

OXIDAČNO-REDUKČNÉ REAKCIE

M. Tatarko

OXIDAČNO-REDUKČNÉ REAKCIE

sú chemické reakcie, v ktorých sa v dôsledku zmeny zloženia, štruktúry alebo náboja častíc menia oxidačné čísla atómov.

Oxidácia je dej, pri ktorom atóm zvyšuje svoje oxidačné číslo.

Redukcia je dej, pri ktorom atóm znižuje svoje oxidačné číslo.

Oxidačné činidlo (oxidovadlo) je látka, ktorej niektorý atóm znižuje svoje oxidačné číslo.

Redukčné činidlo (redukovadlo) je látka, ktorej niektorý atóm zvyšuje svoje oxidačné číslo.

Redoxný pár je tvorený oxidovanou formou (oxidovadlom, Ox) s vyšším oxidačným číslom a zodpovedajúcou redukovanou formou (redukovadlom, Red) s nižším oxidačným číslom.

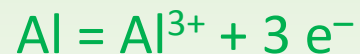
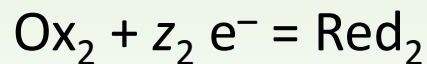
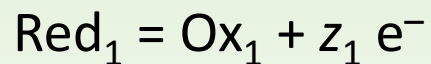
Polreakcia je samostatná chemická reakcia oxidácie alebo redukcie. Vyjadruje ju formálna chemická rovnica



Polreakcie oxidácie a redukcie prebiehajú vždy súčasne.

Počet elektrónov uvoľnených pri polreakcii oxidácie je rovnaký ako počet elektrónov prijatých pri polreakcii redukcie.

Polreakcie oxidácie a redukcie prebiehajú vždy súčasne.



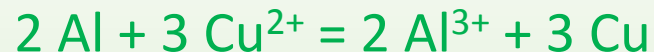
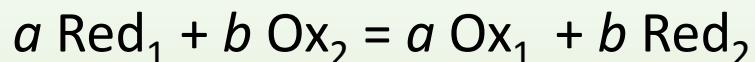
Počet elektrónov uvoľnených pri polreakcii oxidácie je rovnaký ako počet elektrónov prijatých pri polreakcii redukcie.



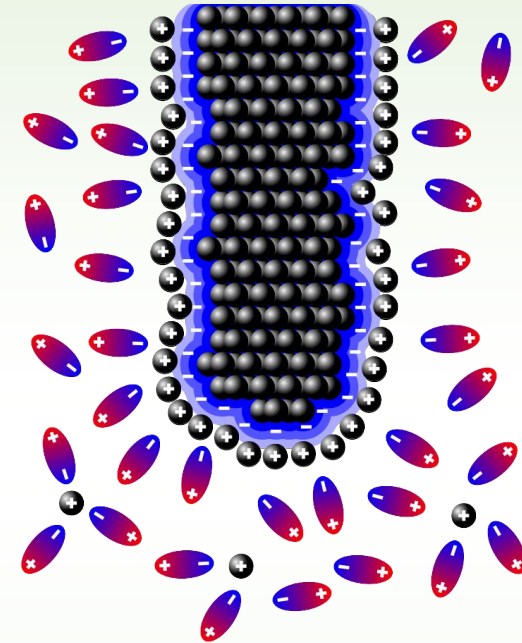
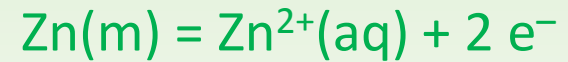
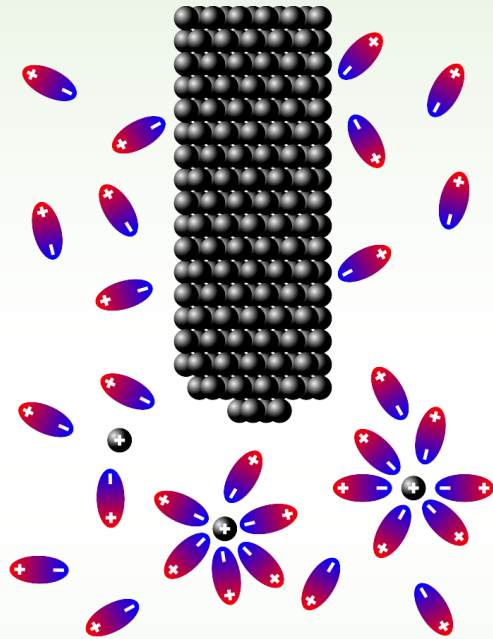
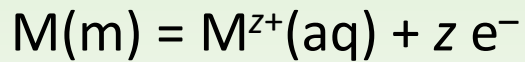
$$a z_1 = b z_2 = z$$



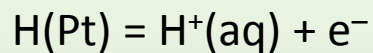
Rovnica redoxnej reakcie je kombináciou rovnice oxidácie a rovnice redukcie.



Elektróda je kovové teleso ponorené do roztoku vlastných iónov.



Štandardná vodíková
elektroda (ŠVE)

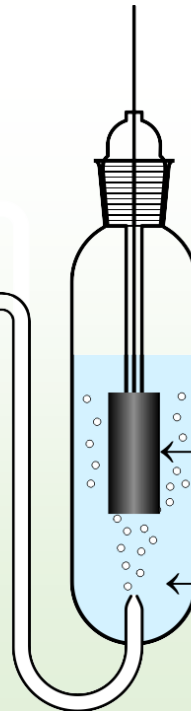


prívod H_2 →

→ odvod H_2

platinová elektróda
s platinovou čerňou

vodný roztok HCl
 $c(H_3O^{+}) = 1 \text{ mol dm}^{-3}$



Už vieme...

$$G = H - TS \Rightarrow dG = dH - TdS - SdT$$

$$H = U + pV \Rightarrow dH = dU + pdV + Vdp$$

$$\Delta U = q + w \Rightarrow dU = dq - pdV + \Sigma dw^*$$

Pre vratné procesy:

$$dq = TdS$$

$$dG = TdS - pdV + \Sigma dw^* + pdV + Vdp - TdS - SdT$$

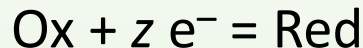
Pre $dp = 0$, $dT = 0$:

$$dG = \Sigma dw^*$$

elektrická práca = náboj \times rozdiel elektrických potenciálov

Faradayova konštanta F predstavuje 1 mól elementárnych nábojov.

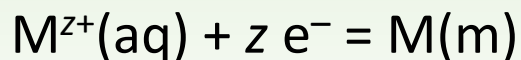
$$F = N_A e = 6,02214076 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot 1,60217663 \cdot 10^{-19} \text{ C} = 96485 \text{ C mol}^{-1}$$



$$\Delta_r G = -zFE(M^{z+} | M)$$

Štandardný elektródový potenciál $E^\theta(M^{z+} | M)$

meraný voči ŠVE pri štandardných podmienkach: $c(M^{z+}) = 1 \text{ mol dm}^{-3}$



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

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\theta + RT \ln \frac{1}{c_r(M^{z+})}$$

$$\Delta_r G = -zFE(M^{z+} | M)$$

$$-zFE(M^{z+} | M) = -zFE^\theta(M^{z+} | M) + RT \ln \frac{1}{c_r(M^{z+})}$$

Nernstova rovnica

W. Nernst

$$E(M^{z+} | M) = E^\theta(M^{z+} | M) + \frac{RT}{zF} \ln c_r(M^{z+})$$

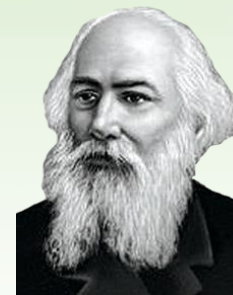
Walther Hermann Nernst (1864 – 1941)

jeden z otcov modernej fyzikálnej chémie



Elektrochemický rad napätia kovov

Zoradenie kovov podľa štandardného elektródového potenciálu, podľa ochoty vyslať svoje ióny do roztoku, podľa ochoty oxidovať sa.



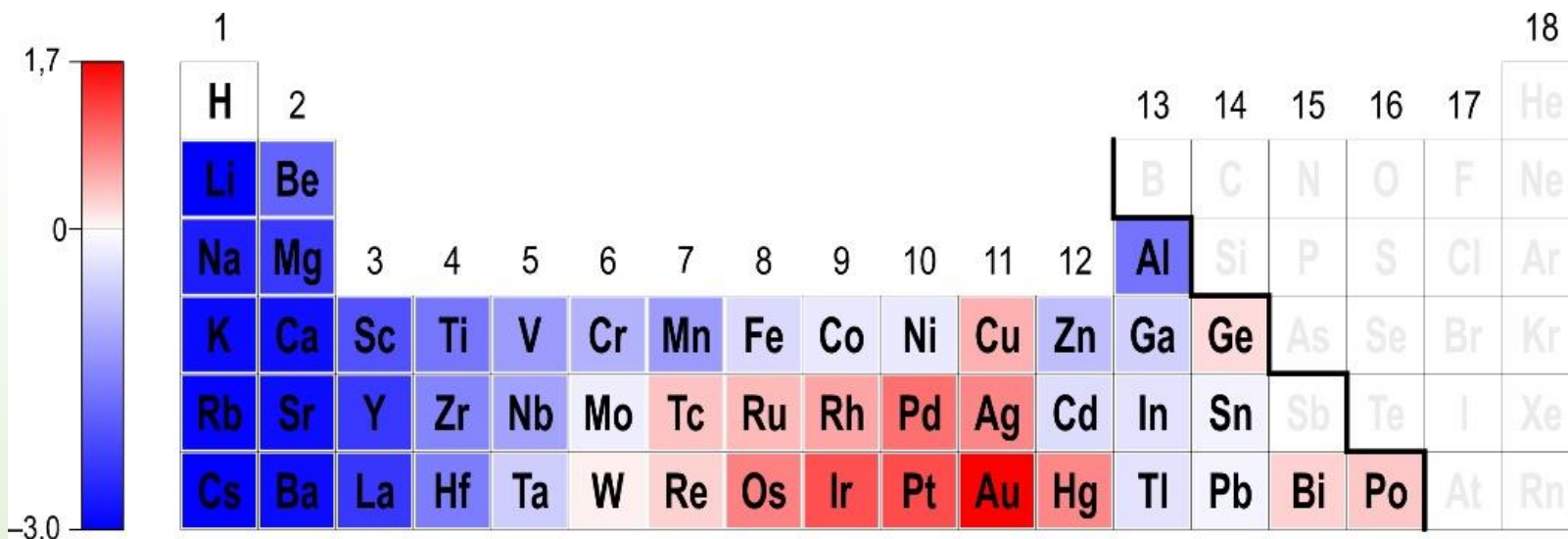
Nikolaj Nikolajevič Beketov (1827 – 1911)

Li Cs Rb K Ba Sr Ca Na Mg Be Al Ti Mn V Cr Zn ...

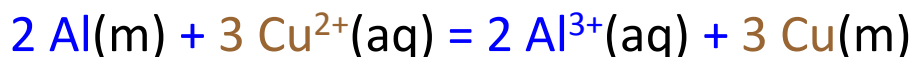
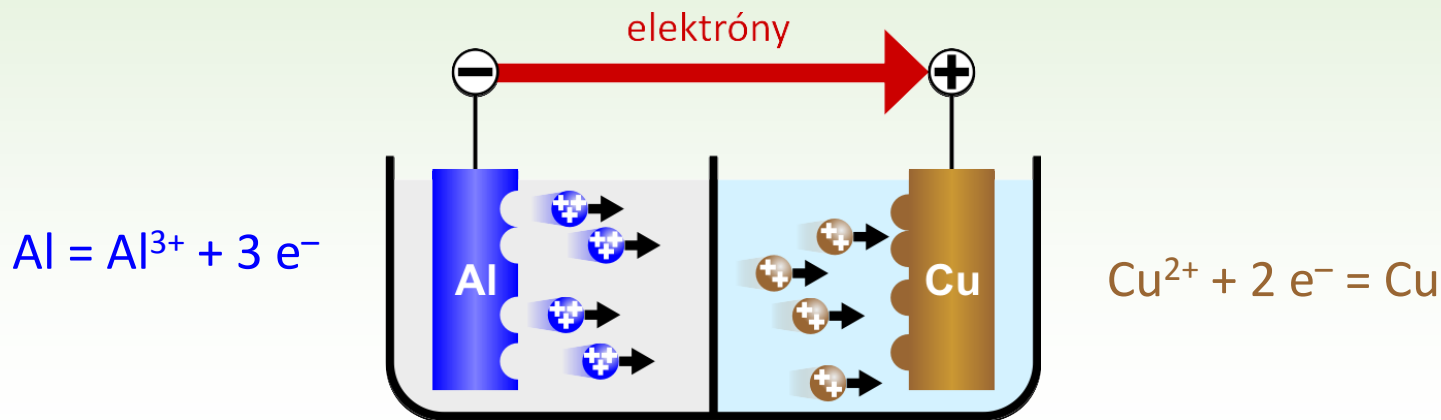
... Cr Fe Cd Tl Co Ni Sn Pb **H₂** Cu Hg Ag Pd Pt Au

← neušľachtilé kovy

ušľachtilé kovy →



Galvanický (voltaický) článok



$$E(\text{Al}^{3+} | \text{Al}) = E^{\theta}(\text{Al}^{3+} | \text{Al}) + \frac{RT}{3F} \ln c_r(\text{Al}^{3+}) \quad E(\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}) = E^{\theta}(\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}) + \frac{RT}{2F} \ln c_r(\text{Cu}^{2+})$$

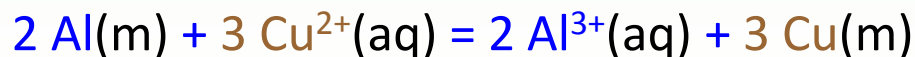
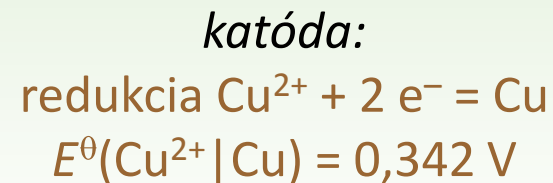
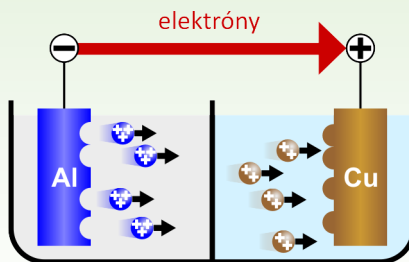
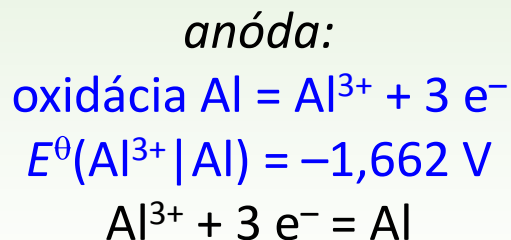
v rovnováhe: $E(\text{Al}^{3+} | \text{Al}) = E(\text{Cu}^{2+} | \text{Cu})$

$$E^{\theta}(\text{Al}^{3+} | \text{Al}) + \frac{2RT}{6F} \ln [\text{Al}^{3+}] = E^{\theta}(\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}) + \frac{3RT}{6F} \ln [\text{Cu}^{2+}]$$

$$E^{\theta}(\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}) - E^{\theta}(\text{Al}^{3+} | \text{Al}) = \frac{RT}{6F} \ln [\text{Al}^{3+}]^2 - \frac{RT}{6F} \ln [\text{Cu}^{2+}]^3 = \frac{RT}{6F} \ln \frac{[\text{Al}^{3+}]^2}{[\text{Cu}^{2+}]^3}$$

$$\Delta E^{\theta} = \frac{RT}{zF} \ln K$$

Galvanický (voltaický) článok



$$\Delta_r G^\theta = -RT \ln K$$

$$\Delta_r G^\theta = -zF\Delta E^\theta$$

$$\Delta E^\theta = \frac{RT}{zF} \ln K$$

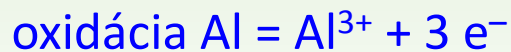
$$\Delta_r G^\theta = -6 \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1} \cdot [0,342 \text{ V} - (-1,662 \text{ V})] = -1160 \text{ kJ mol}^{-1} < 0$$

V galvanickom článku prebieha samovoľná reakcia, pri ktorej elektróny prechádzajú z miesta oxidácie (anóda) na miesto redukcie (katóda).

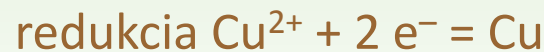
V galvanickom článku má katóda vyšší potenciál než anóda.

Cementácia

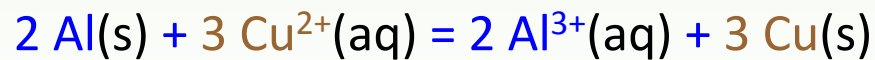
Získavanie kovov z vodných roztokov ich solí.



$$E^{\theta}(\text{Al}^{3+} | \text{Al}) = -1,662 \text{ V}$$

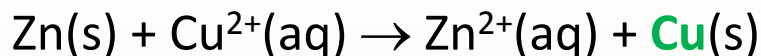


$$E^{\theta}(\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}) = 0,342 \text{ V}$$

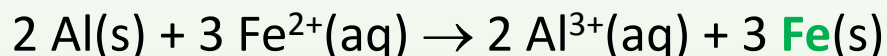


Kov s väčším elektródovým potenciálom je z roztoku svojich katiónov vytláčaný (vytesňovaný) kovom s menším elektródovým potenciálom.

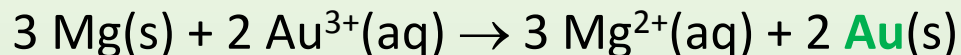
Príklady cementácie:



$$E^{\theta}(\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}) = -0,762 \text{ V}, E^{\theta}(\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}) = 0,342 \text{ V}$$



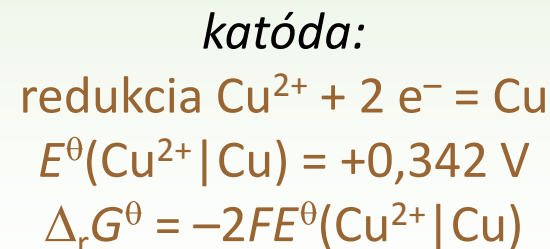
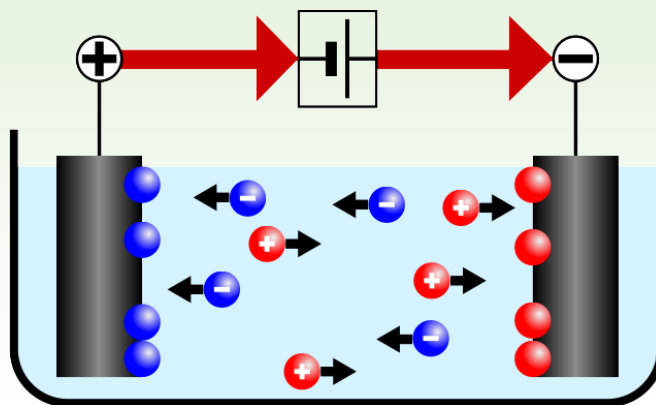
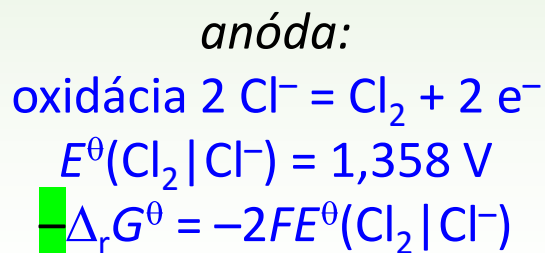
$$E^{\theta}(\text{Al}^{3+} | \text{Al}) = -1,662 \text{ V}, E^{\theta}(\text{Fe}^{2+} | \text{Fe}) = -0,447 \text{ V}$$



$$E^{\theta}(\text{Mg}^{2+} | \text{Mg}) = -2,372 \text{ V}, E^{\theta}(\text{Au}^{3+} | \text{Au}) = 1,498 \text{ V}$$

Elektrolytický článok

elektrolyty $A_x B_y$



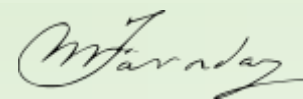
$$\begin{aligned} \Delta_r G^\theta &= -\Delta_r G^\theta(Cl_2 | Cl^-) + \Delta_r G^\theta(Cu^{2+} | Cu) = \\ &= -[-2FE^\theta(Cl_2 | Cl^-)] + [-2FE^\theta(Cu^{2+} | Cu)] = -2F[E^\theta(Cu^{2+} | Cu) - E^\theta(Cl_2 | Cl^-)] = \\ &= -2 \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1} \cdot [0,342 \text{ V} - 1,358 \text{ V}] = 196,1 \text{ kJ mol}^{-1} > 0 \end{aligned}$$

V elektrolytickom článku prebieha vynútená reakcia v dôsledku zapojenia zdroja elektrického napätia.

Miesto redukcie (katóda) je záporné. Miesto oxidácie (anóda) je kladné.

V elektrolytickom článku má katóda nižší potenciál než anóda.

Faradayove zákony elektrolýzy



Michael Faraday (1791 – 1867)



1. Hmotnosť chemicky premenenej látky je úmerná elektrickému náboju, ktorý prešiel roztokom.

$$m(L) = A(L) q$$

$A(L)$ je elektrochemický ekvivalent látky L .

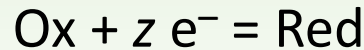
2. Na premenu jedného mólu látky treba vždy rovnaký náboj zF , kde z je počet elektrónov potrebných pri danej polreakcii.

$$n(L) = \frac{q}{zF}$$

Spojením oboch vzťahov dostaneme: $m(L) = M(L) n(L) = \frac{M(L)}{zF} q$

Štandardný redoxný potenciál $E^\theta(\text{Ox} | \text{Red})$

inertná (platinová) elektróda



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

$$\Delta_r G = -zFE(\text{Ce}^{4+} | \text{Ce}^{3+}) \quad \Delta_r G^\theta = -zFE^\theta(\text{Ce}^{4+} | \text{Ce}^{3+})$$

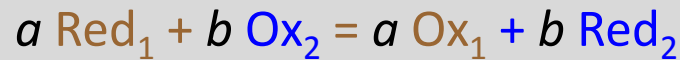
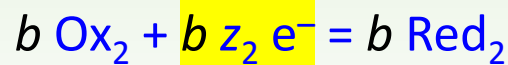
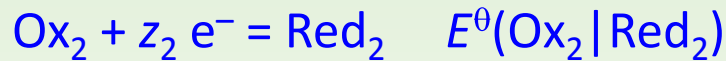
$$-zFE(\text{Ce}^{4+} | \text{Ce}^{3+}) = -zFE^\theta(\text{Ce}^{4+} | \text{Ce}^{3+}) + RT \ln \frac{c_r(\text{Ce}^{3+})}{c_r(\text{Ce}^{4+})}$$

Nernstova-Petersova rovnica

$$E(\text{Ox} | \text{Red}) = E^\theta(\text{Ox} | \text{Red}) + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_r(\text{Ox})}{c_r(\text{Red})}$$

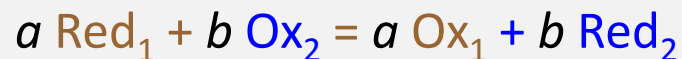
Polreakcie oxidácie a redukcie prebiehajú vždy súčasne.

Počet elektrónov uvoľnených pri polreakcii oxidácie je rovnaký ako počet elektrónov prijatých pri polreakcii redukcie.



$$\begin{aligned} & E(\text{Ox}_2 | \text{Red}_2) - E(\text{Ox}_1 | \text{Red}_1) = \\ &= E^\theta(\text{Ox}_2 | \text{Red}_2) + \frac{RT}{z_2 F} \ln \frac{c_r(\text{Ox}_2)}{c_r(\text{Red}_2)} - E^\theta(\text{Ox}_1 | \text{Red}_1) - \frac{RT}{z_1 F} \ln \frac{c_r(\text{Ox}_1)}{c_r(\text{Red}_1)} = \\ &= E^\theta(\text{Ox}_2 | \text{Red}_2) - E^\theta(\text{Ox}_1 | \text{Red}_1) - \frac{bRT}{bz_2 F} \ln \frac{c_r(\text{Red}_2)}{c_r(\text{Ox}_2)} + \frac{aRT}{az_1 F} \ln \frac{c_r(\text{Red}_1)}{c_r(\text{Ox}_1)} \\ &= E^\theta(\text{Ox}_2 | \text{Red}_2) - E^\theta(\text{Ox}_1 | \text{Red}_1) - \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_r(\text{Ox}_1)^a c_r(\text{Red}_2)^b}{c_r(\text{Red}_1)^a c_r(\text{Ox}_2)^b} \end{aligned}$$

$$\Delta E = \Delta E^\theta - \frac{RT}{zF} \ln Q$$



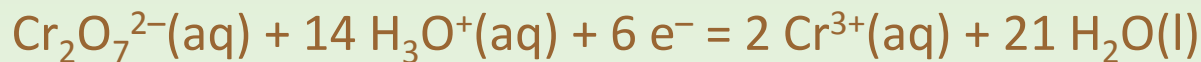
$$\Delta E = \Delta E^\theta - \frac{RT}{zF} \ln Q$$

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

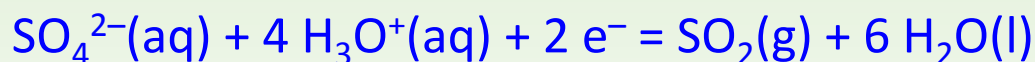
$$\Delta_r G^\theta = -zF\Delta E^\theta$$

$$\Delta_r G = -zF\Delta E$$

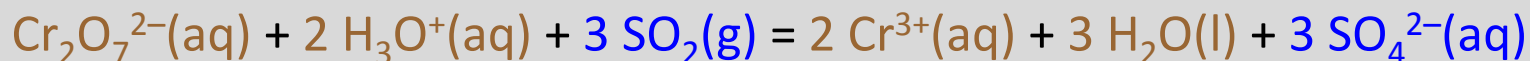
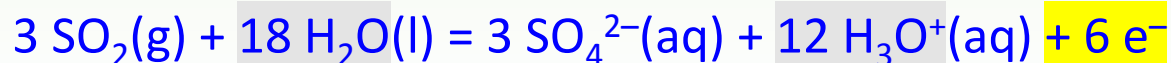
Pre samovoľný priebeh redoxnej reakcie ($\Delta_r G < 0$) musí byť príslušný rozdiel redoxných potenciálov kladný ($\Delta E > 0$).



$$E^\theta(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} | \text{Cr}^{3+}) = 1,232 \text{ V}$$



$$E^\theta(\text{SO}_4^{2-} | \text{SO}_2) = 0,172 \text{ V}$$



$$\Delta_r G^\theta = \Delta_r G^\theta(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} | \text{Cr}^{3+}) - 3 \Delta_r G^\theta(\text{SO}_4^{2-} | \text{SO}_2) =$$

$$= -6FE^\theta(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} | \text{Cr}^{3+}) - 3[-2FE^\theta(\text{SO}_4^{2-} | \text{SO}_2)] =$$

$$= -6F[E^\theta(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} | \text{Cr}^{3+}) - E^\theta(\text{SO}_4^{2-} | \text{SO}_2)] =$$

$$-6 \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1} \cdot [1,232 \text{ V} - 0,172 \text{ V}] = 613,6 \text{ kJ mol}^{-1} < 0$$

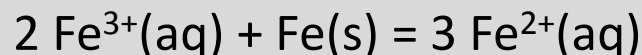
V samovoľnej redoxnej reakcii sa oxiduje redukovaná forma redoxného páru s nižším redoxným potenciálom.

Látka s vyšším redoxným potenciálom je teda oxidovadlom.

Disproporcionácia a synproporcionácia

Disproporcionácia je redoxná reakcia, pri ktorej sa mení jeden oxidačný stav prvku na dva iné oxidačné stavy.

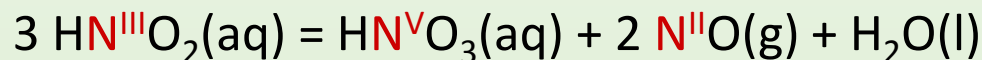
Synproporcionácia je opakom disproporcionácie.



$$\Delta_r G^{\theta} = -zF\Delta E^{\theta} = -2 \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1} \cdot [0,771 \text{ V} - (-0,447 \text{ V})] = -235 \text{ kJ mol}^{-1}$$

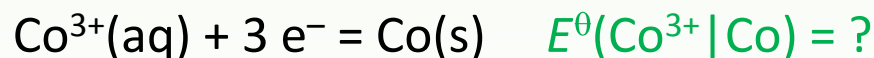
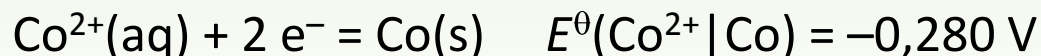
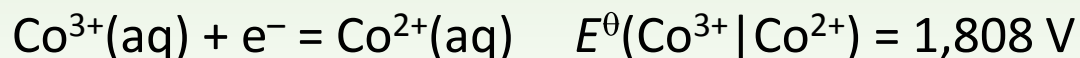
$$K = e^{-\frac{\Delta_r G^{\theta}}{RT}} = e^{-\frac{-235,0 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}}} = e^{94,80} = 1,5 \cdot 10^{41}$$

Príklady disproporcionácie:



Lutherov vzťah

pre výpočet neznámeho štandardného redoxného potenciálu.



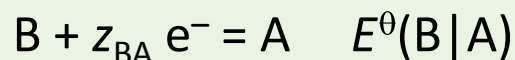
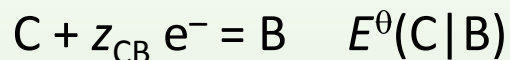
$$\Delta_r G^{\theta}(\text{Co}^{3+} | \text{Co}) = 1\Delta_r G^{\theta}(\text{Co}^{3+} | \text{Co}^{2+}) + 1\Delta_r G^{\theta}(\text{Co}^{2+} | \text{Co})$$

$$-3FE^{\theta}(\text{Co}^{3+} | \text{Co}) = 1[-1FE^{\theta}(\text{Co}^{3+} | \text{Co}^{2+})] + 1[-2FE^{\theta}(\text{Co}^{2+} | \text{Co})]$$

$$3E^{\theta}(\text{Co}^{3+} | \text{Co}) = 1E^{\theta}(\text{Co}^{3+} | \text{Co}^{2+}) + 2E^{\theta}(\text{Co}^{2+} | \text{Co})$$

$$E^{\theta}(\text{Co}^{3+} | \text{Co}) = [1E^{\theta}(\text{Co}^{3+} | \text{Co}^{2+}) + 2E^{\theta}(\text{Co}^{2+} | \text{Co})] / 3 =$$

$$[1 \cdot 1,808 \text{ V} + 2 \cdot (-0,280 \text{ V})] / 3 = 0,416 \text{ V}$$

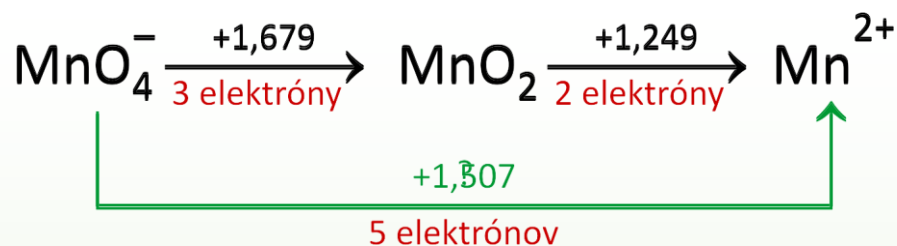
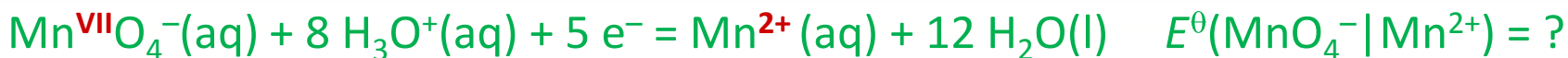
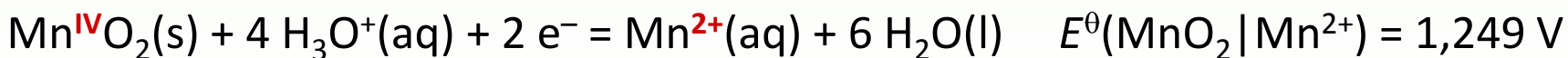
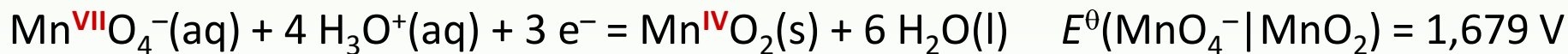


$$E^{\theta}(\text{C} | \text{A}) = \frac{z_{\text{BA}} E^{\theta}(\text{B} | \text{A}) + z_{\text{CB}} E^{\theta}(\text{C} | \text{B})}{z_{\text{BA}} + z_{\text{CB}}}$$

Latimerov diagram Wendell Mitchell Latimer (1893 – 1955)



je grafickým vyjadrením polreakcií postupných redukcií látok od najvyššieho (najviac vľavo) po najnižší (najviac vpravo) oxidačný stav. Medzi jednotlivými vzorcami častíc sa píše šípka, nad ktorou je hodnota štandardného redoxného potenciálu vo voltoch.

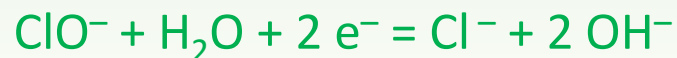
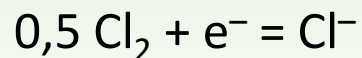
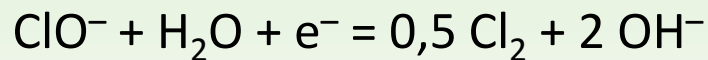
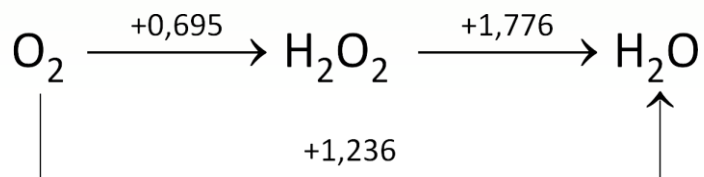
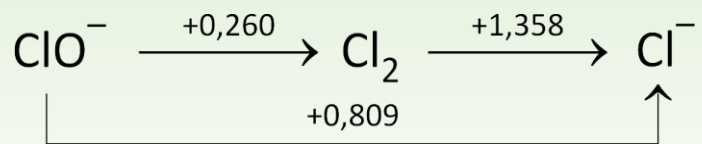


$$3 \cdot 1,679 \text{ V} + 2 \cdot 1,249 \text{ V} = (3 + 2) \cdot E^\theta(\text{MnO}_4^- | \text{Mn}^{2+})$$

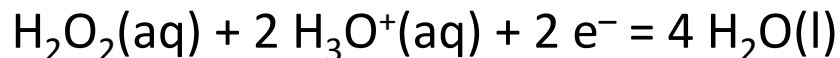
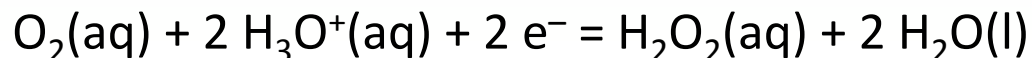
$$E^\theta(\text{MnO}_4^- | \text{Mn}^{2+}) = 1,507 \text{ V}$$

Lutherov vzťah:
$$E^\theta(\text{MnO}_4^- | \text{Mn}^{2+}) = \frac{3E^\theta(\text{MnO}_4^- | \text{MnO}_2) + 2E^\theta(\text{MnO}_2 | \text{Mn}^{2+})}{3 + 2}$$

Latimerov diagram

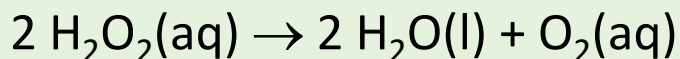


$$1 \cdot 0,260 \text{ V} + 1 \cdot 1,358 \text{ V} = 2 \cdot 0,809 \text{ V}$$



$$2 \cdot 0,695 \text{ V} + 2 \cdot 1,776 \text{ V} = 4 \cdot 1,236 \text{ V}$$

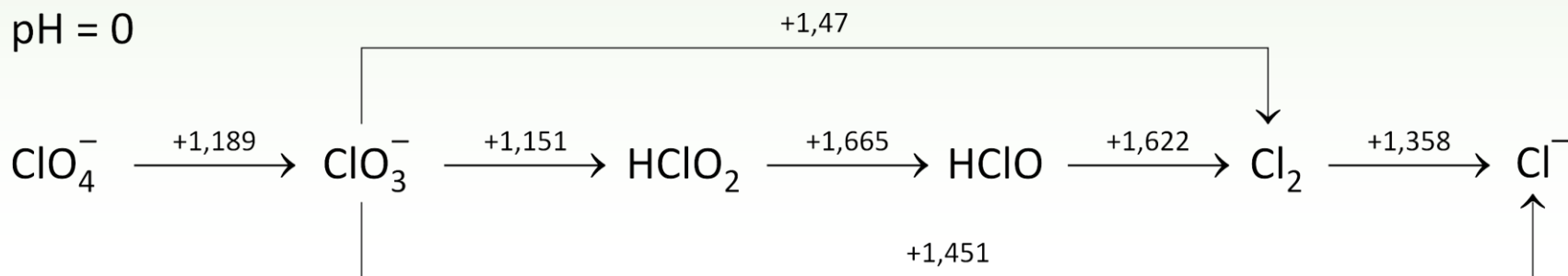
Ak je v Latimerovom diagrame potenciál „naľavo“ od častice menší ako potenciál „napravo“, častica za štandardných podmienok disproportionuje.



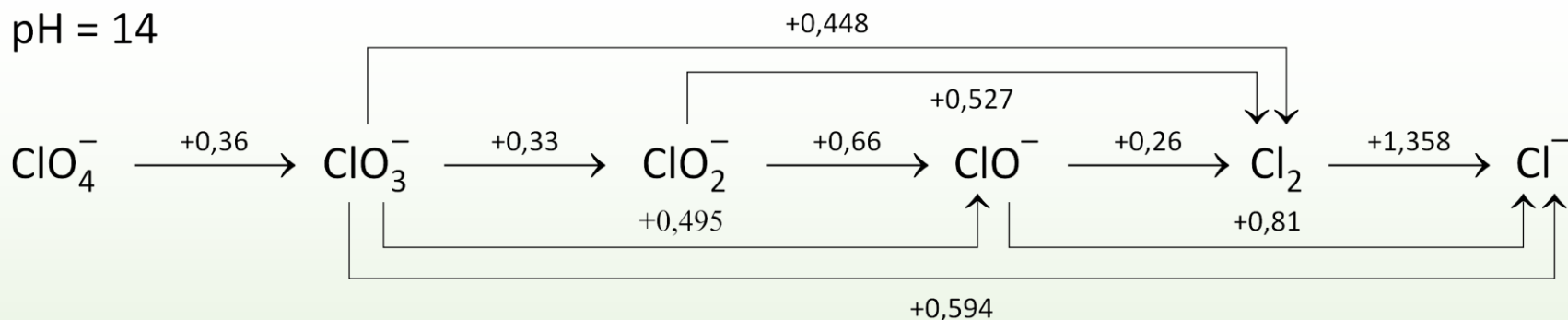
Latimerov diagram

Latimerov diagram chlóru v kyslom a zásaditom prostredí.

pH = 0



pH = 14

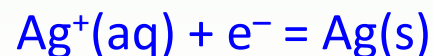
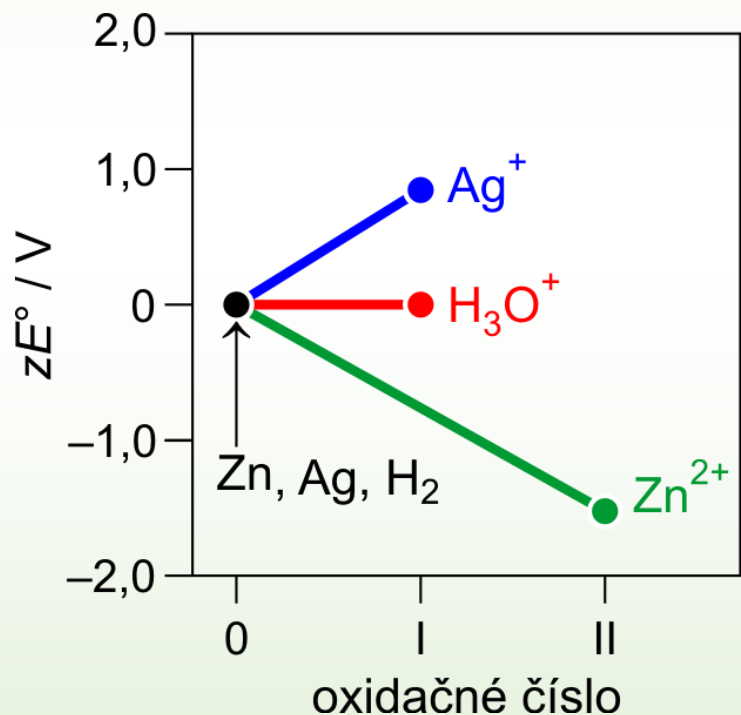


Frostov diagram

Arthur Atwater Frost (1909 – 2002)

je závislosť hodnoty $zE^\theta(A^z|A^0) = -\Delta_r G^\theta / F$ pre redoxný pár $A^z|A^0$ od oxidačného čísla z atómu prvku A.

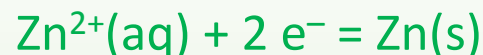
Frostove diagramy sa kreslia zvlášť pre kyslé/neutrálne prostredie (plná čiara) a pre zásadité prostredie (prerušovaná čiara).



$$E^\theta(\text{Ag}^+ | \text{Ag}) = 0,800 \text{ V} > 0$$



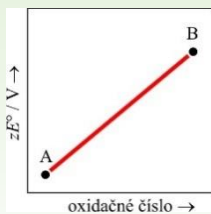
$$E^\theta(\text{H}_3\text{O}^+ | \text{H}_2) = 0$$



$$E^\theta(\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}) = -0,762 \text{ V} < 0$$

Frostov diagram

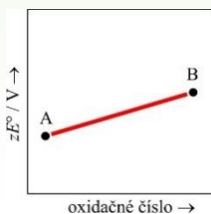
$$zE^\theta(A^z|A^0) = -\Delta_r G^\theta / F$$



$$E^\theta(B|A) \gg 0 \quad \Delta_r G^\theta(B|A) \ll 0 \quad K(B|A) \gg 1$$

B sa veľmi ochotne redukuje na A, tj. B je silným oxidovadlom.

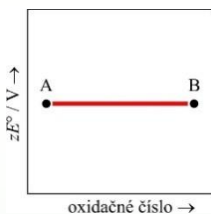
A sa neoxiduje na B, tj. A nie je redukovadlom. A je stabilnejšie ako B.



$$E^\theta(B|A) > 0 \quad \Delta_r G^\theta(B|A) < 0 \quad K(B|A) > 1$$

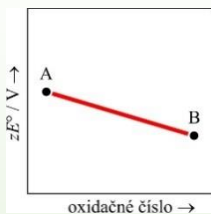
B sa ochotne redukuje na A, tj. B je slabým oxidovadlom.

A sa neoxiduje na B, tj. A nie je dobrým redukovadlom. A je stabilnejšie ako B.



$$E^\theta(B|A) = 0 \quad \Delta_r G^\theta(B|A) = 0 \quad K(B|A) = 1$$

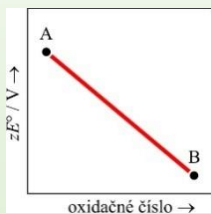
A a B nemajú žiadne redoxné vlastnosti. A a B sú rovnako stabilné.



$$E^\theta(B|A) < 0 \quad \Delta_r G^\theta(B|A) > 0 \quad K(B|A) < 1$$

A sa ochotne oxiduje na B, tj. A je slabým redukovadlom.

B sa neredukuje na A, tj. B nie je dobrým oxidovadlom. B je stabilnejšie ako A.



$$E^\theta(B|A) \ll 0 \quad \Delta_r G^\theta(B|A) \gg 0 \quad K(B|A) \ll 1$$

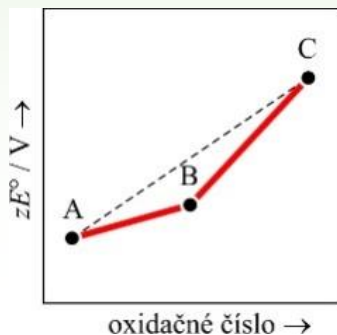
A sa veľmi ochotne oxiduje na B, tj. A je silným redukovadlom.

B sa neredukuje na A, tj. B nie je oxidovadlom. B je stabilnejšie ako A

Frostov diagram

$$zE^\theta(A^z|A^0) = -\Delta_r G^\theta / F$$

Ak sa vo Frostovom diagrame látka B nachádza pod spojnicou látok A a C, látky A a C budú synproporcionovať na B.

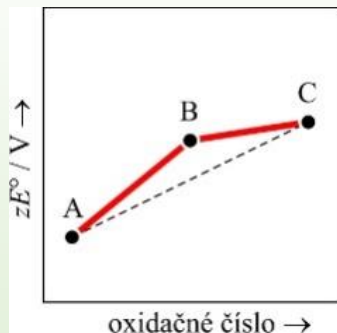


$$E^\theta(C|B) > E^\theta(C|A) > E^\theta(B|A)$$

$$\Delta_r G^\theta(C|B) < \Delta_r G^\theta(C|A) < \Delta_r G^\theta(B|A)$$

B je pod spojnicou A a C \Leftrightarrow **A a C synproporcionujú za vzniku B.**

Ak sa vo Frostovom diagrame látka B nachádza nad spojnicou látok A a C, látka B bude disproporcionovať na A a C.

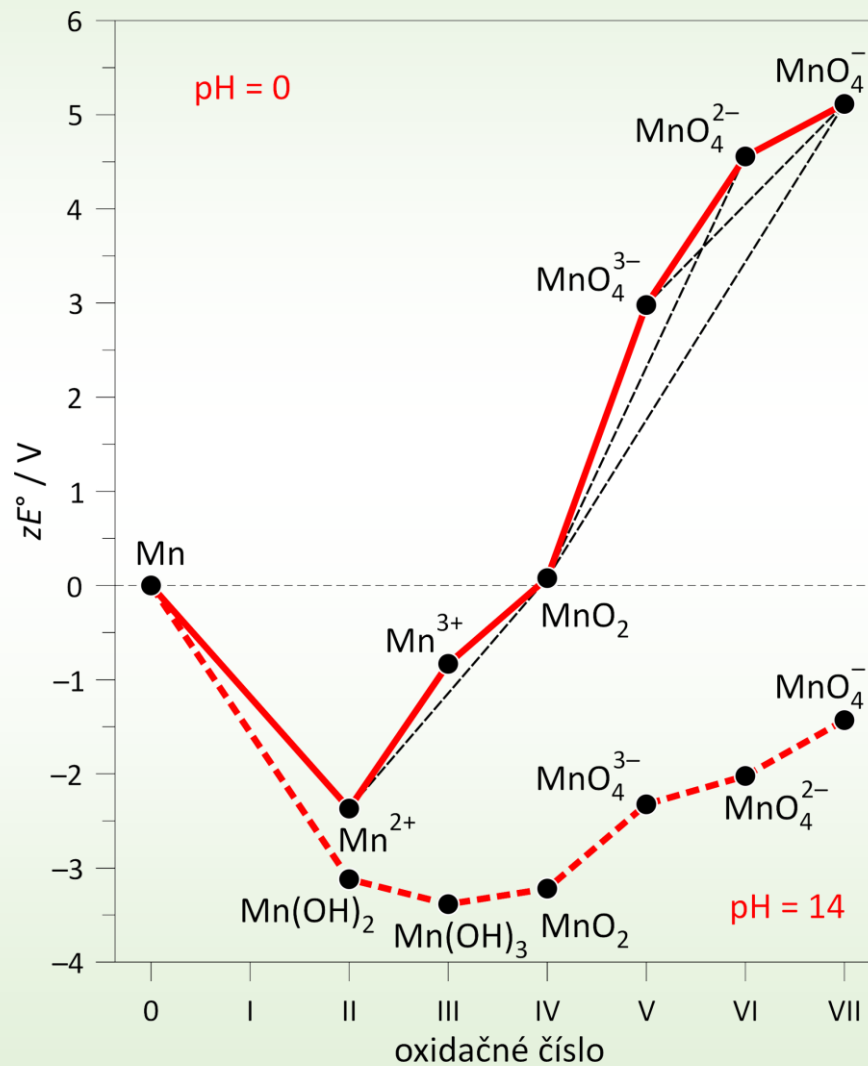


$$E^\theta(C|B) < E^\theta(C|A) < E^\theta(B|A)$$

$$\Delta_r G^\theta(C|B) > \Delta_r G^\theta(C|A) > \Delta_r G^\theta(B|A)$$

B je nad spojnicou A a C \Leftrightarrow **B disproporcionuje za vzniku A a C.**

Frostov diagram



Zápis polreakcií v kyslom a zásaditom prostredí

Postup vyrovnávania polreakcií možno zhrnúť do nasledujúcich bodov:

1. Vyznačíme oxidačné čísla atómov, ktoré podstupuje redoxnú zmenu.
2. Zapišeme počet potrebných elektrónov, ktorý je rozdielom oxidačných čísel oxidovanej a redukovanej formy.
3. Pridáme potrebný počet mólov vody na tú stranu rovnice, kde chýbajú atómy kyslíka.
4. Atómy vodíka, ktoré sme vniesli do rovnice pridaním vody, vyrovnáme na opačnej strane rovnice vo forme H^+ .
5. Pre zásadité prostredie pridáme k obidvom stranám schémy toľko mólov OH^- koľko je mólov H^+ , čím ich zneutralizujeme na vodu.
6. Ak je to možné, vykrátíme móly vody na obidvoch stranách rovnice.

e' e' e' e' e'
e' e' e' e' e'
e' e' e' e' e'
e' e' e' e' e'
e' e' e' e' e'