

Redoxní rovnováhy

Redoxní rovnováhy

- rovnováhy srážecí, komplexotvorné, acidobazické – založeny na kombinaci (výměně) iontů
- redoxní rovnováhy - založeny na přenosu elektronů
- redukční činidla (donory elektronů)
- oxidační činidla (akceptory elektronů)
- redoxní reakce mohou probíhat pouze v systémech, kde je přítomno jak oxidační, tak i redukční činidlo
- $n_2\text{OX}_1 + n_1\text{red}_2 \leftrightarrow n_2\text{RED}_1 + n_1\text{ox}_2$
- $\text{Ce}^{4+} + \text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Ce}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$
- $2\text{Ag (s)} + \text{Cl}_2 \text{ (g)} \leftrightarrow 2\text{AgCl (s)}$
- $\text{OX}_1 + n_1\text{e} \leftrightarrow \text{RED}_1$
- $\text{ox}_2 + n_2\text{e} \leftrightarrow \text{red}_2$
- $a\text{Ox} + b\text{B} + ne \leftrightarrow c\text{Red} + d\text{D}$ (účast i jiných látek)

$$K_{\text{redox}} = \frac{a_{\text{RED}_1}^{n_2} a_{\text{ox}_2}^{n_1}}{a_{\text{OX}_1}^{n_2} a_{\text{red}_2}^{n_1}}$$

Nernstova-Petersova rovnice

- redoxní potenciál E (V) – v příslušné redoxní poloreakci charakterizuje sílu oxidačních , redukčních činidel



$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{red}}^c a_{\text{D}}^d}{a_{\text{ox}}^a a_{\text{B}}^b}$$

- E^0 – standardní redoxní potenciál
- $R = 8,314 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$ – univerzální plynová konstanta
- $F = 96\,485 \text{ C}/\text{mol}$ – Faradayova konstanta
- T (298,15 K, 25 °C) – absolutní teplota

- standardní stav –

- rozpustná látka – aktivita se rovná 1

- rozpuštěný plyn – jeho parciální tlak nad roztokem je 101325 Pa

- nepatrně rozpustná pevná látka – její nasycený roztok

$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \log \frac{a_{\text{red}}^c a_{\text{D}}^d}{a_{\text{ox}}^a a_{\text{B}}^b}$$

Standardní potenciály

Poloreakce	E° , [V]
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,77
$\text{Ce}^{4+} + \text{e} \leftrightarrow \text{Ce}^{3+}$	+1,61
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e} \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e} \leftrightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33
$\text{Ag}^+ + \text{e} \leftrightarrow \text{Ag}$	+0,799
$\text{Fe}^{3+} + \text{e} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0,771
$\text{I}_2 + 2\text{e} \leftrightarrow 2\text{I}^-$	+0,535
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Cu}$	+0,337
$2\text{H}^+ + 2\text{e} \leftrightarrow \text{H}_2$	0,00
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Fe}$	-0,440
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Zn}$	-0,763

Určování standardních redox potenciálů

z rovnovážného napětí vhodně sestaveného článku, extrapolací na nulovou hodnotu iontové síly

- aktuální koncentrace iontů oxidované a redukované formy (neúplná disociace, hydrolyza, tvorba komplexů) – znalost rovnovážných konstant všech dějů
- změření rovnovážného napětí článku → vypočtení redox potenciálu platinové elektrody → po přepočtení koncentrací iontů na jejich aktivity (extrapolací naměřených hodnot potenciálů na nulovou hodnotu iontové síly) → lze vypočítat hodnoty E°
- rozdíl $\Delta E^\circ > 0,3 \text{ V}$ možnost kvantitativní reakce (oxidace/redukce)
- MnO_4^- v kys. prostr. Fe^{2+} , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, Sn^{2+} , Ti^{3+} , Cr^{2+}
- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ v kys. prostr. Fe^{2+} , Sn^{2+} , Ti^{3+} , Cr^{2+}
- Cr^{2+} Ce^{4+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, Sn^{4+}

Normální redox potenciál

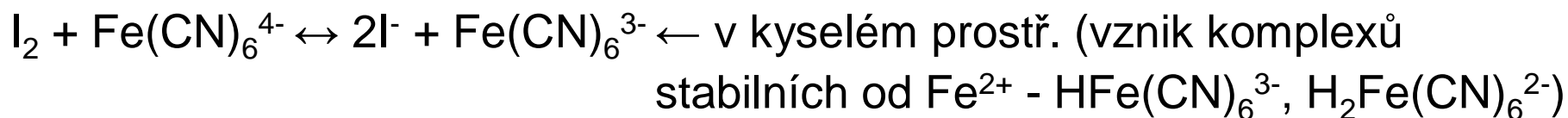
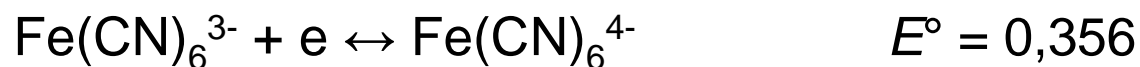


$$E = E_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}}^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Mn}^{2+}}}{a_{\text{MnO}_4^-} a_{\text{H}^+}^8} \quad E = E_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}}^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8} \frac{g_{\text{Mn}^{2+}}}{g_{\text{MnO}_4^-} g_{\text{H}^+}^8} \right)$$

$$E = E_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}}^n - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8}$$

E^n – normální redoxní potenciál - koriguje vliv iontové síly

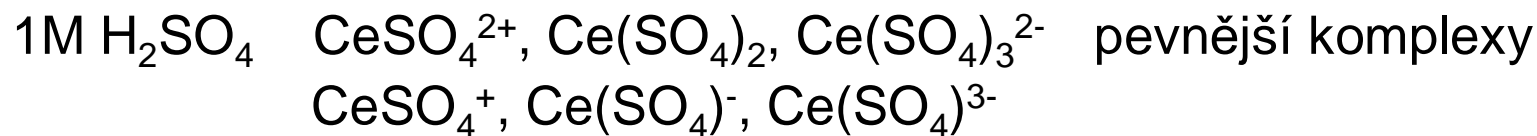
Formální redox potenciál



$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \log \frac{a_{red}^a}{a_{ox}^b}$$

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{a_{ox}^b}{a_{red}^a}$$

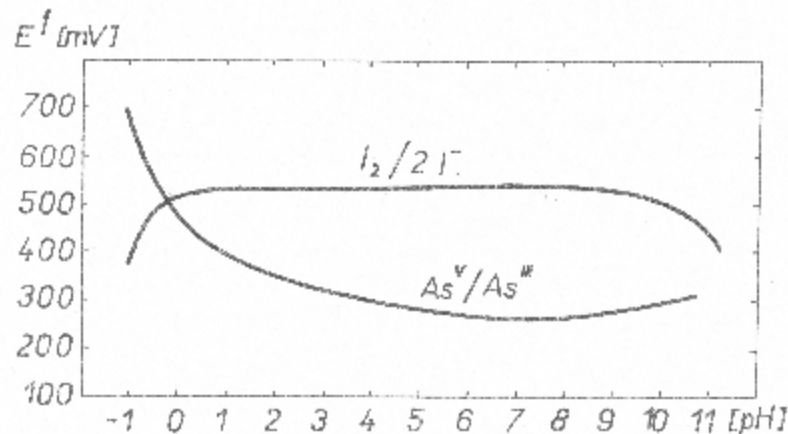
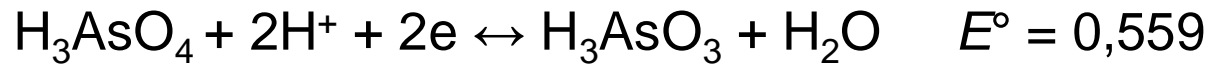
E^f - formální redox potenciál - poměr koncentrací oxidované a redukované formy je jednotkový – jednotlivé formy nemusí mít jednotkovou koncentraci



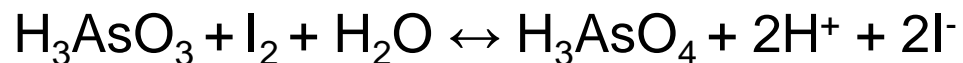
$$E^\circ_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = 1,61$$

$$E^f_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = 1,44$$

Význam E^f v praxi

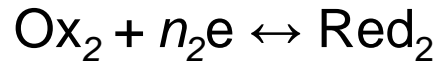
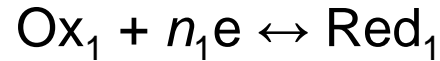


Závislost formálního potenciálu systémů $\text{I}_2/2\text{I}^-$ a $\text{As}^{\text{V}}/\text{As}^{\text{III}}$ na koncentraci vodíkových iontů



formální potenciál – zahrnuje v sobě praktické korekce na tvorbu komplexů, acidobazické jevy, srážecí rovnováhy a změny aktivitních koeficientů

Směs dvou redox systémů



$$K = \frac{a_{\text{red}_1}^{n_2} a_{\text{ox}_2}^{n_1}}{a_{\text{ox}_1}^{n_2} a_{\text{red}_2}^{n_1}}$$

$$E = E_1^\circ + \frac{0,059}{n_1} \log \frac{a_{\text{ox}_1}}{a_{\text{red}_1}} = E_2^\circ + \frac{0,059}{n_2} \log \frac{a_{\text{ox}_2}}{a_{\text{red}_2}}$$

$$E = E_1^\circ - E_2^\circ = \frac{0,059}{n_2 n_1} \left(\log \frac{a_{\text{ox}_2}^{n_1}}{a_{\text{red}_2}^{n_1}} - \log \frac{a_{\text{ox}_1}^{n_2}}{a_{\text{red}_1}^{n_2}} \right)$$

$$\log K = \frac{(E_1^\circ - E_2^\circ) n_1 n_2}{0,059}$$

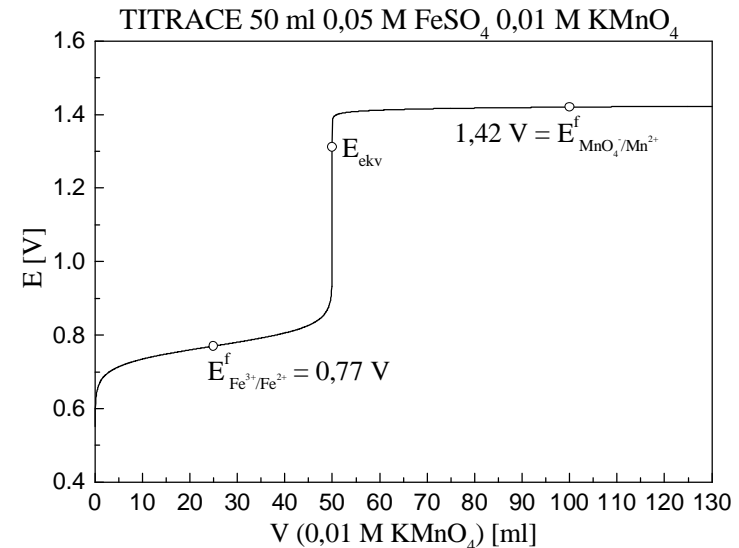
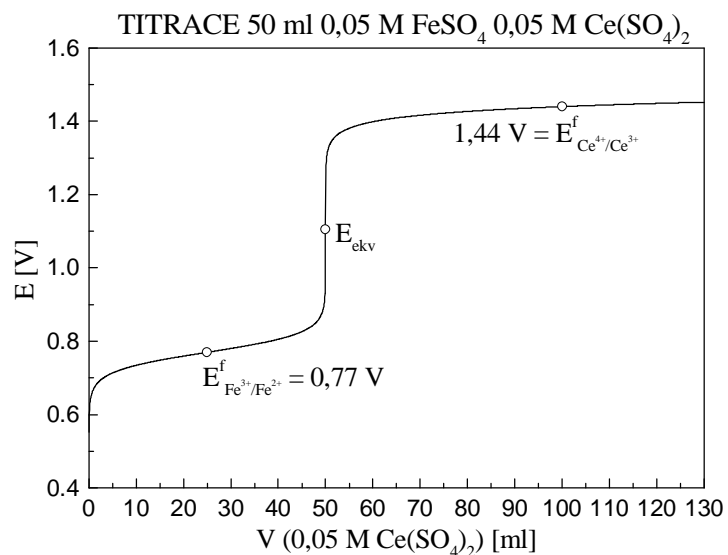
Redoxní titrace a stechiometrie

- stechiometrie - správné vyčíslení redoxních rovnic
- počet elektronů uvolněných redukčním činidlem = počtu elektronů přijatých oxidačním činidlem
- Počet elementárních nábojů nesených ionty na levé straně rovnice = počtu elementárních nábojů nesených ionty na pravé straně rovnice
- Potenciometrické metody
- měření napětí článku (referentní elektroda, indikační elektroda – platinová)

$$U = | E_i - E_R |$$

Titrační křivka

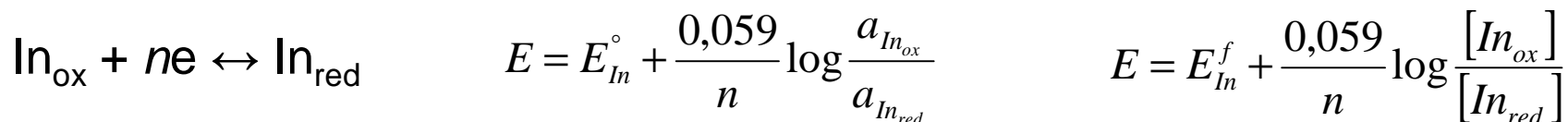
- závislost rovnovážného redoxního potenciálu na objemu titračního činidla (odměrného roztoku)



- čím větší je rozdíl formálních potenciálů – tím větší skok na titrační křivce
- rovnovážný redox potenciál bodu ekvivalence je posunut blíže k formálnímu redox potenciálů systému, vyměňujícímu více elektronů

Redox indikátory

- Indikace bodu ekvivalence – subjektivní (indikátory, KMnO_4)
- - objektivní – z průběhu titrační křivky
- Redox indikátory – mohou existovat v redukované nebo oxidované formě – obě formy mají dostatečně rozdílné zbarvení



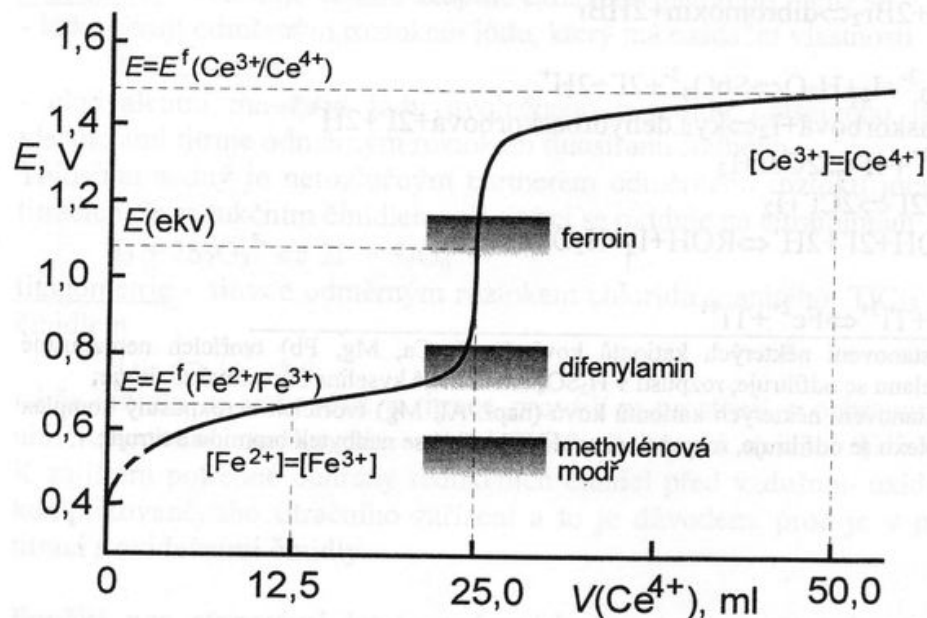
$$\frac{[\text{In}_{\text{ox}}]}{[\text{In}_{\text{red}}]} \geq 10$$

$$\frac{[\text{In}_{\text{ox}}]}{[\text{In}_{\text{red}}]} \leq 0,1$$

$$E = E_{\text{In}}^f \pm \frac{0,059}{n}$$

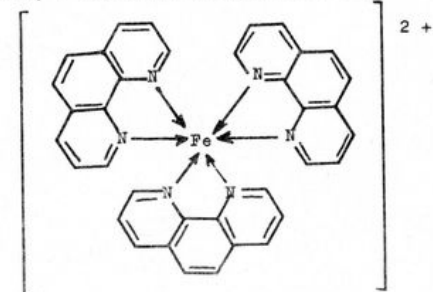
Indikátor	$E^f(\text{In})$ (1M H_2SO_4)	Barevný přechod, redukovaná/oxidovaná forma
Methylénová modř	0,53 V	bezbarvá - modrá
Difenylamin	0,76 V	bezbarvá – fialová
Ferrouin	1,11 V	červená - modrá

Redox indikátory



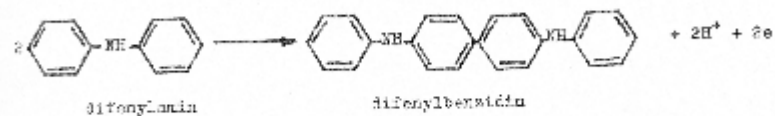
ferriin

Při redox titracích pomocí silných oxidačních činidel, hlavně však při titracích ceričitými solemi, se používá jako redox indikátor tak zvaného ferriinu, event. jeho derivátů. 1,10 - fenantrolin tvoří s dvojmocným železem komplex, který je stálý a intenzivně červeně zbarven. Jeho struktura je

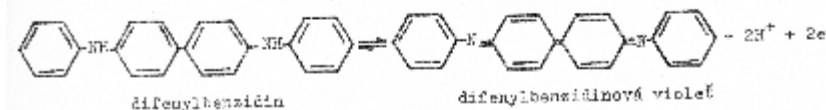


difenylamin

Při prvním stupni se bezbarvý difenylamin oxiduje ireverzibilně (nevratně) na bezbarvý difenylbenzidín



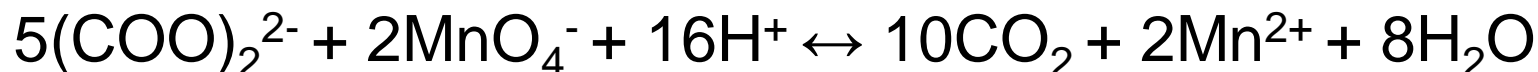
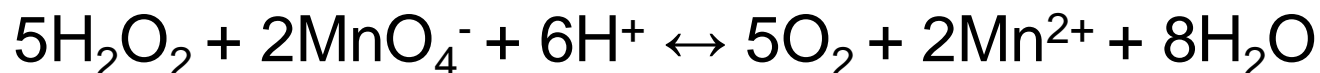
Při druhém stupni, kdy bezbarvý difenylbenzidín se reverzibilně oxiduje na fialovou difenylbenzidínovou violeť, dochází k vlastním barevným změnám redox indikátoru:



indikátor	$E^f(\text{In})$ (1M H ₂ SO ₄)	barevný přechod, redukováná/oxidovaná forma
methylenová modř	0,53 V	bezbarvá - modrá
difenylamin	0,76 V	bezbarvá – fialová
ferriin	1,11 V	červená - modrá

Manganometrie

- $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e} \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \quad E^\circ = 1,51 \text{ V}$
 $\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} \leftrightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^- \quad E^\circ = 0,59 \text{ V}$
(roztoky **slabě kyselé**, neutrální, slabě zásadité)
 $\text{MnO}_4^- + \text{e} \leftrightarrow \text{MnO}_4^{2-}$ (roztoky silně alkalické) $E^\circ = 0,56 \text{ V}$



- odměrný roztok 0,02 M
- standardy: **kyselina šťavelová**, šťavelan sodný, oxid arzenitý
 $5(\text{COOH})_2 + 2\text{MnO}_4^- + 6\text{H}^+ \leftrightarrow 10\text{CO}_2 + 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$
- indikace ekvivalence vlastní odměrný roztok: bezbarvá/
růžová

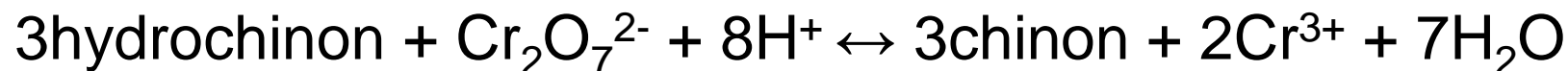
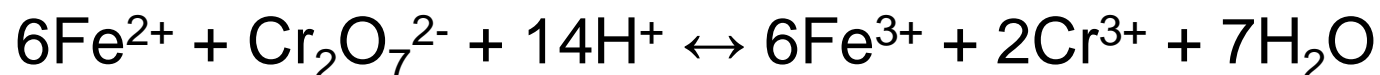
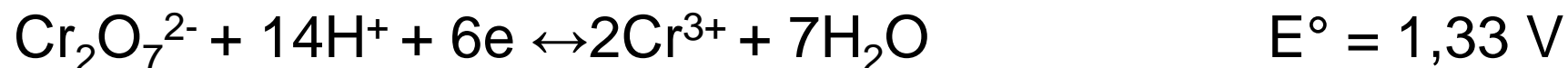
Redoxní titrace

- cerimetrie



- $\text{Fe}^{2+} + \text{Ce}^{4+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Ce}^{3+}$
- $\text{Sn}^{2+} + 2\text{Ce}^{4+} \leftrightarrow \text{Sn}^{4+} + 2\text{Ce}^{3+}$

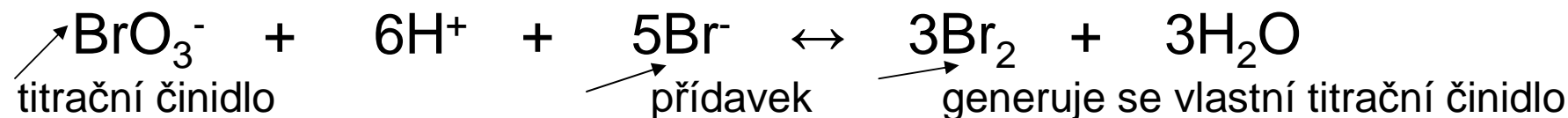
- dichromátometrie



- odměrný roztok: 0,016 M
- standard: primární standard – přesná navážka
- indikátor: nejčastěji difenylamin

Bromátometrie

- $\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e} \leftrightarrow \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$
 $3\text{As}^{3+} + \text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ \leftrightarrow 3\text{As}^{5+} + \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$



stanovení organických látek (olefiny, aromatické a heterocyklické aminy, hydroxysloučeniny)

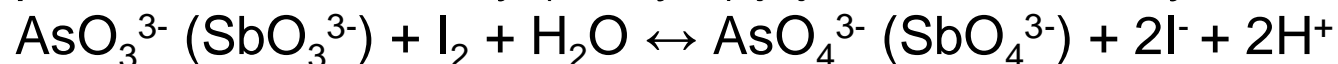


- odměrný roztok: 0,016 M
- standard: primární standard
- indikace ekvivalence: žlutohnědé zbarvení bromem
přídavek methylčerveně, methyloranže
→ ekvivalence - rozrušení barviva bromem - odbarvení roztoku

Jodometrie

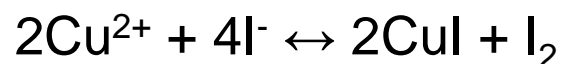
- $I_2 + 2e \leftrightarrow 2I^-$ $E^\circ = 0,5355$ $E^\circ_{I_2/2I^-} > E^\circ_{\text{analytu}}$

přímé stanovení látky (analytu) její titrací odměrným roztokem jódu



$$E^\circ_{I_2/2I^-} < E^\circ_{\text{analytu}}$$

analyt + přídavek (nadbytek) jodidu → množství uvolněného jódu se stanoví
odměrným roztokem thiosíranu sodného



- odměrný roztok jódu: 0,05 M
- standard: oxid arzenitý
- odměrný roztok thiosíranu: 0,05 M
- standard: roztok jódu o známé koncentraci nebo titrací jódu, uvolněného z jodidu známým množstvím např. dichromanu draselného
 $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6I^- \leftrightarrow 3I_2 + 2Cr^{3+} + 7H_2O$
- indikátor škrobový roztok

Poznámky

- redoxní potenciál většiny redoxních činidel závisí na koncentraci H^+ iontů → při titracích nutnost dodržovat předepsanou aciditu
- analyzované vzorky (zpravidla v kontaktu se vzduchem) podleující vzdušné oxidaci nutno před titrací oxidačním činidlem kvantitativně převést na redukovanou formu → prolití látky reduktorem látka zredukována na:
 - amalgamovaném zinku – tzv. Jonesův reduktor
 - granulích stříbra v prostředí HCl – tzv. Waldenův reduktor
- kvantitativní převedení vzorku na oxidovanou formu → použití silného oxidačního činidla $NaBiO_3$ -
výhoda – ve vodě málo rozpustný (za varu se suspenduje do roztoku), snadno odstranitelný z filtrátu