

Redoxireakciók

Redoxireakció: elektronátadási folyamat

Oxidáció: „oxigénnel való reakció”

a szén elégetése, rozsdásodás (a fémek oxidációja)

alkohol \rightarrow aldehid \rightarrow karbonsav

elektronleadás (oxidációs szám nő)

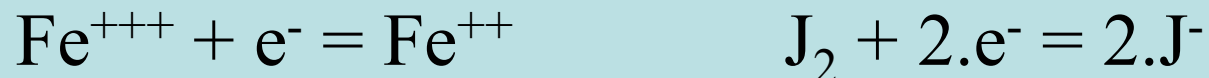


Redukció: „oxigén leadás”

Fémek előállítása oxid érceikből (Fe_3O_4 , Al_2O_3)

„hidrogénezés” olefin \rightarrow parafin, margaringyártás

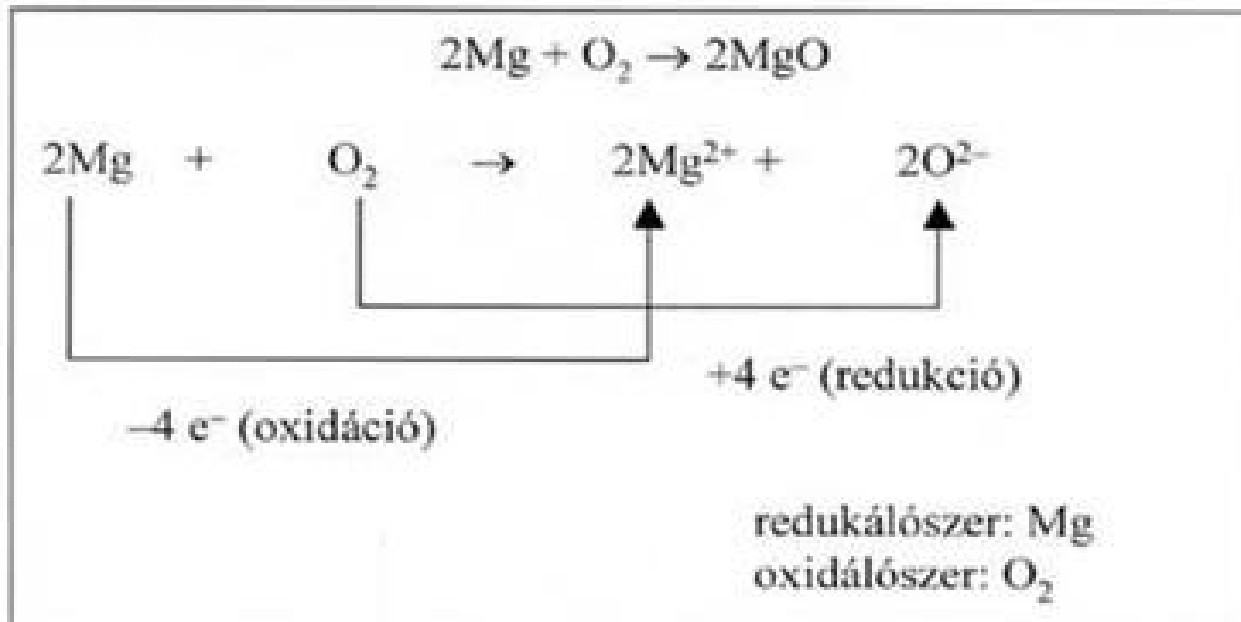
elektronfelvétel (oxidációs szám csökken)



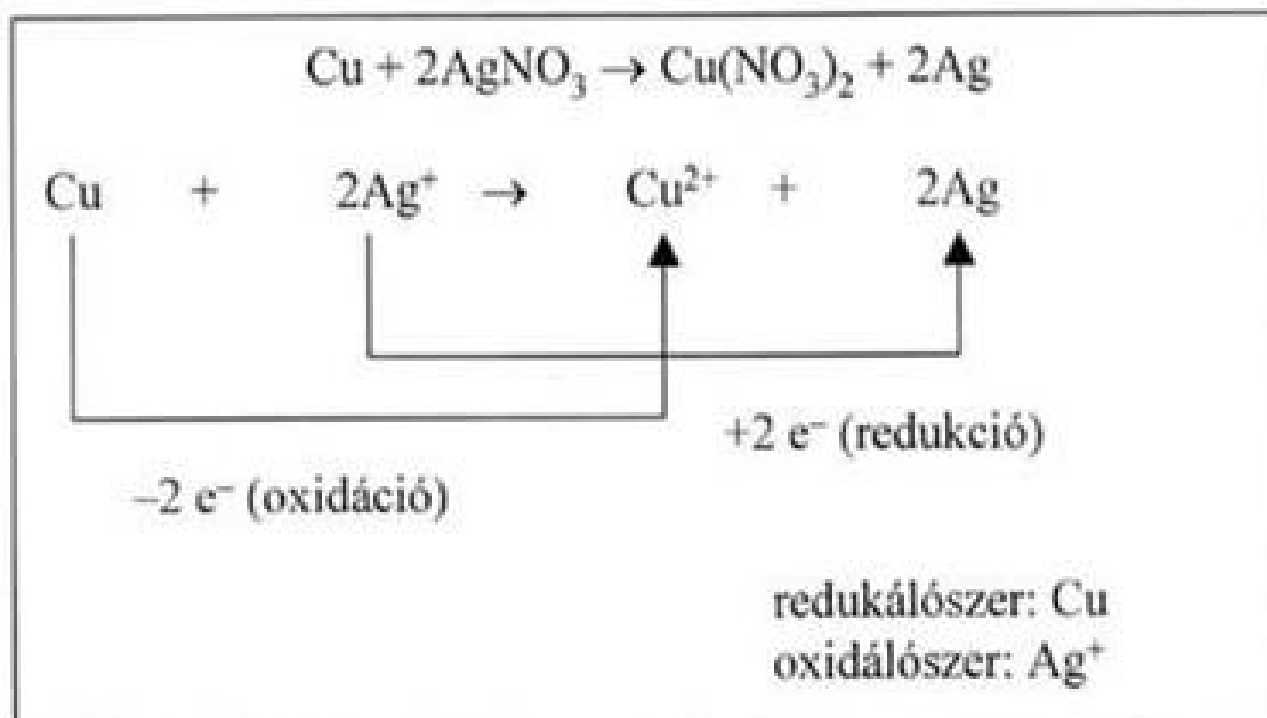
Egy anyag csak akkor oxidálódhat, ha a leadott elektronokat egyidejűleg egy másik anyag felveszi

Redoxireakciók

Két elem reakciója

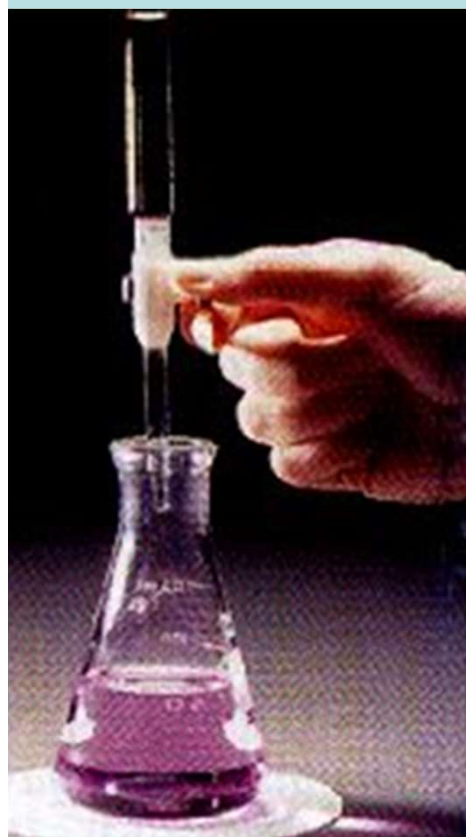
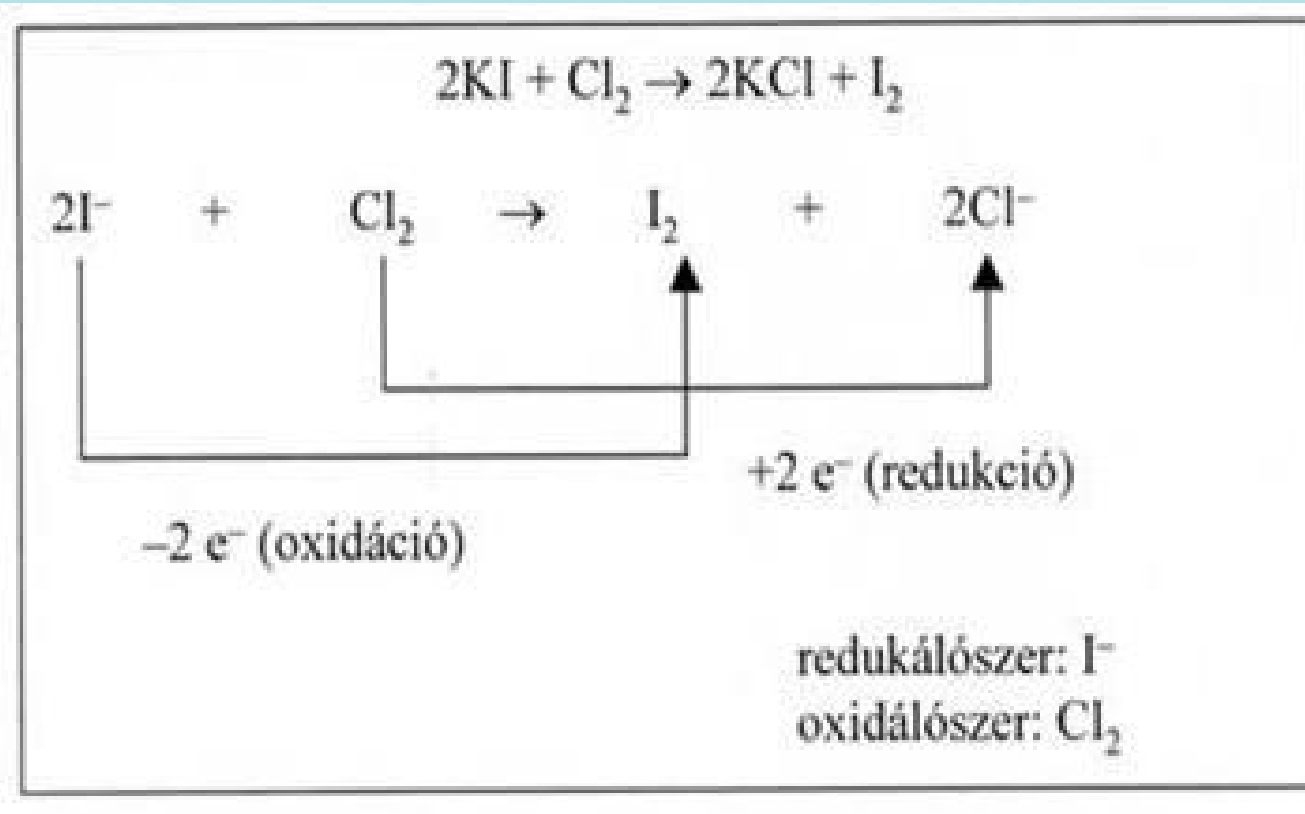


Fémek és fémionok reakciója



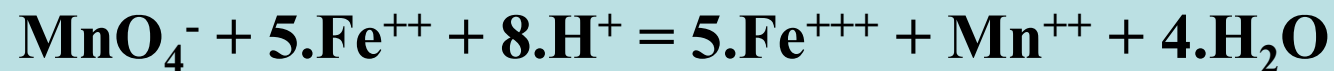
Redoxireakciók

Nemfémek és nemfém ionok reakciója



Redoxitrálások:

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



Az elemek lehetséges oxidációs számai

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

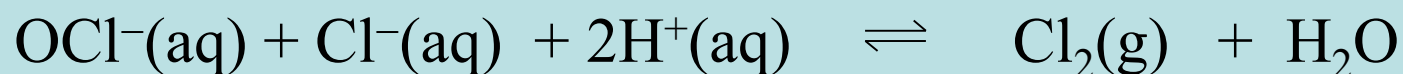
Redoxireakciók

Redoxireakció: elektronátadási folyamat

Oxidáció: elektronleadás (oxidációs szám nő)

Redukció: elektronfelvétel (oxidációs szám csökken)

szinproporció



diszproporció

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!

Redukáló- és oxidálószer

3.1.1. táblázat. Különböző anyagok elektrokémiai sora

Oxidálószer	Redukálószer
<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?

Melyik elem ad le, melyik vesz fel elektront?

ELECTRONEGATIVITY / ELEKTRONEGATIVITÄT
 ELECTRONEGATIVIDAD / ELECTRONÉGATIVITÉ
 (ALLRED, ROCHOW)

Elektronvonzó képesség – relatív skála

1	2,2																		18	
1	H																			He
2	0,97	1,47																		
2	Li	Be																		Ne
3	1,01	1,23																		
3	Na	Mg																		Ar
4	0,91	1,04	1,2	1,32	1,45	1,56	1,6	1,64	1,7	1,75	1,75	1,66	1,82	2,02	2,2	2,48	2,74			
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br			Kr
5	0,89	0,99	1,11	1,22	1,23	1,3	1,36	1,42	1,45	1,3	1,42	1,46	1,49	1,72	1,82	2,01	2,21			
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I			Xe
6	0,86	0,97		1,23	1,33	1,4	1,46	1,52	1,55	1,42	1,42	1,44	1,44	1,55	1,67	1,76	1,96			
6	Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At			Rn
7	0,86	0,97																		
7	Fr	Ra		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub								
■ NO DATA AVAILABLE / KEINE DATEN VERFÜGBAR / NO HAY DATOS DISPONIBLES / AUCUNE DONNÉE DISPONIBLE																				
	1,08	1,08	1,07	1,07	1,07	1,07	1,01	1,11	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,06	1,14		
	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu					
	1	1,11	1,14	1,22	1,22	1,22	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2			
	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr					

Redoxi folyamatok a talajban

Elektronakceptorok – Oxidálószererek:

O_2 , NO_3^- , Mn^{III} , Mn^{IV} , Fe^{III} vegyületek, SO_4^{2-}

Elektrondonorok - Redukálószererek:

- növényi maradványok
- talaj szervesanyag C tartalma
- szerves N, S ($-NH_2$, $-NH$, $-SH$, NH_4^+ , S^{2-})
- Mn^{2+} , Fe^{2+}

A talaj színe: vörös – Fe^{III} szürke, fekete (Fe-humát) - Fe^{II}

A nitrogén oxidációs állapotai

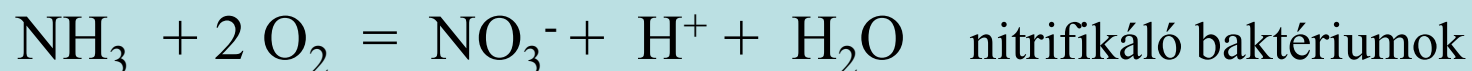
-3	NH_3	ammónia
-2	$\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$	hidrazin
-1	$\text{H}_2\text{N}-\text{OH}$	hidroxilamin
0	N_2	nitrogén
+1	N_2O	dinitrogén-monoxid
+2	NO	nitrogén-monoxid
+3	N_2O_3	dinitrogén-trioxid
+4	NO_2	nitrogén-dioxid
+5	N_2O_5	dinitrogén-pentaoxid

- HNO_2
salétromossav

- HNO_3
salétromsav

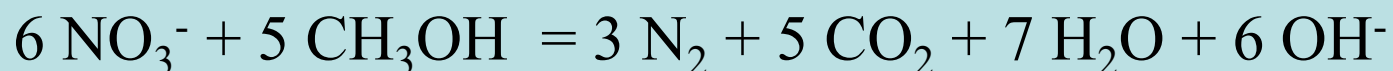
Néhány nitrogén redox folyamat

Nitrifikáció

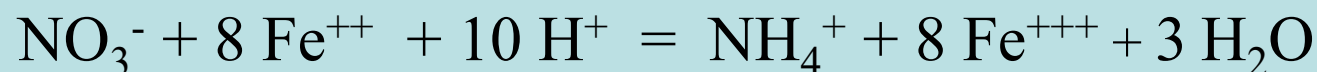


Denitrifikáció a szennyvíz-tisztításban

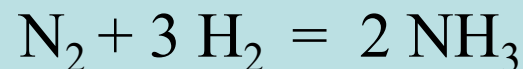
denitrifikáló baktériumok



Nitráttartalom meghatározás kénsavas roncsolatból



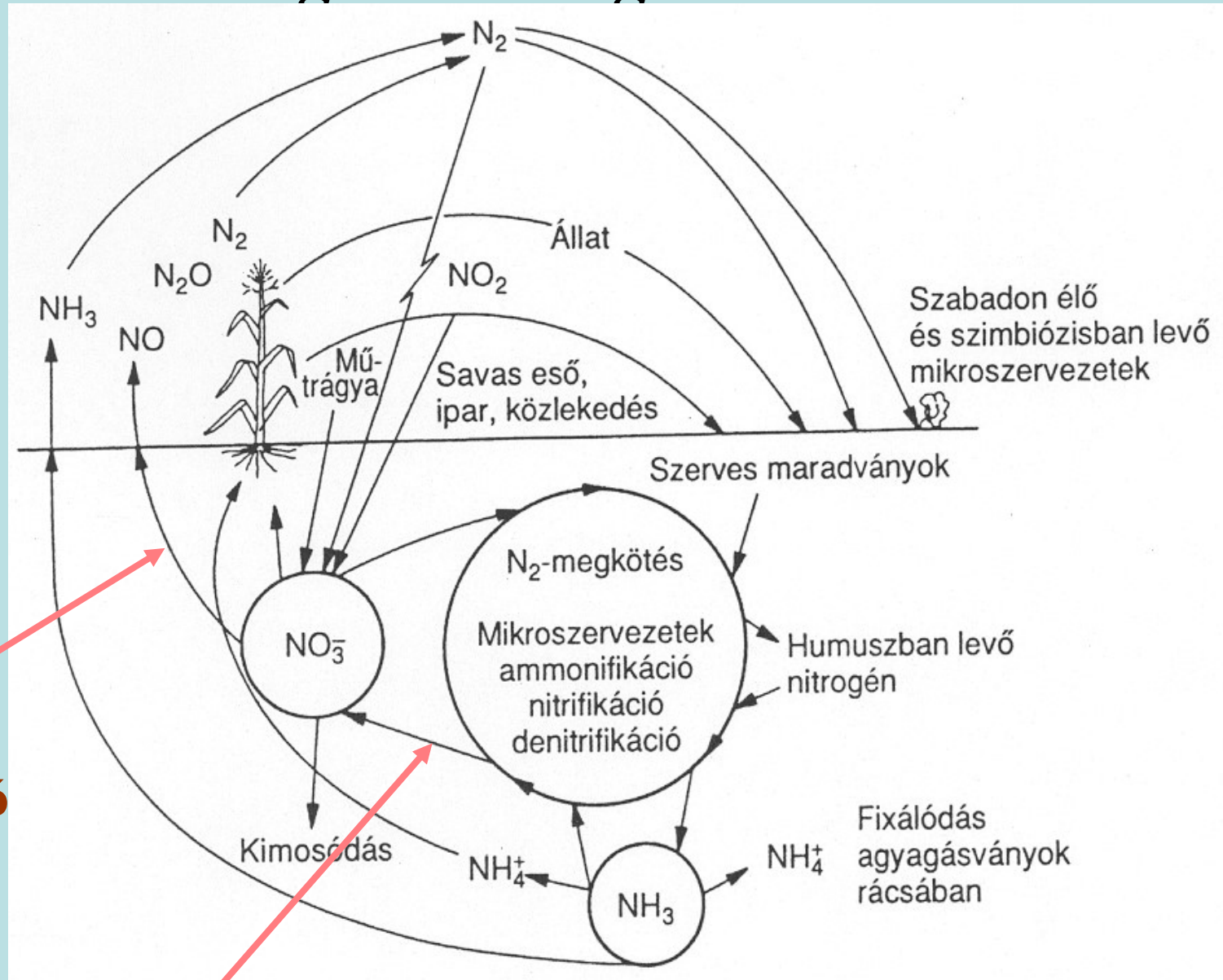
Ammóniagyártás



Ammóniumnitrát tűz és robbanásveszélyessége



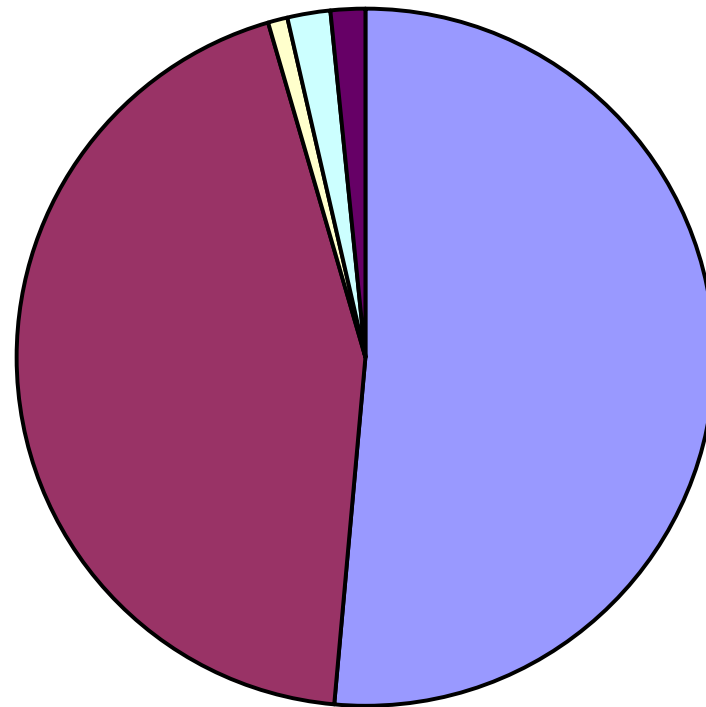
Nitrogén körforgalom



Denitrifikáció

Nitrifikáció

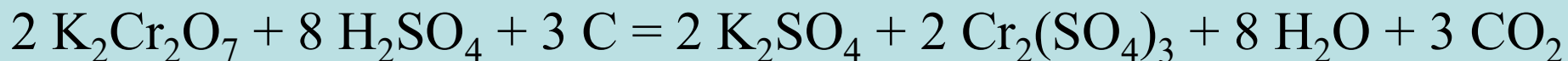
A NOx kibocsátás %-os megoszlása



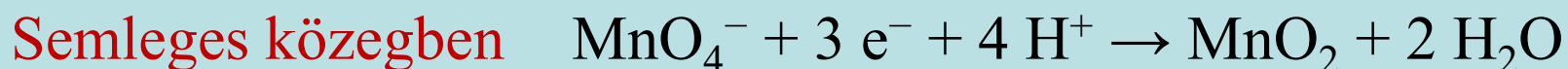
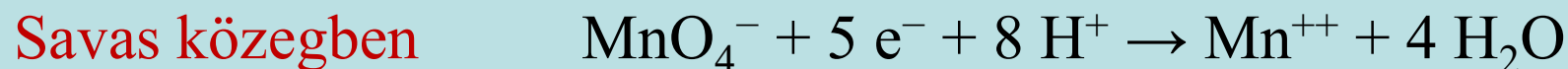
- Közlekedés
- Erőmű
- Ipar
- Hulladékkezelés
- Mezőgazdaság

Néhány redox folyamat

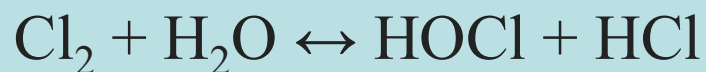
Talaj szervesanyag-tartalmának meghatározása (Tyurin módszer)



Kálium-permanganát (KMnO₄) oxidáló hatása



Fertőtlenítés klórral, hypo-val, klórmésszel



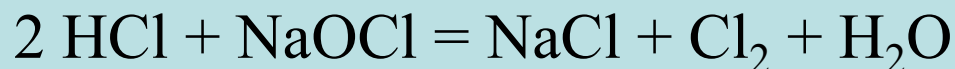
Hypo (nátrium-hipoklorit)



Klórmész (Kalcium-hipoklorit)



A hypo és a sósav reakciójából klórgáz keletkezik!



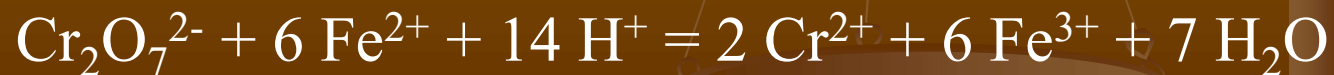
Szennyvizekben levő szerves anyag meghatározása (KOI, BOI)

Kémiai **o**xigénigény (**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)

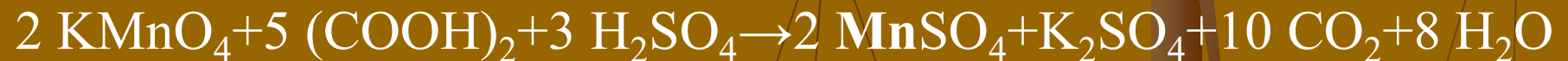


Szennyvizekben levő szerves anyag meghatározása (KOI, BOI)

A **KOI** meghatározás egyenletei:



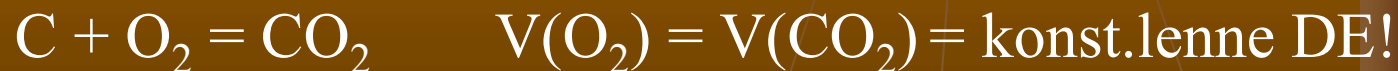
A kálium-permanganát oldat pontos koncentrációját oxidálható anyag – oxálsav titrálásával lehet meghatározni.



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



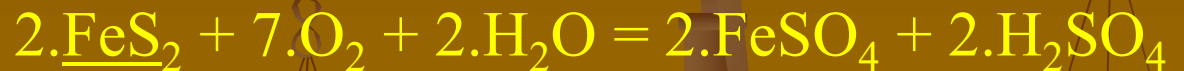
Nehézfém tartalmú, savas meddőhányó csurgalékvíz és bányavíz



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

nem toxikus

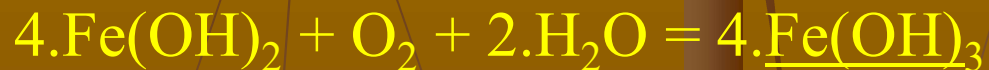
Pirit oxidációja



Vasszulfát hidrolízise:



$\text{Fe}^{++} > \text{oxidáció} > \text{Fe}^{+++}$:



A szennyvíztisztítás egyik meghatározó lépése a levegőztetés -> $\text{Fe}(\text{OH})_3$ csapadék képződés

Nem láthatók: toxikus nehézfém ionok

Sn^{++} , Pb^{++} , Cu^{++} , Zn^{++} stb.

Az oldhatóvá válás folyamata hasonló:



1.előadásból: Rákospalotai szemétegető - füstgáztisztítás

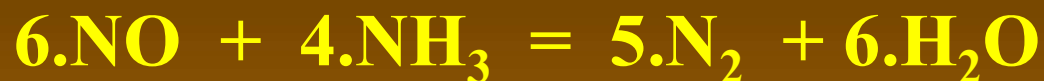
+2 -2

-3 +1

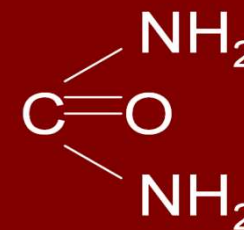
0

+1 -2

**NO redukció
ammóniával**



Ammónia-előállítás karbamidból



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

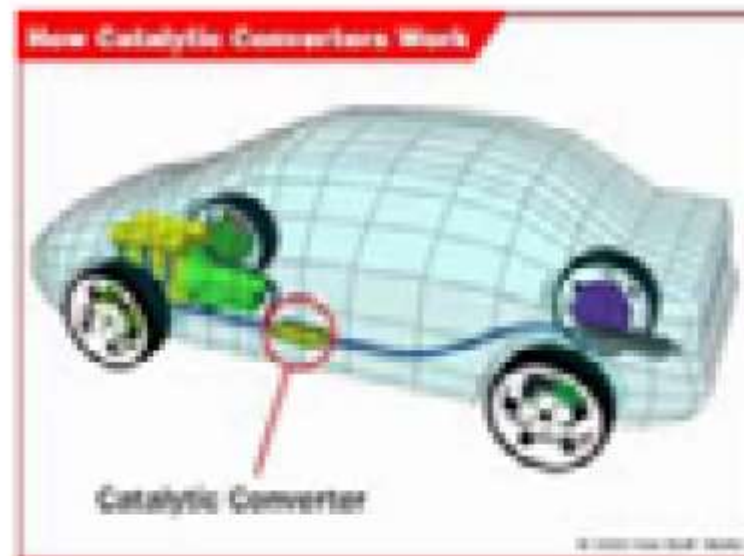


A lignitkokszt adszorbeál (nehézfémek, dioxinok)

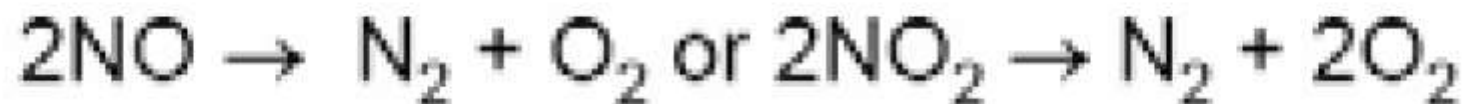
Az adszorbens eltávolítása szűréssel → veszélyes hulladék lerakó

2.előadásból:

Reduction & Oxidation Catalytic Converter Reactions



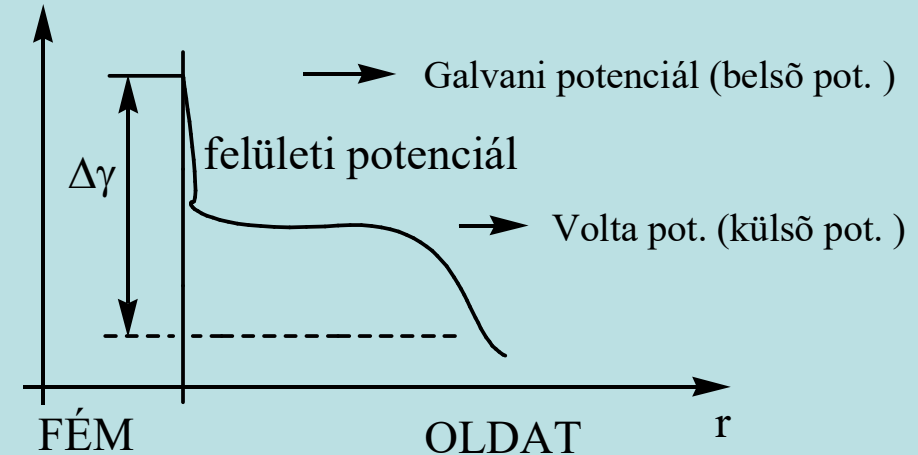
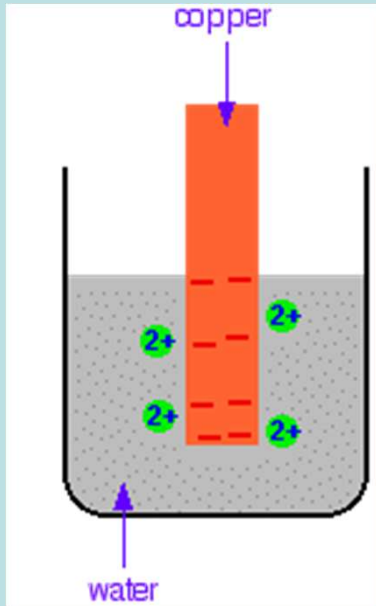
Reduction Catalysis on Pt/Rh:



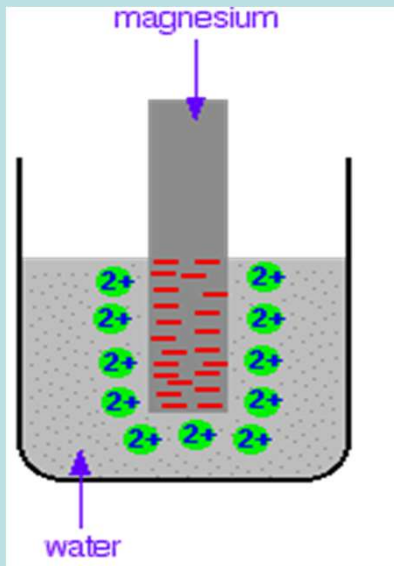
Oxidation Catalysis on Pt/Pd:



Elektródok



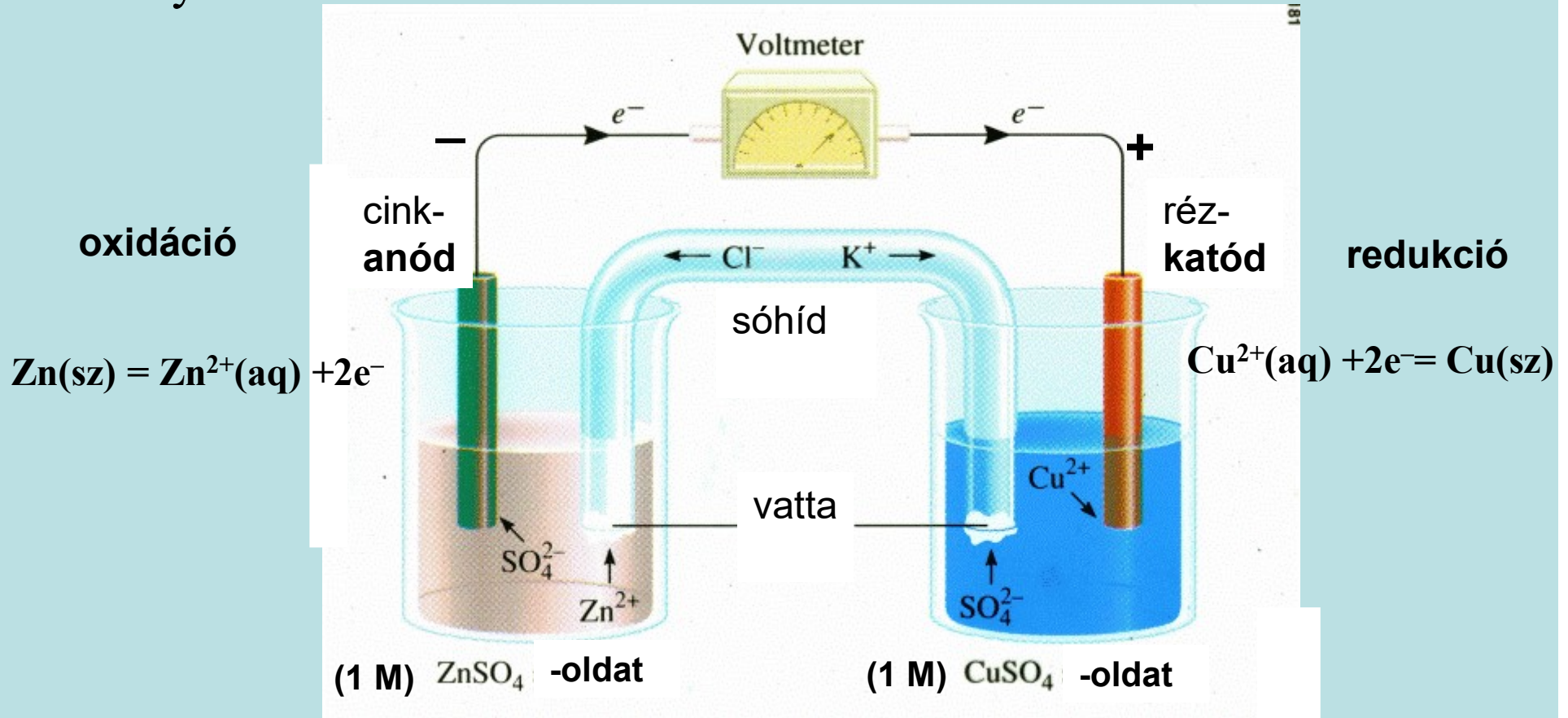
$\Delta\gamma$ Galvani potenciál különbség



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

Galvánecellák

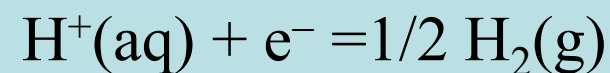
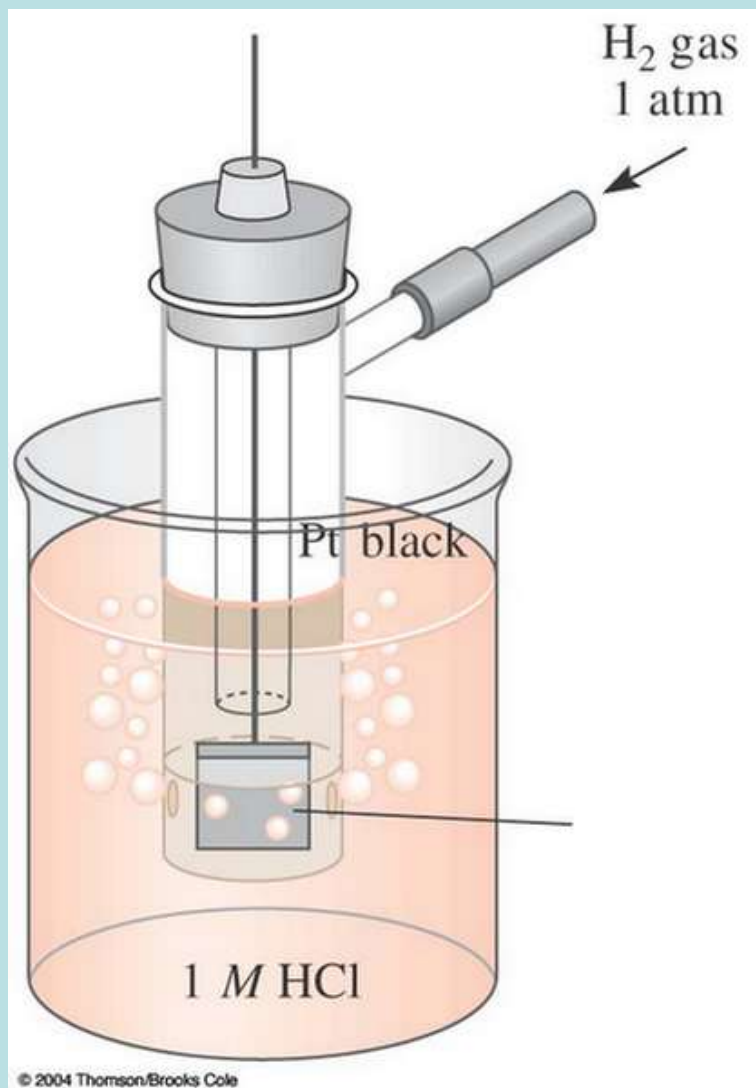
$\text{Zn}(\text{sz}) + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) = \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{sz}),$
két folyamat térbeli elválasztása:



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 hidrogénelektrod



Megállapodás szerint:

$$e^{\circ}_{\text{H}^+/\text{H}_2} := 0$$

Félcella-reakciója:



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 : $a_{M^{z+}} \approx c_{M^{z+}}$

4.2.3. táblázat. Néhány elektród standard elektródpotenciálja

$F=96485 \text{ C / mol}$

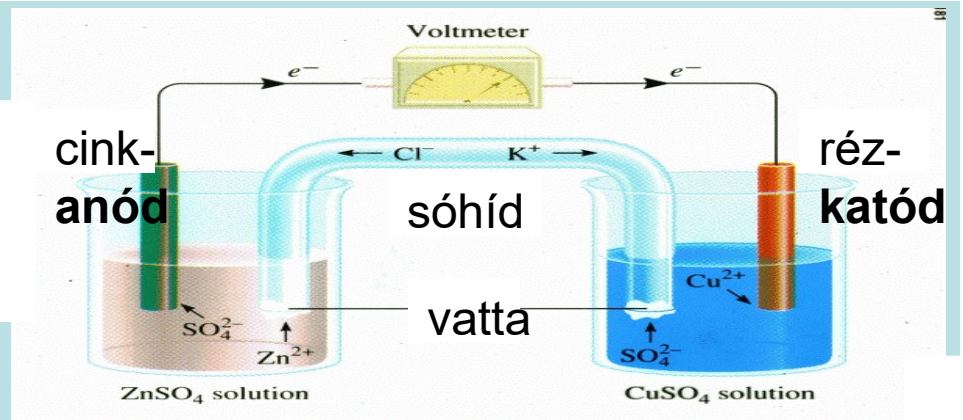
Elektród	Elektródfolyamat	$\varepsilon^\ominus, \text{V}$
Ag Ag ⁺ -oldat	Ag ⁺ + e ⁻ → Ag	0,800
Cu Cu ²⁺ -oldat	Cu ²⁺ + 2 e ⁻ → Cu	0,337
Zn Zn ²⁺ -oldat	Zn ²⁺ + 2 e ⁻ → Zn	-0,763
Pt O ₂ OH ⁻ -oldat	O ₂ + 2 H ₂ O + 4 e ⁻ → 4 OH ⁻	0,401
Cd Cd ²⁺ -oldat	Cd ²⁺ + 2 e ⁻ → Cd	-0,402
Pb Pb ²⁺ -oldat	Pb ²⁺ + 2 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

Negatívabb oxidálódik, pozitívabb redukálódik.

Elektromotoros erő (üresjáratú feszültség)

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

pl.: Daniell-elem



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

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

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

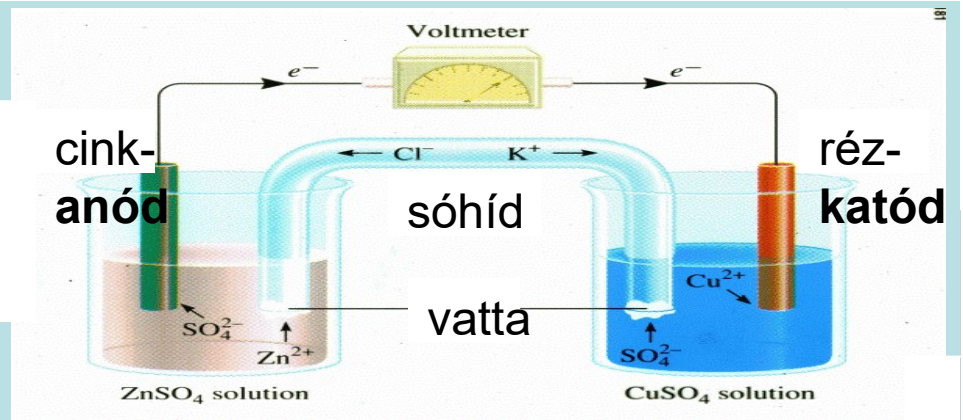
$$E = \varepsilon_{Cu}^0 - \varepsilon_{Zn}^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} * \ln \frac{c_{Cu}}{c_{Zn}}$$

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



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

$$W = V \cdot A \quad A \cdot s = C$$

$$R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) = 8,314 \text{ V} \cdot \text{C}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

$$J = W \cdot s = V \cdot A \cdot s = V \cdot C$$

$$F = 96\,485 \text{ C/mol} \quad z = 2$$

$$\frac{R}{(z \cdot F)} = 8,617 \cdot 10^{-5} \text{ V/K}$$

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

$$E = 0,337 \text{ V} - (-0,763 \text{ V}) + 0,02568 * \ln \frac{c_{Cu}}{c_{Zn}}$$

Ha mindkét koncentráció = 1 v. azonos

$$\ln \frac{c_{Cu}}{c_{Zn}} = \ln(1) = ?$$

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

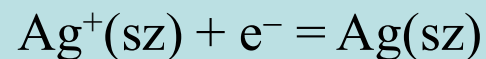
A pH mérő kombinált üvegelektrod

Mérő elektród

H⁺-ion szelektív üvegmembrán

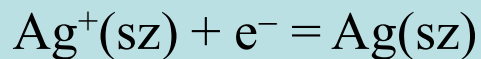
Referencia elektród

Elsőfajú elektród, pl.:



e függ a koncentrációtól

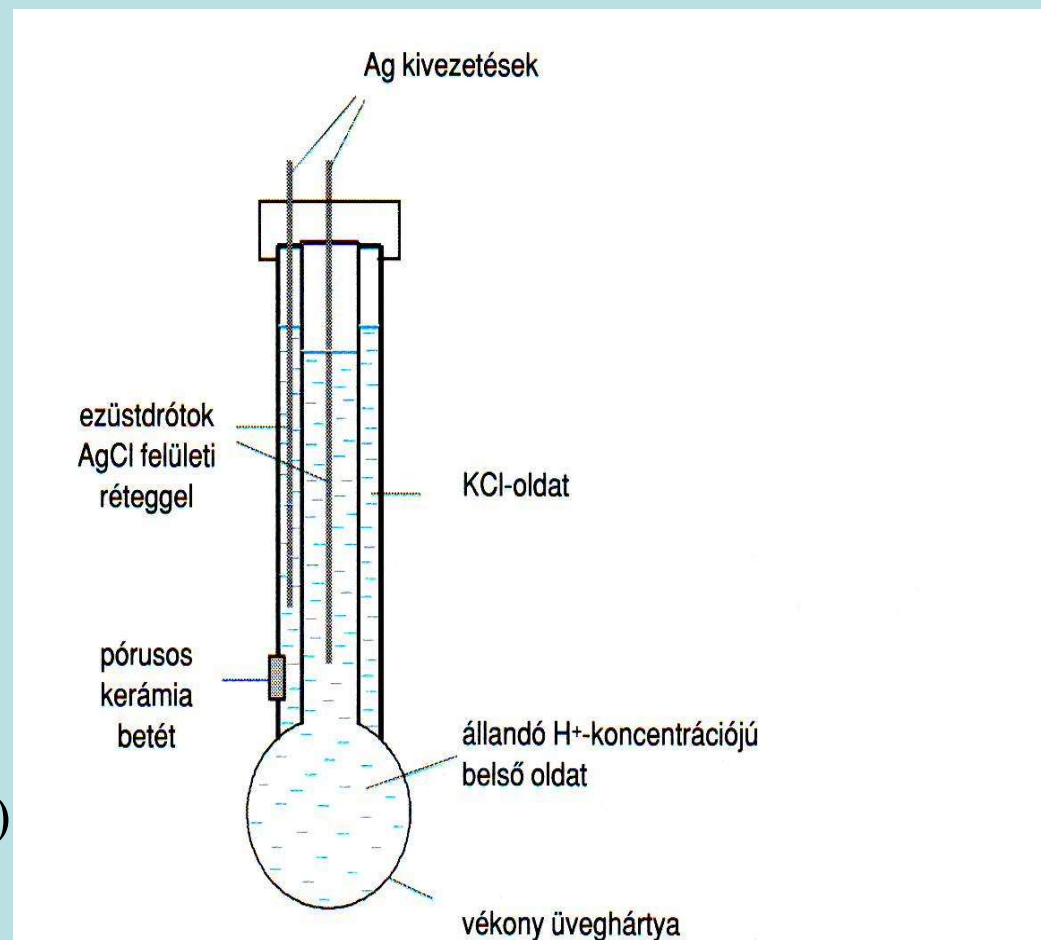
Másodfajú elektród, pl.:



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

Jó referenciaelektrod!

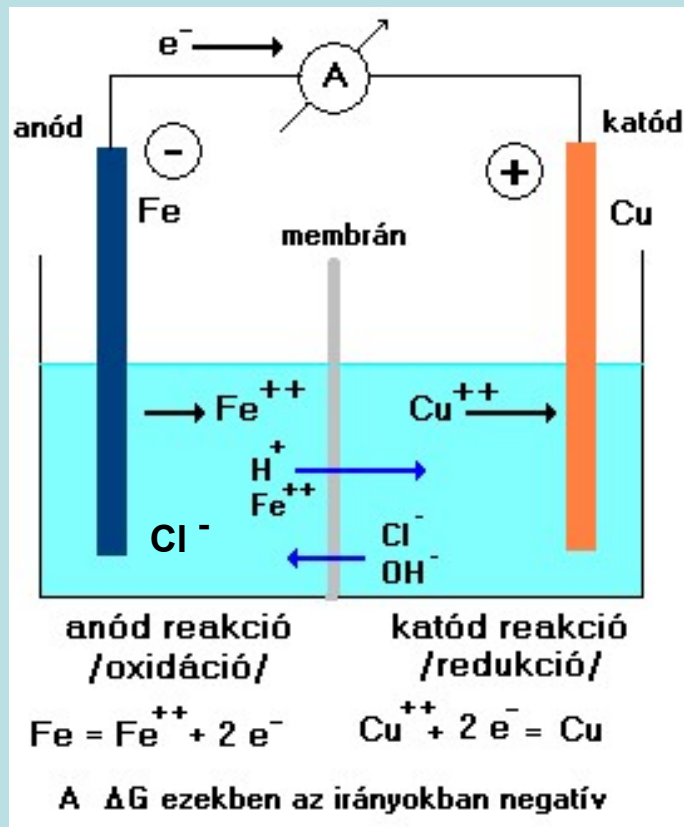
De konstans klorid-ion konc.!



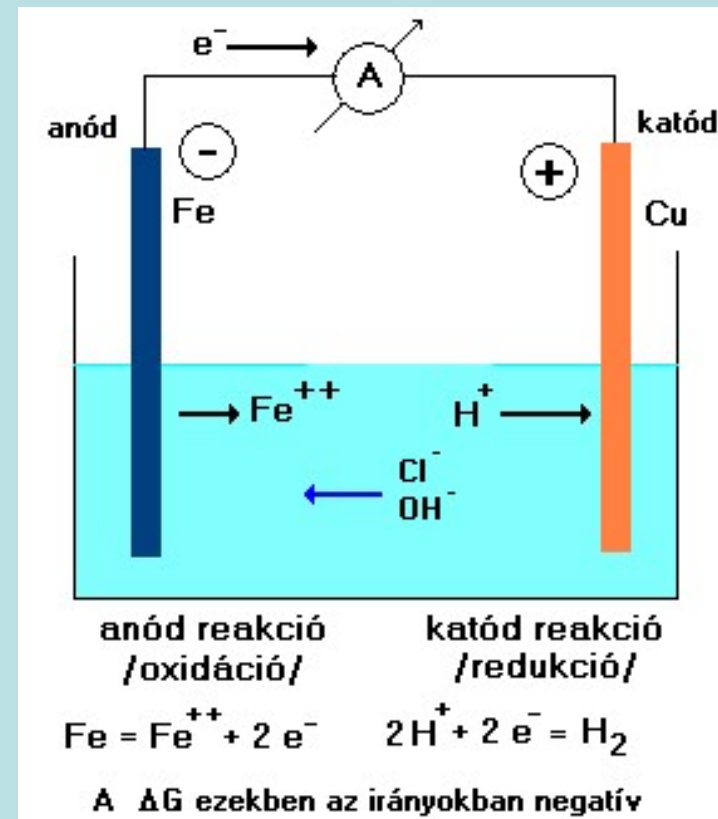
pH mérésére használatos kombinált üvegelektrod vázlatos rajza. A „kombinált” szó azt jelenti, hogy a belsej csőben lévő üvegelektrod a külső csőben lévő Ag/AgCl állandó elektródpotenciálú elektróddal – a mérendő oldaton keresztül, amibe az elektródok belemerülnek – egy teljes galváncellát alkot

Galvánelem, mint az elektrokémiai korrózió megjelenési formája

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

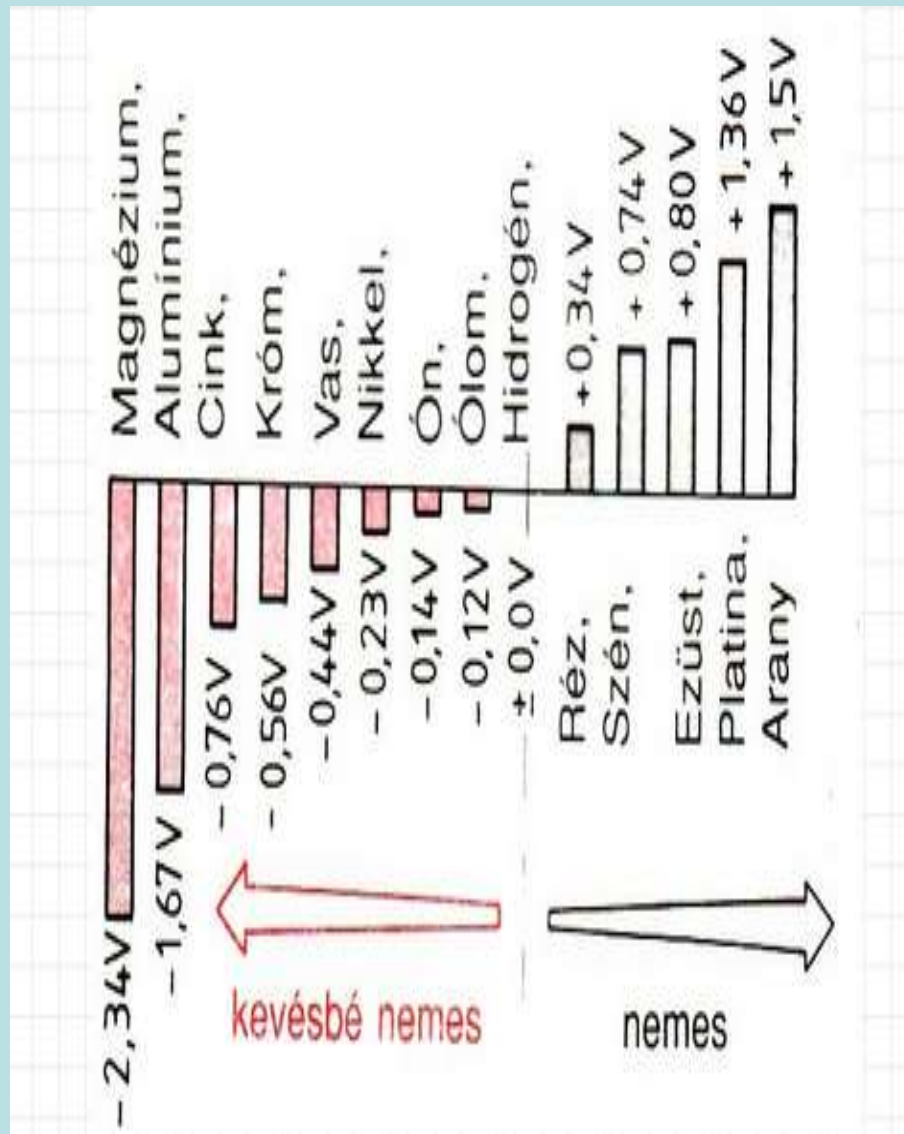


Klasszikus galvánelem

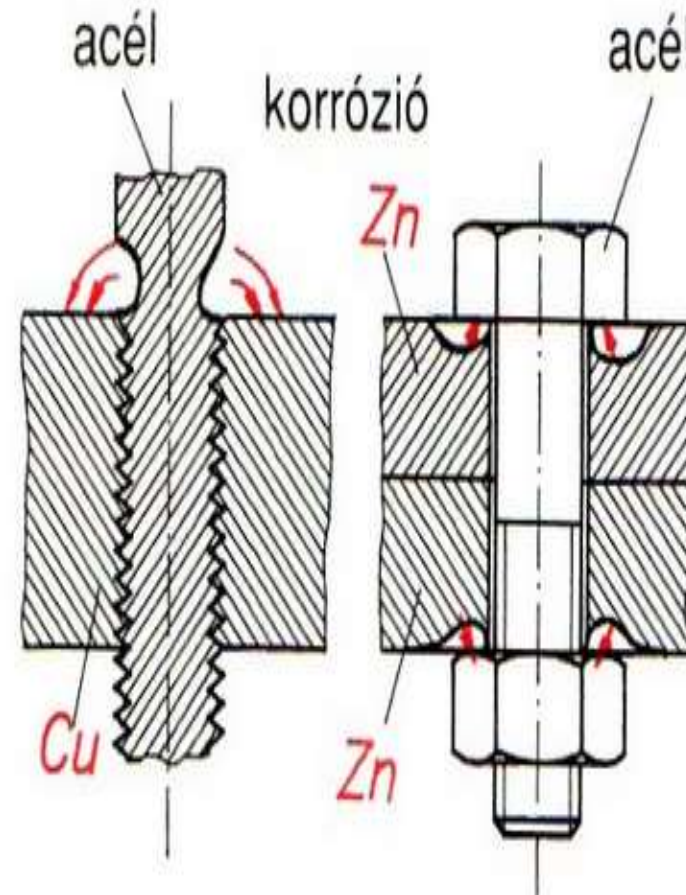


Korróziós galvánelem

Elektrokémiai korrózió két fém csatlakozásakor

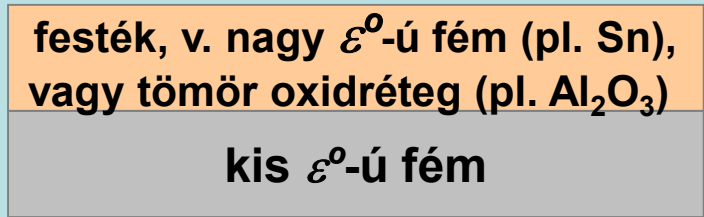


5) **Kontaktkorrózió:** Különböző anyagú fém alkatrészek összeszerelésénél az érintkezési felületeken jön létre. Ebben az esetben mindig a **kevésbé nemes fém károsodik**. Kontaktkorrózió alakul ki pl. réz, vagy horgany lemezek acél csavarral való kötése esetén.

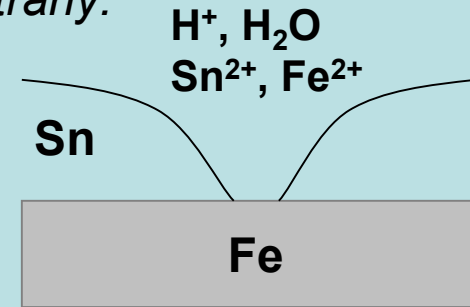


Korrózióvédelem

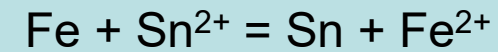
Passzív:



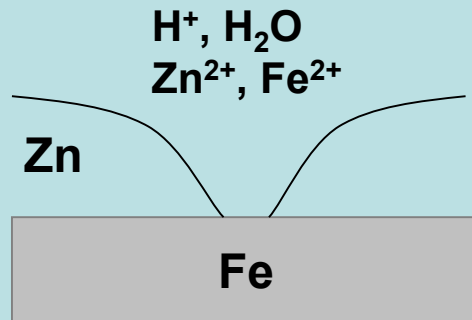
hátrány:



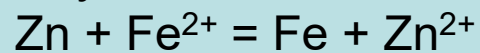
helyi elem:



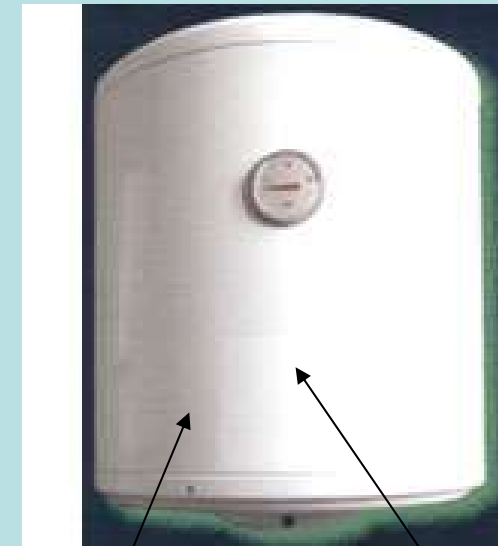
Aktív:



helyi elem:



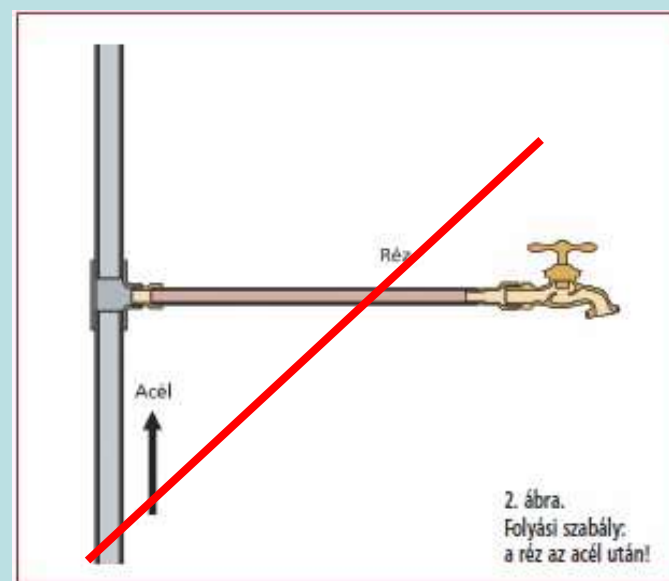
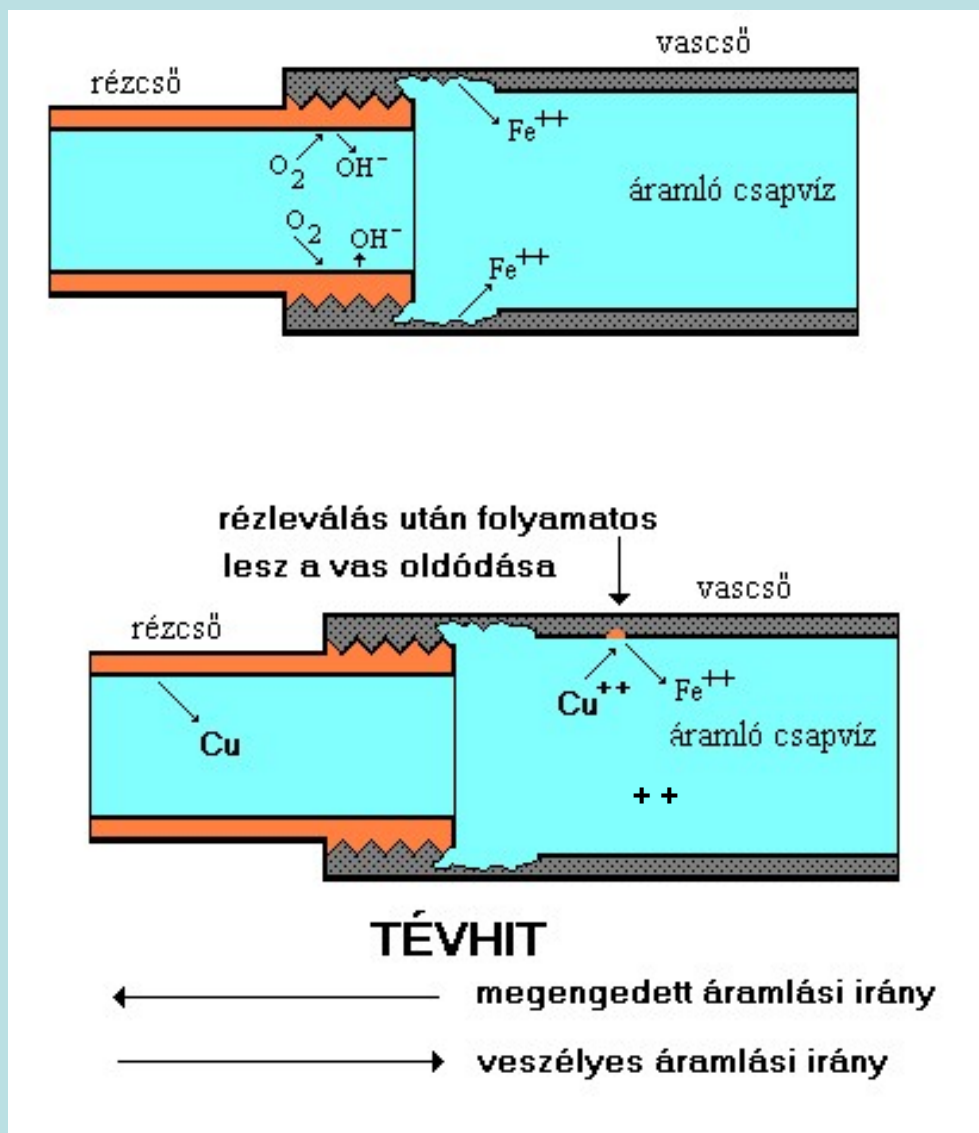
vaav - potenciál



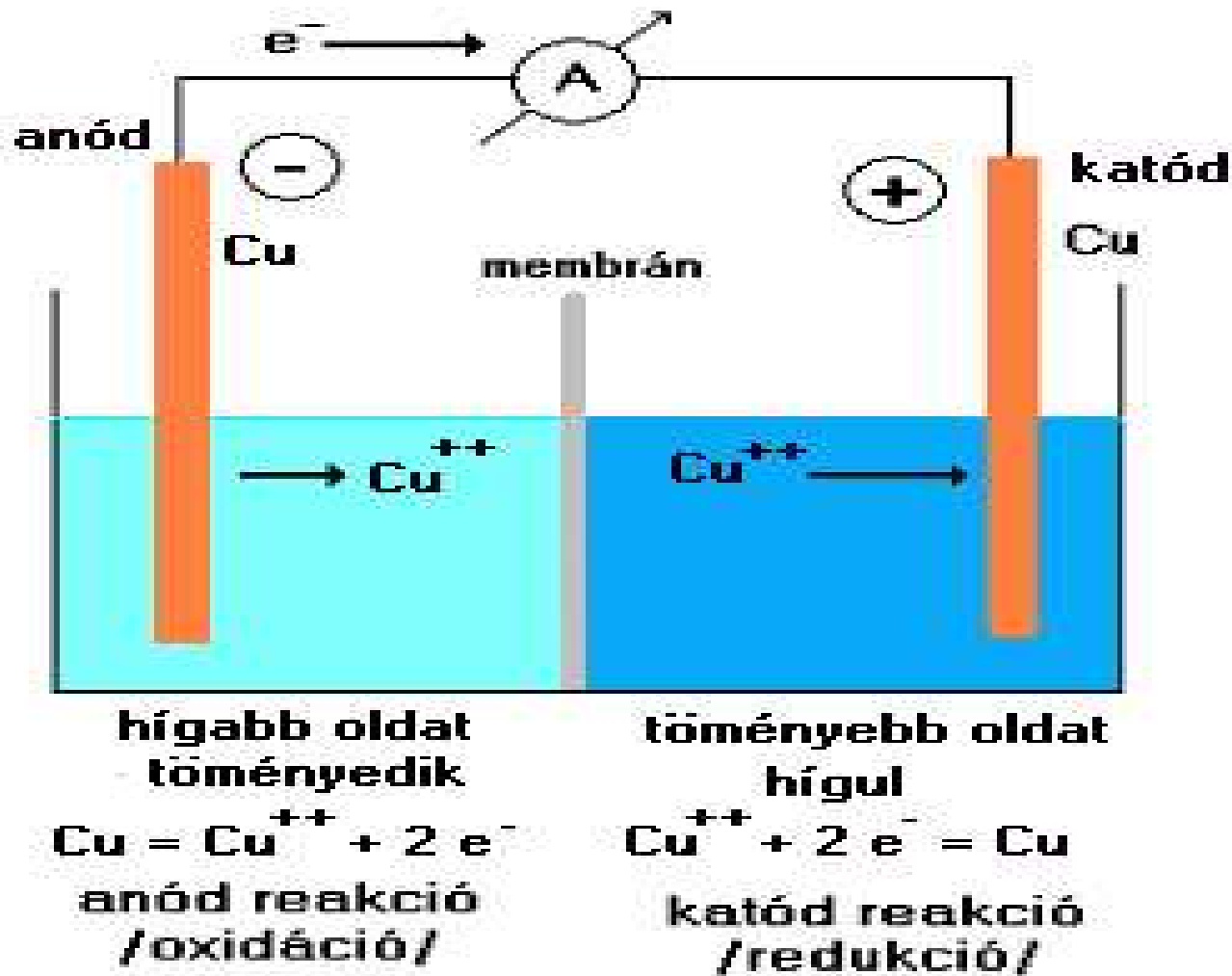
Fe

belül zinkrúd

Elektrokémiai korrózió két fém csatlakozásakor



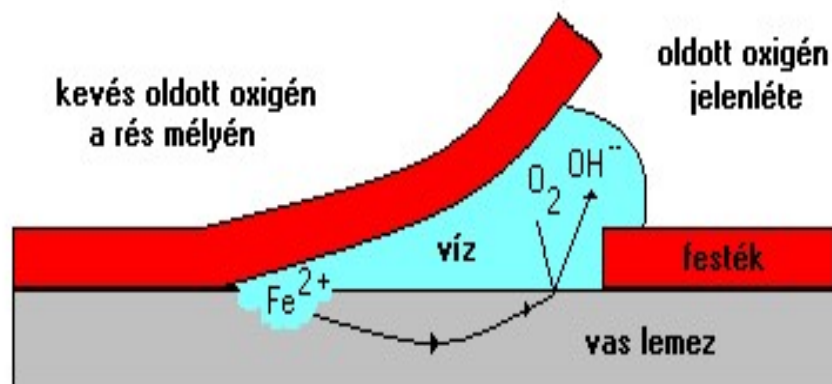
Koncentrációs elem



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

$$E_{\text{cella}} = (RT/zF) * \ln \frac{[\text{tömény}]}{[\text{híg}]} = 0,02568 * \ln \frac{[\text{tömény}]}{[\text{híg}]} \quad (25 \text{ }^\circ\text{C})$$

Koncentrációkülönbség okozta korrózió (alározsdásodás)



kiszáradás után a nagytérfogatú korróziós termék felszakítja a festékréteget

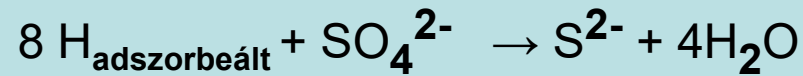


Biológiai korrózió

Biológiai folyamat által előidézett elektrokémiai korrózió

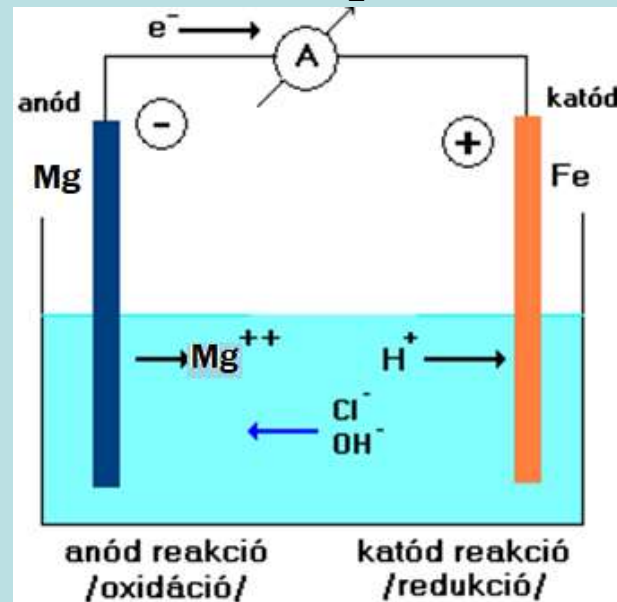
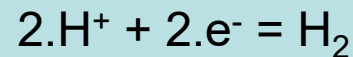
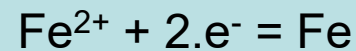
Szulfátredukáló baktériumok:

oxigénmentes környezetben a katódon képződő hidrogént használják fel szulfát redukcióra



A képződő szulfid megtámadja fémet és laza fém-szulfidot képez

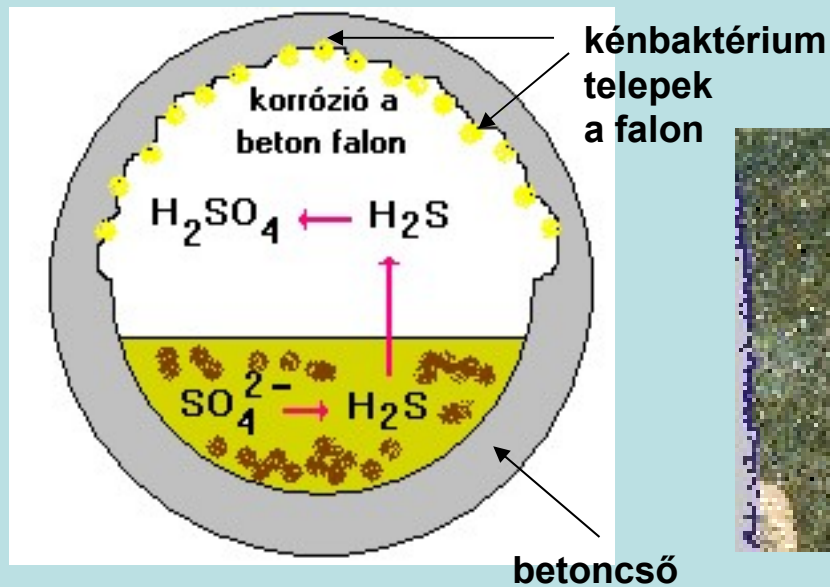
A katódon adszorbeálódott hidrogént, amely fékezi a korróziót eltávolítja, így a korrózió gyorsul



Fűtőolaj tartály kilyukadt fala. Gyakori korróziót okoz az olajiparban.

Biológiai korrózió

A kénbaktérium oxigén tartalmú környezetben szulfid-iont kénsavvá tud oxidálni



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.