

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
K	1 H																	2 He
L	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
M	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
N	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
O	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
P	55 Cs	56 Ba		72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
Q	87 Fr	88 Ra		104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og

57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Alkalické kovy

Lanthanoidy

Přechodné kovy

Polokovy

Halogeny

Kovy alkalických zemin

Aktinoidy

Kovy

Nekovy

Vzácné plyny



PŘÍRODOVĚDECKÁ
FAKULTA
Univerzita Karlova

Anorganická chemie I (a)

Reakce, reaktivita a rovnováhy

Jan Kotek

Reakce probíhají v roztocích

Roztok = homogenní směs rozpouštědla a rozpuštěné látky.

Pravé roztoky jsou roztoky, ve kterých je rozpuštěná látka molekulárně dispergována. Velikost rozpuštěných částic je malá (řádově <1 nm).

Nepravými roztoky jsou koloidní roztoky – roztoky velkých částic, které rozptylují světlo a vykazují Tyndallův jev, nanoemulze (roztoky micel), nanosuspenze.

Skupenství může být různé:

- směs plynů (vzduch)
- rozpuštěný plyn v kapalině (sodovka)
- rozpuštěný plyn v pevné látce (řada kovů umí pohltit plynný vodík)
- směs kapalin (vodka)
- rozpuštěná pevná látka v kapalině (slaná voda)
- roztok pevných látek (skla, slitiny)

Nás budou zajímat pravé roztoky, a jako rozpouštědlo hlavně voda.



Rozpustnost

Pro samovolnost děje je v přírodě rozhodující Gibbsova energie, ΔG :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \text{ kde}$$

ΔH – enthalpie, teplo; T – teplota; ΔS – entropie, neuspořádanost.

Samovolně probíhají děje, jejichž změna Gibbsovy energie je záporná ($\Delta G < 0$).

Změna enthalpie při rozpouštění zahrnuje:

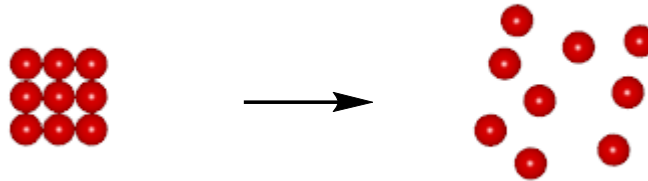
- „atomizaci“ pevné fáze (tj. překonání mřížkové energie) – endotermický proces,
- „nafouknutí“ rozpouštědla (vytvoření děr v rozpouštědle, udělání prostoru pro molekuly rozpouštěné látky rozrušením interakcí mezi molekulami rozpouštědla) – endotermický proces,
- solvataci molekul/iontů – vytvoření koordinačních vazeb ke kationtu, tvorba vodíkových vazeb k aniontu – exotermický děj.

Změna entropie při mísení je vždy kladná (zvýší se neuspořádanost).

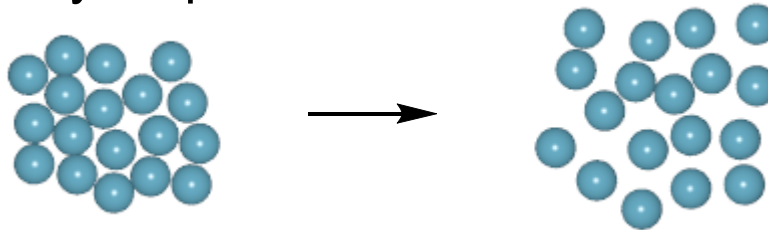


Rozpustnost

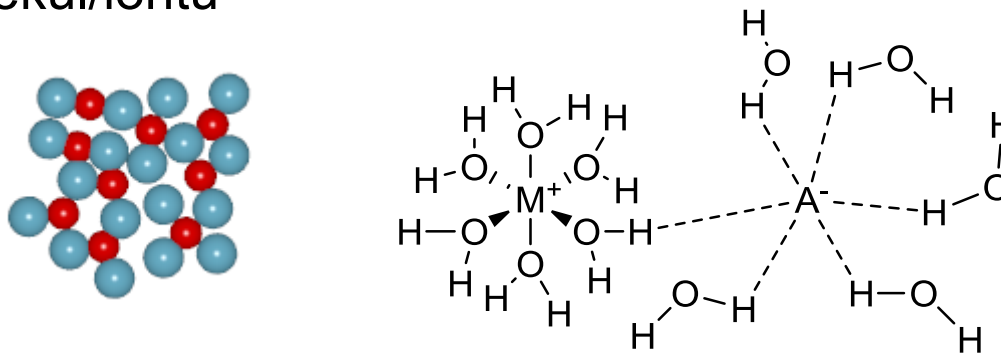
- Rozrušení mřížky rozpouštěné látky



- Rozrušení struktury rozpouštědla



- Solvatace molekul/iontů



Rozpustnost

Pro samovolnost děje je v přírodě rozhodující Gibbsova energie, ΔG :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \text{ kde}$$

ΔH – enthalpie, teplo; T – teplota; ΔS – entropie, neuspořádanost.

Samovolně probíhají děje, jejichž změna Gibbsovy energie je záporná ($\Delta G < 0$).

Souhrnná změna enthalpie pro rozpouštění může být kladná i záporná (rozpouštění může být exo- i endotermický proces).

Změna entropie při mísení je vždy kladná (zvýší se neuspořádanost).

Pokud entropický faktor $-T\Delta S$ převýší ΔH , mohou se samovolně rozpouštět i látky, které mají kladnou rozpouštěcí enthalpii (rozpouštění je celkově endotermické) – při rozpouštění se směs ochladí.



Polarita rozpouštědel

Podobné se rozpouští v podobném.

„Podobnost“ je vyjádřena polaritou.

Polární a iontové látky – soli, molekuly s výrazným dipólovým (kvadrupólovým) momentem. Hydrofilní látky.

Polární rozpouštědla – molekula rozpouštědla má výrazný dipólový moment: H_2O , NH_3 , alkoholy, ethery, aminy.

Nepolární látky – molekulární látky bez výrazného dipólového momentu (organické molekuly bez heteroatomů).

Nepolární rozpouštědla – alkany (benzíny).

Amfifilní molekuly – molekuly mající jak polární (hydrofilní), tak i nepolární (hydrofobní) část. V polárních rozpouštědlech tvoří micely.



Srážecí reakce

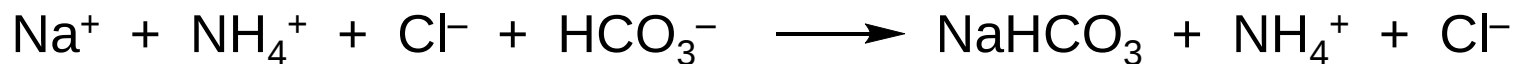
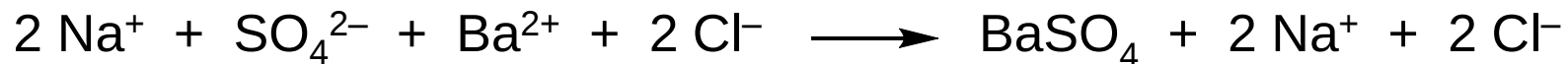
Málo rozpustné látky

Rozpouštění/srážení je dynamický proces – v rovnováze jsou vyrovnány rychlosti obou těchto dějů. Pro iontové sloučeniny platí rovnováha (náboje jsou pro jednoduchost vynechány):



Rovnovážná konstanta popisující tento proces je součin rozpustnosti:

$$K_s = [A]^a \cdot [B]^b$$



Neutralizační (acido-bazické) reakce

Kyseliny a báze

Arrhenius – kyseliny jsou látky schopné odštěpit proton, zásady jsou látky schopné odštěpit hydroxidový ion. Omezeno na vodu.

Brønsted – kyseliny jsou látky schopné odštěpit proton, zásady jsou látky schopné proton přijmout. Omezeno na protická prostředí.

Lewis – kyseliny jsou látky mající nedostatek elektronů, zásady mají volný elektronový pár. Zásady mohou fungovat jako donor elektronového páru, kyseliny jako akceptor (příjemce) elektronového páru. Kyseliny musí mít energeticky rozumně dostupný prázdný orbital. Obecná teorie.

Pearson – nadstavba Lewisovy teorie, podle vlastností se kyseliny a báze dělí na tzv. tvrdé a měkké (hard-soft acids-bases, HSAB). Aplikace Lewisovy teorie pro koordinační sloučeniny.



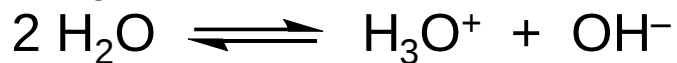
Proticita rozpouštědel

Protická

Jsou schopná odštěpit proton:

- amfiprotní

rozpouštědlo je schopno proton snadno odštěpit i přijmout (H_2O , alkoholy, NH_3 , HF)



- protofilní (bazická)

rozpouštědlo v reakcích slouží spíše jako akceptor protonu

Me_2NH

- protogenní (kyselá)

rozpouštědlo v reakcích slouží spíše jako donor protonu

AcOH , H_2SO_4

Aprotická

Nejsou schopná odštěpit proton, polární (pyridin, DMF) i nepolární (uhlovodíky).



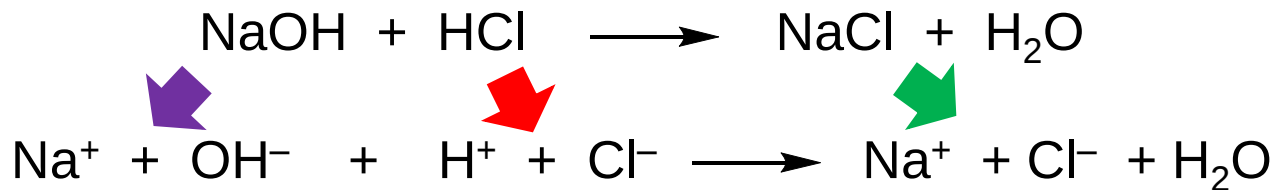
Arrheniova teorie

Arrhenius – kyseliny jsou látky schopné odštěpit proton, zásady (báze) jsou látky schopné odštěpit hydroxidový ion. Omezeno na vodu.

Svante August Arrhenius se zabýval disociací – za teorii disociace obdržel NC (1903).

Při kalorimetrickém (měření uvolněného tepla při reakci) provedení neutralizačních reakcí si všiml, že uvolněné neutralizační teplo je zhruba stejné, nezávisle na kombinaci kyseliny a zásady.

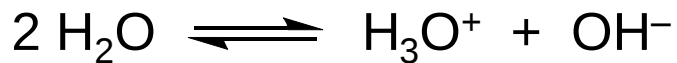
Učebnice říkají: neutralizace je reakce, při které vzniká sůl a voda – tj. dávají důraz na vznik soli. Opak je pravdou – hnací silou neutralizace je vznik vody:



Arrheniova teorie

Proč vzniká voda?

Musí být splněna rovnováha popisující autoprotolýzu:



Iontový součin vody: $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$

V čisté vodě (platí pro cca laboratorní teplotu):

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7},$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = 7$$

pH < 7 kyselé

pH > 7 bazické

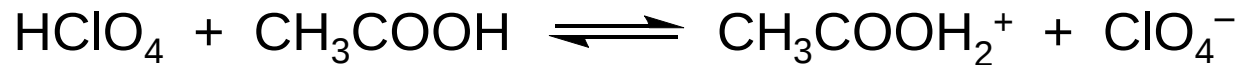
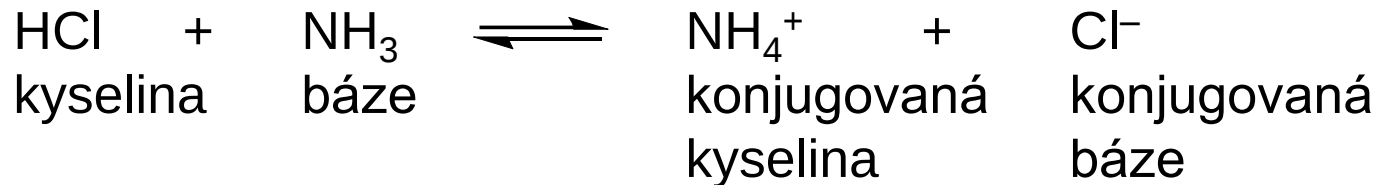
Typicky je pH v rozmezí 0–14, ale může být i <0 a >14 (koncentrace $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ani $[\text{OH}^-]$ není omezena hodnotou 1 M).



Brønstedova teorie

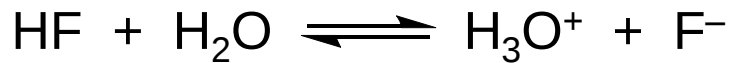
Brønsted – kyseliny jsou látky schopné odštěpit proton, zásady jsou látky schopné proton přijmout. Omezeno na protická prostředí.

Ke každé kyselině lze odvodit její konjugovaná báze (a opačně):



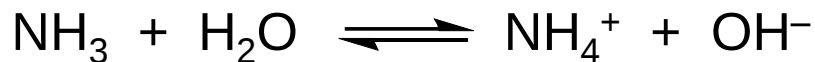
Na rozdíl od Arrheniovy teorie lze definovat jako bázi amoniak, nikoliv hydroxid amonný (NH_4OH , který ve vodném roztoku amoniaku vlastně ani moc neplave).

Síla arrheniovských/brønstedovských kyselin a bází



Disociační konstanta kyseliny:

$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}]}$$



Disociační konstanta báze:

$$K_B = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

Disociační konstanta konjug. kyseliny:

$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$\text{p}K_A + \text{p}K_B = \text{p}K_w$$

Výhodou brønstedovského pojetí kyselin a bází je možnost jednotného tabelování disociačních konstant v podobě K_A , což arrheniovské pojetí bází neumožňovalo.



Síla arrheniovských/brønstedovských kyselin a bází

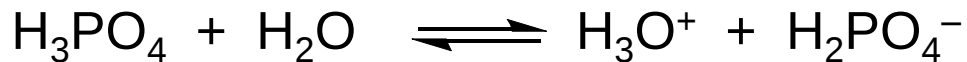
Kyselina	HA	A ⁻	K_A	p <i>K</i> _A
jodovodík	HI	I ⁻	~10 ¹¹	-11
chloristá	HClO ₄	ClO ₄ ⁻	~10 ¹⁰	-10
bromovodík	HBr	Br ⁻	~10 ⁹	-9
chlorovodík	HCl	Cl ⁻	~10 ⁷	-7
sírová	H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻	6,3·10 ²	-2,8
oxoniový kation	H ₃ O ⁺	H ₂ O	1,0	0,0
trihydrogenfosforečná	H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	6,3·10 ⁻³	2,2
fluorovodík	HF	F ⁻	4,0·10 ⁻⁴	3,4
octová	CH ₃ CO ₂ H	CH ₃ CO ₂ ⁻	1,7·10 ⁻⁵	4,8
sulfan	H ₂ S	HS ⁻	8,9·10 ⁻⁸	7,1
amoniový kation	NH ₄ ⁺	NH ₃	6,3·10 ⁻¹⁰	9,2
kyanovodík	HCN	CN ⁻	4,9·10 ⁻¹⁰	9,3



Síla arrheniovských/brønstedovských kyselin a bází

Vícesytné kyseliny

Např. kyselina trihydrogenfosforečná, H_3PO_4



$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} \quad \text{p}K_A = 2,2$$



$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} \quad \text{p}K_A = 7,2$$



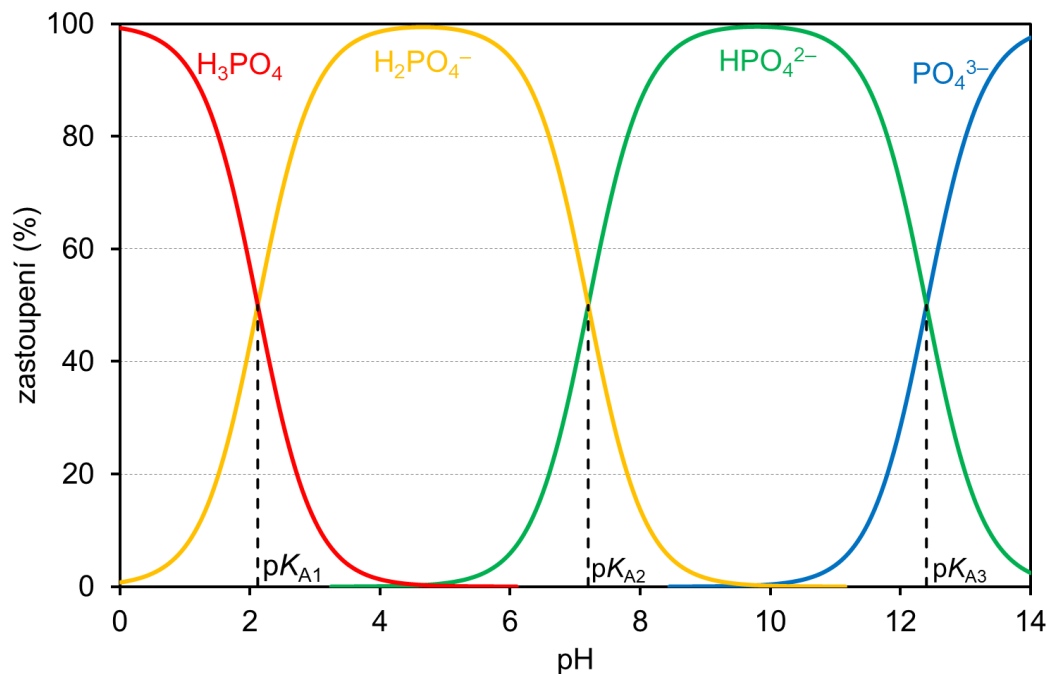
$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} \quad \text{p}K_A = 12,3$$



Síla arrheniovských/brønstedovských kyselin a bází

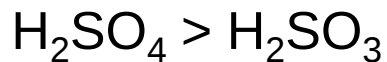
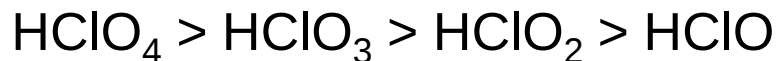
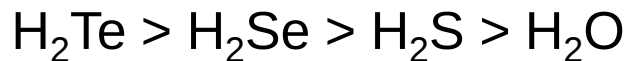
Distribuční diagram H_3PO_4

První disociace (odtržení protonu) je relativně snadná, disociace druhého protonu je obtížnější (trháme proton z už jednou záporně nabitého aniontu), disociace třetího protonu je nejobtížnější (trháme proton z dvojnásobného aniontu). K odtržení protonů potřebujeme větší sílu – větší koncentraci OH^- iontů.

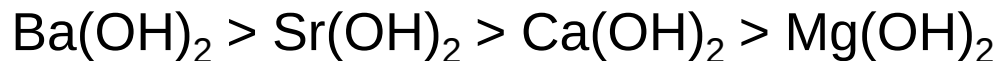


Síla kyselin a bází

Síla kyselin = schopnost odštěpit proton, ale též neschopnost aniontu kyseliny nechat se zpátky naprotonizovat. Zásadní roli hraje velikost aniontu (nábojová hustota na povrchu), u oxokyselin dále elektronegativita a oxidační číslo centrálního atomu (a s ním rostoucí následná polarizace vazeb mezi centrálním atomem a kyslíkem).



Síla zásad = schopnost odštěpit koordinovaný hydroxidový anion, ale též neschopnost kationtu nechat se zpátky nahydroxylovat, příp. malá polarizace („kyselost“) koordinované vody.



Síla kyselin a bází

Kyselina	pK_A	Kyselina	pK_{A1}	pK_{A2}
HI	-11	H ₂ Te	2,6	11
HBr	-9	H ₂ Se	3,9	12
HCl	-7	H ₂ S	7,1	>14
HF	3,4	H ₂ SO ₄	-2,8	2,0
HClO ₄	-10	H ₂ SeO ₄	-3,0	1,7
HClO ₃	-2,7	H ₂ SO ₃	1,9	7,2
HClO ₂	2,0	H ₂ SeO ₃	2,5	7,3
HClO	7,4	H ₂ TeO ₃	2,5	7,7

Paulingova pravidla pro oxokyseliny typu O_pE(OH)_q:

- Pokud je $q > 1$, roste pK_A mezi jednotlivými stupni po ~ 5 .
- pK_{A1} závisí primárně na p :

$pK_{A1} = 8$ pro $p = 0$;	$pK_{A1} = 2$ pro $p = 1$
$pK_{A1} = -3$ pro $p = 2$;	$pK_{A1} < -10$ pro $p = 3$



Síla kyselin a bází

Bellovo pravidlo pro oxokyseliny typu $O_pE(OH)_q$:

■ $pK_{A1} = 8 - 5 \cdot p$.

$p = 0$	$p = 1$	$p = 1$	$p = 2$	$p = 3$
HClO 7,4	HClO ₂ 2,0	H ₂ CO ₃ 3,6	HClO ₃ -2,7	HClO ₄ -10
H ₄ SiO ₄ 10	H ₅ IO ₆ 1,6; 7,0	H ₂ SO ₃ 1,9; 7,2	HNO ₃ -1,4	
H ₆ TeO ₆ 7,8; 11,2	H ₃ PO ₂ 1,2	H ₂ SeO ₃ 2,5; 7,3	H ₂ SO ₄ -2,8; 2,0	
H ₃ BO ₃ 9,1	H ₃ PO ₃ 1,8; 6,6	H ₂ TeO ₃ 2,5; 7,7		
	H ₃ PO ₄ 2,2; 7,2; 12,3	H ₃ AsO ₄ 2,3; 6,9; 11,5		



Kyselinotvornost, zásadotvornost a amfoternost

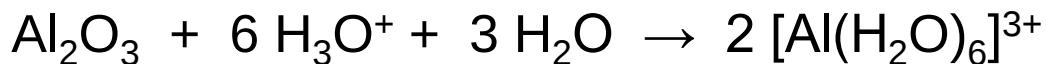
Kyselinotvorné oxidy – po reakci s vodou tvoří kyselinu:



Zásadotvorné oxidy – po reakci s vodou tvoří zásadu (hydroxid):



Amfoterní oxidy – podle pH prostředí jsou centrální atomy součástí kationtu (v kyselém prostředí) nebo aniontu (v bazickém prostředí):



Kyselinotvornost, zásadotvornost a amfoternost

Amfoternost souvisí s ochotou hydrolýzy aquakationtů.

Koordinovaná voda je kyselejší než „normální“ voda; díky koordinaci je voda polarizována a posun elektronů ke kovu si elektronegativní kyslík kompenzuje polarizací vazby k vodíku.

Pro hydrolytické reakce iontů lze nadefinovat pK_A analogicky jako pro kyseliny (ev. lze definovat konstantu stability hydroxidokomplexu).



$pK_A\{[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}\} \sim 3$, tj. jedná se o dost silnou kyselinu.

Ochota hydrolýzy roste s oxidačním číslem a se zmenšujícím se poloměrem iontu.



Kyselinotvornost, zásadotvornost a amfoternost

Li	Be	B	C	N	O	F
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At

Obečně jsou kovy jsou **zásadotvorné**,
nekovy **kyselinotvorné**. Na hranici
mezi bloky jsou **amfoterní** kovy
a polokovy.

Záleží na oxidačním čísle,
zvláště u přechodných
kovů.

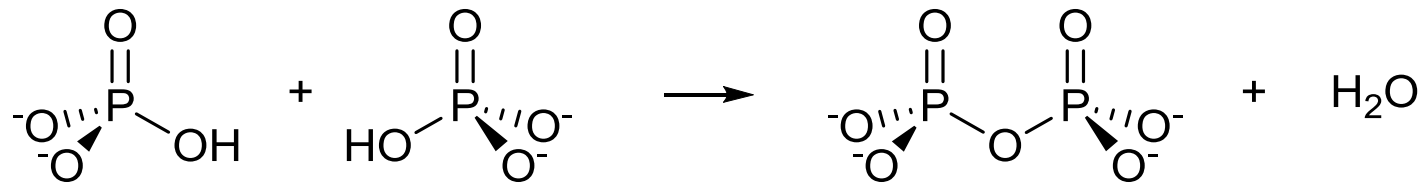
VII										
VI										
V										
IV										
III										
II										
	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn



Polykyseliny

Oxidové můstky mezi centrálními atomy.

Formálně eliminace vody ze dvou hydroxylových skupin.

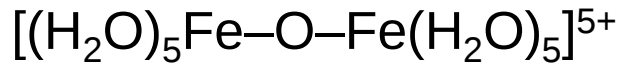


U polyfosfátů – makroergická vazba v biochemii.

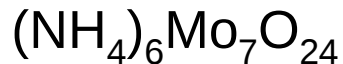


Oxomůstky v komplexech

Oxidové můstky mezi centrálními atomy.



Komplexní polykyseliny/anionty:

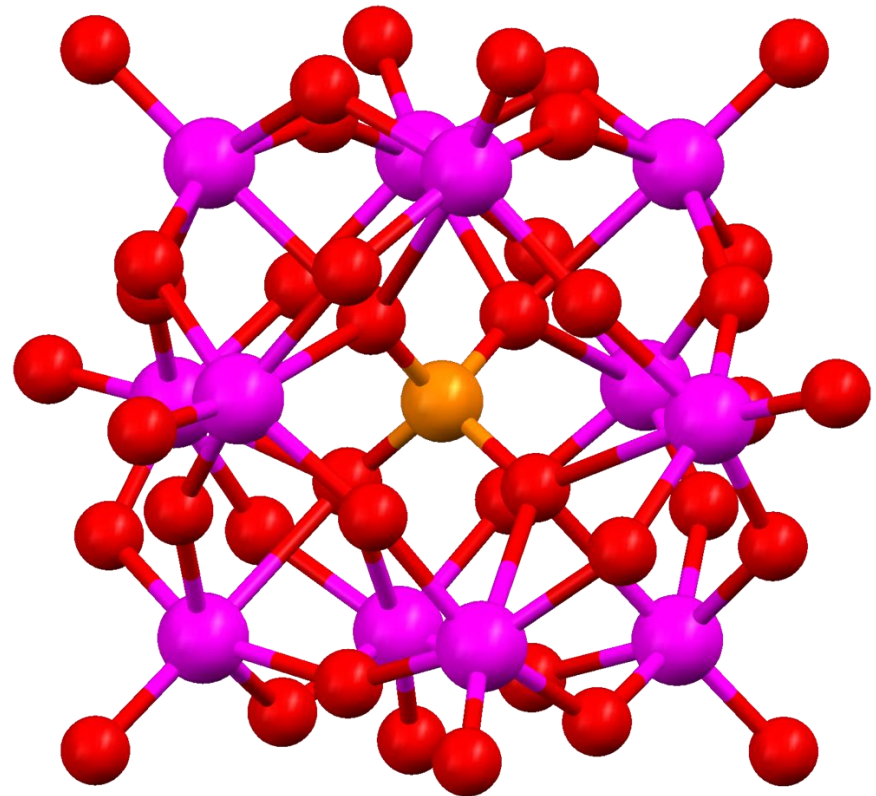
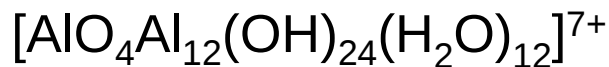


Heteropolykyseliny/anionty,

např. tzv Kegginovy struktury:



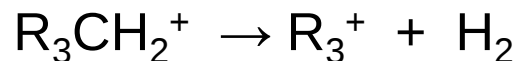
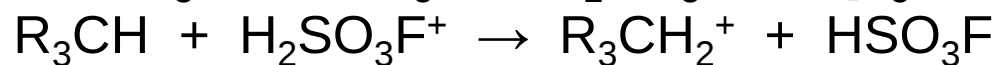
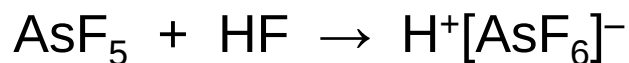
Analogický kation:



Superkyseliny

Extrémně silné kyseliny – jejich struktura v neumožňuje/velmi znesnadňuje protonizaci aniontu. Proton se tedy „nepřilepí“ zpátky na anion superkyseliny, ale hledá jakoukoliv jinou elektronovou hustotu – je schopen protonizovat i elektronový pár vazby C–H. Dojde tak ke vzniku karbokationtů vázaných tříštědovou dvouelektronovou vazbou.

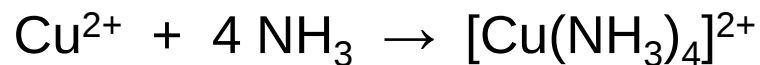
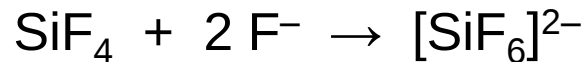
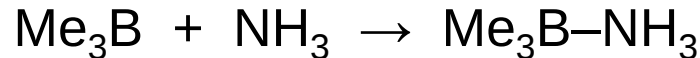
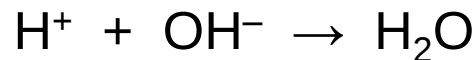
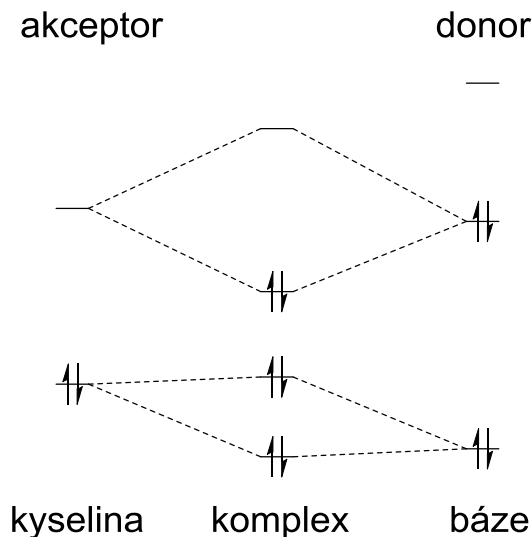
Jedná se o adukty silné lewisovské kyseliny s bezvodým HF nebo kyselinou fluorosírovou.



Lewisova teorie

Lewis – kyseliny jsou látky mající nedostatek elektronů, zásady mají volný elektronový pár. Zásady mohou fungovat jako donor elektronového páru, kyseliny jako akceptor (příjemce) elektronového páru. Kyseliny musí mít energeticky rozumně dostupný prázdný orbital. Obecná teorie.

Lewisova neutralizace je tedy vznik koordinačně-kovalentní vazby.



Pearsonova teorie (HSAB)

Pearson – nadstavba Lewisovy teorie, podle vlastností se kyseliny a báze dělí na tzv. tvrdé a měkké (hard-soft acids-bases, HSAB). Aplikace Lewisovy teorie pro koordinační sloučeniny.

Tvrdé: malé, hodně nabité, velká povrchová hustota náboje (H^+ , OH^-).

Měkké: velké, málo nabité, malá povrchová hustota náboje (Hg^+ , I^-).

Preferované interakce:

tvrdá kyselina – tvrdá báze (elektrostatické),

nebo

měkká kyselina – měkká báze (kovalentní),

nikoliv

křížová kombinace tvrdá – měkká.

Lze predikovat afinitu iontů kovů k různým ligandům a vliv oxidačního čísla kovu.



Redoxní reakce

Reakce se změnou oxidačního čísla (změnou počtu elektronů na atomech/skupinách účastnících se reakce).

Redukce – snižování oxidačního čísla, připlácnutí (spotřeba) elektronu.

Oxidace – zvyšování oxidačního čísla, odtržení (uvolnění) elektronu.

Ochotu materiálu/iontu k redoxní změně vyjadřuje tzv. elektrodový potenciál (redoxní potenciál, oxidačně-redukční potenciál), $E(\text{ox/red})$.

Hodnoty redoxních potenciálů za standardních podmínek jsou tabelovány – standardní elektrodový potenciál, E° . Jedná se o „napětí“ mezi oxidovanou a redukovanou formou (např. iontem kovu a neutrálním atomem kovu). $E^\circ(\text{ox/red})$ je vztažený na 1 elektron. Není možné měřit potenciál (napětí) na rozhraní jedné elektrody (roztok – pevná fáze), ale je možné měřit rozdíl potenciálů mezi dvěma různými elektrodami.



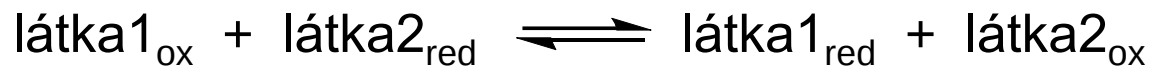
Redoxní reakce

„Kotva“ pro měření potenciálů je redoxní pár H^+/H_2 (tzv. vodíková elektroda), jehož standardní elektrodový potenciál je roven 0 V.

Elektrodové reakci: $\text{ox} + z \text{e}^- \rightarrow \text{red}$

přísluší změna energie: $\Delta G^\circ = -z \cdot F \cdot E^\circ(\text{ox/red})$, kde z = počet vyměněných e^- na jeden atom/molekulu.

Není redukce bez oxidace – pokud jsou někde elektrony spotřebovávány, musí být někde jinde uvolňovány:



O samovolném průběhu redoxního děje (tj. zleva doprava) rozhoduje celková změna Gibbsovy energie, ΔG . Musí být záporná, $\Delta G < 0$.

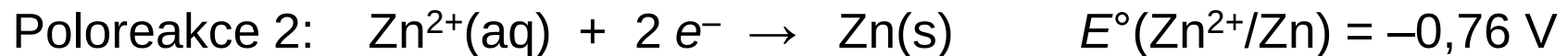
$$\Delta G = \Delta G(\text{látka1}_{\text{ox}}/\text{látka1}_{\text{red}}) - \Delta G(\text{látka2}_{\text{ox}}/\text{látka2}_{\text{red}})$$

Ve směru $\text{ox} \rightarrow \text{red}$ poběží ta poloreakce, která uvolní více Gibbsovy energie, tedy ta, která má větší (kladnější, méně záporný) redox potenciál.



Redoxní reakce

Bude se zinek rozpouštět v kyselině, nebo budou ionty zinečnaté redukovány vodíkem? Jinými slovy, poběží naznačená reakce zleva doprava nebo zprava doleva?



Celková reakce probíhající zleva doprava je dána zjevně rozdílem Poloreakce 1 – Poloreakce 2.

Odpovídající $\Delta E = E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) - E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = +0,76 \text{ V}$.

ΔG pro takovou reakci bude zjevně:

$$\Delta G = -z \cdot F \cdot \Delta E < 0$$

Reakce tedy bude probíhat zleva doprava, zinek se bude v kyselině rozpouštět.



Redoxní reakce

Vzhledem k hodnotě $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$ se tedy budou v kyselinách rozpouštět kovy, jejichž $E^\circ(\text{M}^{x+}/\text{M})$ je záporný – neušlechtilé kovy.

Oproti tomu, ušlechtilé kovy mají $E^\circ(\text{M}^{x+}/\text{M})$ kladný, a v neoxidujících kyselinách se tudíž nerozpouštějí.

Kovy se mohou vzájemně vytěsňovat: méně ušlechtilý kov vytěsní z roztoku soli více ušlechtilý kov a sám se rozpustí.

Řada kovů podle rostoucího redoxního potenciálu se označuje jako Beketovova řada kovů.

$\text{Li} < \text{K} < \text{Ba} < \text{Sr} < \text{Ca} < \text{Na} < \text{Mg} < \text{Al} < \text{Zn} < \text{Fe} < \text{Co} < \text{Ni} < \text{Pb} < \text{Sn} < \text{H}_2$
 $\text{H}_2 < \text{Bi} < \text{Cu} < \text{W} < \text{Ag} < \text{Hg} < \text{Ir} < \text{Pt} < \text{Au}$



Redoxní reakce

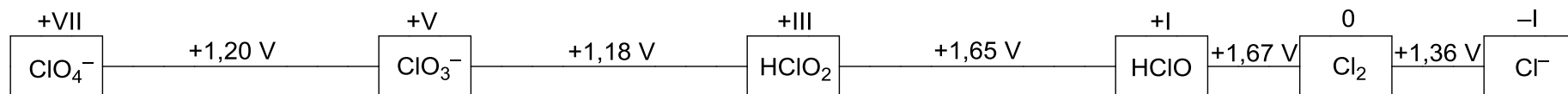
Elektrodová poloreakce	Dvojice	E° / V
$\text{F}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{F}^-$	F_2 / F^-	+ 2,87
$\text{O}_3 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	O_3 / O_2	+ 2,07
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{SO}_4^{2-}$	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} / \text{SO}_4^{2-}$	+ 2,01
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$	+ 1,76
$\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$	$\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$	+ 1,51
$\text{Cl}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cl}^-$	$\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-$	+ 1,36
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$	+ 1,33
$\text{Br}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Br}^-$	$\text{Br}_2 / \text{Br}^-$	+ 1,07
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$	Ag^+ / Ag	+ 0,80
$\text{Fe}^{3+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$	+ 0,77
$\text{I}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{I}^-$	I_2 / I^-	+ 0,54
$2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	H^+ / H_2	0,00
$\text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	$\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$	- 0,44
$\text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$	$\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$	- 0,76
$\text{Al}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Al}$	$\text{Al}^{3+} / \text{Al}$	- 1,66
$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$	Na^+ / Na	- 2,71
$\text{Ca}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Ca}$	$\text{Ca}^{2+} / \text{Ca}$	- 2,87
$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{K}$	K^+ / K	- 2,93
$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}$	Li^+ / Li	- 3,04



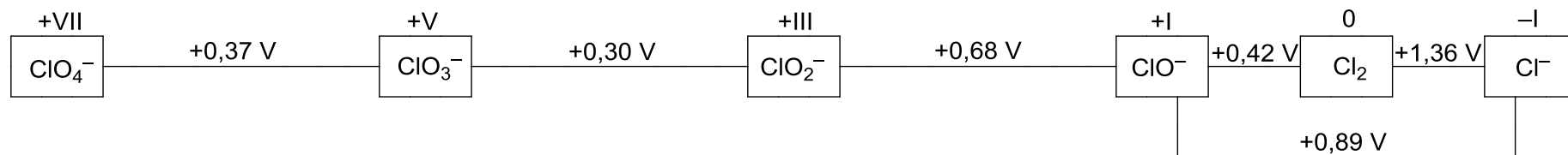
Redoxní reakce

Latimerovy diagramy – přehlednější výnos pro různé oxidační stavy jednoho prvku

pH = 0



pH = 14



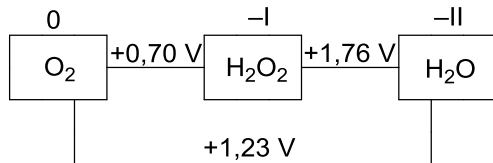
Redoxní reakce

Frostovy-Ebsworthovy diagramy – vizualizace relativní (ne)stability sloučenin v jednotlivých oxidačních stavech.

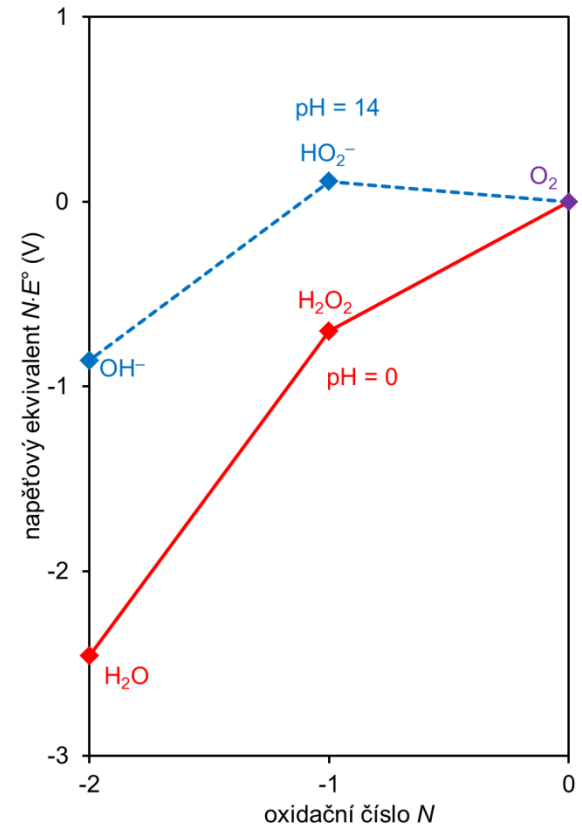
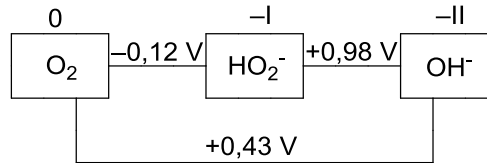
Výnos napětového ekvivalentu – součinu $N \cdot E^\circ$; E° je standardní potenciál z daného oxidačního stavu na volný prvek, $E^\circ(\text{ox}/\text{M}^0)$ nebo $E^\circ(\text{M}^0/\text{red})$; proti oxidačnímu stavu, N .

Napětový ekvivalent je mírou Gibbsovy energie ($\Delta G^\circ = -z \cdot F \cdot E^\circ$) – stabilní stavy jsou v grafu dole, nestabilní nahoře, směrnice mezi nimi odpovídá hodnotě redoxního potenciálu.

pH = 0

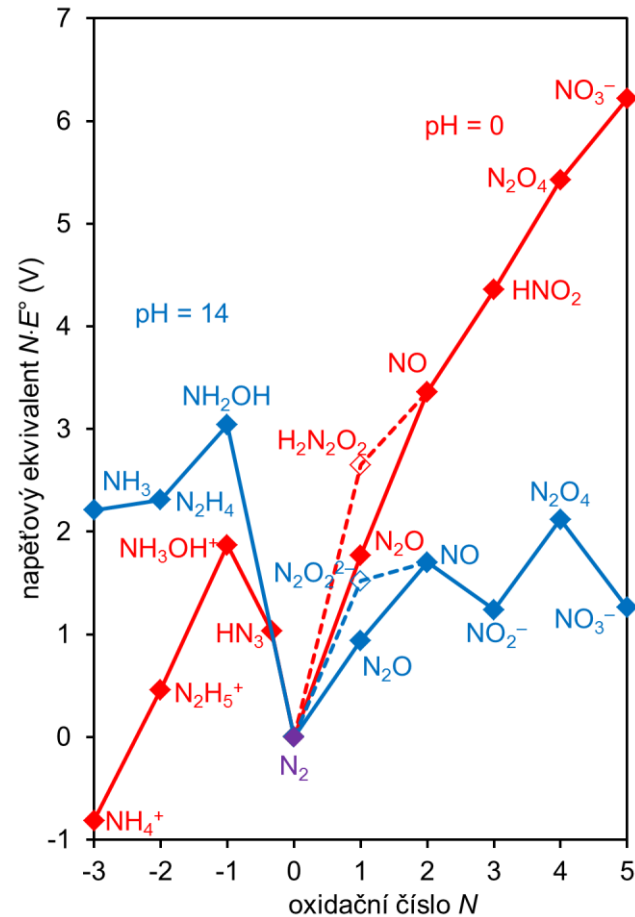
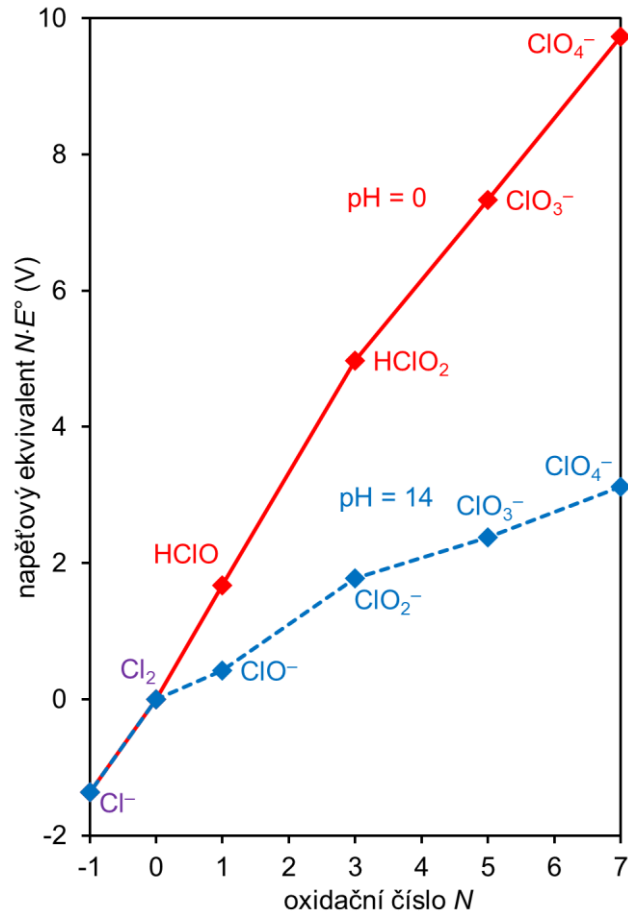


pH = 14



Redoxní reakce

Frostovy-Ebsworthovy diagramy – vizualizace relativní (ne)stability sloučenin v jednotlivých oxidačních stavech.



Redoxní reakce

Frostovy-Ebsworthovy diagramy – vizualizace relativní (ne)stability sloučenin v jednotlivých oxidačních stavech.

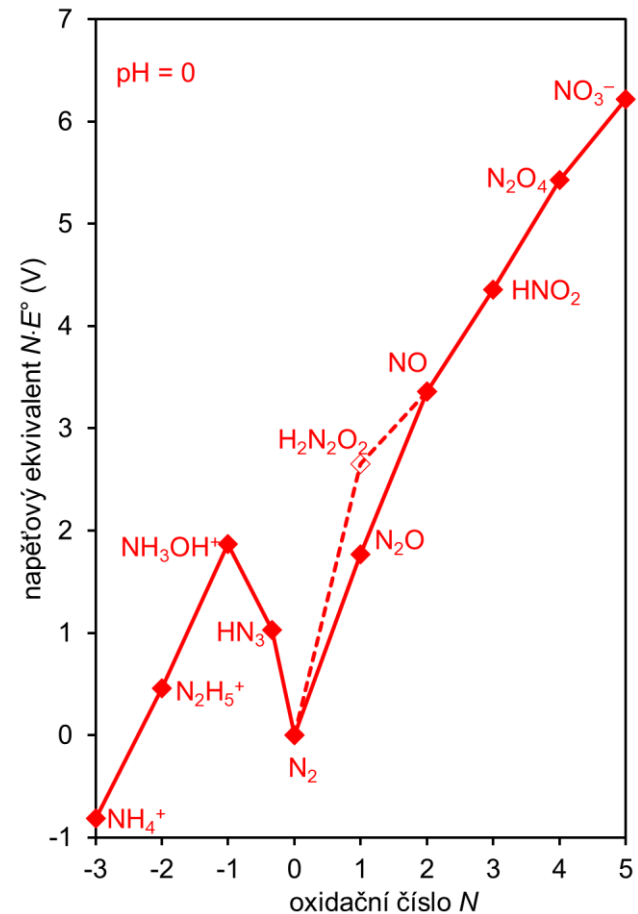
Nejstabilnější formy jsou N_2 a NH_4^+ .

Všechny oxidované (NO_3^- , N_2O_4 ...) formy jsou silná oxidační činidla.

Azidovodík, hydroxylamin a hydrazin jsou redukční činidla.

N_2 je pod spojnicí N^{-III} a N^{III} , je možná synproporcionace $NH_4NO_2 \rightarrow N_2 + 2 H_2O$.

NH_3OH^+ je nad spojnicí NH_4^+ a N_2 , je možná disproporcionace.

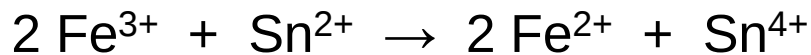


Redoxní reakce

Bude se Fe^{3+} redukovat pomocí Sn^{2+} ?

$$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = + 0,77 \text{ V}, E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = + 0,15 \text{ V}$$

Ano, $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) > E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+})$

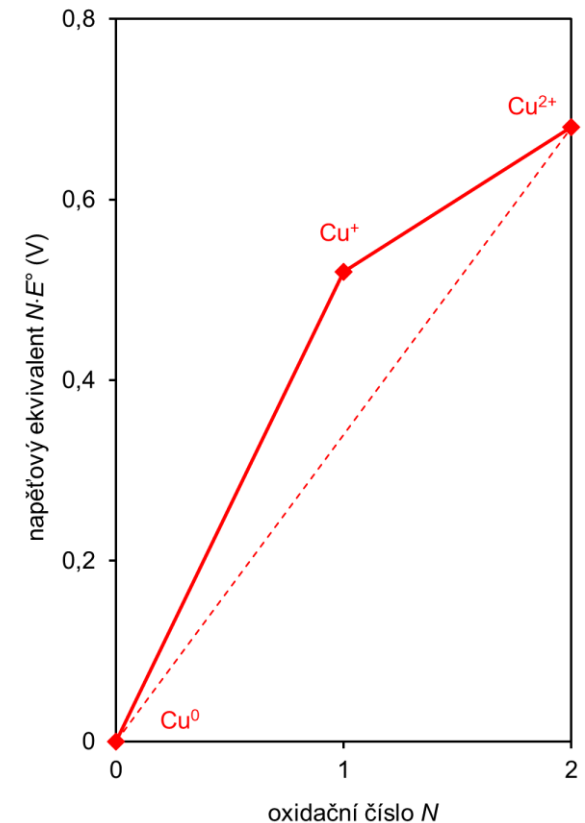


Bude se Cu^+ disproportionovat na Cu a Cu^{2+} ,
nebo bude docházet k synproportionaci?

$$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = + 0,16 \text{ V}, E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}^0) = + 0,52 \text{ V}$$

Cu^+ bude disproportionovat, protože

$$E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}^0) > E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+)$$



Redoxní reakce

Mechanismy přenos elektronu:

- Přenos volného elektronu (rozpuštění alkalického kovu a kapalném amoniaku vygeneruje volný elektron v rozpouštědlové kleci).
- Přenos přes můstkující atom.
- Přeskok při přiblížení částic (srážce).
- Přenos přes prostor (tunelový jev).



Radikálové reakce

Pro disociaci molekuly na dva radikály je třeba dodat energii disociace vazby, typicky foton ($E = h \cdot \nu$). 4 základní procesy:

- Iniciace
$$\text{H}_2 \rightarrow 2 \text{H}^\bullet$$
$$\text{Br}_2 \rightarrow 2 \text{Br}^\bullet$$
- Propagace
$$\text{Br}^\bullet + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}^\bullet + \text{HBr}$$
$$\text{H}^\bullet + \text{Br}_2 \rightarrow \text{Br}^\bullet + \text{HBr}$$
- Retardace
$$\text{Br}^\bullet + \text{HBr} \rightarrow \text{H}^\bullet + \text{Br}_2$$
$$\text{H}^\bullet + \text{HBr} \rightarrow \text{Br}^\bullet + \text{H}_2$$
- Terminace
$$2 \text{H}^\bullet \rightarrow \text{H}_2$$
$$2 \text{Br}^\bullet \rightarrow \text{Br}_2$$
$$\text{H}^\bullet + \text{Br}^\bullet \rightarrow \text{HBr}$$

