

Redoxireakciók

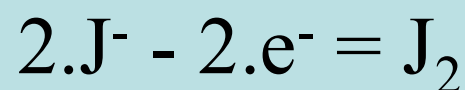
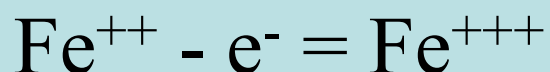
Redoxireakció: elektronátadási folyamat

Oxidáció: „oxigénnel való reakció”

a szén elégetése, rozsdásodás (a fémek oxidációja)

alkohol $\rightarrow$ aldehid $\rightarrow$ karbonsav

elektronleadás (oxidációs szám nő)

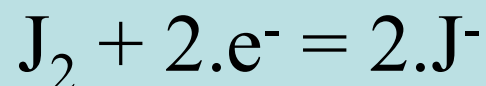


Redukció: „oxigén leadás”

Fémek előállítása oxid érceikből (Fe_3O_4 , Al_2O_3)

„hidrogénezés” olefin $\rightarrow$ parafin, margarinyártás

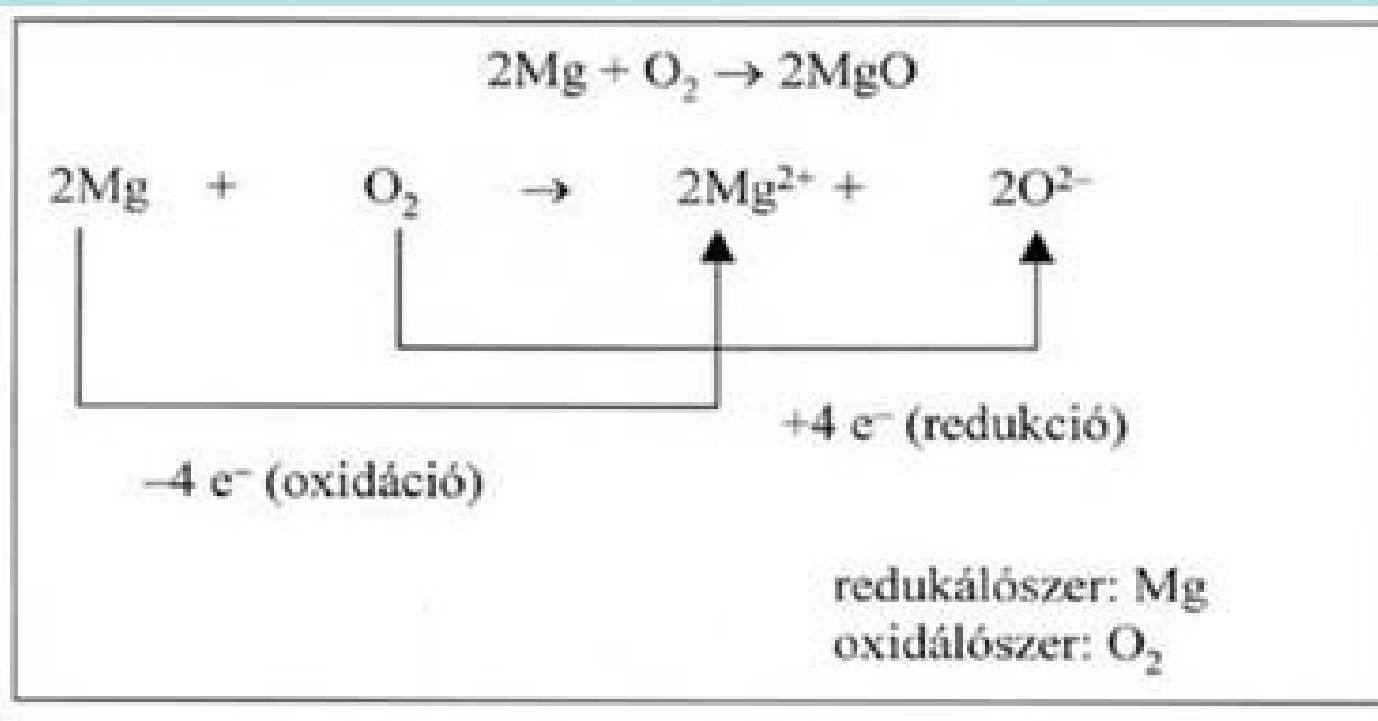
elektronfelvétel (oxidációs szám csökken)



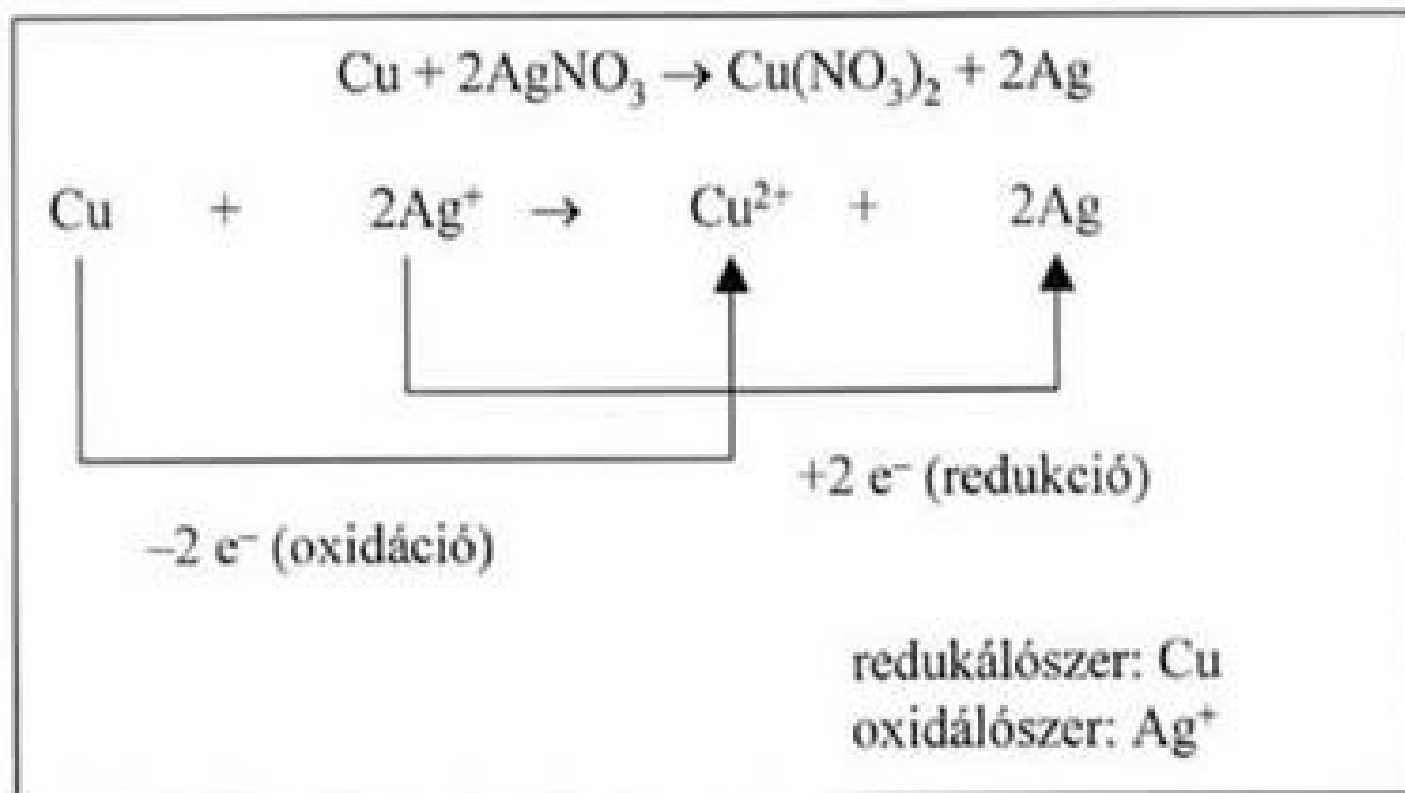
Egy anyag csak akkor oxidálódhat, ha a leadott elektronokat egyidejűleg egy másik anyag felveszi

Redoxireakciók

Két elem reakciója

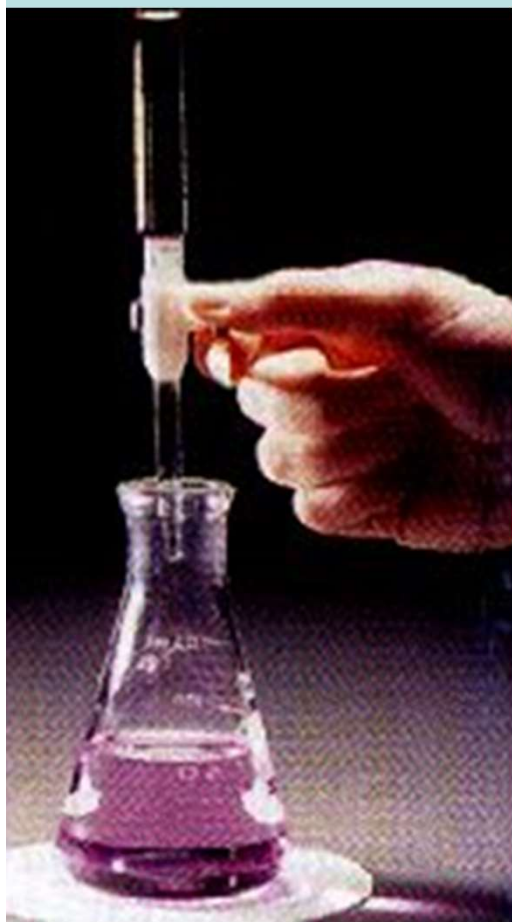
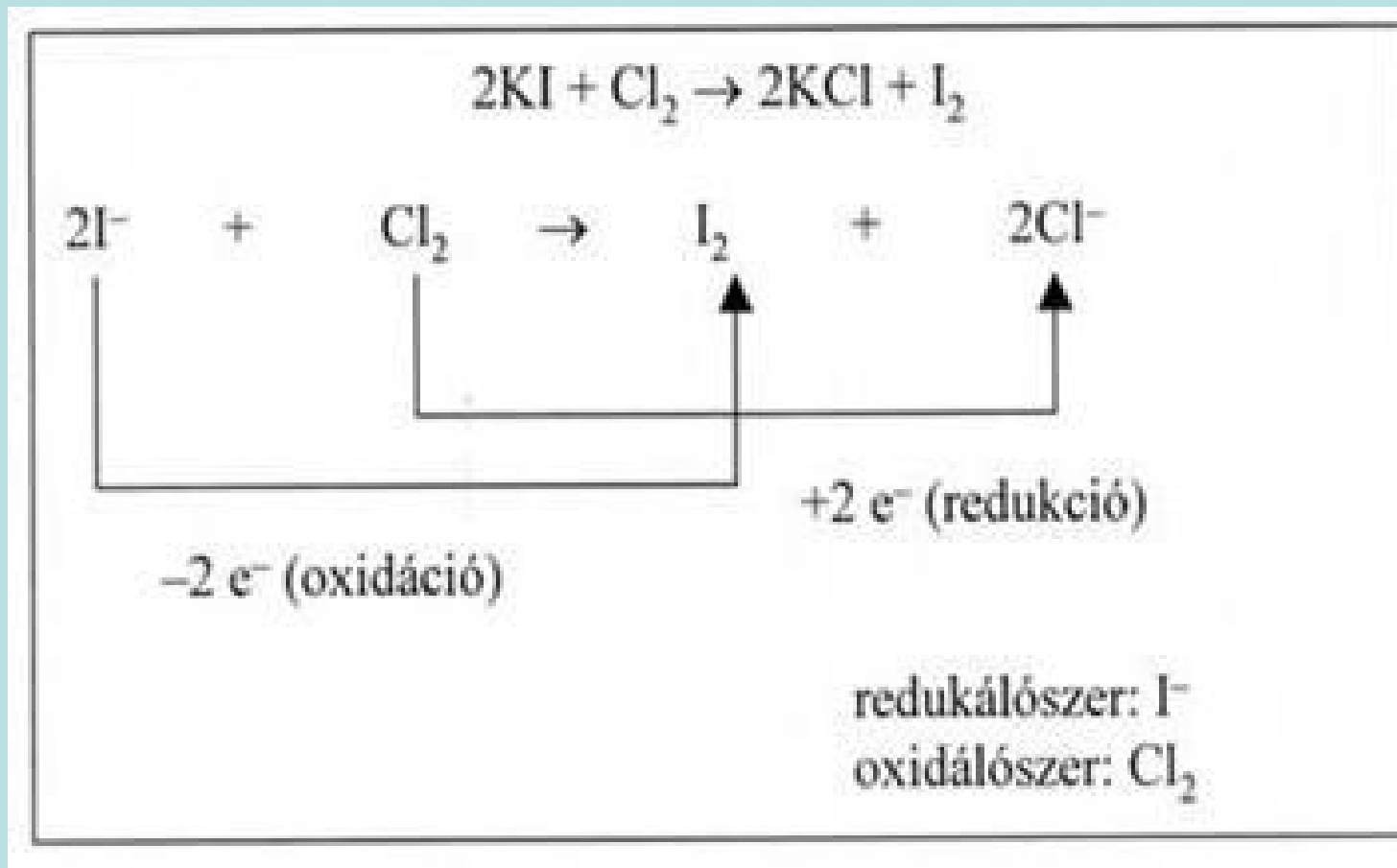


Fémek és fémionok reakciója



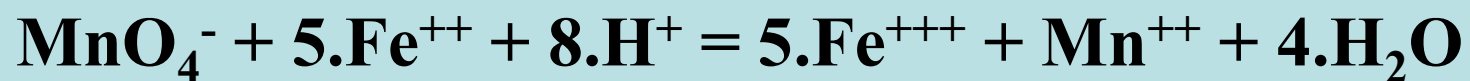
Redoxireakciók

**Nemfémek és
nemfém ionok
reakciója**



Redoxititrálások:

pl. $[\text{Fe}^{2+}]$ meghatározása KMnO_4 -gyel



Az elemek lehetséges oxidációs számai																	
H -1,1																	
Li 1	Be 2	H,Li,Na,K,Mg,Ca Cr,Mn,Fe,Cu,Ag,Zn,Cd,Hg B,Al,C,Si,Sn,Pb,N,P,As,O,S,F,Cl,J,Br										B 3	C -4,2,4	N -3,3,5,4,2	O -2	F -1	
Na 1	Mg 2											Al 3	Si 4	P -3,3,5,4	S -2,2,4,6	Cl -1,1,3,5,7	
K 1	Ca 2	Sc 3	Ti 4,3	V 5,4,3,2	Cr 6,3,2	Mn 7,6,4,3,2	Fe 2,3	Co 2,3	Ni 2,3	Cu 2,1	Zn 2,1	Ga 3	Ge 4	As -3,5	Se -2,4,6	Br -1,1,5	
Rb 1	Sr 2	Y	Zr 4	Nb 4,2	Mo 6,5,4,3,2	Tc 7	Ru 2,3,4,6,8	Rh 2,3,4	Pd 2,4	Ag 1	Cd 2	In 3	Sn 4,2	Sb -3,3,5	Te -2,4,6	I -1,1,5,7	
Cs 1	Ba 2	La 3	Hf 4	Ta 5	W 6,5,4,3,2	Re 7,6,4,2,-1	Os 2,3,4,6,8	Ir 2,3,4,6	Pt 2,2	Au 3,1	Hg 2,1	Tl 3,1	Pb 4,2	Bi 3,5	Po 2,4	At -1,1,3,5,7	

Elemi állapot – oxidációs szám = 0

Egyszerű ionok oxidációs száma = iontöltés

Molekula – oxidációs számok összege = 0

Összetett ionok töltése = oxidációs számok összege

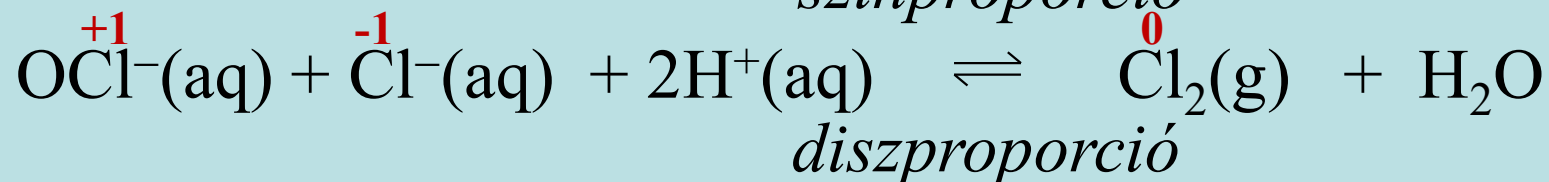
Redoxireakciók

Redoxireakció: elektronátadási folyamat

Oxidáció: elektronleadás (oxidációs szám nő)

Redukció: elektronfelvétel (oxidációs szám csökken)

szinproporció



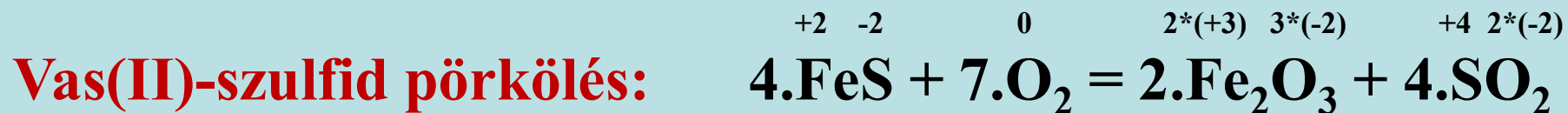
3.1.2. táblázat. Néhány fontosabb redoxireakció

Reakció	Oxidálószer	Redukálószer
$2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{H}_2(\text{g})$
$\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NH}_3(\text{g})$	$\text{N}_2(\text{g})$	$\text{H}_2(\text{g})$
$\text{UF}_4(\text{s}) + \text{F}_2(\text{g}) \rightarrow \text{UF}_6(\text{s})$	$\text{F}_2(\text{g})$	$\text{UF}_4(\text{s})$
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{Ce}^{4+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{Ce}^{3+}(\text{aq})$	$\text{Ce}^{4+}(\text{aq})$	$\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$
$\text{Zn}(\text{s}) + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{s})$	$\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$	$\text{Zn}(\text{s})$
$6\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 14\text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow$ $6\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 2\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 7\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})$	$\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$
$\text{I}_2(\text{aq}) + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq}) \rightarrow 2\text{I}^-(\text{aq}) + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq})$	$\text{I}_2(\text{aq})$	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$

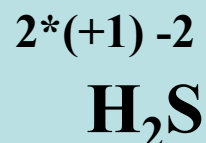
Egyenletek rendezés: oxidációs szám változások legkisebb közös többszöröse alapján!

Redoxireakciók

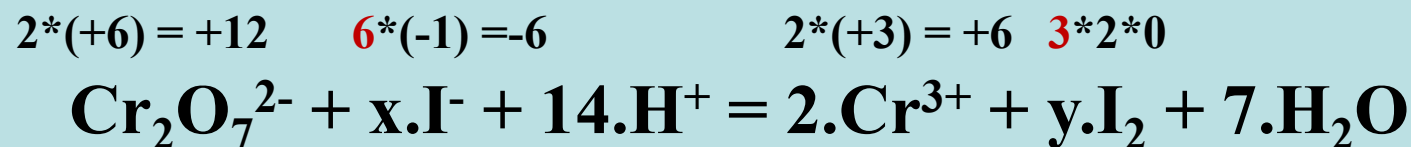
Felmérőből:



Mennyi a kénatom oxidációs száma a kén-hidrogén molekulában?



Az oxidációs számok változása alapján állapítsuk meg a I⁻ ion és a I₂ molekula együtthatóját a következő reakcióegyenletben?



Oxidációs számok számításához:

Az oxigén az oxidokban mindig -2

A hidrogén általában +1, de fémhidridekben -1

Egyenletek rendezése:

oxidációs szám változások legkisebb közös többszöröse alapján!

Redukáló- és oxidálószer

3.1.1. táblázat. Különböző anyagok elektrokémiai sora

Oxidálószer	<i>Elektront vesz fel redukálódik</i>	Redukálószer	<i>Elektront ad le oxidálódik</i>
<i>erősen oxidáló</i>			
F_2		F^-	
MnO_4^-		Mn^{2+}	
Cl_2		Cl^-	
$Cr_2O_7^{2-}$		Cr^{3+}	
NO_3^-		NO	
Ag^+		Ag	
Fe^{3+}		Fe^{2+}	
Cu^{2+}		Cu	
SO_4^{2-}		H_2SO_3	
H_3O^+		H_2	
Fe^{2+}		Fe	
Zn^{2+}		Zn	
Mg^{2+}		Mg	
Na^+		Na	
		<i>erősen redukáló</i>	

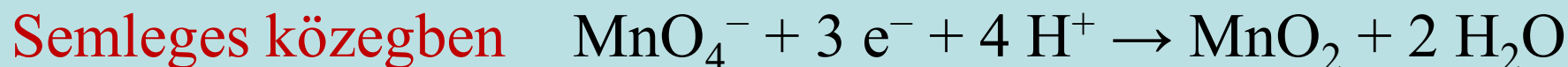
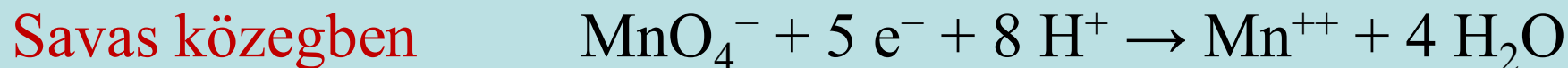
Hogyan lehetne számmal jellemezni az oxidáló/redukáló képességet?

Néhány redox folyamat

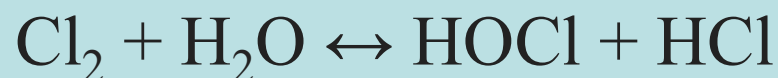
Talaj szervesanyag-tartalmának meghatározása (Tyurin módszer)



Kálium-permanganát (KMnO_4) oxidáló hatása



Fertőtlenítés klórral, hypo-val, klórmésszel ivóvízhálózat fertőtlenítése



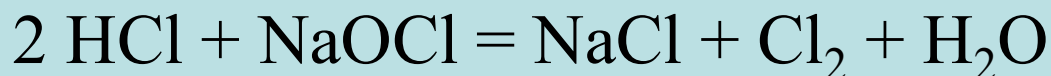
Hypo (nátrium-hipoklorit)



Klórmész (Kalcium-hipoklorit)



A hypo és a sósav reakciójából klórgáz keletkezik!

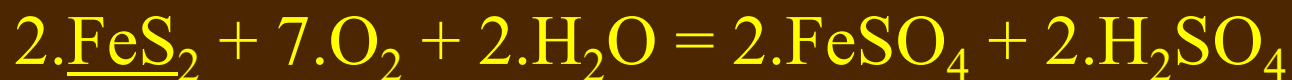


Nehézfém tartalmú, savas bányavíz és meddőhányó csurgalékvíz

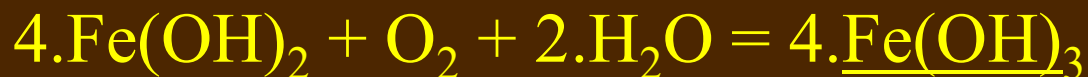
Látható: $\text{Fe}(\text{OH})_3$ barna csapadék **nem toxikus**



Pirit oxidációja



Vasszulfát hidrolízise:



A szennyvíztisztítás egyik meghatározó lépése

a levegőztetés -> $\text{Fe}(\text{OH})_3$ csapadék képződés

Nem láthatók: toxikus nehézfém ionok



koprecipitáció

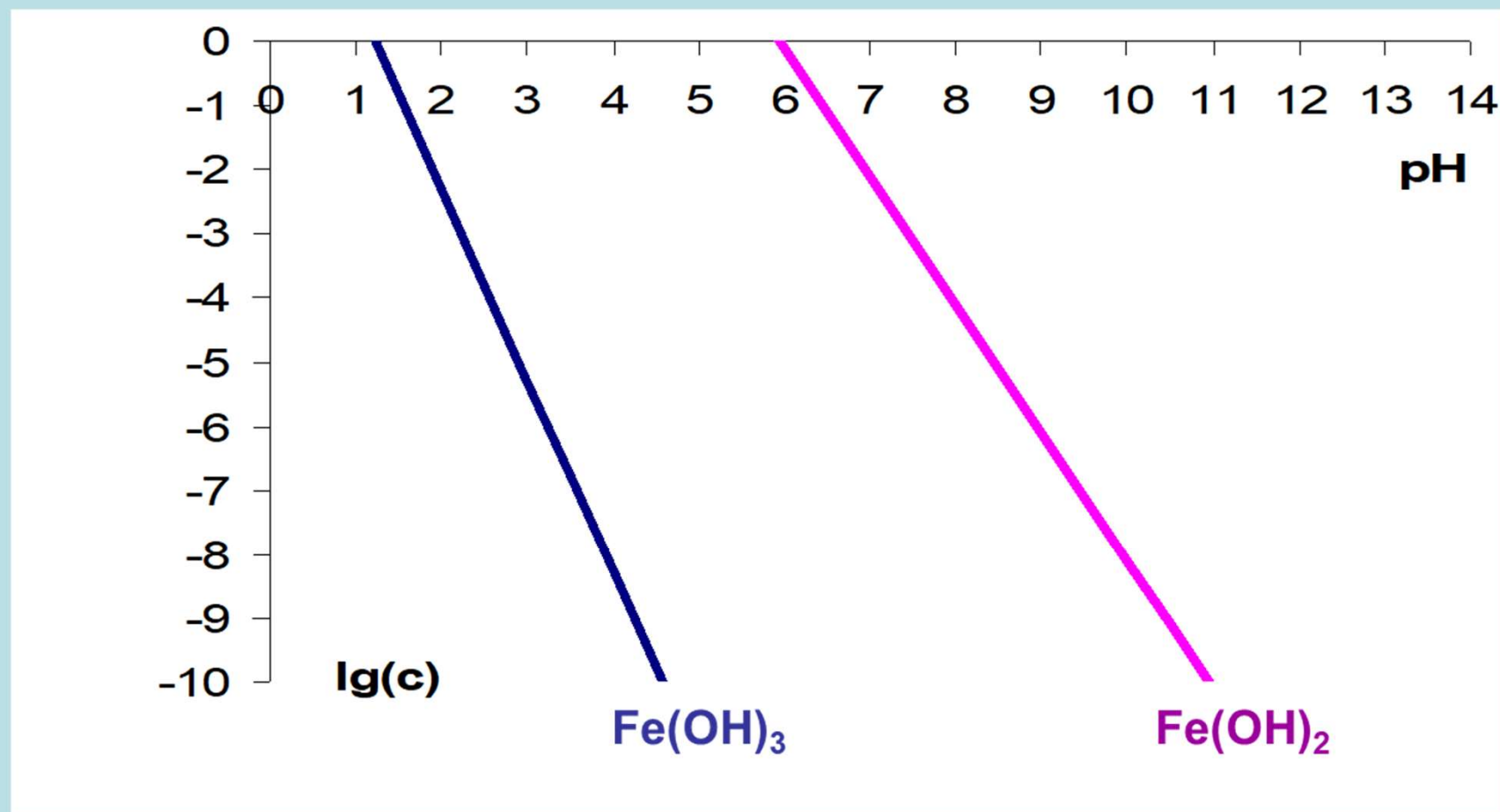
Az oldhatóvá válás folyamata hasonló:



A lúgosítás hatására: $\text{FeSO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{CaSO}_4$

A levegőztetés hatására sokkal rosszabbul oldódó $\text{Fe}(\text{OH})_3$
csapadék képződés: $4.\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + 2.\text{H}_2\text{O} = 4.\text{Fe}(\text{OH})_3$

A **nagy mennyiségű** csapadék $\text{Fe}(\text{OH})_3$ adszorbeálja
a toxikus nehézfémeket (Sn^{++} , Pb^{++} , Cu^{++} , Zn^{++} stb.)
ionos és hidroxid formákban.



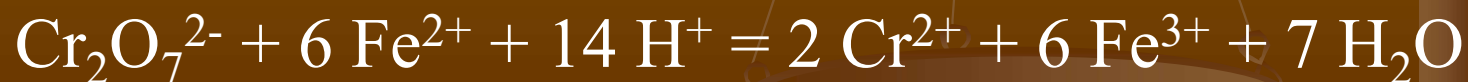
Szennyvizekben levő szerves anyag meghatározása (KOI, BOI)

Kémiai **o**xigén*i*gény (**KOI**) a vízben lévő oxidálható szerves anyagok mennyiségéről nyújt kvantitatív adatot. A KOI-t az 1 dm³ térfogatú vízminta által redukált oxidálószerrel egyenértékű **o**xigén tömegeként adják meg (dimenziója **mg/dm³**). Oxidálószer kálium-permanganát (**KOIps**), vagy kálium-dikromát (**KOI_k**).

A **KOI_k** meghatározás egyenletei:



Az alkalmazott kromát többletet (NH₄)₂Fe(SO₄)₂-tal visszatitrálják
(Mohr só)

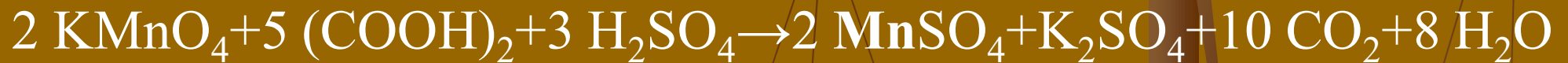


Szennyvizekben levő szerves anyag meghatározása (KOI, BOI)

A **KOI** meghatározás egyenletei:



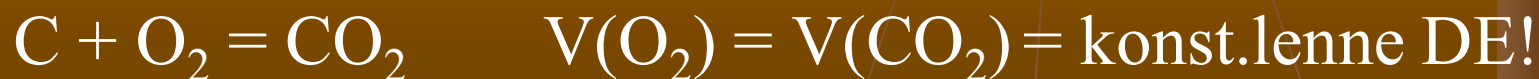
A kálium-permanganát oldat pontos koncentrációját oxidálható anyag – oxálsav titrálásával lehet meghatározni.



A **BOI** biokémiai oxigénigény meghatározás.

A szerves anyag bontását (napokig) mikroszervezetek végzik.

BOI a bontás során elfogyasztott oxigén mennyisége.



Igy a fogyó O_2 nyomáscsökkenésből számítható



1.előadásból: Rákospalotai szeméttégető - füstgáztisztítás

+2 -2

-3 +1

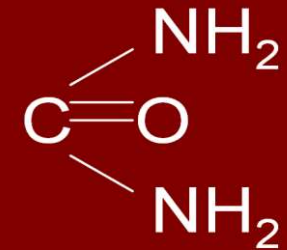
0

+1 -2

**NO redukció
ammóniával**



Ammónia-előállítás karbamidból



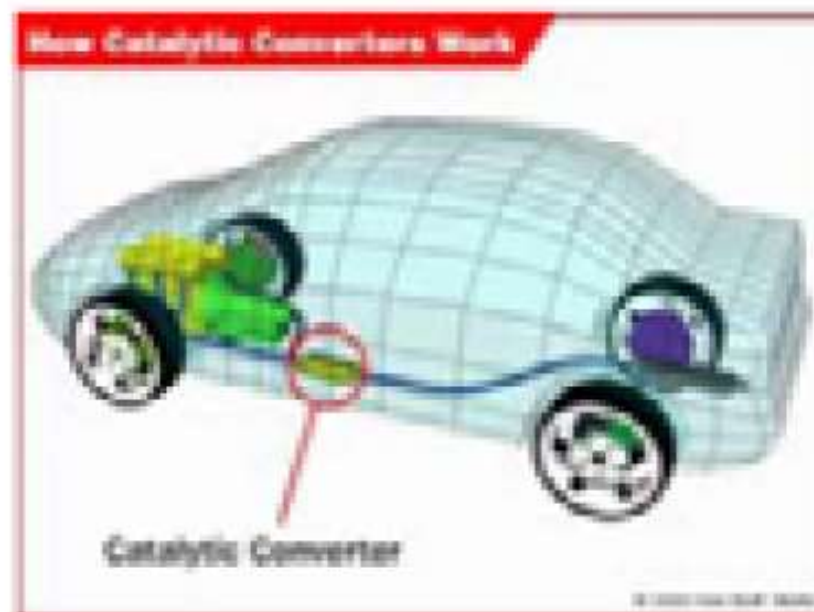
Mésztej előállítás: $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2$



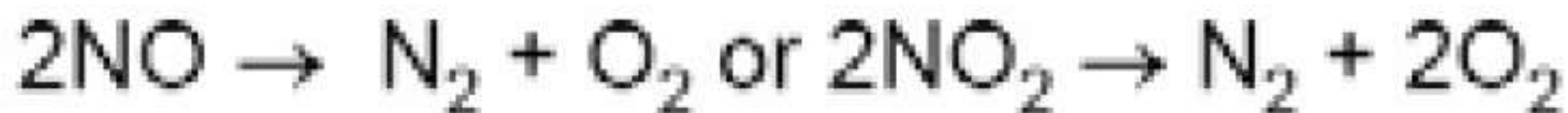
A lignitkokszt adszorbeál (nehézfémek, dioxinok)

Az adszorbens eltávolítása szűréssel → veszélyes hulladék lerakó

Reduction & Oxidation Catalytic Converter Reactions



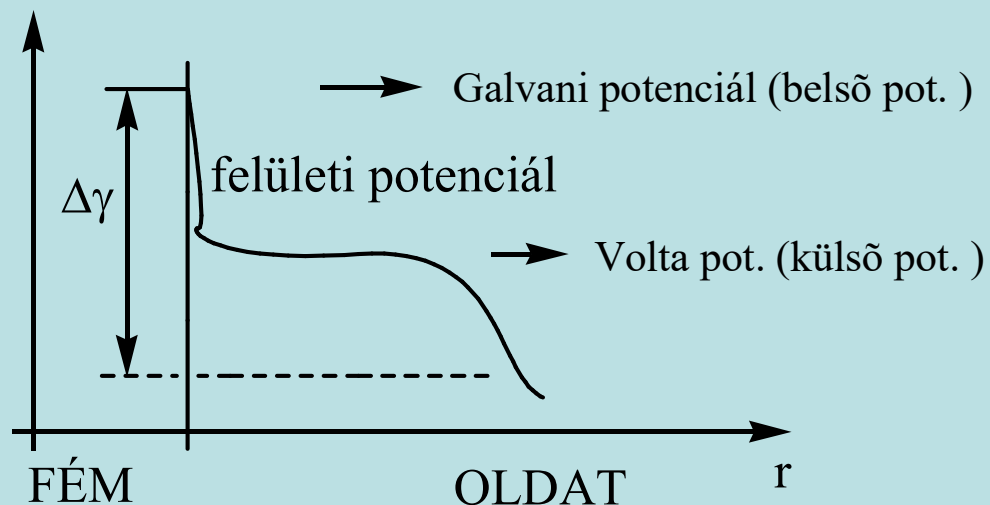
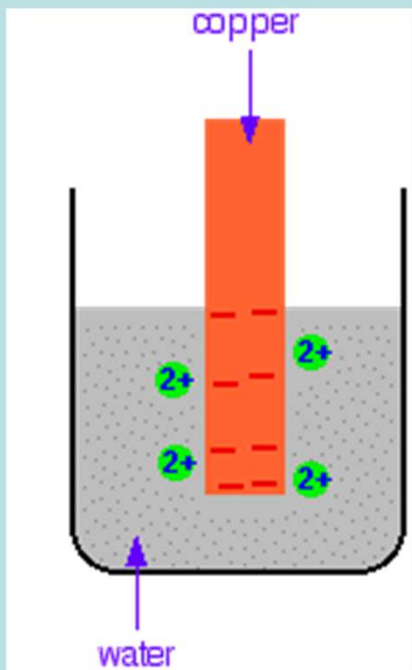
Reduction Catalysis on Pt/Rh:



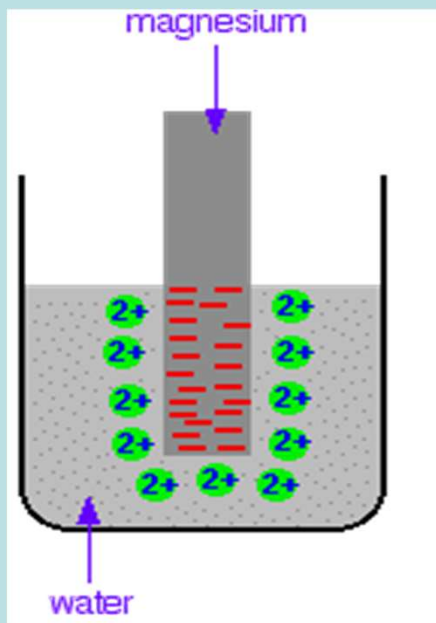
Oxidation Catalysis on Pt/Pd:



Elektródok

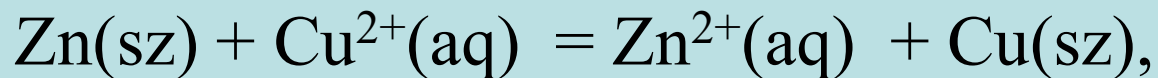


$\Delta\gamma$ Galvani potenciál különbség

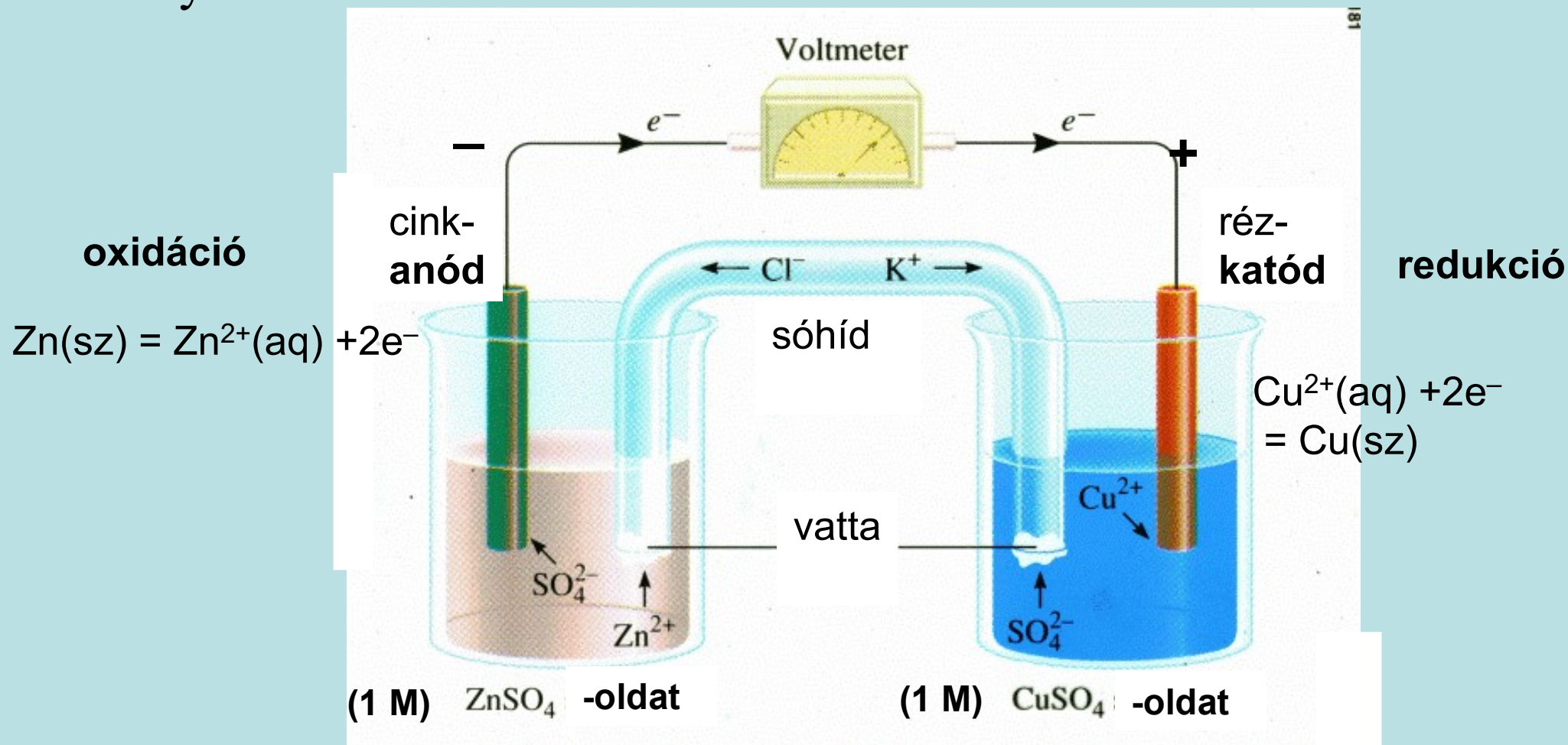


Elektród: olyan rendszer, amelyben elsőrendű vezető (fém) érintkezik másodrendű vezetővel (fémionok vizes oldata)

Galvánecellák



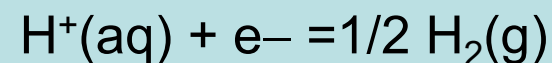
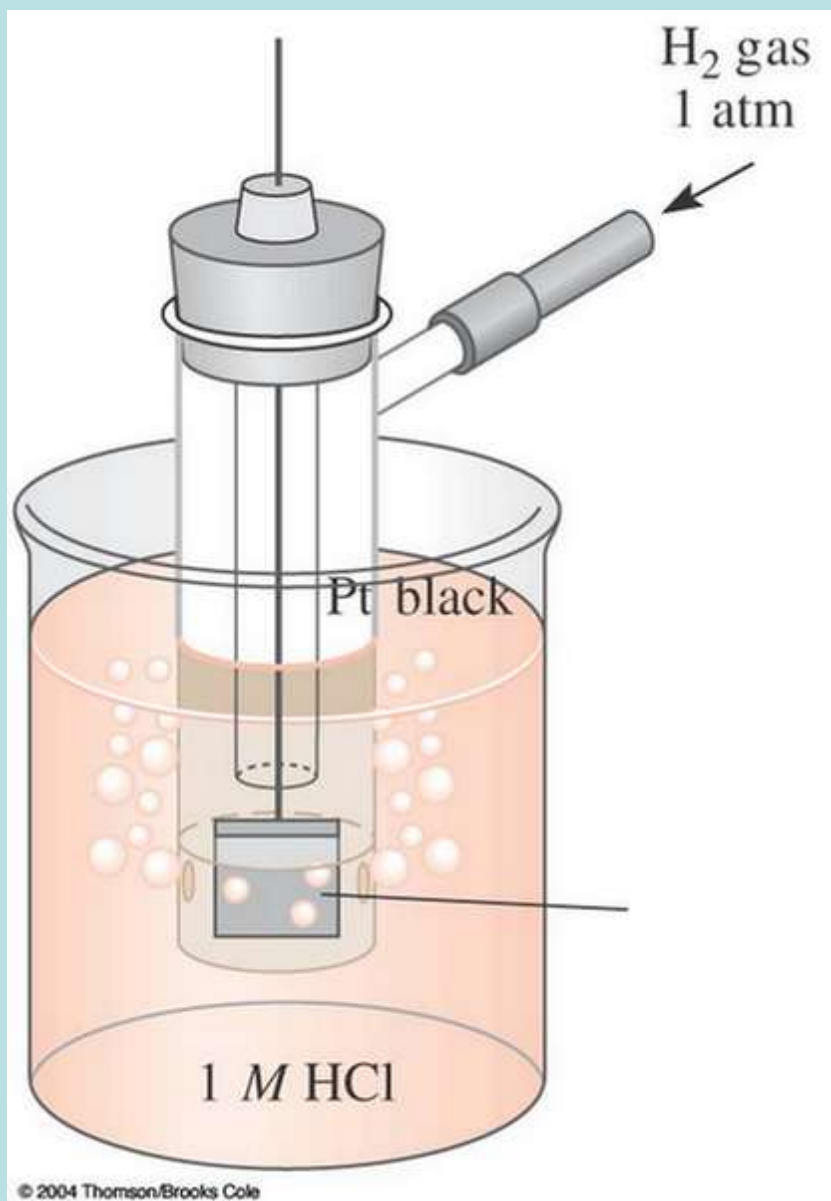
két folyamat térbeli elválasztása:



Celladiagram: $\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) \parallel \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \mid \text{Cu}$

Elektromotoros erő (E): az a feszültség, ami akkor mérhető,
amikor a cellán nem folyik át áram

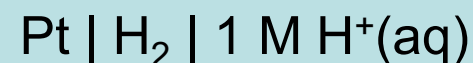
A standard hidrogénelektród



Megállapodás szerint:

$$\varepsilon^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2} := 0$$

Félcella-reakciója:



pontosabban(!):



Az elektródpotenciál

Az elektród potenciálja (e): annak a galvánecellának az elektromotoros ereje, amelynek az egyik elektródja a kérdéses elektród, a másik pedig a standard hidrogénelektrod

Standardpotenciál (e°): egységnyi koncentrációjú (aktivitású) oldat elektród potenciálja

Nernst-egyenlet: $\varepsilon = \varepsilon^\circ + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}}$ híg oldatban : $a_{M^{z+}} \approx c_{M^{z+}}$
F= 96485 C / mol z: ion-töltésszám

4.2.3. táblázat. Néhány elektród standard elektródpotenciálja

Elektród	Elektródfolyamat	$\varepsilon^\ominus, V$
Ag Ag ⁺ -oldat	Ag ⁺ + e ⁻ → Ag	0,800
Cu Cu ²⁺ -oldat	Cu ²⁺ + 2 e ⁻ → Cu	0,337
Zn Zn ²⁺ -oldat	Zn ²⁺ + 2 e ⁻ → Zn	-0,763
Pt O ₂ OH ⁻ -oldat	O ₂ + 2 H ₂ O + 4 e ⁻ → 4 OH ⁻	0,401
Cd Cd ²⁺ -oldat	Cd ²⁺ + 2 e ⁻ → Cd	-0,402
Pb Pb ²⁺ -oldat	Pb ²⁺ + 2 e ⁻ → Pb	-0,126
Pb PbSO ₄ H ₂ SO ₄ -oldat	PbSO ₄ + 2 e ⁻ → Pb + SO ₄ ²⁻	-0,356
Pb PbO ₂ H ₂ SO ₄ -oldat	PbO ₂ + 4 H ⁺ + 2 e ⁻ + SO ₄ ²⁻ → PbSO ₄ + 2 H ₂ O	-1,68

Ólomakkumulátor

Kisütés:

Anódfolyamat

Pb → Pb²⁺ + 2.e⁻

PbSO₄ csap.

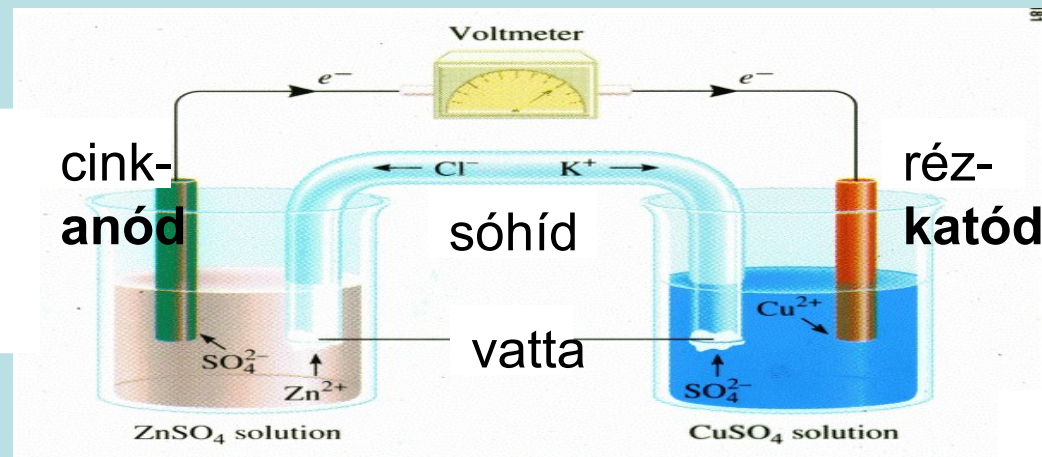
Katódfolyamat

Pb⁴⁺ + 2.e⁻ → Pb²⁺

Elektromotoros erő (üresjáratú feszültség)

$$E_{MF} = \varepsilon_{\text{katód}} - \varepsilon_{\text{anód}}$$

pl.: Daniell-elem



$$\varepsilon_{Cu} = \varepsilon_{Cu}^0 + \frac{RT}{zF} \ln c_{Cu}$$

$$\varepsilon_{Zn} = \varepsilon_{Zn}^0 + \frac{RT}{zF} \ln c_{Zn}$$

$$E_{MF} = \varepsilon_{Cu}^0 + \frac{RT}{zF} \ln c_{Cu} - \varepsilon_{Zn}^0 - \frac{RT}{zF} \ln c_{Zn}$$

$$E_{MF} = \varepsilon_{Cu}^0 - \varepsilon_{Zn}^0 + \frac{RT}{zF} (\ln c_{Cu} - \ln c_{Zn}) = \varepsilon_{Cu}^0 - \varepsilon_{Zn}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{Cu}}{c_{Zn}}$$

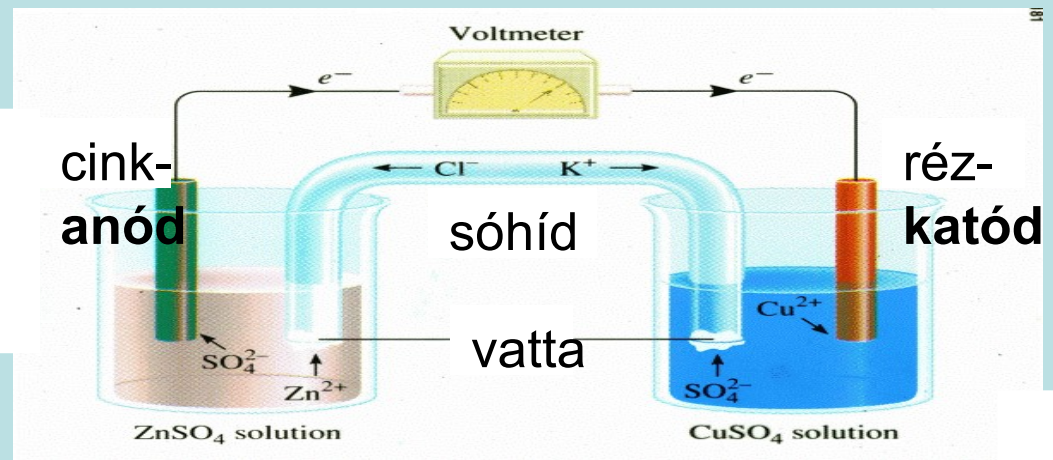
$$E = \varepsilon_{Cu}^0 - \varepsilon_{Zn}^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} * \ln \frac{c_{Cu}}{c_{Zn}}$$

Nerst egyenlet az elektród potenciáljának számítása
a hőmérséklet és a koncentráció függvényében

Elektromotoros erő (üresjáratú feszültség)

$$E_{MF} = \varepsilon_{\text{katód}} - \varepsilon_{\text{anód}}$$

pl.: Daniell-elem



$$E = \varepsilon_{\text{Cu}}^0 - \varepsilon_{\text{Zn}}^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} * \ln \frac{c_{\text{Cu}}}{c_{\text{Zn}}}$$

$$R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) = 8,314 \text{ V} \cdot \text{C}/(\text{mol} \cdot \text{K}) \quad \begin{matrix} W = V \cdot A & A \cdot s = C & (A = C/s) \\ J = W \cdot s = V \cdot A \cdot s = V \cdot C & & (W = J/s) \end{matrix}$$

$$F = 96\,485 \text{ C/mol} \quad R/F = 8,617 \cdot 10^{-5} \text{ V/K}$$

$$T = 273 + 25 \text{ K} = 298 \text{ K} \quad R \cdot T/F = 0,02568 \text{ V} \quad (\text{ha lg: } 0,05914 \text{ V})$$

$$\text{Cu}^{++} \text{ és } \text{Zn}^{++} \text{ esetében } z = 2 \quad R \cdot T/(z \cdot F) = 0,01284 \text{ V}$$

$$E = \varepsilon_{\text{Cu}}^0 - \varepsilon_{\text{Zn}}^0 + 0,01284 \text{ V} \cdot \ln(c_{\text{Cu}}/c_{\text{Zn}})$$

$$\text{Ha mindkét koncentráció} = 1 \text{ v. azonos} \quad \ln(c_{\text{Cu}}/c_{\text{Zn}}) = \ln(1) = ?$$

$$(E_{MF})_{\text{Daniell}} = \varepsilon_{\text{Cu}}^0 - \varepsilon_{\text{Zn}}^0 = 0,337 \text{ V} - (-0,763 \text{ V}) = 1,10 \text{ V}$$

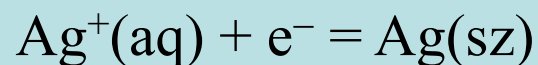
A pH mérő kombinált üvegelektrod

Mérő elektród

H⁺-ion szelektív üvegmembrán

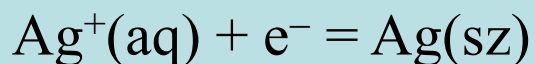
Referencia elektród

Elsőfajú elektród, pl.:



e függ a koncentrációtól

Másodfajú elektród, pl.:

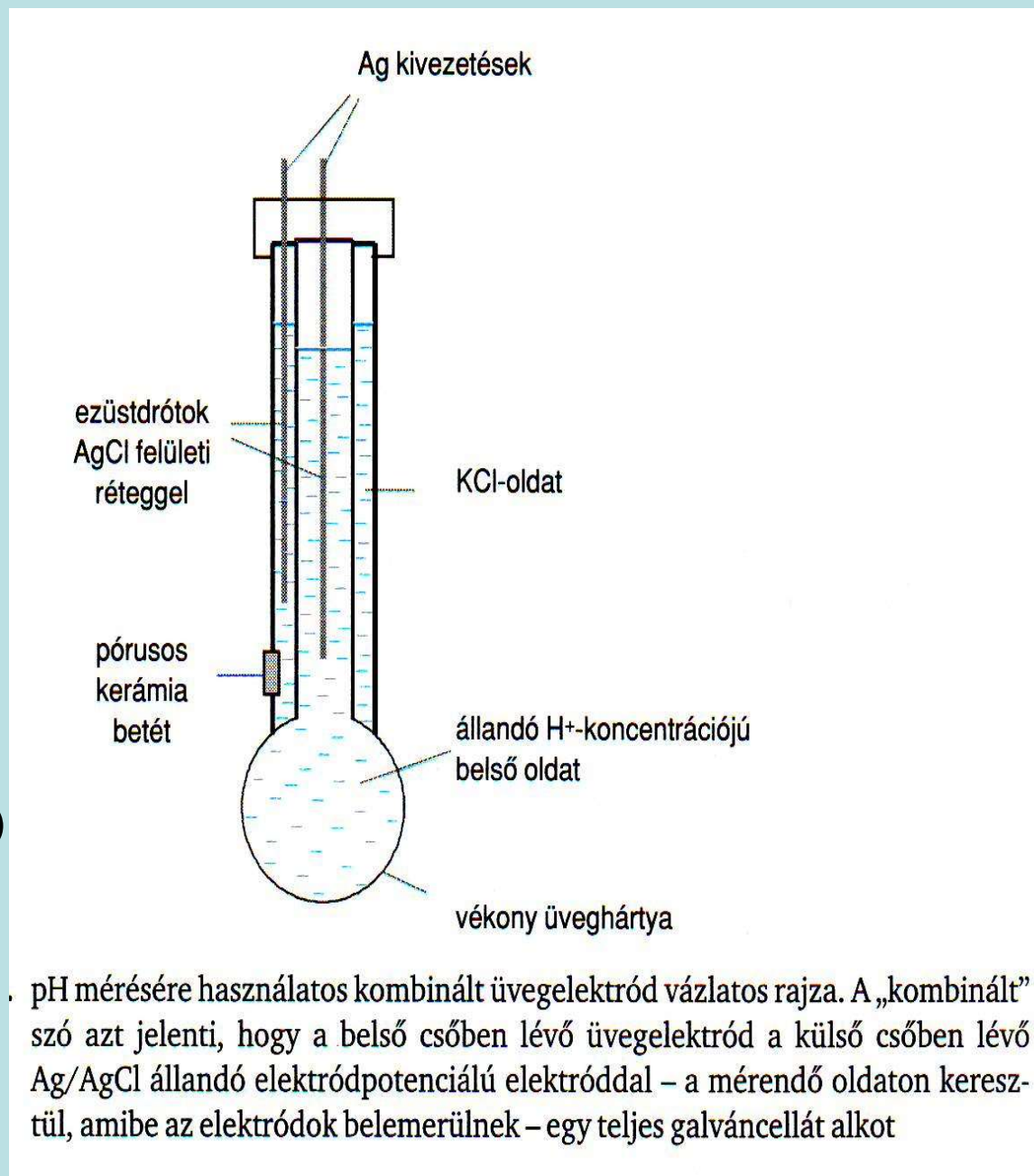


AgCl oldatbeli koncentrációja jó közelítéssel állandó → **ε állandó**

Jó referenciaelektrod!

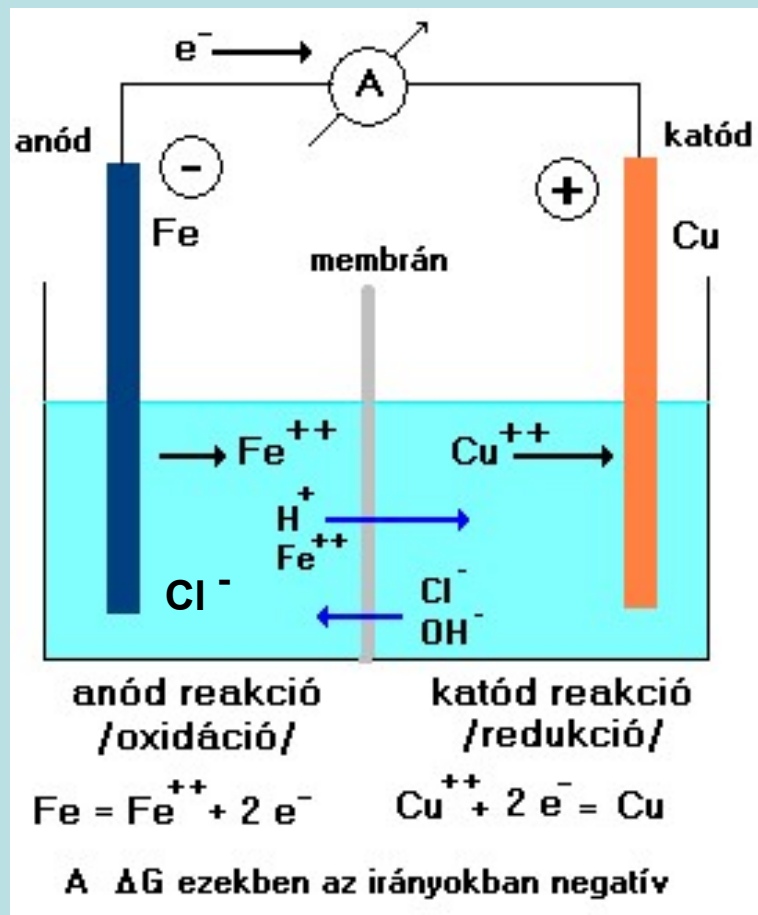
De konstans klorid-ion konc.!

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 10^{-10}$$

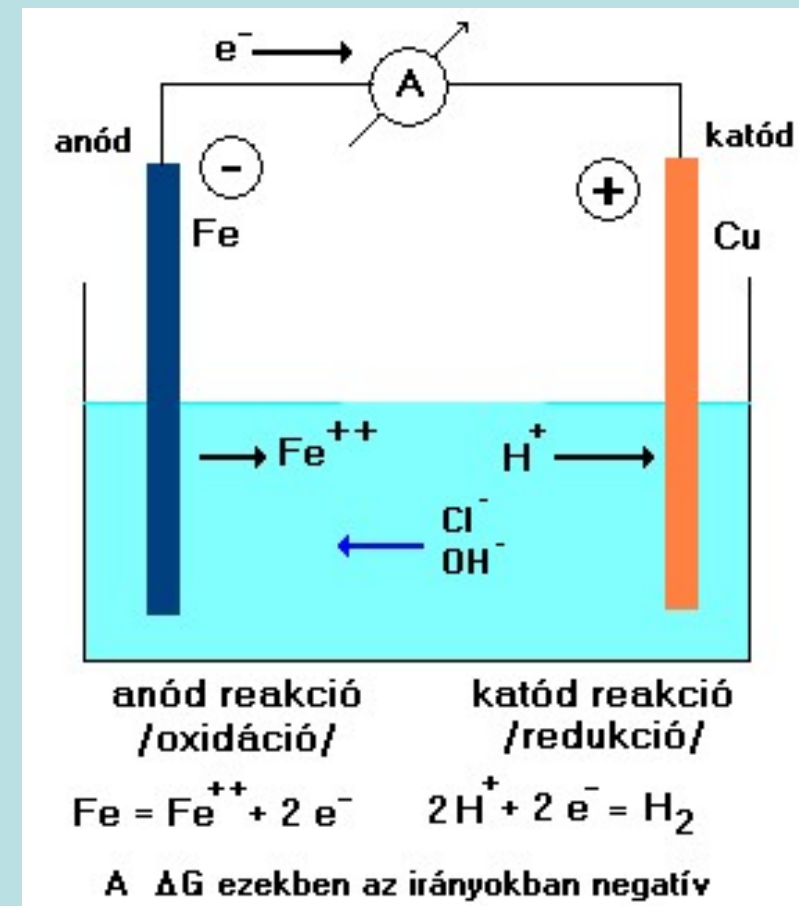


Galvánelem, mint az elektrokémiai korrózió megjelenési formája

Az egyik leggyakoribb korrózió az elektrokémiai korrózió, amely minden esetben galvánelem képződésére vezethető vissza.

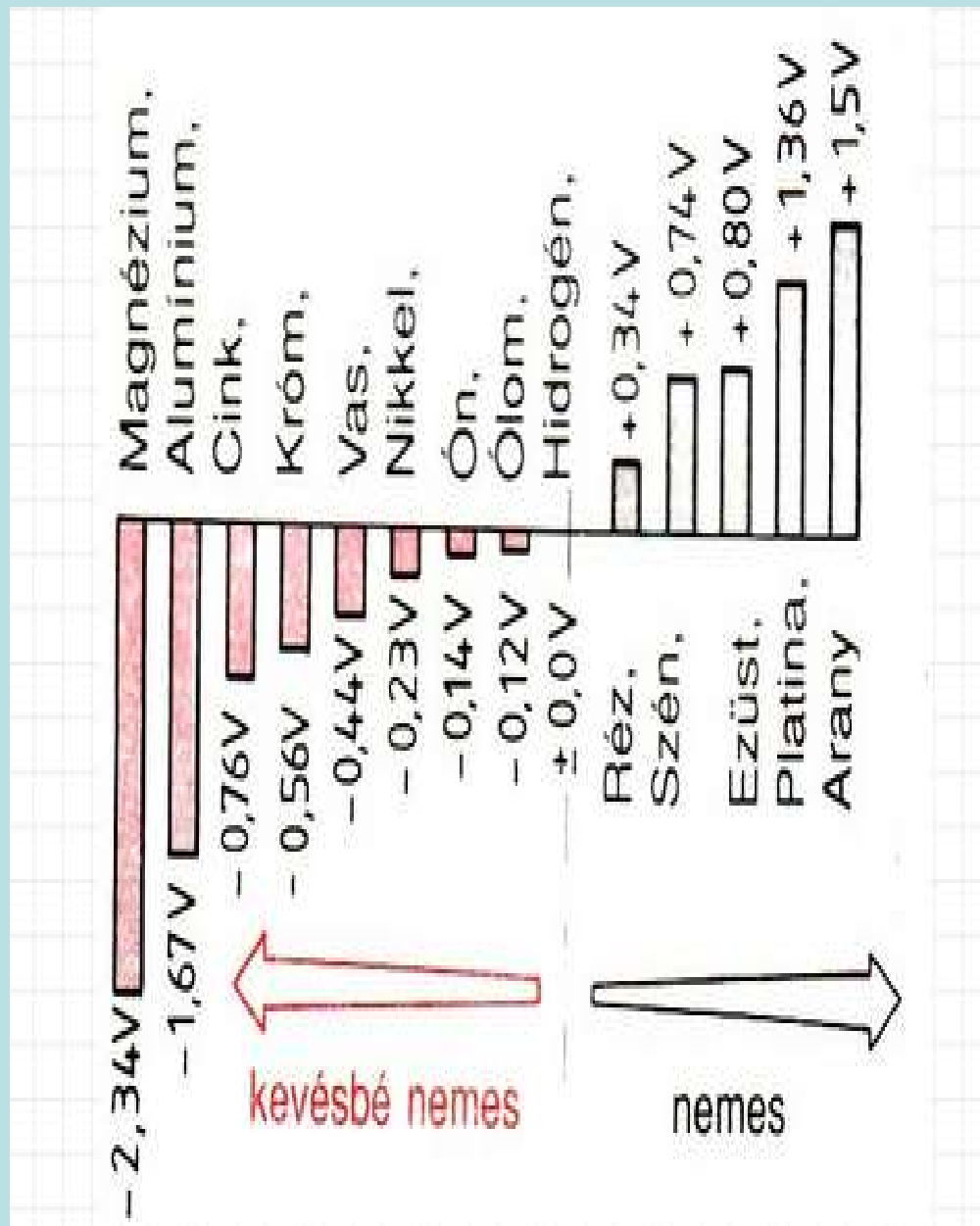


Klasszikus galvánelem

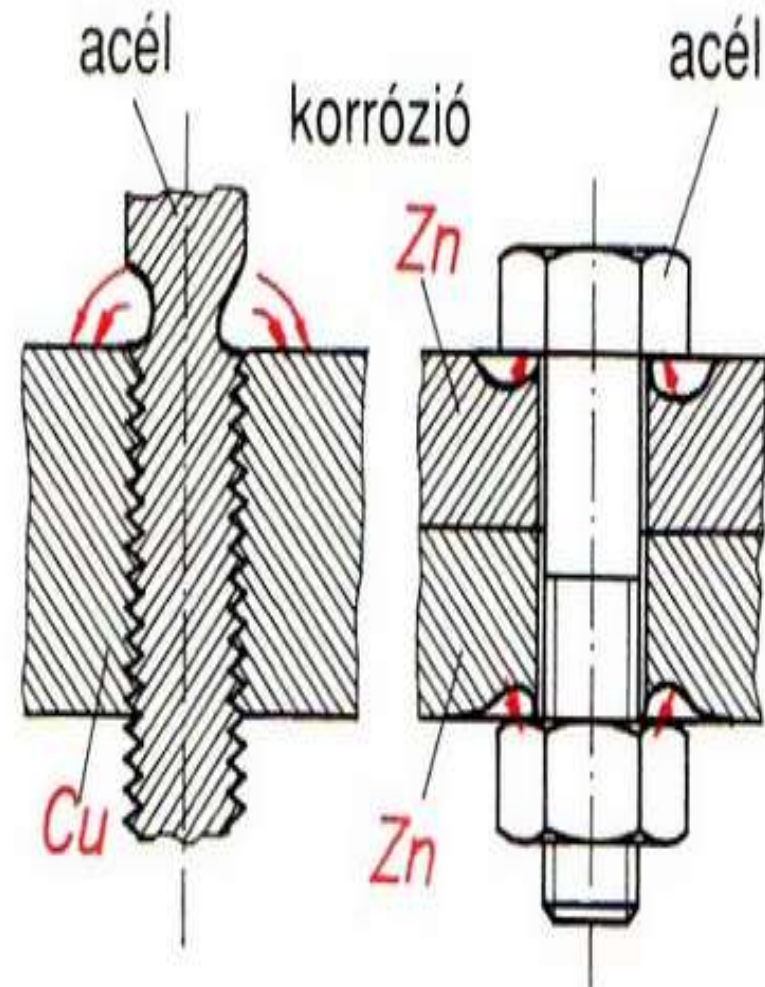


Korróziós galvánelem

Elektrokémiai korrózió két fém csatlakozásakor



5) **Kontaktkorrózió:** Különböző anyagú fém alkatrészek összeszerelésénél az érintkezési felületeken jön létre. Ebben az esetben mindig a **kevésbé nemes fém károsodik**. Kontaktkorrózió alakul ki pl. réz, vagy horgany lemezek acél csavarral való kötése esetén.



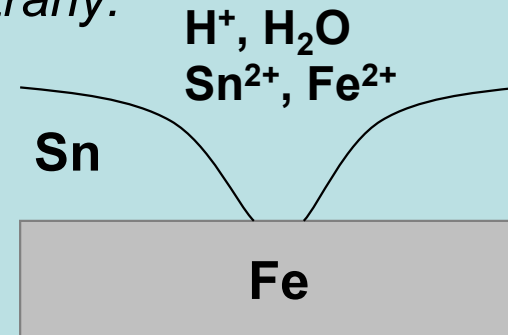
Korrózióvédelem

Passzív:

festék, v. nagy ε^0 -ú fém (pl. Sn),
vagy tömör oxidréteg (pl. Al_2O_3)

kis ε^0 -ú fém (vas)

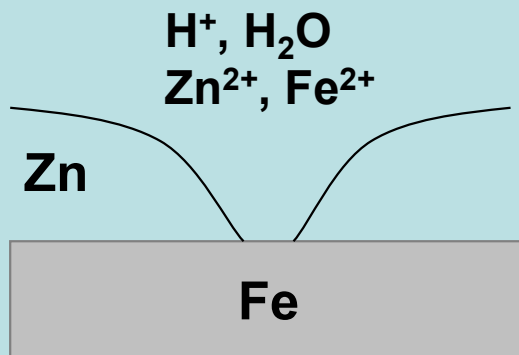
hátrány:



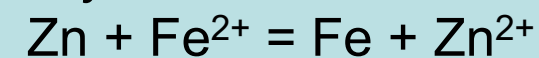
helyi elem: **A vas az anód**
 $\text{Fe} + \text{Sn}^{2+} = \text{Sn} + \text{Fe}^{2+}$

Aktív:

A vas a katód



helyi elem:



$$\varepsilon^0_{\text{Zn}} < \varepsilon^0_{\text{Fe}}$$



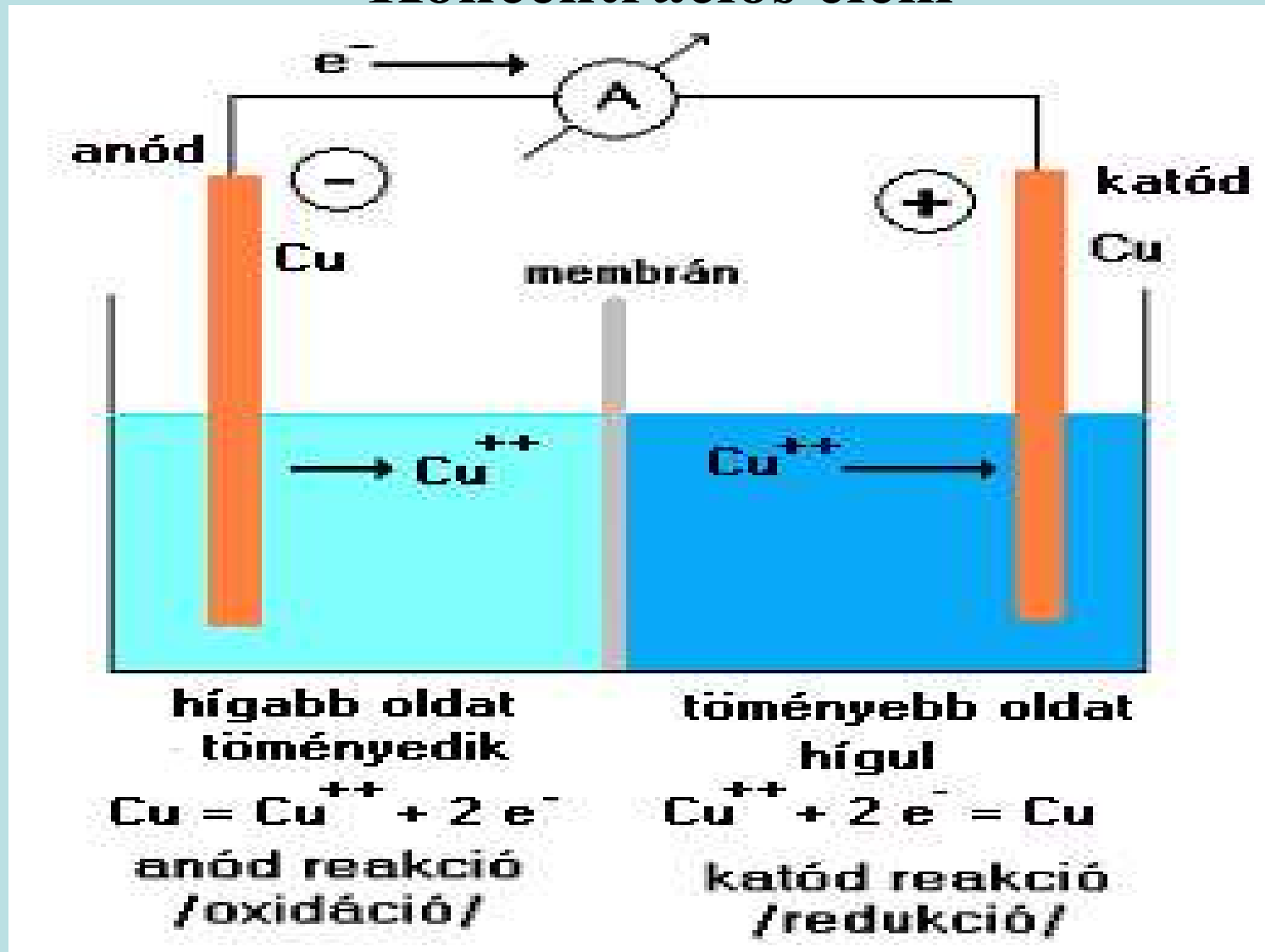
Védő anód



Fe

belül zinkrúd

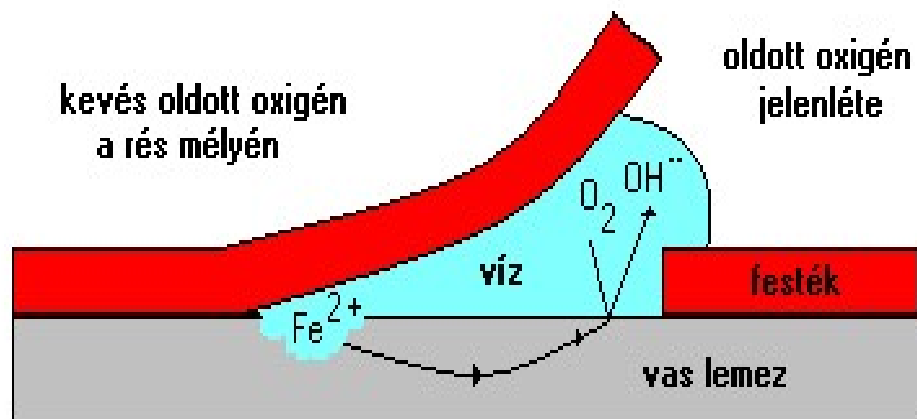
Koncentrációs elem



$$E_{\text{cella}} = E^0 + (RT/zF) * \ln[\text{tömény}] - E^0 - (RT/zF) * \ln[\text{híg}]$$

$$E_{\text{cella}} = (RT/zF) * \ln \frac{[\text{tömény}]}{[\text{híg}]} = 0,01284 * \ln \frac{[\text{tömény}]}{[\text{híg}]} \quad (25^\circ\text{C})$$

Koncentrációkülönbség okozta korrózió (alározsdásodás)



kiszáradás után a nagytérfogatú korróziós
termék felszakítja a festékréteget

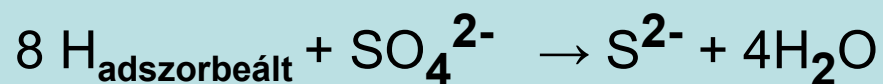


Biológiai korrózió

Biológiai folyamat által előidézett elektrokémiai korrózió

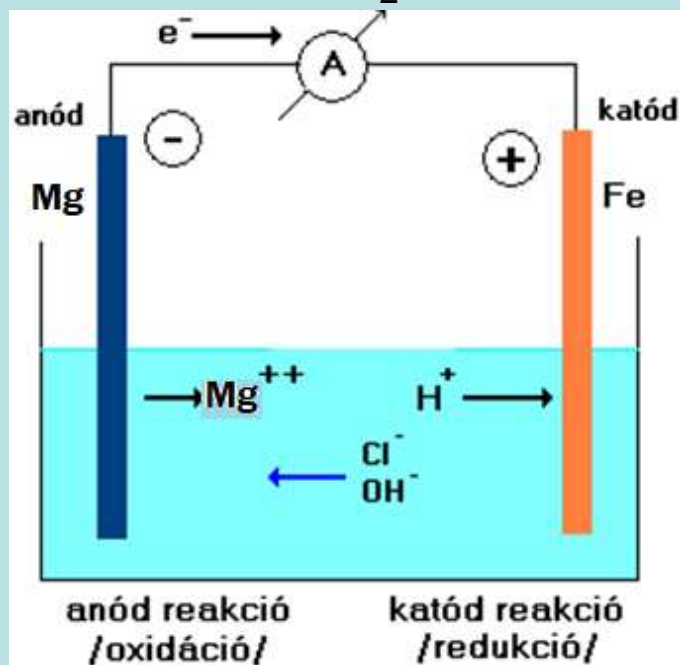
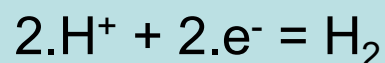
Szulfátredukáló baktériumok:

oxigénmentes környezetben a katódon képződő hidrogént használják fel szulfát redukcióra



A képződő szulfid megtámadja fémet és laza fém-szulfidot képez

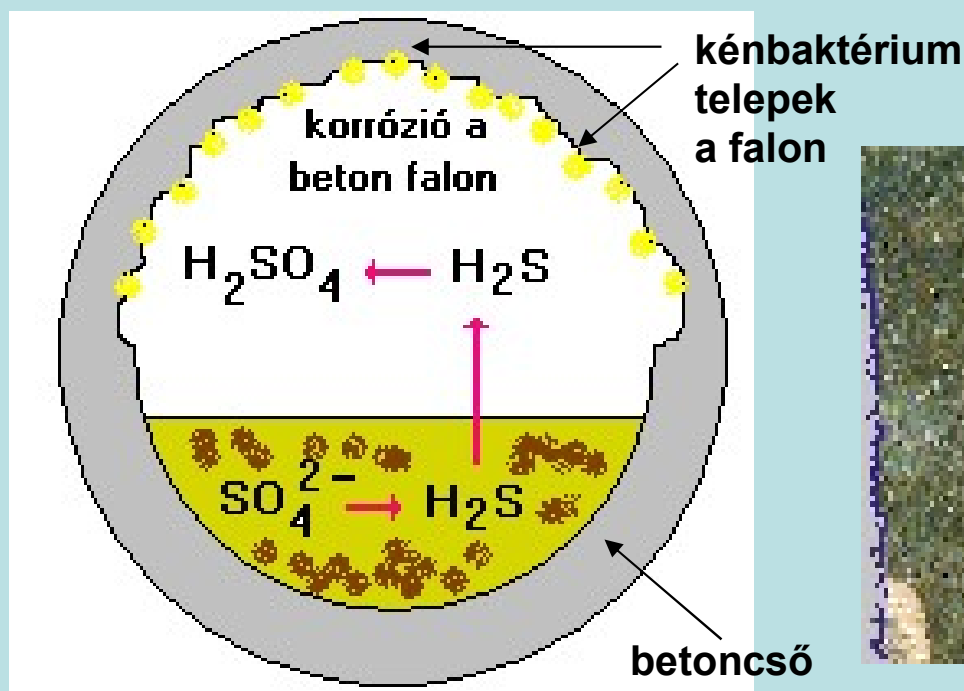
A katódon adszorbeálódott hidrogént, amely fékezi a korróziót eltávolítja, így a korrózió gyorsul



Fűtőolaj tartály kilyukadt fala.
Gyakori korróziót okoz az olajiparban.

Biológiai korrózió

A kénbaktérium oxigén tartalmú környezetben szulfid-iont kénsavvá tud oxidálni



BETON
csatorna csövek korróziója

Korrózió a földgáz vezetéken
A csőben van víz és hidrogén-szulfid, amelyet a kénbaktérium kénsavvá oxidál. A képződő sav miatt lyukad ki a cső.