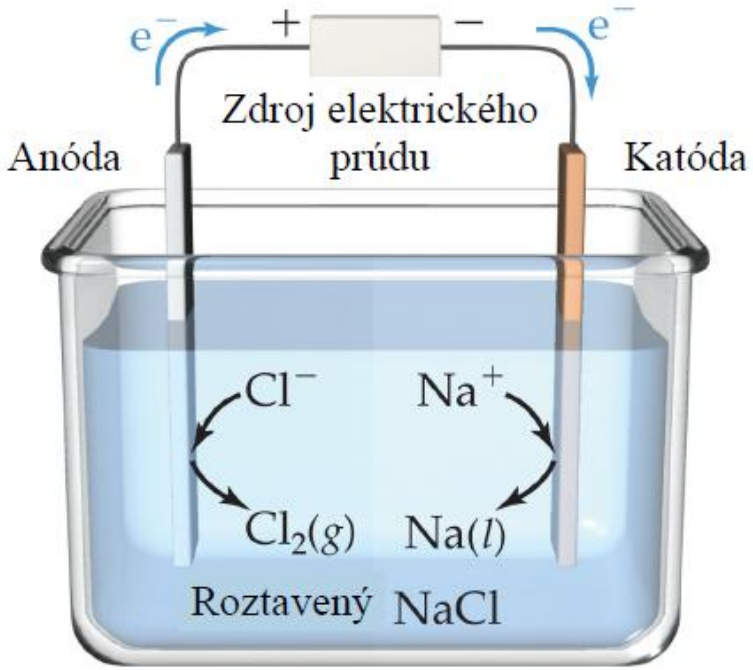
skupina D

niektoré kovy pri bežných podmienkach v rozto-koch kyselín, hydroxidov ani vo vode nereagujú, reagujú však v zmesiach kyselín.

Napr. zmes koncentrovanej kyseliny chlorovodíkovej a koncentrovanej kyseliny dusičnej objemovom pomere 3 : 1, ktorá sa nazýva lúčavka kráľovská:

$$Au(s) + 4\ HCl(konc.) + HNO_3(konc.) = H[AuCl_4](aq) + NO(g) + 2\ H_2O(l)$$

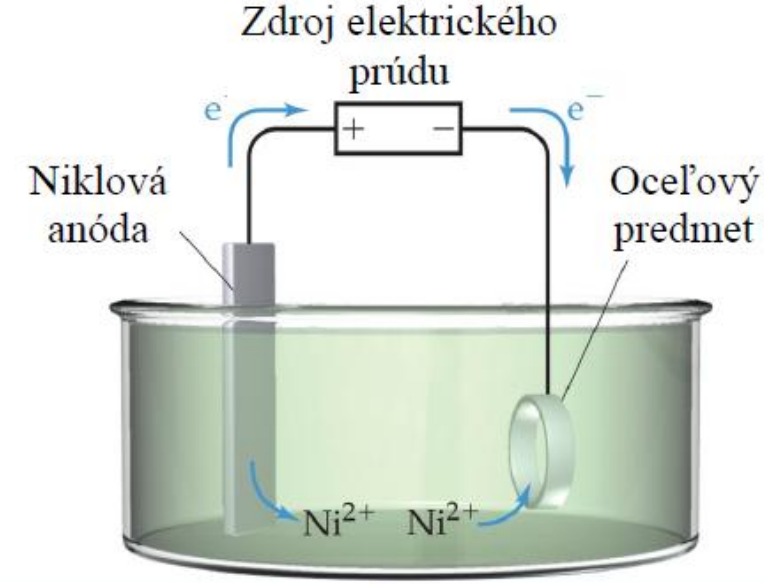
•***elektrolýza*** *je* ***nesamovoľná*** *redoxná reakcia vyvolaná prechodom elektrického prúdu reakčnou sústavou*



$$2\,Cl^- \longrightarrow Cl_2(g) + 2\,e^-$$

$$2\,Na^+ + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Na(l)$$

© 2015 Pearson Education, Inc.



Anóda

$$Ni(s) \longrightarrow Ni^{2+}(aq) + 2\,e^-$$

Katóda

$$Ni^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Ni(s)$$

© 2015 Pearson Education, Inc.

$$Q = It = nF$$

Vylučovacie reakcie

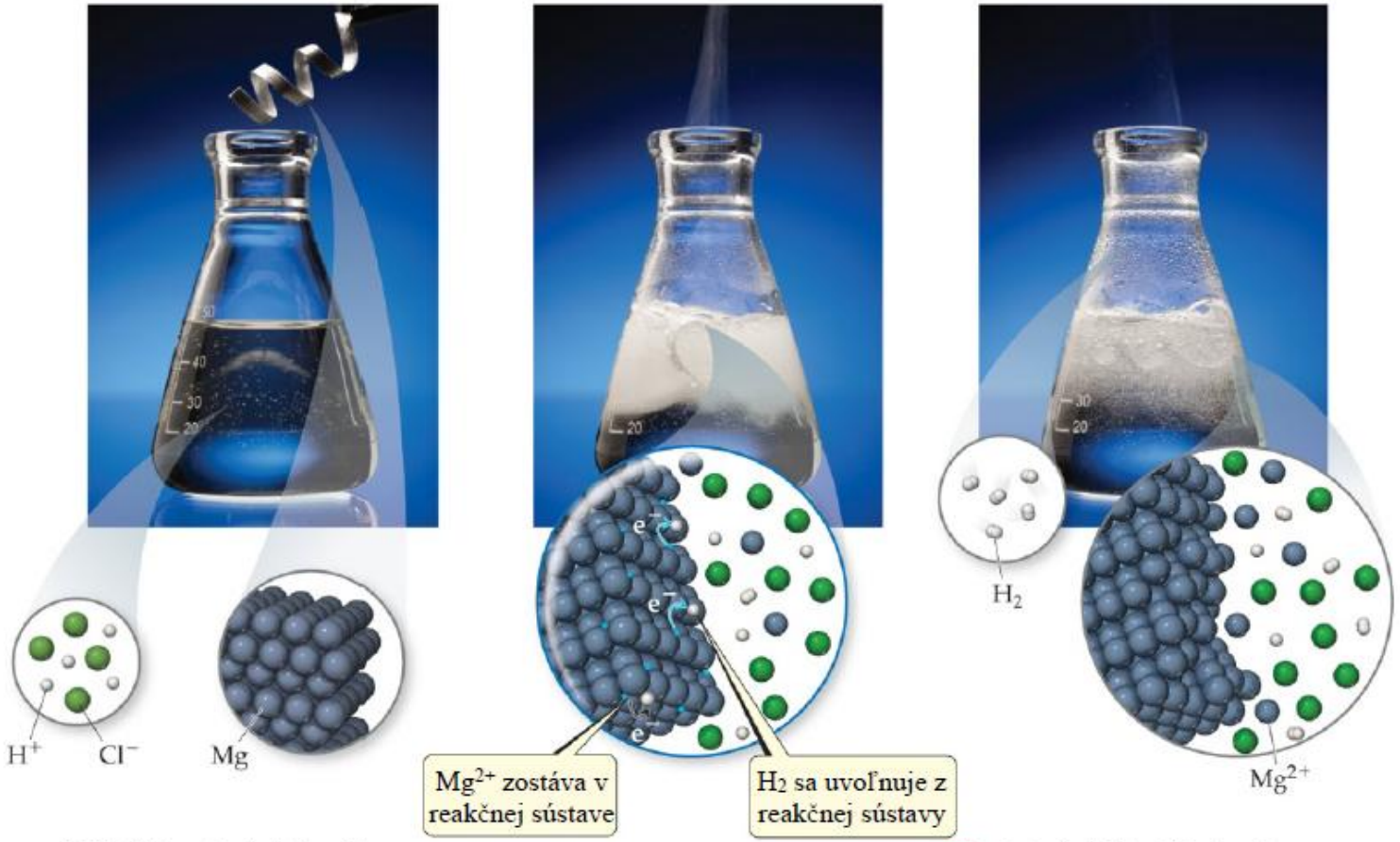
sú reakcie, v ktorých aspoň *jeden z produktov je v inej fáze ako reakčná sústava* a tým sa vylučuje zo sústavy.

Vylučovacími reakciami môžu byť aj vyššie spo-mínané acidobázické a redoxné reakcie.

Podľa skupenstva vzniknutého produktu, ktorý sa uvoľňuje zo sústavy a jej skupenstva možno uviesť nasledovné príklady vylučovacích reakcií.

Vylučovacie reakcie

- *sú reakcie, v ktorých aspoň jeden z produktov je v inej fáze ako reakčná sústava a tým sa vylučuje zo sústavy*
- ***vylučovacími reakciami*** môžu byť tiež acidobázické a redoxné reakcie
- ***produkt*** je ***plynná látka***

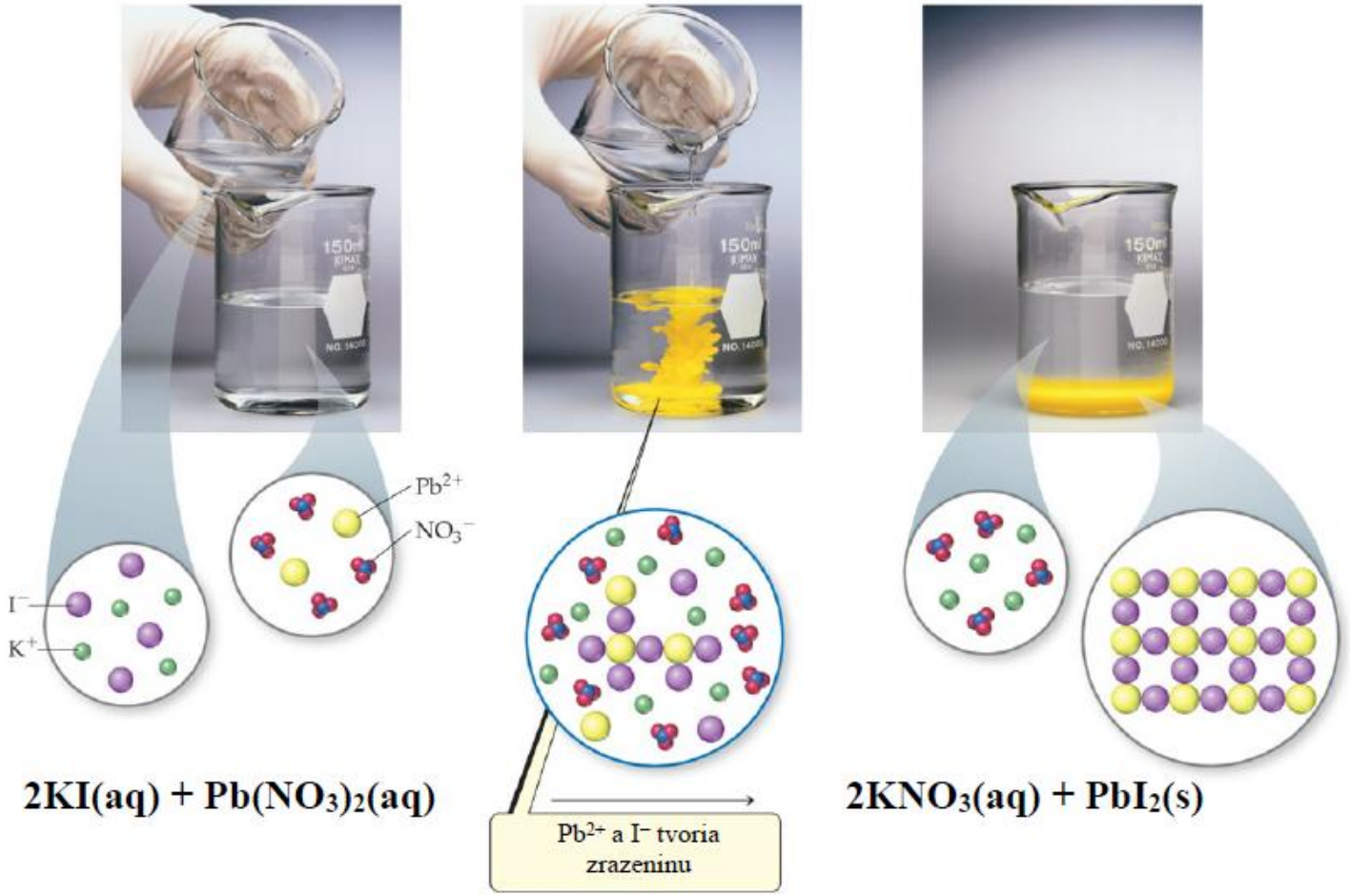


$2HCl(aq) + Mg(s) \rightarrow H_2(g) + MgCl_2(aq)$

•***produkt*** je ***kvapalná látka***

$Hg^{2+}(aq) + Zn(s) \rightarrow Hg(l) + Zn^{2+}(aq)$

•***produkt*** je ***tuhá látka***



$2KI(aq) + Pb(NO_3)_2(aq)$ **$2KNO_3(aq) + PbI_2(s)$**

•vzniknutá tuhá látka v kvapalnej sústave je ***málorozpustná látka*** (zrazenina) ⇒ tieto vylučovacie reakcie sa pomenúvajú ako ***zrážacie reakcie***

produkt* je *plynná látka

$2\ HCl(aq) + Zn(s) \longrightarrow H_2(g) + ZnCl_2(aq)$

$CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$

produkt* je *kvapalná látka

$Hg^{2+}(aq) + Zn(s) \longrightarrow Hg(l) + Zn^{2+}(aq)$

produkt* je *tuhá látka

$NH_3(g) + HCl(g) \longrightarrow NH_4Cl(s)$

$AgNO_3(aq) + NaCl(aq) \longrightarrow AgCl(s) + NaNO_3(aq)$

Vzniknutá tuhá látka v kvapalnej sústave je ***málorozpustná látka***, často označovaná ako ***zrazenina*** a preto sa tieto vylučovacie reakcie pomenúvajú ako ***zrážacie reakcie***.

Rovnováhy pri rozpúšťaní málorozpustných látok

So zrážacími reakciami, čiže reakciami tvorby málorozpustnej látky – zrazeniny – sú spojené protismerné deje, deje súvisiace s rozpúšťaním týchto málorozpustných látok. Napr.

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^{+}(aq) + Cl^{-}(aq)$$

$$BaSO_4(s) \rightleftharpoons Ba^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$$

•medzi zrazeninou a jej iónmi v ***nasýtenom roztoku*** pri určitej teplote a tlaku sa ustáli ***dynamická rovnováha***

- ***množstvo rozpustenej látky*** sa pri určitej teplote a tlaku ***nemení***
- rýchlosť priamej a protismernej reakcie (***rozpúšťania*** a ***zrážania***) je rovnaká

$AgCl(s) \rightarrow Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$

$BaSO_4(s) \rightarrow Ba^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$



Dynamická rovnováha:

•dobre rozpustnej látky je charakterizovaná ***rozpustnosťou s(L)***

•málorozpustnej látky je charakterizovaná ***súčinom rozpustnosti $K_s(L)$***

$A_mB_n(s) \rightarrow m\ A^{x+}(aq) + n\ B^{y-}(aq)$

$BaSO_4(s) \rightarrow Ba^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$

Dosiahnutú rovnováhu charakterizuje ***rovnovážna konštanta***:

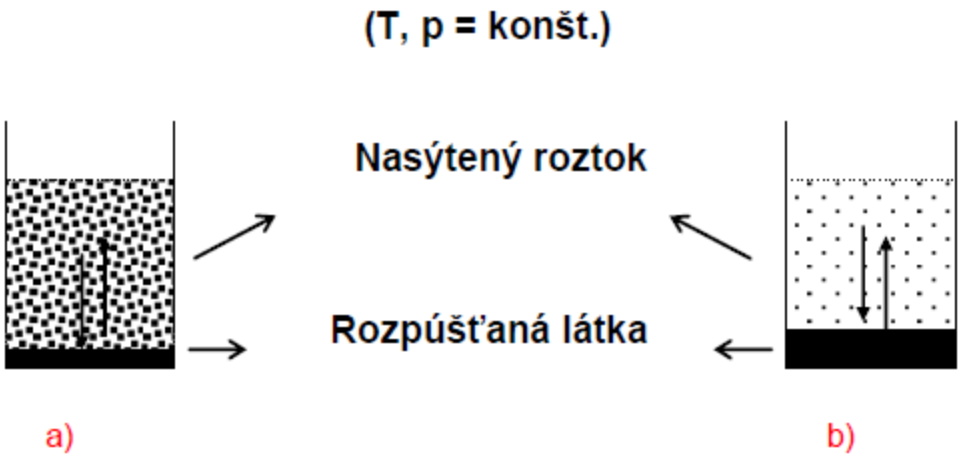
$$K_s(A_mB_n) = [A^{x+}]^m\ [B^{y-}]^n$$

súčin rozpustnosti

alebo

konštanta rozpustnosti

Medzi zrazeninou a jej iónmi v nasýtenom roztoku pri určitej teplote a tlaku sa ustáli *dynamická rovnováha*, pri ktorej sa množstvo rozpustenej látky v nasýtenom roztoku pri určitej teplote a tlaku nemení, lebo rýchlosť priamej a protismernej reakcie (rozpúšťania a vylučovania – zrážania)
je rovnaká $v_{rozpúšťania} = v_{vylučovania–zrážania}$.



Dynamická rovnováha v prípade
a) dobre rozpustnej látky, ktorá je charakterizovaná rozpustnosťou *s*(L),
b) málorozpustnej látky, ktorá je charakterizovaná konštantou rozpustnosti K_s(L)

Všeobecne možno rozpúšťanie málorozpust-nej látky A_mB_n, ktorá je silný elektrolyt vyjadriť

$$A_mB_n(s) \rightleftharpoons m\,A^{x+}(aq) + n\,B^{y-}(aq)$$

Dosiahnutú rovnováhu charakterizuje rovnovážna konštanta:

$$K_s(A_mB_n) = [A^{x+}]^m\,[B^{y-}]^n$$

ktorá má pomenovanie:

konštanta rozpustnosti

alebo

súčin rozpustnosti

Konštanty rozpustnosti pre nižšie uvedené rovnováhy pri rozpúšťaní málorozpustných látok majú tvar:

$$AgI(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + I^-(aq)$$
$$K_s(AgI) = [Ag^+]\,[I^-] = 2{,}3\cdot10^{-16}$$

$$Mg(OH)_2(s) \rightleftharpoons Mg^{2+}(aq) + 2\,OH^-(aq)$$
$$K_s(Mg(OH)_2) = [Mg^{2+}]\,[OH^-]^2 = 6{,}8\cdot10^{-12}$$

$$Ca_3(PO_4)_2(s) \rightleftharpoons 3\,Ca^{2+}(aq) + 2\,PO_4^{3-}(aq)$$
$$K_s(Ca_3(PO_4)_2) = [Ca^{2+}]^3\,[PO_4^{3-}]^2 = 1{,}0\cdot10^{-25}$$

Konštanty rozpustnosti, ako možno vidieť z uvedených hodnôt, majú vždy hodnotu omnoho menšiu ako jedna ($K_s << 1$). To znamená, že zrážacie reakcie – protismerné reakcie – majú rovnovážne konštanty oveľa väčšie ako jedna ($K >> 1$) a reaktanty, ak sú v stechiometrických množstvách, tak takmer úplne zreagujú na produkty.

Rozpustnosť málorozpustnej látky a konštanta rozpustnosti

Samotná konštanta rozpustnosti K_s nevyjadruje skutočnú rozpustnosť málorozpustnej látky, ale s rozpustnosťou látky súvisí. Uvedené si ukážeme na príkladoch.

Síran vápenatý je málorozpustná látka a silný elektrolyt, ktorého konštanta rozpustnosti $K_s(CaSO_4) = 3{,}7 \cdot 10^{-5}$. Jeho rozpúšťanie a rovnovážny stav možno zapísať

$$\underset{A}{CaSO_4(s)} \rightleftharpoons \underset{c_r(A)}{\{CaSO_4(aq)\}} \longrightarrow \underset{[Ca^{+2}] = c_r(A)}{Ca^{2+}(aq)} + \underset{[SO_4^{2-}] = c_r(A)}{SO_4^{2-}(aq)}$$

$$K_s(CaSO_4) = [Ca^{2+}]\,[SO_4^{2-}] = c_r(A)\,c_r(A) = c_r^2(A)$$

vzťah medzi rozpustnosťou a konštantou rozpustnosti síranu vápenatého

$$c_r(A) = \sqrt{K_s(CaSO_4)} = 6{,}1 \cdot 10^{-3}$$

Predchádzajúci vzťah platí pre všetky málorozpustné látky, ktoré sú vo vodnom roztoku silným elektrolytom typu 1 : 1, čo znamená, že počet katiónov a aniónov je rovnaký.

Podobne možno postupovať pre získanie vzťahu medzi rozpustnosťou a konštantou rozpustnosti v prípade hydroxidu horečnatého, ktorý vo vodnom roztoku je silným elektrolytom typu 1 : 2.

$$Mg(OH)_2(s) \rightleftarrows \{Mg(OH)_2(aq)\} \longrightarrow Mg^{2+}(aq) + 2OH^-(aq)$$

B $c_r(B)$ $[Mg^{2+}] = [OH^-] = c_r(B) = 2\,c_r(B)$

$$K_s(Mg(OH)_2) = [Mg^{2+}]\,[OH^-]^2 = c_r(B)\,(2\,c_r(B))^2 = 4\,c_r^3(B) = 6{,}8 \cdot 10^{-12}$$

$$c_r(A) = \sqrt[3]{\frac{K_s(Mg(OH)_2)}{4}} = 1{,}2 \cdot 10^{-4}$$

Vplyv spoločného iónu na rozpustnosť

$$\underset{C}{AgCl(s)} \rightleftharpoons \underset{c_r(C)}{\{AgCl(aq)\}} \longrightarrow \underset{[Ag^+] = c_r(C)}{Ag^+(aq)} + \underset{[Cl^-] = c_r(C)}{Cl^-(aq)}$$

$$c_r(C) = \sqrt{K_s(AgCl)} = \sqrt{1{,}8 \cdot 10^{-10}} = 1{,}3 \cdot 10^{-5}$$

Ak sa do tohto nasýteného rovnovážneho roztoku pridá také množstvo chloridu draselného, že jeho koncentrácia bude $c_r(KCl) = 0{,}1$, (koncentrácie označené "*").

$$\underset{C}{AgCl(s)} \rightleftharpoons \underset{c_r^*(C)}{\{AgCl(aq)\}} \longrightarrow Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$$

$$[Ag^+]^* = [Cl^-]^* = c_r^*(C) = c_r^*(C) + c_r(KCl) \approx c_r(KCl)$$

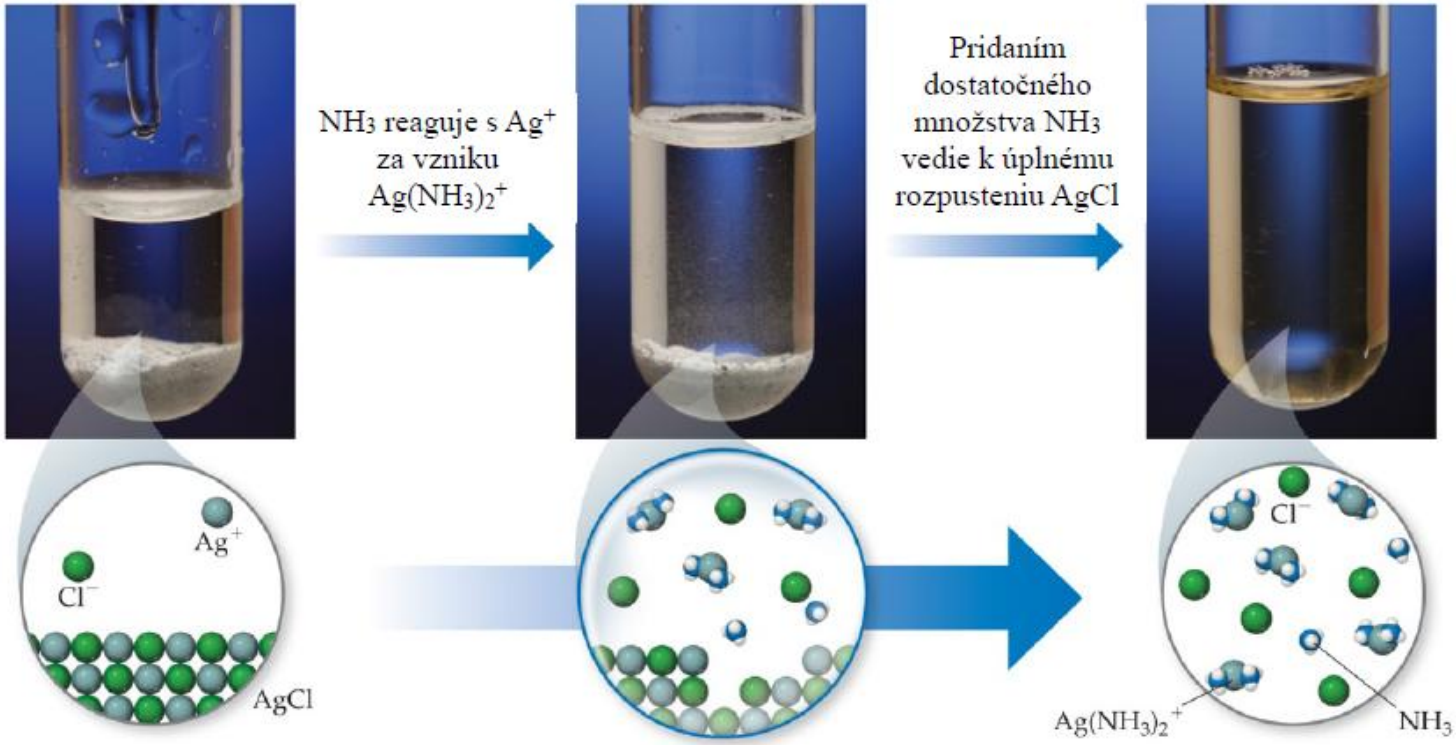
$$K_s(AgCl) = [Ag^+]^* [Cl^-]^* = c_r^*(C)\, c_r(KCl)$$

$$c_r^*(C) = \frac{K_s(AgCl)}{c_r(KCl)} = \frac{1{,}8 \cdot 10^{-10}}{0{,}1} = 1{,}8 \cdot 10^{-9}$$

Prídavkom chloridu draselného, ktorý má s málorozpustným chloridom strieborným spoločný chloridový anión sa rozpustnosť chloridu strieborného takmer 10^4-krát zmenšila.

•vplyv ***spoločného iónu*** na zmenu rozpustnosti málorozpustnej látky spočíva v ovplyvňovaní rovnovážneho zloženia

- ***zmenšenie koncentrácie jedného*** z iónov musí spôsobiť ***zväčšenie koncentrácie druhého*** iónu (K_s sa nemení)
- ***zväčšenie koncentrácie*** druhého ***iónu*** nastane iba vtedy, ak sa ***rozpustí viac*** málorozpustnej látky



Reakcia s NH_3 znižuje koncentráciu voľných Ag^+ a zvyšuje rozpustnosť AgCl

$$AgCl(s) + 2\,NH_3(aq) \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+(aq) + Cl^-(aq)$$

•na zrážanie málorozpustných látok majú vplyv aj ióny, ktoré ***nie sú súčasťou zrazeniny***, ale sú v ***rovnováhe s jedným z iónov zrazeniny***

- sulfidy s ***veľmi malou hodnotou*** konštanty rozpustnosti sa zrážajú z ***kyslejšieho prostredia*** ako sulfidy s ***väčšou hodnotou*** konštanty rozpustnosti

$$Cu^{2+}(aq) + H_2S(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CuS(s) + 2H_3O^+(aq)$$

$$K = \frac{[H_3O^+]^2}{[Cu^{2+}]'[H_2S]} \cdot \frac{[S^{2-}]}{[S^{2-}]}$$

$$K = \frac{K_{a2}}{[Cu^{2+}]'\sqrt{K_s(CuS)}}$$

$$[H_3O^+] = \frac{\sqrt{K_{a2}[H_2S]}}{\sqrt[4]{K_s(CuS)}}$$

$K_{a2} = 1.0 \times 10^{-19}$

$s(H_2S) = 0.1 mol\ dm^{-3}$

$K_s(CuS) = 7.9 \times 10^{-37}$

$[H_3O^+] = 0.106$

$pH \approx 1$

$K_s(ZnS) = 3.2 \times 10^{-23}$

$[H_3O^+] = 4.2 \times 10^{-5}$

$pH \approx 4.4$

