

Redoxi reakciók

Elektrokémiai alapok

**Anyagtan; Környezeti elemek
védelmének alkalmazott
kémiaja 1.**

12-13. előadás

Redoxi reakciók



oxidáció

redukció

A redoxi folyamatokban:

- oxidáció: elektron leadás
- redukció: elektron felvétel
- oxidálószer: az ami a másikat elektron leadásra (oxidációra) készíti
- redukálószer: az ami a másikat elektron felvételre (redukcióra) készíti

Oxidáció és redukció mindig együtt játszódik le, mert az oxidálószer felveszi a másik fél által leadott elektronokat (redukálódik). Elektron egy reakcióban nem veszhet el (tömegmegmaradás törvénye), s általában nem is marad szabadon.

További redoxireakciók (pl.):



Az oxidációra (redukcióra) való hajlam összefügg az elektronegativitással!

Oxidációs szám

Semleges atomhoz képesti oxidációs állapot: az atom névleges vagy valódi töltése egy adott vegyületben.

- elemek: 0
- egyatomos ionok: az ion töltése
- molekulák: a névleges töltés, ha a kötő elektronpárokat gondolatban a nagyobb elektronegativitású atomhoz rendeljük. Pl: H_2O -ban $\text{O}=-2$, $\text{H}=+1$ Semleges molekulában az oxidációs számok összege 0, többatomos ion esetében pedig az ion töltése.

Jellemző oxidációs számok:

- alkálifémek (Na, K, ...): +1 (semleges atomból oxidációval)
- alkáliföldfémek (Mg, Ca, ...): +2
- fluor (F): -1 (semleges atomból redukcióval)
- oxigén (O): -2 (kivétel peroxidok mint H_2O_2)
- hidrogén (H): +1 (kivétel hidridek mint pl. NaH)
- elemek többségének több oxidációs száma lehet (de:≠vegyérték): S=-2, +2, +4, +6

Számítható pl: a fentiek alapján: pl. H_2SO_4 -ben a kén oxidációs száma: 6

Redoxi egyenletek

Redoxireakciókban oxidációs szám-változás történik (**korrózió is ide tartozik!**)

- $C + O_2 = CO_2$
- $Al + 3HCl = AlCl_3 + 1,5H_2$

Reakció során valamely atom oxidációs száma csak úgy növekedhet, ha egy másiké csökken: az egyenlet adott oldalán az oxidációs szám-változások összege 0 kell legyen. Ionok esetében valós, kovalens kötésű molekulákban pedig formális elektronátmenet történik.

Redoxi egyenletek rendezése: tömegmegmaradás + töltésmegmaradás



oxidációs számok összege: **7** **6**



oxidációs számok: +5 3*(-2) -1 0 3*(-2)



↓5 ↗ ↘ ↑1



Redoxi reakciók iránya

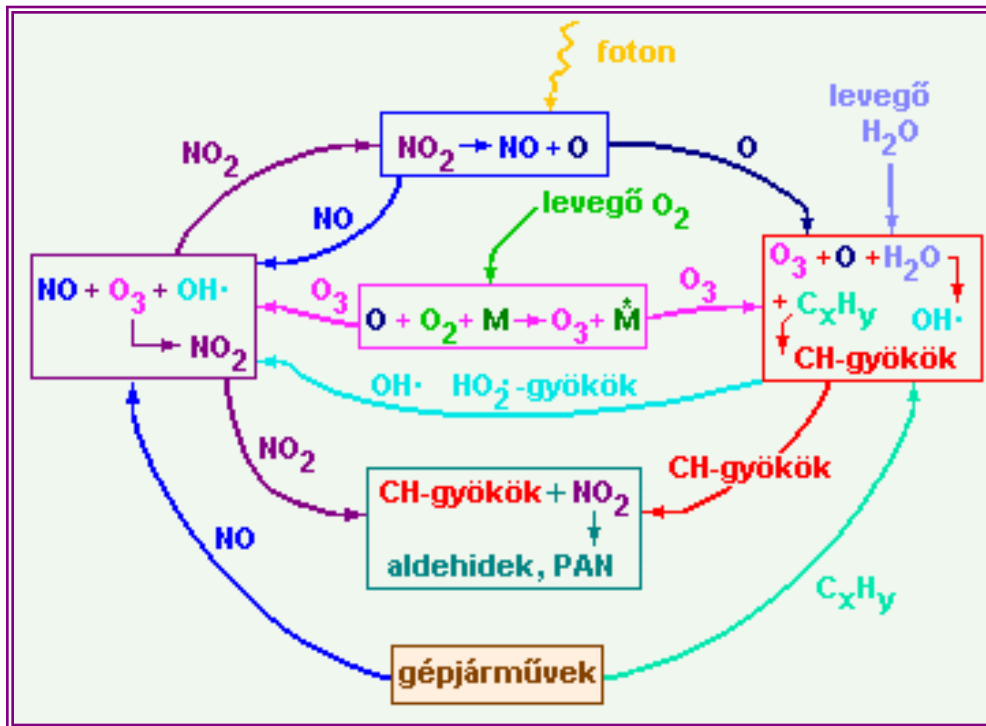
Redoxipotenciál: számszerűen fejezi ki az egyes atomok/ionok/molekulák oxidációs illetve redukációs képességét. Információt ad arra, hogy egy adott redoxi reakció végbemehet-e.

Fontosabb törvényszerűségek:

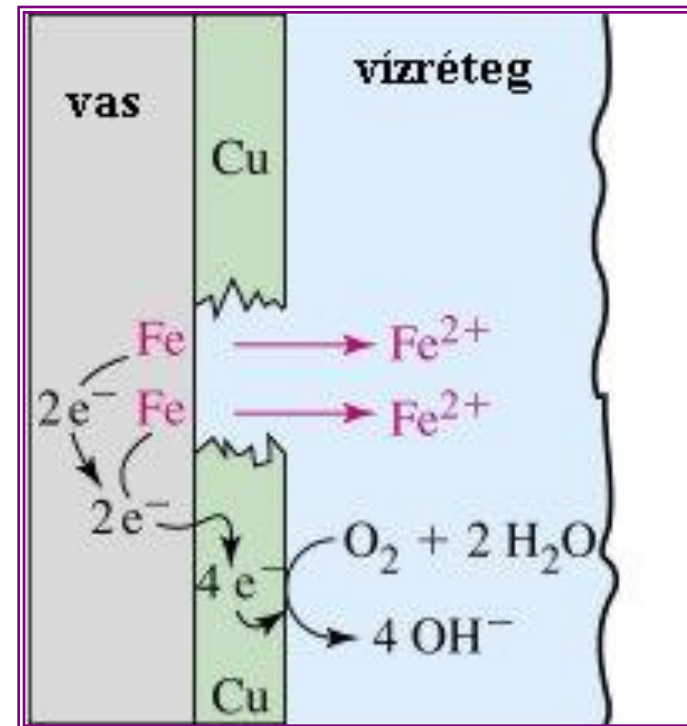
- pozitívabb redoxipotenciálú rendszer oxidálja a negatívabbat
- negatívabb redoxipotenciálú rendszer redukálja a pozitívabbat
- negatív redoxipotenciálú rendszert képező fémek savakban H_2 fejlődése mellett oldódnak
- $-0.83V$ -nál negatívabb redoxipotenciálú fémek vízben H_2 -fejlődés közben oldódnak (**Al kivétel** a felületén képződő védő oxidréteg miatt)
- Példák: $Zn + Cu^{2+} \rightarrow Cu + Zn^{2+}$ ($Zn^{2+} + Cu \neq Cu^{2+} + Zn$)
 $Br_2 + 2KI \rightarrow 2KBr + I_2$ ($I_2 + 2KBr \neq 2KI + Br_2$)
 $Zn + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2$ ($Cu + 2HCl \neq CuCl_2 + H_2$)
 $2Na + 2H_2O \rightarrow 2Na^+ + H_2 + 2OH^-$ ($Zn + 2H_2O \neq Zn^{2+} + H_2 + 2OH^-$)

Rendszer	E° (V)	Rendszer	E° (V)
$F_2/2F^-$	+2.87	Sn/Sn^{2+}	-0.14
MnO_4^-/Mn^{2+}	+1.49	Fe/Fe^{2+}	-0.44
$Br_2/2Br^-$	+1.07	Zn/Zn^{2+}	-0.76
$I_2/2I^-$	+0.54	$2H_2O/H_2+2OH^-$	-0.83
Cu/Cu^{2+}	+0.34	Al/Al^{3+}	-1.66
$H_2/2H^+$	0.00	Na/Na^+	-2.71

Redoxi reakciók pl.: környezetkémiai folyamatok



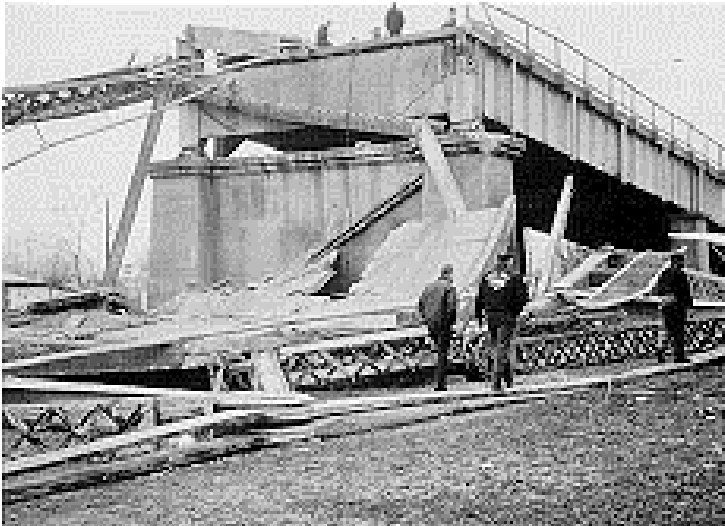
<http://cheminst.emk.nyme.hu/vizkemia/04.ppt>



<http://cheminst.emk.nyme.hu/vizkemia/04.ppt>

Korrózió is redoxi reakció!

A környezet hatására a fémek felületéről kiinduló kémiai változások. (Latin: corrodo = szétrágni). Lényegében oxidáció, mely a fémek teljes vagy részleges átalakulásához vezet.



1967: Silver Bridge (West Virginia) 1 perc alatt összeomlott, 46 áldozat.

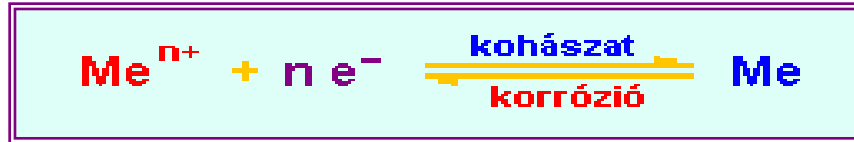
**USA 1998: 279 milliárd USD kár
(3.1% GDP)**



www.ipc.bme.hu/hu/subjects/.../eloadas.../Altalanos_kemia_6_ora.ppt
Margit-híd

Korrózió is redoxi reakció!

Fémek korróziója: a fémes állapotból oxidok, sók keletkeznek



Vas korróziója (rozsdásodás):



Részfolyamatok:

- Fe oxidációja: $\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2e^{-}$
- O_2 redukciója: $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^{-} = 4\text{OH}^{-}$
- Fe(II)-hidroxid képződése: $\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^{-} = \text{Fe}(\text{OH})_2$
- Fe(II)-hidroxid oxidációja: $4\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

vasrozsa: barna,
pikkelyes
szerkezetű



Egyéb jellemzők:

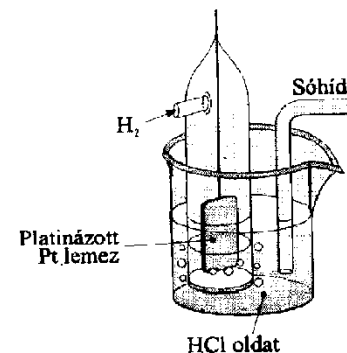
- Zn, Mg rúddal összekötve a vas rudat a korrózió lassul
- Cu rúddal összekötve a vas rudat a korrózió gyorsul
- Mivel a reakcióhoz nedvesség szükséges, a korróziót az elektrokémiai folyamatok körébe soroljuk

Rendszer	E° (V)
Cu/Cu ²⁺	+0.34
Fe/Fe ²⁺	-0.44
Zn/Zn ²⁺	-0.76
Mg/Mg ²⁺	-2.38

Elektrokémiai fogalmak

Elektródpotenciál (E): standard hidogénelektroddal szemben mért cella-potenciál

Standard hidogénelektród: platina elektród (H₂ atomizálása); 0,1 MPa H₂ gáz
1 mol/dm³ H₃O⁺- tartalmú savoldat; elektródpotenciálja megállapodás alapján 0.



Elektródpotenciál meghatározása:

- mérőcella ábra alapján
- standard H₂ elektródot katódnak kapcsoljuk
- mérjük az elektromotoros erőt (ha a galvánelemen áram nem halad keresztül)

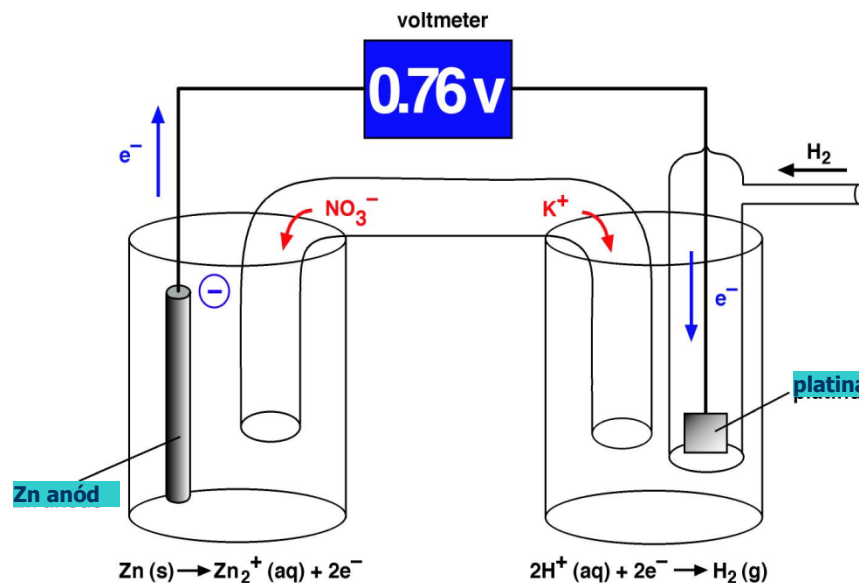
$$E_{ME} = E_{\text{katód}} - E_{\text{anód}}$$

- függ az elektrolit ionkoncentrációjától
- E értéke kifejezhető:

Nernst-egyenlet:

$$E = E^{\circ} + (RT/zF) \ln c_{\text{ion}}$$

E⁰: standardpotenciál (elektródra jellemző anyagi állandó), egységnyi ionknc.esetén fellépő elektródpotenciál
z: elektródfolyamatban résztvevő ionok vegyértéke
F: Faraday állandó = 96494 C/mol elektron c: ionkoncentráció

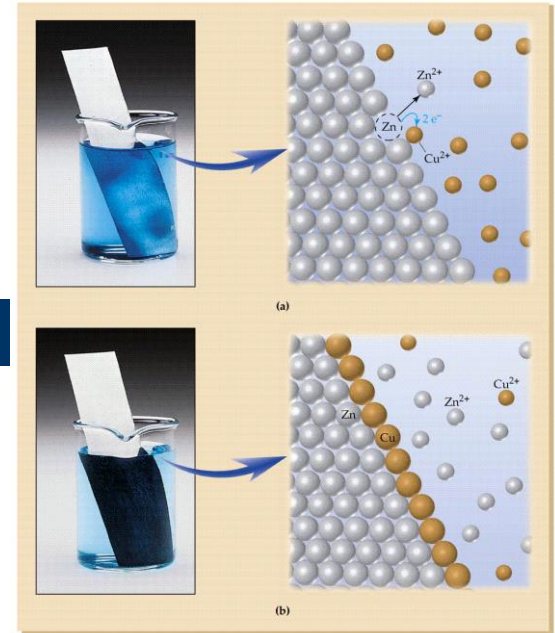
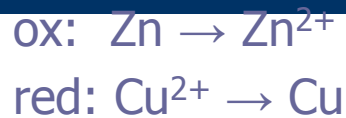


Elektrokémiai cellák: galváncella; elektrolizáló cella

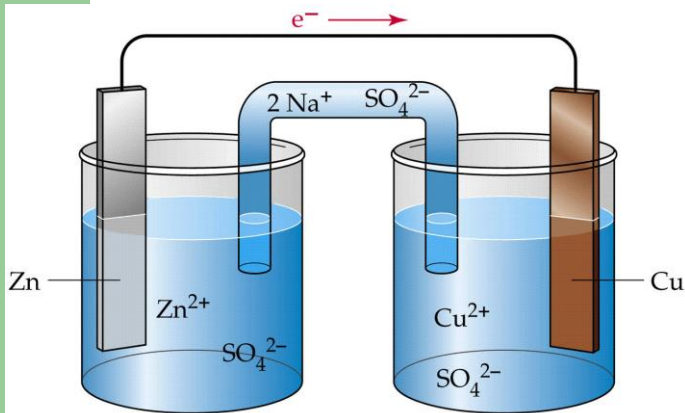
A.; Galvánelem

Alapkíséret: cink lapot teszünk CuSO_4 oldatba

Rendszer	E° (V)
Cu/Cu^{2+}	+0.34
Zn/Zn^{2+}	-0.76



www.inc.bme.hu/hu/subjects/.../eloadas.../Altalanos_kemia_6_ora.ppt



Celladiagram:



fázis-
határ

sóhíd

fázis-
határ

Daniell elem

Térben különválasztva a két folyamatot áram indul meg a két cellarész között:

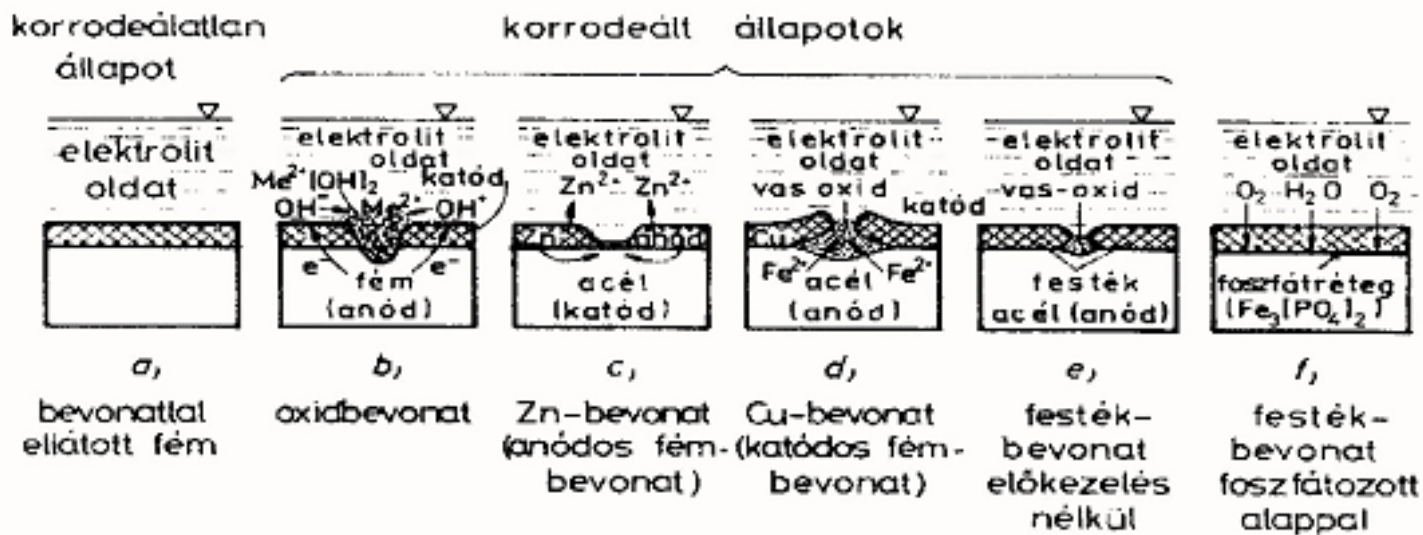
- elektrolitok: ZnSO_4 , CuSO_4 oldatok
- Zn anód (-, oxidáció), Cu katód (+, redukció)
- fémes vezető (elektronokat szállítja)
- Na_2SO_4 sóhíd szulfátionok szállítására (pl.: porózus diafragma)
- Elektromotoros erő (E_{ME}): feszültségkülönbség az elektródok között árammentes esetben

Galvánelem

- **Galvánelem:** a kémiai energiának elektromos energiává való alakítására alkalmas berendezés.
 - **Benne önként végbemenő redoxi reakciók termelik az elektromos energiát.**
 - Felépítése:
 - Két elektród (két különböző , saját elektrolitjába merül fém vagy fémes vezető)
 - Fémes vezető (a két elektródot köti össze, az elektronok a negatív potenciálú helyről a pozitívabb potenciálú hely felé áramlanak)
 - Diafragma (az elektródok elektrolitjai érintkeznek egymással, de keveredésüket megakadályozza, az ionok mozgását az elektrolitok között megengedi).

PI.: Korrózió elleni védekezés

- korrodálódó fém módosítása (ötvözet), helyettesítése
- nedvességtartalom csökkentése a környezetben
- különböző bevonatok (fém, festék, műanyag) **fémekkel galvánelem alakul ki!**

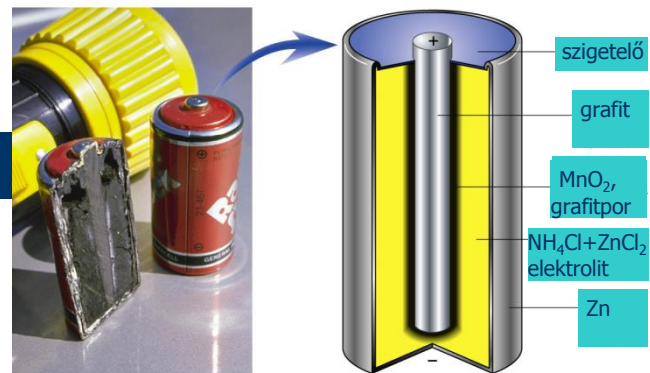


- a.; anódként szereplő komponens oxidálódik, azaz oldatba megy (korrodálódik)
- b.; oxidbevonat: gyorsan oldja az elektrolit
- c.; Zn-bevonat: a Zn oldódik, acél nem korrodálódik amíg egy kevés Zn is van rajta
- d.; Cu-bevonat: addig jó, míg a Cu meg nem sérül, utána gyorsan korrodálódik
- e.; festék: addig jó, míg nem sérül

Egyéb galvánelemek

Leclanché „szárazelem” (a hagyományos, legolcsóbb):

- elektrolit: NH_4Cl - MnO_2 -szenpor, nedves pép
- működés: $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$, ill.
 $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$:
- Bruttó: $2\text{H}^+ + \text{Zn} + 2\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{MnO}(\text{OH})$



Alkálikus: (nagyobb teljesítmény, hosszabb élettartam)

- elektrolit: KOH
- anód: $\text{Zn}(\text{s}) + 2\text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{ZnO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$
- katód: $2\text{MnO}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3(\text{s}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$

Alkálikus „ezüstoxid”: (még nagyobb teljesítmény, még hosszabb élettartam)

- elektrolit: KOH vagy NaOH oldat
- anód: $\text{Zn}(\text{s}) + 2\text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{ZnO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$
- katód: $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Ag}$
- alkalmazás: gombaelemek illetve hadieszközökben mint Mark37 torpedó



Akkumulátorok

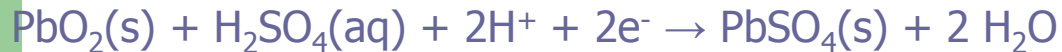
Savas akkumulátor (pl. ólomakkumulátor):

- elektrolit: 33.5 t/t% ($\sim 6 \text{ mol/dm}^3$) H_2SO_4
- elektródok: Pb és PbO_2 (PbSO_4 bevonat működés közben)

- töltés:



- kisütés:



- töltéskor energiát fektetünk be, kisütéskor energiát kapunk (70-92%)

Alkalikus akkumulátorok (pl. Ni-Cd)

- elektrolit: KOH oldat
- elektródok: $\text{NiO}(\text{OH})$ és Cd
- kisütés:



- töltéskor fordítva
- hatásfok: 70-90%



Akkumulátorok

Li-ion akkumulátor:

- elektrolit: Li-só szerves oldószerben
- kisütés: Li az anódból oldatba megy, az oldatból pedig másik Li ionok beépülnek a katódba
- töltés: Li a katódból az oldatba megy, az oldatból pedig az anódba



Pl. katódon $\text{LiCoO}_2 \rightleftharpoons \text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 + x\text{Li}^+ + xe^-$, anódon $x\text{Li}^+ + xe^- + 6\text{C} \rightleftharpoons \text{Li}_x\text{C}_6$

Katód anyaga	Átlagos feszültség	Kapacitás	Teljesítmény
LiCoO_2	3.7 V	140 mAh/g	0.518 kWh/kg
LiMn_2O_4	4.0 V	100 mAh/g	0.400 kW·h/kg
LiFePO_4	3.3 V	150 mAh/g	0.495 kW·h/kg
$\text{Li}_2\text{FePO}_4\text{F}$	3.6 V	115 mAh/g	0.414 kW·h/kg

Anód anyaga	Átlagos feszültség	Kapacitás	Teljesítmény
Grafit (LiC_6)	0.1-0.2 V	372 mAh/g	0.0372-0.0744 kWh/kg
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	1-2 V	160 mAh/g	0.16-0.32 kW·h/kg
Si ($\text{Li}_{4.4}\text{Si}$)	0.5-1 V	4212 mAh/g	2.106-4.212 kW·h/kg
Ge ($\text{Li}_{4.4}\text{Ge}$)	0.7-1.2 V	1624 mAh/g	1.137-1.949 kW·h/kg

Üzemanyagcella: kémiai reakcióval elektromos áramot állít elő, mely addig történik, míg tápláljuk bele az üzemanyagot

Alkáli üzemanyagcella (jelenleg a legjobban kidolgozott típus)

- elektrolit: 30%-os vizes KOH oldat
- elektródok: platina
- működés:

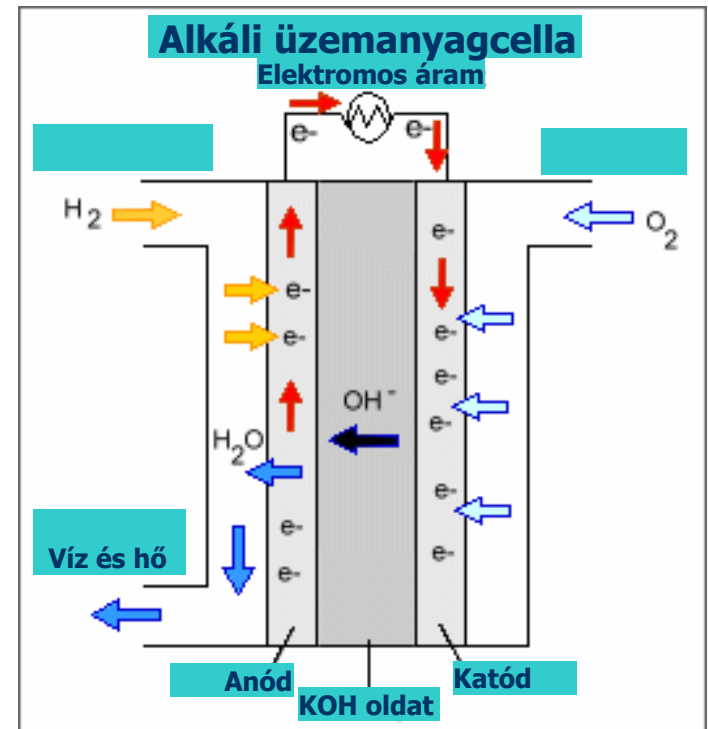
Akkumulátorok

Katalizátor (általában platina) segítségével a hidrogénmolekulák és az elektrolitból jövő hidroxid-ionok vízzé alakulnak, miközben elektronok szabadulnak fel. Ezek aztán a katódra áramlanak, ahol (szintén katalizátor segítségével) az oxigén és víz reakciójával OH^- ionokat képeznek. Az elektronok katódra való áramlása adja a hasznosítható elektromos áramot.

Reakciók:



Elektromos hatásfok: 60-70%



B.; Elektrolízis

Elektromos energia segítségével kémiai átalakítást végzünk, azaz redoxi reakciót hajtunk végre.

Elektrolizáló cella: olyan berendezés, amelyben az elektromos energia alakul át kémiai energiává.

Bomlásfeszültség: a folyamatos elektrolízishez szükséges minimális feszültség.

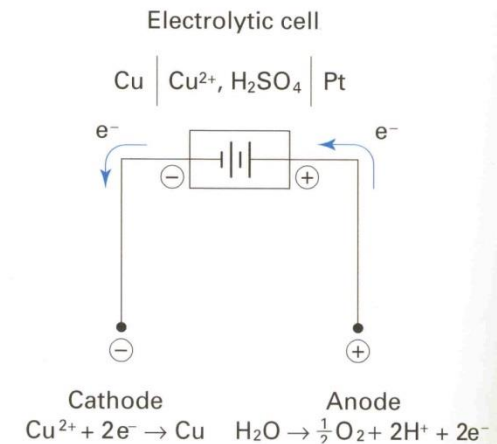
Katód: negatív elektród, redukció történik

Anód: pozitív elektród, oxidáció történik

Faraday-törvény: képződött anyag mennyisége arányos az átfolyt töltéssel.

$$n = \frac{It}{zF}$$

I ← átfolyt töltés
 F ← 1 mol anyag leválasztásához szükséges töltés



Vízbontás: katódon: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^{-} = \text{H}_2 + 2\text{OH}^{-}$
anódon: $2\text{H}_2\text{O} = \text{O}_2 + 4\text{H}^{+} + 4\text{e}^{-}$

Pl.: Na vizes oldatból elektrolízissel nem állítható elő, mert a $\text{Na}^{+} + \text{e}^{-} = \text{Na}$ folyamat standardpotenciálja ($\varepsilon^{\circ} = -2,71 \text{ V}$) nagyobb mint a H^{+} redukciójáé, azaz a kevesebb energiát igénylő H_2 -fejlődés megy végbe. Ezért: NaCl olvadékból történő elektrolízissel.

Irodalmak

- Dr. Berecz Endre: Kémia műszakiaknak. Tankönyvkiadó, Budapest, 1991
- Horváth Attila – Sebestyén Attila – Zábó Magdolna: Általános kémia, Veszprémi Egyetem, Veszprém, 1991
- Dr. Bot György: Általános és szervetlen kémia. Medicina, Budapest, 1987
- Dr. Németh Zoltán: Radiokémia. Veszprémi Egyetem, Veszprém, 1996
- Dr. Mészárosné dr. Bálint Ágnes (szerk.): Műszaki kémia. (pdf), SZIE Gépészmérnöki Kar, Gödöllő, 2008
- Csányi Erika: Oktatási segédanyag az építőkémia tárgyhoz. (pdf), BME



Köszönöm a figyelmet!