

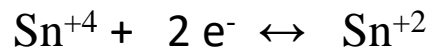
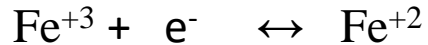
Přednáška #08

Redoxní reakce,
redoxní potenciál,
redoxní titrace

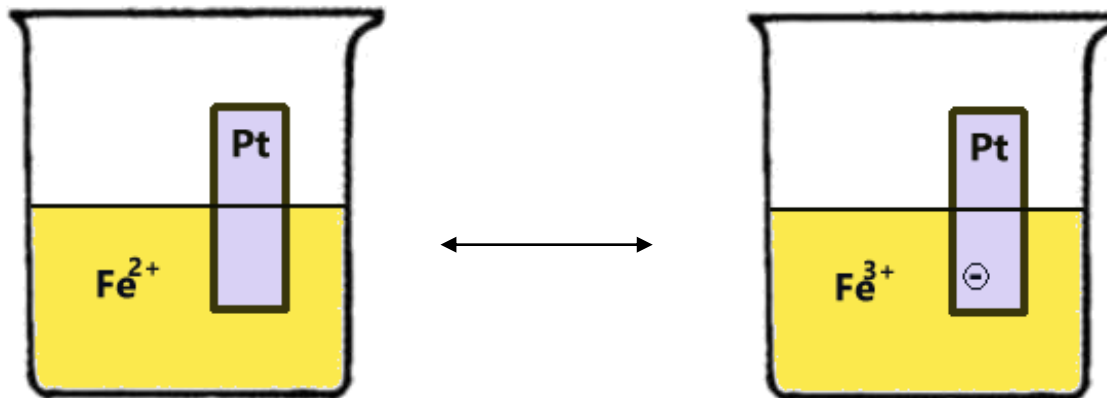
Redoxní reakce = redukčně-oxidační reakce

- oxidovadlo – přijímá elektrony
- redukovadlo – odevzdává elektrony

Oxidovaná a redukována forma látky tvoří **konjugovaný redoxní pár**.

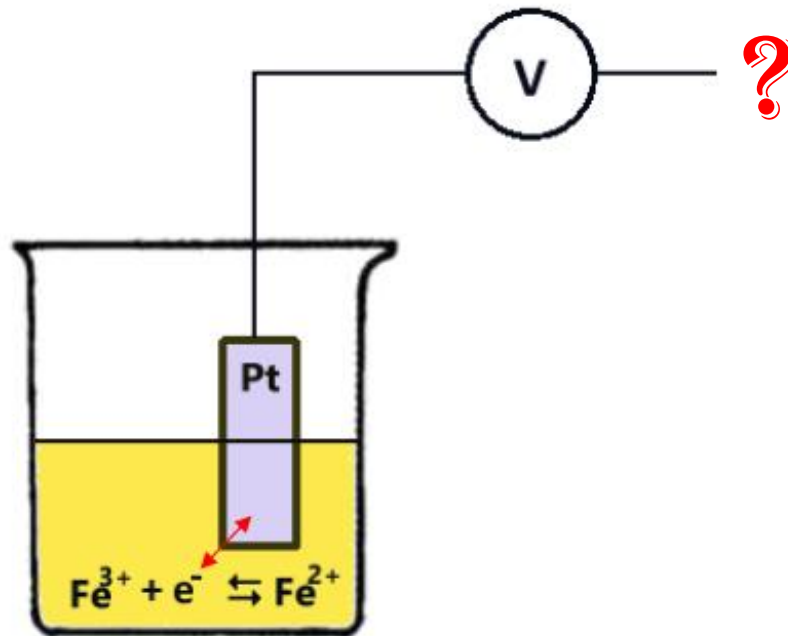


Volné elektrony se nemohou hromadit v roztoku. Mohou být předány jinému redoxnímu páru. Nebo elektrodě, která se tím elektricky nabije.

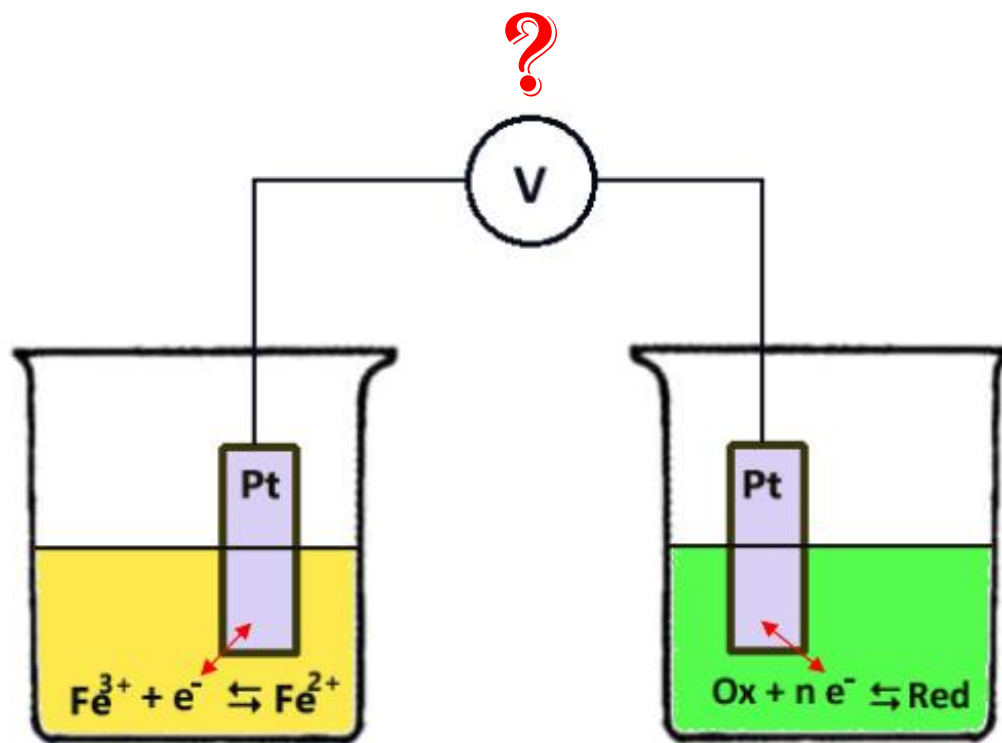


„Nabití“ elektrody se dá měřit – **redoxní potenciál** E [V].

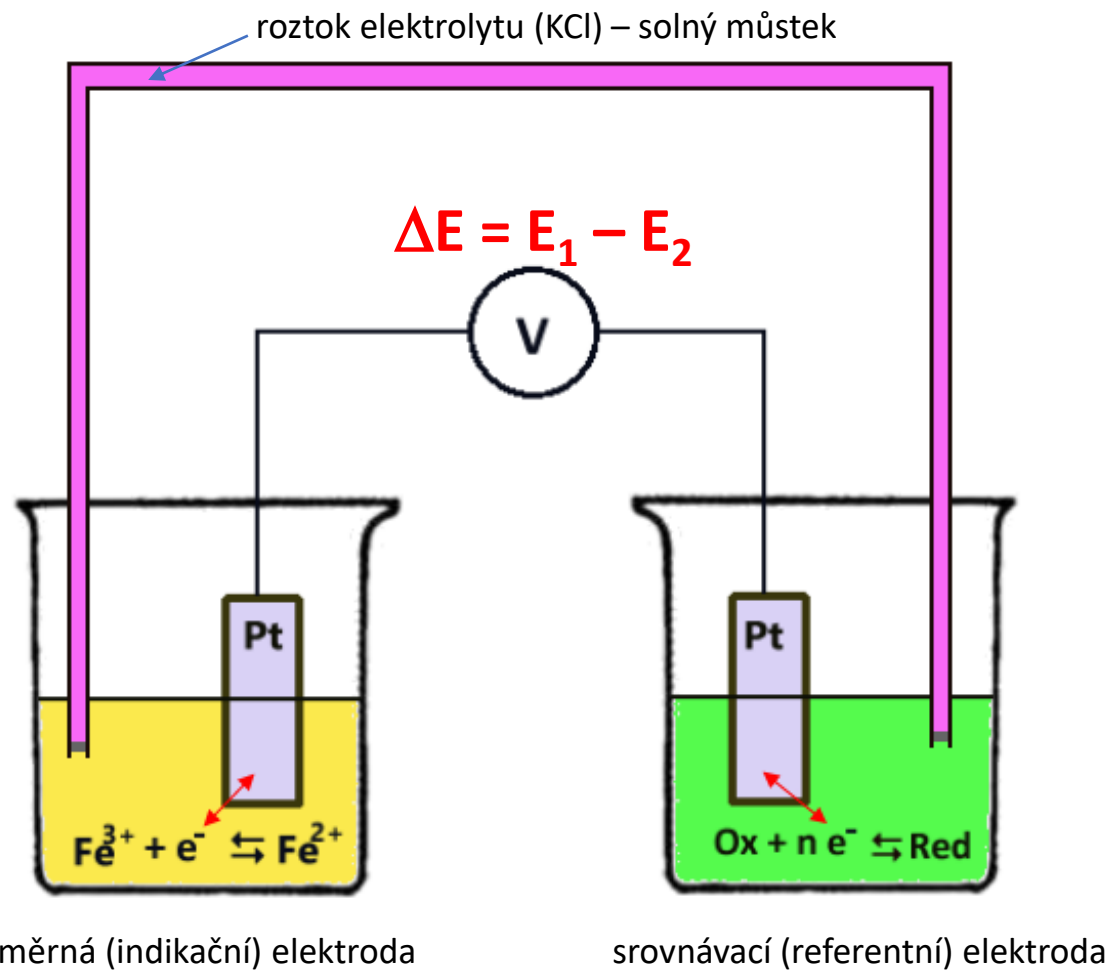
Ale jak?



„Nabití“ elektrody se dá měřit – redoxní potenciál E [V].



„Nabití“ elektrody se dá měřit – **redoxní potenciál** E [V].



Nernstova rovnice – popisuje teoreticky redoxní potenciál

$$E = E_{Ox/Red}^0 + \frac{R.T}{n.F} \cdot \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$



$R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

$F = 96485 \text{ C.mol}^{-1}$ (náboj 1 molu elektronů)

T – termodynamická teplota [K]

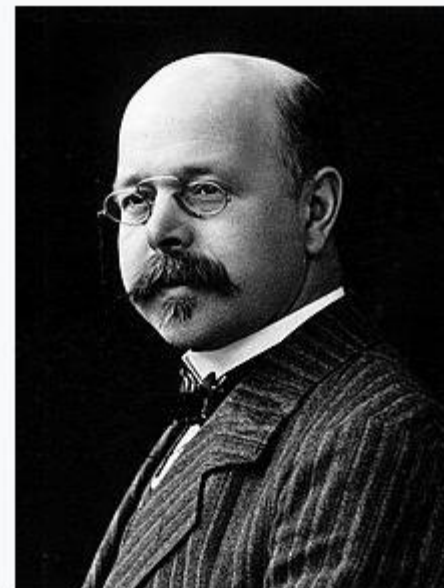
n – počet vyměněných elektronů

E^0 – standardní redoxní potenciál

a – aktivita

Walther Nernst

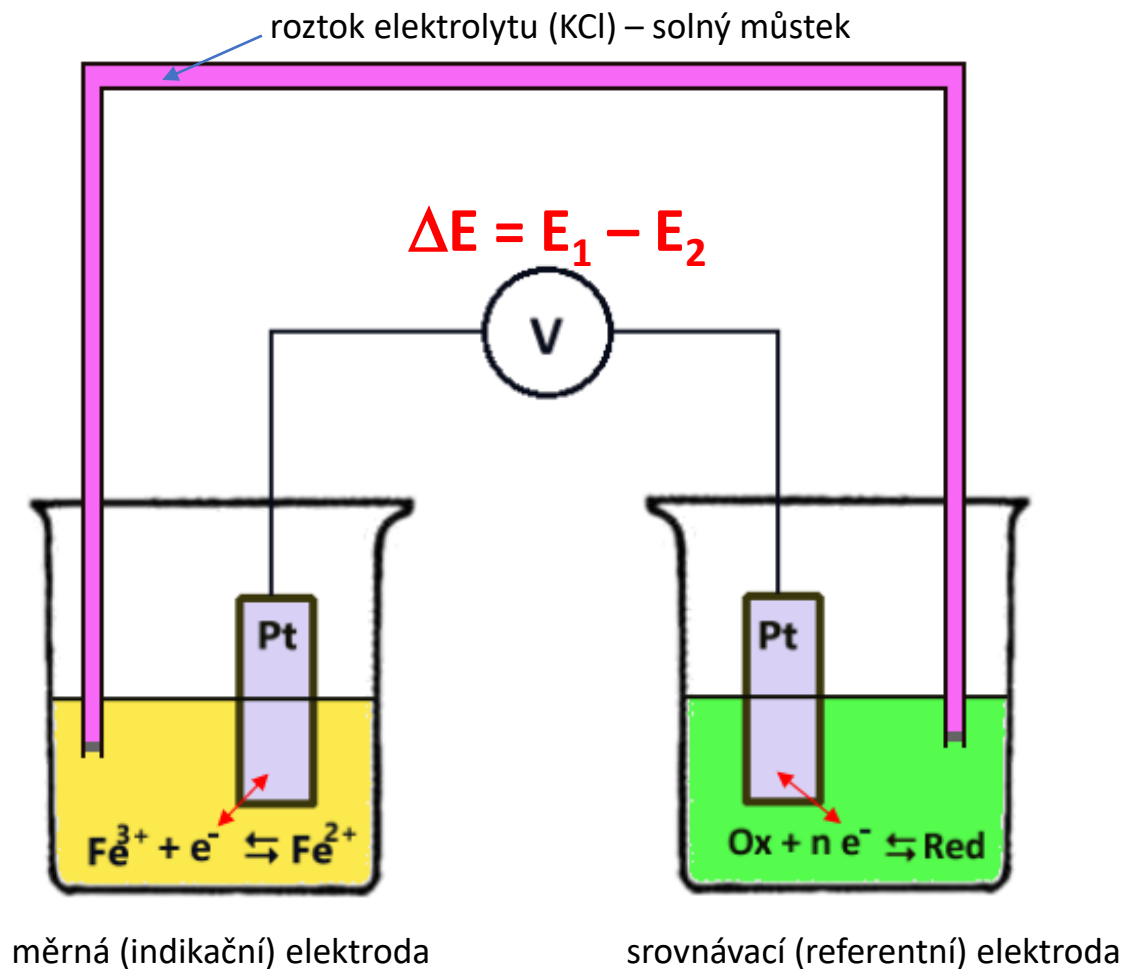
[ForMemRS^{\[1\]}](#)



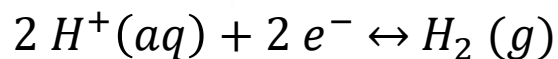
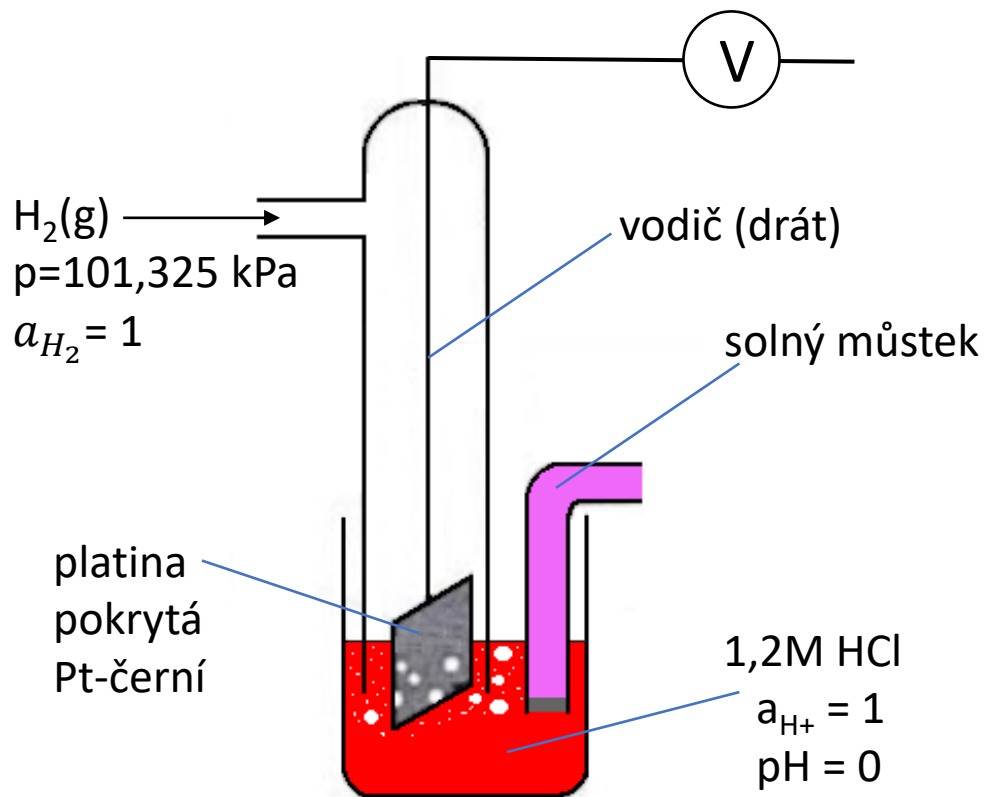
Born	25 June 1864 Briesen, Kreis Thorn, West Prussia, Kingdom of Prussia (present-day Wąbrzeźno, Kuyavian-Pomeranian Voivodeship, Poland)
Died	18 November 1941 (aged 77) Zibelle, Landkreis Rothenburg, Gau Lower Silesia, Nazi Germany (present-day Niwica, Lubusz Voivodeship, Poland)
Nationality	German

„Nabití“ elektrody se dá měřit – **redoxní potenciál** E [V].

Ale jak změřit E ?



Standardní vodíková elektroda



$$E = E_{H^+/H_2}^0 + \frac{R.T}{2.F} \cdot \ln \frac{a_{H^+}^2}{a_{H_2}}$$

E_{H^+/H_2}^0 - bylo zvoleno jako základ stupnice, $E_{H^+/H_2}^0 = 0 \text{ V}$

$$E = 0 + \frac{8,314.298,15}{2.96485} \cdot \ln \frac{1^2}{1} = 0 + \frac{8,314.298,15}{2.96485} \cdot 0 = 0 \text{ V}$$

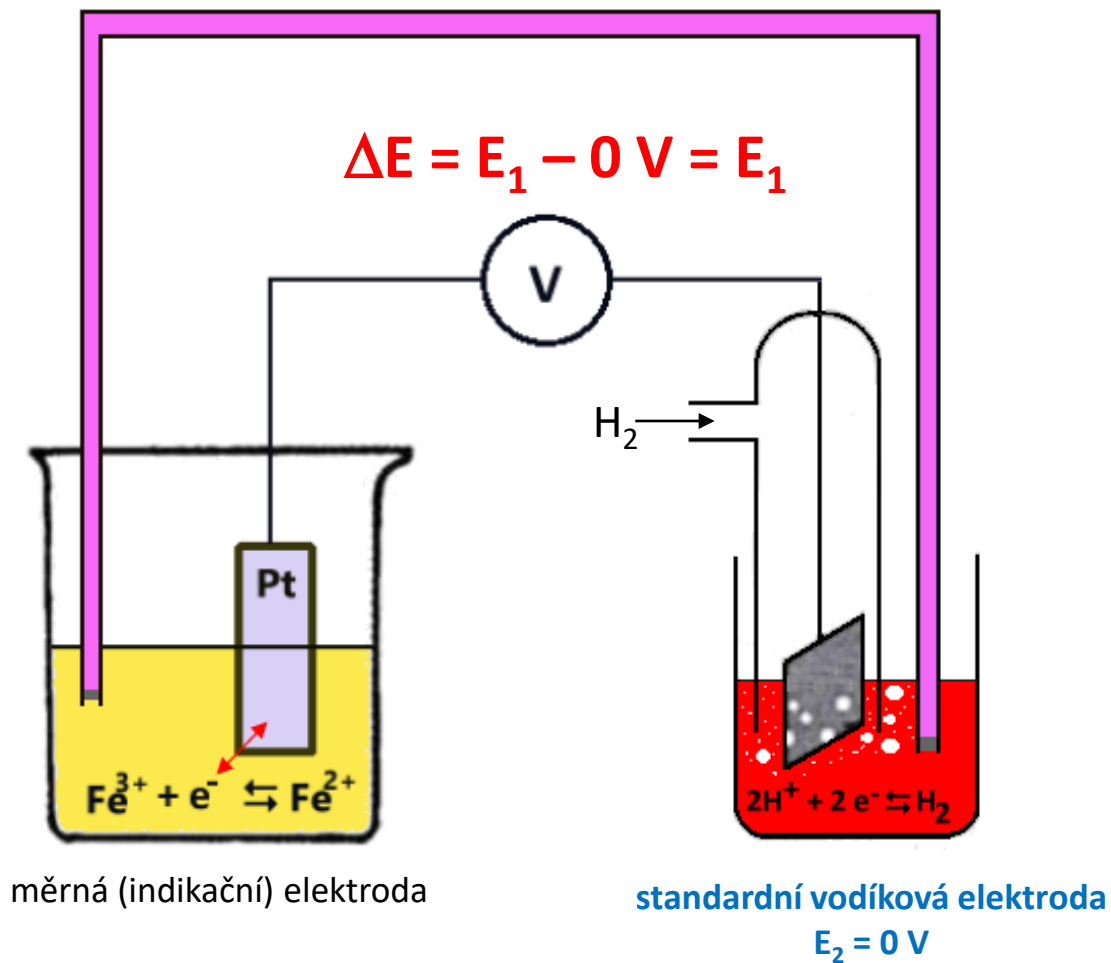
Max Le Blanc

German Max le blanc



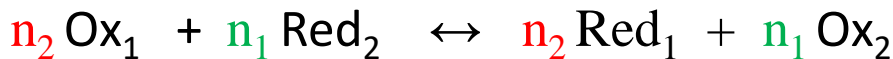
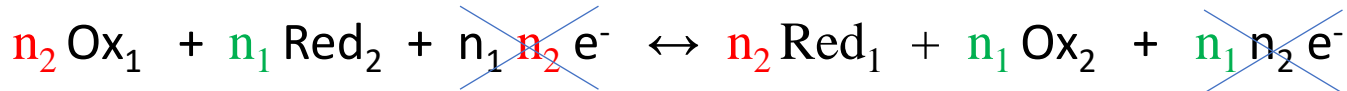
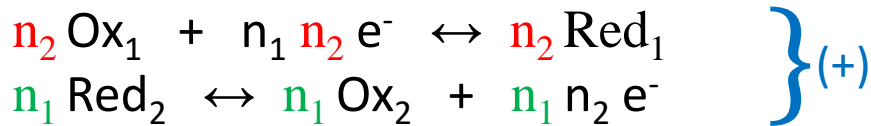
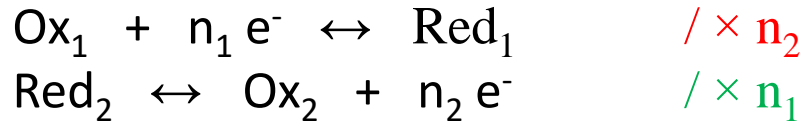
Date of Birth	May 26, 1865 ^[1]
Place of Birth	Barciany ^[d] , Barciany, Kentrzyński County, Warmia and Mazury Voivodeship, Poland
Date of death	July 31, 1943 ^[2] (age 78)
A place of death	Leipzig, Saxony, Free State of Prussia, Germany ^[2]

„Nabití“ elektrody se dá měřit – redoxní potenciál E [V].



Ale pro praktické měření se moc nehodí – drahé na provoz + nebezpečí výbuchu ☹
Viz typy elektrod v příští přednášce.

Rovnovážná reakce dvou redoxních párů



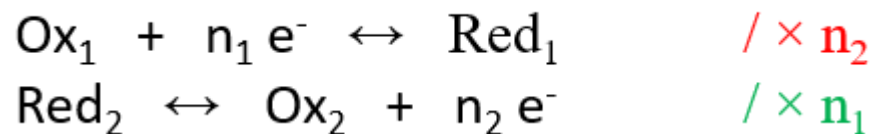
Rovnovážná konstanta reakce:
$$K_R = \frac{a_{\text{Red}_1}^{n_2} \cdot a_{\text{Ox}_2}^{n_1}}{a_{\text{Ox}_1}^{n_2} \cdot a_{\text{Red}_2}^{n_1}}$$

Redoxní potenciály:

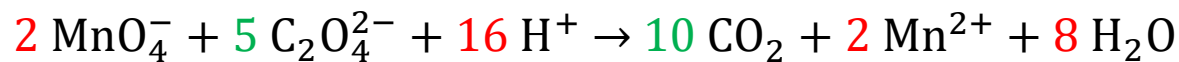
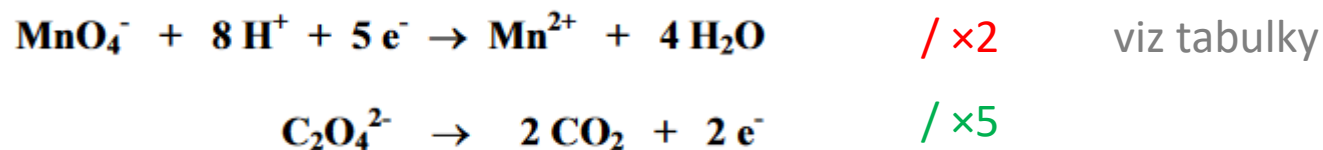
$$E_1 = E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}^0 + \frac{R.T}{n_1.F} \cdot \ln \frac{a_{\text{Ox}_1}}{a_{\text{Red}_1}}$$
$$E_2 = E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}^0 + \frac{R.T}{n_2.F} \cdot \ln \frac{a_{\text{Ox}_2}}{a_{\text{Red}_2}}$$

U roztoku obsahujícího dva redoxní páry ale naměříme pouze jednu hodnotu E
⇒ reakce proběhne v takovém rozsahu, aby $E_1 = E_2$

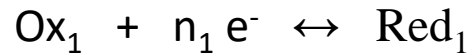
Vyčíslování redoxních reakcí



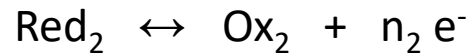
Příklad:



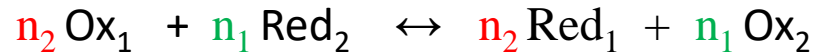
Určení průběhu redoxní reakce



$$E_1 = E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}^0 + \frac{R.T}{n_1.F} \cdot \ln \frac{a_{\text{Ox}_1}}{a_{\text{Red}_1}}$$



$$E_2 = E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}^0 + \frac{R.T}{n_2.F} \cdot \ln \frac{a_{\text{Ox}_2}}{a_{\text{Red}_2}}$$



$$E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}^0 + \frac{R.T}{n_1.F} \cdot \ln \frac{a_{\text{Ox}_1}}{a_{\text{Red}_1}} = E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}^0 + \frac{R.T}{n_2.F} \cdot \ln \frac{a_{\text{Ox}_2}}{a_{\text{Red}_2}}$$

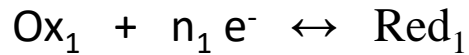
$$E_1^0 - E_2^0 = \frac{R.T}{n_2.F} \cdot \ln \frac{a_{\text{Ox}_2}}{a_{\text{Red}_2}} - \frac{R.T}{n_1.F} \cdot \ln \frac{a_{\text{Ox}_1}}{a_{\text{Red}_1}} \quad / \times n_1 \cdot n_2$$

$$n_1 n_2 (E_1^0 - E_2^0) = \frac{R.T}{F} \cdot n_1 \cdot \ln \frac{a_{\text{Ox}_2}}{a_{\text{Red}_2}} - \frac{R.T}{F} \cdot n_2 \cdot \ln \frac{a_{\text{Ox}_1}}{a_{\text{Red}_1}}$$

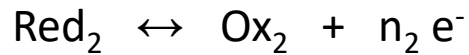
$$n_1 n_2 (E_1^0 - E_2^0) = \frac{R.T}{F} \cdot \left(n_1 \cdot \ln \frac{a_{\text{Ox}_2}}{a_{\text{Red}_2}} - n_2 \cdot \ln \frac{a_{\text{Ox}_1}}{a_{\text{Red}_1}} \right)$$

$$\frac{n_1 \cdot n_2 \cdot F}{R.T} \cdot (E_1^0 - E_2^0) = \ln \left(\frac{a_{\text{Ox}_2}}{a_{\text{Red}_2}} \right)^{n_1} + \ln \left(\frac{a_{\text{Red}_1}}{a_{\text{Ox}_1}} \right)^{n_2}$$

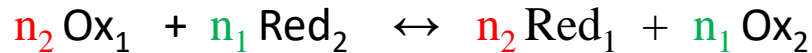
Určení průběhu redoxní reakce



$$E_1 = E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}^0 + \frac{R.T}{n_1.F} \cdot \ln \frac{a_{\text{Ox}_1}}{a_{\text{Red}_1}}$$



$$E_2 = E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}^0 + \frac{R.T}{n_2.F} \cdot \ln \frac{a_{\text{Ox}_2}}{a_{\text{Red}_2}}$$



$$\frac{n_1 \cdot n_2 \cdot F}{R.T} \cdot (E_1^0 - E_2^0) = \ln \left(\frac{a_{\text{Ox}_2}}{a_{\text{Red}_2}} \right)^{n_1} + \ln \left(\frac{a_{\text{Red}_1}}{a_{\text{Ox}_1}} \right)^{n_2}$$

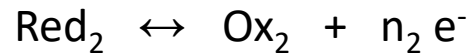
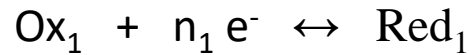
$$\frac{n_1 \cdot n_2 \cdot F}{R.T} \cdot (E_1^0 - E_2^0) = \ln \left(\frac{a_{\text{Ox}_2}^{n_1} \cdot a_{\text{Red}_1}^{n_2}}{a_{\text{Red}_2}^{n_1} \cdot a_{\text{Ox}_1}^{n_2}} \right)$$

$$K_R = \frac{a_{\text{Red}_1}^{n_2} \cdot a_{\text{Ox}_2}^{n_1}}{a_{\text{Ox}_1}^{n_2} \cdot a_{\text{Red}_2}^{n_1}}$$

$$\frac{n_1 \cdot n_2 \cdot F}{R.T} \cdot (E_1^0 - E_2^0) = \ln K_R$$

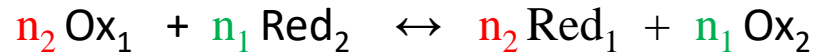
$$K_R = e^{\frac{n_1 \cdot n_2 \cdot F}{R.T} \cdot (E_1^0 - E_2^0)}$$

Určení průběhu redoxní reakce



$$E_1 = E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}^0 + \frac{R.T}{n_1.F} \cdot \ln \frac{a_{\text{Ox}_1}}{a_{\text{Red}_1}}$$

$$E_2 = E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}^0 + \frac{R.T}{n_2.F} \cdot \ln \frac{a_{\text{Ox}_2}}{a_{\text{Red}_2}}$$

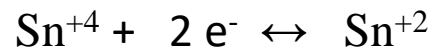
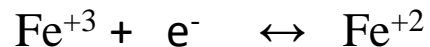


$$K_R = e^{\frac{n_1 \cdot n_2 \cdot F}{R.T} \cdot (E_1^0 - E_2^0)}$$

Pro $E_1^0 > E_2^0$: $K_R \gg 1$ \Rightarrow převládají produkty \Rightarrow reakce běží „doprava“

Pro $E_1^0 < E_2^0$: $K_R \ll 1$ \Rightarrow převládají reaktanty \Rightarrow reakce běží „doleva“

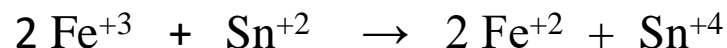
Příklad:



$$E^0 = 0,771 \text{ V} \quad (\text{silnější oxidovadlo})$$

$$E^0 = 0,154 \text{ V}$$

Redoxní pár $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ má vyšší $E^0 \Rightarrow$ reakce poběží tak, aby se železo redukovalo



Formální redoxní potenciál



$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{R.T}{1.F} \cdot \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}$$

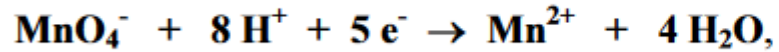
$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{R.T}{F} \cdot \ln \frac{[\text{Fe}^{3+}] \cdot \gamma_{\text{Fe}^{3+}}}{[\text{Fe}^{2+}] \cdot \gamma_{\text{Fe}^{2+}}}$$

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{R.T}{F} \cdot \ln \frac{\gamma_{\text{Fe}^{3+}}}{\gamma_{\text{Fe}^{2+}}} + \frac{R.T}{F} \cdot \ln \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^f + \frac{R.T}{F} \cdot \ln \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

E^f – formální potenciál - není konstantní, závisí na podmínkách, např. na iontové síle

Komplikovanější redoxní páry



$$E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$$

$$E = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{R.T}{5.F} \cdot \ln \frac{a_{\text{MnO}_4^-} \cdot a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{Mn}^{2+}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^4}$$

$$a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$$

$$a_{\text{H}^+} = 10^{-\text{pH}}$$

$$E = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{R.T}{5.F} \cdot \ln \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot \gamma_{\text{MnO}_4^-} \cdot (10^{-\text{pH}})^8}{[\text{Mn}^{2+}] \cdot \gamma_{\text{Mn}^{2+}}}$$

$$E = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{R.T}{5.F} \cdot \ln \frac{\gamma_{\text{MnO}_4^-}}{\gamma_{\text{Mn}^{2+}}} + \frac{8.R.T}{5.F} \cdot \ln(10^{-\text{pH}}) + \frac{R.T}{5.F} \cdot \ln \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

$$E = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{R.T}{5.F} \cdot \ln \frac{\gamma_{\text{MnO}_4^-}}{\gamma_{\text{Mn}^{2+}}} - \frac{8.R.T}{5.F} \cdot \text{pH} \cdot \ln(10) + \frac{R.T}{5.F} \cdot \ln \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

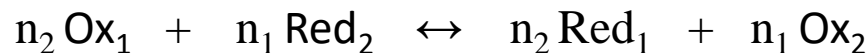
$$E = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{R.T}{5.F} \cdot \ln \frac{\gamma_{\text{MnO}_4^-}}{\gamma_{\text{Mn}^{2+}}} - 2,303 \cdot \frac{8.R.T}{5.F} \cdot \text{pH} + \frac{R.T}{5.F} \cdot \ln \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

$$E = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^f + \frac{R.T}{5.F} \cdot \ln \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

E^f v tomto případě závisí také na hodnotě pH

Výpočet teoretické hodnoty redoxního potenciálu v průběhu reakce

- např. při titraci \Rightarrow výběr vhodného redoxního indikátoru



$$E = E_1^f + \frac{R.T}{n_1.F} \cdot \ln \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]}$$

$$E = E_2^f + \frac{R.T}{n_2.F} \cdot \ln \frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]}$$

a) Začátek titrace

– v roztoku je pouze redoxní pár analytu, titrační činidlo jsme ještě nepřidali

– titrujeme redukovadlem, analyt je oxidovadlo, $E_1^f > E_2^f$

– veškerý analyt je v oxidované formě, tj. $[\text{Ox}_1] = c_A$, $[\text{Red}_1] = 0$

$$E = E_1^f + \frac{R.T}{n_1.F} \cdot \ln \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]} = E_1^f + \frac{R.T}{n_1.F} \cdot \ln \frac{c_A}{0} = \text{ERROR}$$

$$\lim_{[\text{Red}_1] \rightarrow 0} \left(E_1^f + \frac{R.T}{n_1.F} \cdot \ln \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]} \right) = \infty$$

\Rightarrow v počátku je teoreticky $E=f(V_T)$ asymptotou k ose E; reálně naměříme konečný potenciál, protože koncentrace redukované formy analytu nebude zcela nulová

Výpočet teoretické hodnoty redoxního potenciálu v průběhu reakce

b) Poloviční bod ekvivalence

– přesně polovinu analytu jsme zredukovali, tj. $[Ox_1] = [Red_1] = c$

$$E = E_1^f + \frac{R.T}{n_1.F} \cdot \ln \frac{[Ox_1]}{[Red_1]} = E_1^f + \frac{R.T}{n_1.F} \cdot \ln \frac{c}{c}$$

$$E = E_1^f + \frac{R.T}{n_1.F} \cdot \ln \frac{c}{c}$$

$$E = E_1^f + \frac{R.T}{n_1.F} \cdot \ln 1$$

$$E = E_1^f + \frac{R.T}{n_1.F} \cdot 0$$

$$E = E_1^f$$

Výpočet teoretické hodnoty redoxního potenciálu v průběhu reakce

d) Dvojnásobný bod ekvivalence (bod ekvivalence bude později)

– analyt jsme (prakticky) všechen zredukovali, tj. $[\text{Ox}_1] = 0$

– pouze polovina titračního činidla se zoxidovala, tj. $[\text{Ox}_2] = [\text{Red}_2] = c$

$$E = E_2^f + \frac{R.T}{n_2.F} \cdot \ln \frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]} = E_2^f + \frac{R.T}{n_2.F} \cdot \ln \frac{c}{c}$$

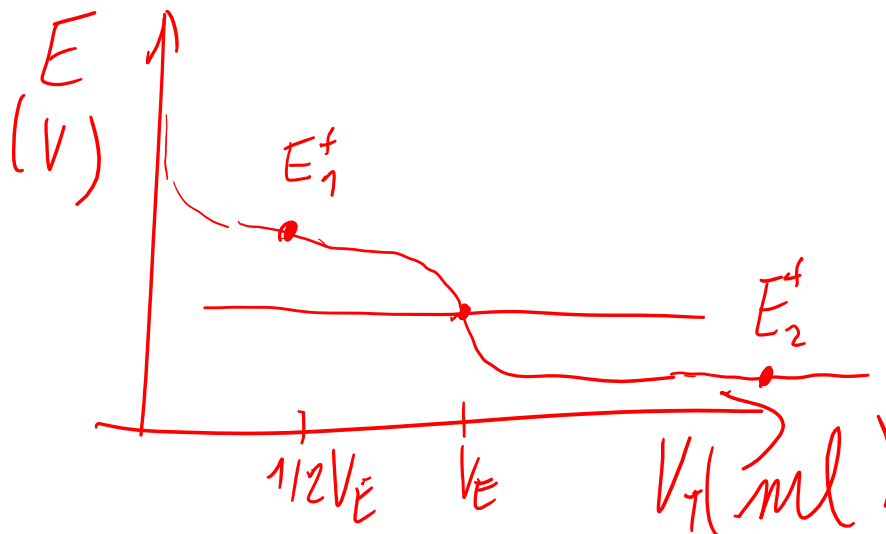
$$E = E_2^f + \frac{R.T}{n_2.F} \cdot \ln \frac{c}{c}$$

$$E = E_2^f + \frac{R.T}{n_2.F} \cdot \ln 1$$

$$E = E_2^f + \frac{R.T}{n_2.F} \cdot 0$$

$$E = E_2^f$$

$E_1^f > E_2^f \Rightarrow E=f(V_T)$ je klesající funkce



Výpočet teoretické hodnoty redoxního potenciálu v průběhu reakce

c) Bod ekvivalence $n_2 \text{Ox}_1 + n_1 \text{Red}_2 \leftrightarrow n_2 \text{Red}_1 + n_1 \text{Ox}_2$

– koncentrace reaktantů jsou velmi nízké, ale ne nulové

– redoxní potenciál musíme počítat z obou redoxních párů

– pro koncentrace platí dle stechiometrie: $\frac{[\text{Ox}_1]}{n_2} = \frac{[\text{Red}_2]}{n_1}$; $\frac{[\text{Red}_1]}{n_2} = \frac{[\text{Ox}_2]}{n_1}$

$$\left. \begin{aligned} n_1 \cdot E &= n_1 \cdot E_1^f + \frac{R.T}{F} \cdot \ln \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]} \\ n_2 \cdot E &= n_2 \cdot E_2^f + \frac{R.T}{F} \cdot \ln \frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]} \end{aligned} \right\} (+)$$

$$n_1 \cdot E + n_2 \cdot E = n_1 \cdot E_1^f + \frac{R.T}{F} \cdot \ln \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]} + n_2 \cdot E_2^f + \frac{R.T}{F} \cdot \ln \frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]}$$

$$n_1 \cdot E + n_2 \cdot E = n_1 \cdot E_1^f + n_2 \cdot E_2^f + \frac{R.T}{F} \cdot \left(\ln \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]} + \ln \frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]} \right)$$

$$n_1 \cdot E + n_2 \cdot E = n_1 \cdot E_1^f + n_2 \cdot E_2^f + \frac{R.T}{F} \cdot \ln \frac{[\text{Ox}_1] \cdot [\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_1] \cdot [\text{Red}_2]}$$

$$E \cdot (n_1 + n_2) = n_1 \cdot E_1^f + n_2 \cdot E_2^f - \frac{R.T}{F} \cdot \ln \frac{\frac{n_2 \cdot [\text{Red}_2]}{n_1} \cdot [\text{Ox}_2]}{\frac{n_2 \cdot [\text{Ox}_2]}{n_1} \cdot [\text{Red}_2]}$$

$$E = \frac{n_1 \cdot E_1^f + n_2 \cdot E_2^f}{(n_1 + n_2)}$$

$\ln 1 = 0$

Redoxní titrace

- Oxidimetrie – titruje se oxidovadlem
 - Manganometrie – KMnO_4
 - Bichromatometrie – $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
 - Jodometrie – I_2
 - Bromatometrie – KBrO_3
 - Cerimetrie – $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$
- Reduktometrie – titruje se redukovadlem
 - Titanometrie – TiCl_3 , $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$
 - Nepřímá jodometrie – $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Indikátory

- žádný, je-li odměrný roztok barevný (KMnO_4 – fialový, TiCl_3 – modrofialový, $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ – žlutý)
- redoxní indikátory – dle E v bodě ekvivalence (např. ferroin +1,06 V; difenylamin +0,67 V)
- specifické indikátory – např. škrobový maz v jodometrii
- acidobazické indikátory – např. methyloranž v bromatometrii (nevratná barevná změna)

Instrumentální indikace

- potenciometrická – měrná elektroda Pt
- fotometrická