

HETEROGÉN EGYENSÚLYI ELEKTROKÉMIA:

ELEKTRODOK ÉS GALVÁNELEMEK

- I. Az elektrokémia áttekintése (ismét ☺).
- II. Galvánelemek/galváncellák és elektródok termodinamikája.
 - A. Galvánelem vs. elektrolizáló cella
 - B. Galvánelemek: kémia és termodinamika
 - C. A galváncella részei és felírás módja
 - D. A galváncella potenciálja
 - E. Koncentrációs galvánelemek
 - F. A cellapotenciál mérése
 - G. Galvánelemek (kémiai áramforrások) a gyakorlatban
 - H. Tüzelőanyag-cellák

HETEROGÉN EGYENSÚLYI ELEKTROKÉMIA:

ELEKTRODOK ÉS GALVÁNELEMEK

- I. Az elektrokémia áttekintése (ismét ☺).
- II. Galvánelemek/galváncellák és elektródok termodinamikája.
 - K. Elektródok
 - L. Az elektródpotenciál függése az összetételtől: a Nernst-formula
 - M. Az elektródpotenciál mérése
 - N. Az elektródpotenciálok skálája
 - O. Az elektródok fajtái
 - P. Összegzés

I. Az elektrokémia áttekintése.

| | Egyensúlyi elektrokémia (árammentes rendszerek) | Dinamikus elektrokémia (áramjárta rendszerek) |
|-----------|--|---|
| Homogén | Elektrolitoldatok termodinamikája: <ul style="list-style-type: none"> • elektrolitos disszociáció • ionok termodinamikája és aktivitása | Elektrolitok vezetése: <ul style="list-style-type: none"> • elektrolitos vezetés • ionmozgékonyosság • Kohlrausch-törvények |
| Heterogén | Galvánelemek/galváncellák és elektródok termodinamikája: <ul style="list-style-type: none"> • elektrokémiai cellák • cella- és elektródpotenciál • elektródok típusai | Elektród folyamatok kinetikája: <ul style="list-style-type: none"> • cseréáramok • túlfeszültség • Tafel-egyenlet • Butler-Volmer-egyenlet • elektrolízis • akkumulátorok |

II. Galvánelemek/ galváncellák és elektródok termodinamikája.

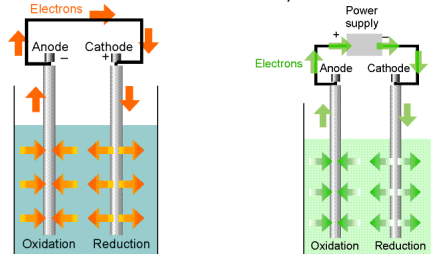
- A. **Elektrokémiai cellák:** galvánelem vs. elektrolízis
- B. **Galvánelemek:**
 - a standard cellapotenciál és a standard reakciószabaddentalpia: $-vFE_{cell}^0 = \Delta_r G^0$
 - cellapotenciál és az összetétel (reakcióhányados) kapcsolata: $E_{cell} = E_{cell}^0 - (RT/vF) \ln Q$ (Nernst-egyenlet)
 - galvánelem egyensúlyban: $RT \ln K = vFE_{cell}^0$
 - galvánelemek típusai, gyakorlati alkalmazások
- C. **Elektródok:**
 - Az elektródpotenciál Nernst-egyenlete: $E = E^0 + (RT/vF) \ln a_i$
 - elektródreakciók, elektródtípusok

II. Galvánelemek/ galváncellák és elektródok termodinamikája.

- Az elektrokémiai cellákban elektronátmenettel járó redoxifolyamatokat térben elkülönítünk. [Az **elektrolitikus disszociáció** is kémiai változás, de nem jár oxidációs szám-változással, csak töltés-elkülönüléssel, s egyazon oldattérben játszódik le. **Sav-bázis reakciókat** térben elkülöníteni nem lehet.]
- A cella részei (a cella heterogén rendszer):
 - két (fém)elektród (anód és katód) merül
 - ionos oldatba (elektrolitba)
- Ezek együttese az elektródtér. Ha ezt térben két részre osztjuk, közéjük **sóhid** vagy **diafragma** kell.
- Két típus:
 - spontán galvánelem vs.
 - kikényszerített elektrolízis.

A. Galvánelem vs. elektrolizáló cella

- **Galvánelem:** spontán reakció játszódik le, ez hasznos áramot termel.
- **Elektrolízis:** külső áramforrás hatására reakciót kényszerítünk ki.



A. Galvánelem vs. elektrolizáló cella

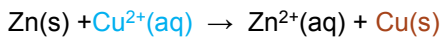
- Az anódon:**
- Spontán oxidáció
 - Oxidációs szám nő
 - Az (1) anyag elektront ad le az anódnak
 - Az anód a **negatív (-) pólus**
- A katódon:**
- Spontán redukció
 - Oxidációs szám csökken
 - A (2) anyag elektront vesz fel a katódtól
 - A katód a **pozitív (+) pólus**
- Kikényszerített oxidáció:**
- Oxidációs szám nő
 - Az anód elektront vesz fel az (1) anyagtól
 - Az anód a **pozitív (+) pólus** (az anionok itt válnak le)
- Kikényszerített redukció:**
- Oxidációs szám csökken
 - A katód elektront ad le a (2) anyagnak
 - A katód a **negatív (-) pólus**

A. Galvánelem vs. elektrolizáló cella

- Az áramjárta **galvánelem**, ill. az **elektrolizáló cella** sincs termodinamikai egyensúlyban, de ha engedjük az elektronáramot, akkor afelé halad és azt el is éri.
 - A cellában kémiai (redoxi)reakció megy végbe:
 - ez mindig e⁻-átmenet, néha atomátmenet is,
 - redukció (e⁻-felvétel) és oxidáció (e⁻-leadás)
 - a redukció és az oxidáció térben elkülönül,
 - az elektrolitoldatban ionvezetés van,
 - a külső körben fémes elektronvezetés van.
- Vigyázat!** Az oxidálószer egy másik anyagot oxidál, miközben maga redukálódik! Fordítva is igaz: a redukálószer egy másik anyagot redukál, miközben maga oxidálódik!

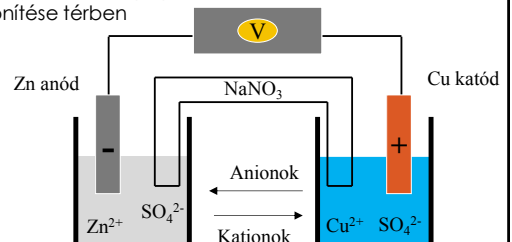
B. Galvánelemek: kémia és termodinamika

- Egyszerű kísérlet:** réz-szulfát oldatba merített cinkrúdra vörös **fémréz** válik ki, és – bár ezt nem látjuk, de egyértelműen és könnyen kimutatható – egyúttal cinkionok mennek oldatba.
- Ekkor ugyanabban a térben zajlik le a réz redukciója és a cink oxidációja:



B. Galvánelemek: kémia és termodinamika

- Kémiai galvánelem(ek): a két redoxifolyamat elkülönítése térben



- Lehet:
 - egy elektródtér (oldat), azon belül diafragma, vagy
 - két elektródtér; ezeket sóhíd köti össze.

B. Galvánelemek: kémia és termodinamika

- Bontsuk fel első logikus lépésként az előző $\text{Zn(s)} + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu(s)}$ reakciót
- egy oxidációra és egy redukcióra:
 - $\text{Zn(s)} \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$
 - $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu(s)}$
 - red1 \rightarrow ox1 + e⁻
 - ox2 + e⁻ \rightarrow red2
 - oxidáció: e⁻-leadás
 - redukció: e⁻-felvétel
 - anód: (-) elektród
 - katód: (+) elektród
 - anódos oxidáció
 - katódos redukció
 - jelölés: (bal) vagy (1)
 - jelölés: (jobb) vagy (2)
- Mindkét oldal egy-egy redoxipár: ox + ve⁻ \rightarrow red

B. Galvánelemek: kémia és termodinamika

- Az elektrokémiában célszerűen mindkét folyamatot redukcióként írjuk fel:
 - { $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn(s)}$ }
 - $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu(s)}$
- A bruttó reakció most két redukció különbsége: (jobb) – (bal)
- Ez célszerű írásmód (egyúttal persze logikus is), mert így E_{cell} mindig pozitív, összhangban a spontán cellareakció negatív $\Delta_r G$ értékével:
- $E_{\text{cell}} = E_{\text{jobb elektród}} - E_{\text{bal elektród}}$

C. A galváncella részei és felírasmódja

- 13
- Galvánelem (vagy galváncella vagy elektrokémiai cella) =
 - 2 félcella vagy
 - 2 félreakció vagy
 - 2 elektród
 - Felírasmódja: $(-) \text{Zn(s)} \mid \text{ZnSO}_4(\text{aq}) \parallel \text{CuSO}_4(\text{aq}) \mid \text{Cu(s)} (+)$
 - Jelölésmód:
 - | fázishatár (szilárd/oldat, szilárd/gáz)
 - || határfelület – diffúziós potenciál nélkül
 - : elektrolitok érintkezése
 - A diffúziós potenciál „jó” sóhíddal kiküszöbölhető.

D. A galváncella potenciálja

- 14
- A galvánelemben elektromos potenciál (potenciál-különbség) alakul ki: ez a cellapotenciál.
 - A cellapotenciál és a reakció-szabaddentalpia kapcsolata: $-vFE_{\text{cell}} = \Delta_r G$
 - A kapcsolat származtatása (levezetése):
 - a reakció maximális hasznos munkája: $\Delta_r G$
 - az elektromos töltés munkája (fizika): $-vFE_{\text{cell}}$
 - galvánelemben a kettő egyenlő kell hogy legyen.

D. A galváncella potenciálja

- 15
- A reverzibilis reakciókban $\Delta_r G$ konkrét értéke a Q reakcióhányadostól függ:
 - $\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q$
 - Így a cellareakcióra írhatjuk:
 - $-vFE_{\text{cell}} = \Delta_r G^0 + RT \ln Q$
 - $E_{\text{cell}} = -(\Delta_r G^0/vF) - (RT/vF) \ln Q$
 - Legyen: $-(\Delta_r G^0/vF) = E_{\text{cell}}^0$, a **standard cellapotenciál**
 - Végül a **cella Nernst-egyenlete**:

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^0 - (RT/vF) \ln Q$$

D. A galváncella potenciálja

- 16
- Egyensúlyban (mikor $E_{\text{cell}} = 0$) $Q = K$. Ebből kapjuk a standard cellapotenciál és az egyensúlyi állandó kapcsolatát: $E_{\text{cell}}^0 = (RT/vF) \ln K$
 - Összegezzük a
 - standard cellapotenciál** (E_{cell}^0), az
 - egyensúlyi állandó** (K) és a
 - standard reakció-szabaddentalpia** ($\Delta_r G^0$) kapcsolatát:
- $$vFE_{\text{cell}}^0 = RT \ln K = -\Delta_r G^0$$
- Ez az egyensúlyi elektrokémia, az egyensúlyok tana és a termodinamika „egyesített” kapcsolata.

D. A galváncella potenciálja

- 17
- A cellapotenciál és más termodinamikai függvényértékek (H , S) kapcsolata:
 - Alap: az E_{cell} és E_{cell}^0 hőmérsékletfüggése.
 - Ismert a termodinamikából: $-S = (\partial G/\partial T)_p$
 - behelyettesítéssel: $-\Delta_r S = (\partial(-vFE_{\text{cell}})/\partial T)_p = -vF \left(\frac{\partial E_{\text{cell}}}{\partial T} \right)_p$
 - mivel $\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S$, így $\Delta_r H = \Delta_r G + T\Delta_r S = -vF \left\{ E_{\text{cell}} - T \left(\frac{\partial E_{\text{cell}}}{\partial T} \right)_p \right\}$
 - Mindez érvényes standard értékekre is.
 - A $\Delta_r G^0$, $\Delta_r S^0$ és $\Delta_r H^0$ termodinamikai értékek elektrokémiai adatokból is nyerhetők.

E. Koncentrációs galvánelemek

- 18
- Elektrolit-koncentrációs galvánelem**
 - Az áramtermelő spontán folyamat: koncentrációkiegyenlítődé.
-
- Vannak **elektród-koncentrációs galvánelemek** is (Hg-Me).

E. Koncentrációs galvánelemek

- A koncentrációs galvánelemben:
 - 1 nagyságrendnyi koncentráció- (aktivitás-) különbség 59 mV cellapotenciált eredményez (25 °C-on).
 - A biológiai sejttel két oldalán 20-30-szoros $[K^+]$ különbség kb. 77 mV potenciálkülönbséget okoz – ez is egy koncentrációs galvánelem.
 - Ez a membránpotenciál játszik szerepet az idegimpulzusok vezetésében.

Galvancellák

- **Galvancellák olvadékokban:**
 - Ritkán valósítanak meg ilyen felépítést.
 - Az olvadékelektrolízis fontosabb: pl. a timföld elektrolízise.
- **Galvancellák oldószer nélkül:**
 - Technikailag az oldószer kellemetlen: pl. kifolyik, hőérzékeny, környezetszennyező.
 - Példákat lásd a gyakorlati galvánelemeknél.

Galvancellák

- A terheletlen (árammentes: $I = 0$) galvánelem elektródjai közötti potenciál gyakori neve: **elektromotoros erő (e.m.e.)**.
- A galvánelem addig tud munkát végezni (áramot adni), amíg távol van az egyensúlytól. Működés közben („terheletlen”) a feszültsége egyre kisebb: ez a **kapocsfeszültség**.
- Amint (a benne lejátszódó reakció) elérte az egyensúlyi helyzetet, az e.m.e. = 0 lesz, áramot nem ad (hétköznapi szóhasználatban: „kimerült”).
- A folyamat (elvileg mindig) megfordítható: az elemet elektrolízissel „feltöltjük”: ez az **akkumulátor**.

F. A cellapotenciál mérése

- terhelésmentesen (áramkivétel nélkül): **e.m.e.**
- terheléssel (fogyasztóval, áramkivétellel): **kapocsfeszültség** (másik neve: működési potenciál) – változó (csökkenő)
- Az **elektromotoros erő (e.m.e.) mérése:**
 - kompenzációs módszerrel (teljesen árammentes), klasszikus: *DuBois-Reymond-Poggendorf*
 - nagy belső ellenállású ($R > 10^{10} \Omega$) voltmérővel. Ez ma általános laborműszer (a pH mérő is ilyen).
 - A gyakorlatban $0 \leq 3$ V nagyságú feszültségeket kell mérni kb. 0,1 mV (azaz 10^{-4} V pontossággal).

G. Galvánelemek (kémiai áramforrások) a gyakorlatban

- Galvánelem (primer elem, battery): egyszer használatos, „kimerül” (eléri a termodinamikai egyensúlyát)
- Akkumulátor (szekunder elem, rechargeable battery): sok(száz)szor újratölthető (gépkocsi, hallókészülék ...)
- Tüzelőanyag-cella: áramtermelés égés során – folyamatos anyagbetáplálással
- **Jelentőségük:**
 - (véges) energiaforrást biztosítanak tetszőleges helyen és időben, erőmű (+távvezeték) vagy generátor nélkül,
 - kezelésük rendkívül egyszerű (amatőröknek is),
 - hordozhatók (táskarádió, karóra, mobil, pacemaker stb.).

G. Galvánelemek (kémiai áramforrások) a gyakorlatban

- **Minősítésük:**
 - feszültség (sorbakapcsolással növelhető)
 - kapacitás (mérettel változtatható)
 - áramkivétel (párhuzamos kapcsolás növeli)
 - teljesítmény/súly viszony
 - hatásfok
 - feszültségtartás (terhelésre és időben)
 - gyors/lassú terhelhetőség
 - feltöltési ciklus (akkunál)
 - hőmérséklet-tartomány
 - környezet-terhelés (Hg, Cd mentes!)
 - ár

G. Galvánelemek (kémiai áramforrások) a gyakorlatban

25

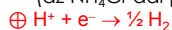
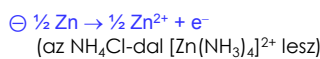
- Gyakorlati galvánelemek:
 - ▣ Leclanché-elem
 - ▣ Lúgos mangánoxid elem
 - ▣ Lítium-elem
 - ▣ Higanyoxid-elem
 - ▣ (Daniell-elem)
 - ▣ (Volta-oszlop)

G. Galvánelemek (kémiai áramforrások) a gyakorlatban

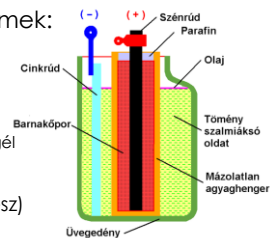
26

- Gyakorlati galvánelemek:
 - ▣ Leclanché-elem

- anód: Zn
- katód: grafit + MnO₂
- Közeg: savas NH₄Cl, ZnCl₂ elektrolitgél



a H₂-t a MnO₂ MnO(OH)-ként „elnyeli”



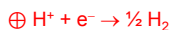
A 4,5 V-os lapos szárazzelemben 3 db 1,5 V-os cella van.

G. Galvánelemek (kémiai áramforrások) a gyakorlatban

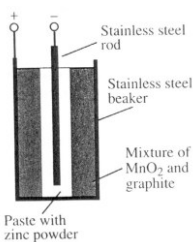
27

- Gyakorlati galvánelemek:
 - ▣ Lúgos mangánoxid elem (alkaline battery, 1,5 V)

- anód: Zn
- katód: grafit + MnO₂
- Közeg: KOH, ZnCl₂ elektrolitgél



a H₂-t a MnO₂ MnO(OH)-ként „elnyeli”



Ma a legelterjedtebb, 5-7 éves garancia.

AA méret: 2000 mAh

G. Galvánelemek (kémiai áramforrások) a gyakorlatban

28

- Gyakorlati galvánelemek:
 - ▣ 9 V-os elem



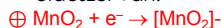
G. Galvánelemek (kémiai áramforrások) a gyakorlatban

29

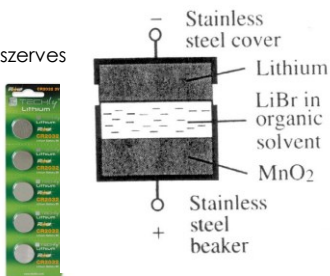
- Gyakorlati galvánelemek:
 - ▣ Lítium-elem



A Li miatt víz helyett szerves oldószer van.



3 V,
könnyű,
főg T tartomány,
jól terhelhető,
gömbölem forma.



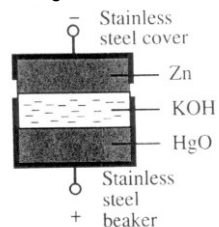
G. Galvánelemek (kémiai áramforrások) a gyakorlatban

30

- Gyakorlati galvánelemek:
 - ▣ Higanyoxid-elem (Ruben-Mallory-elem)

bruttó reakció: Zn + HgO → ZnO + Hg

1,25 V, állandó!
Hallókészülékekben,
pacemakerekben
Hg nem környezetbarát!

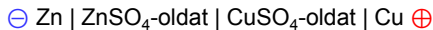


G. Galvánelemek (kémiai áramforrások) a gyakorlatban

31

- Gyakorlati galvánelemek:

- Daniell-elem



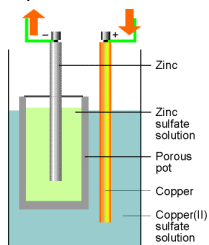
Cu kiválás, Zn oldódás

Agyag-diafragma kell!

Oktatási, didaktikai célra jó, egyszerű, átlátható.

Hétköznapi használatra nem praktikus.

Volta-oszlop: sok Cu/Zn lemezpár – elektrolitos szövetdarabokkal



H. Tüzelőanyag-cellák

32

- Kémiai energia → elektromos energia: **hőerőmű**ben közvetett (2 lépcsős) úton: maximum kb. 40%
- **Tüzelőanyag-cella:** speciális berendezésben az égésből közvetlenül áramot termel (75-90%).
- A hidrogén+oxigén reakcióját (KOH-ban) térben elkülönítik.
- Katalizátor kell, $T = 70\text{--}140\text{ }^\circ\text{C}$
 - anódreakció: $2\text{H}_2(\text{g}) + 4\text{OH}^- \rightarrow 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$
 - katódreakció: $\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$
- Más (természetben előforduló) anyagok (pl. metán, etán) oxidációjával is működnek igen jó tüzelőanyag-cellák.

H. Tüzelőanyag-cellák

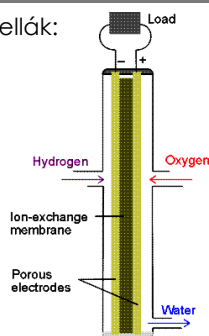
33

- Gyakorlati tüzelőanyag-cellák:

- Bacon-elem

$$E_{\text{cell}} = 1,2\text{ V}$$

$$j_0 = 10^{-10}\text{ A cm}^{-2}\text{ (katód)}$$



I. Elektródok

34

- A **cellapotenciál** és az **elektródpotenciálok** kapcsolata, azaz az elektródpotenciál formális értelmezése:
 - a cellapotenciál két elektródpotenciál különbsége: $E_{\text{cell}} = E_{\text{jobb}} - E_{\text{bal}}$
 - Önmagában egyetlen elektród (abszolút) potenciálja nem mérhető (és pontosan nem is számítható).
 - A probléma célszerű és eredményes megoldása: az elektróddal egy olyan galvánelemet készítünk, melynek baloldali elektródja a **standard hidrogén-elektrod (SHE)**.

J. Az elektródpotenciál függése az összetételtől: a Nernst-formula

35

- A definíció elve a SHE-re vonatkoztatott potenciál:



- A cellareakció: $\frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g}) + \text{Ag}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{H}^+(\text{aq}) + \text{Ag}(\text{s})$

- A cella Nernst-egyenlete a Q -val kifejezve (mivel $\nu = 1$ és $E_{\text{SHE}} = 0$):

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^0 - \frac{RT}{F} \ln Q = E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - \frac{RT}{F} \ln Q$$

- továbbá $Q = 1/a(\text{Ag}^+)$ miatt:

$$E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + \frac{RT}{F} \ln a(\text{Ag}^+)$$

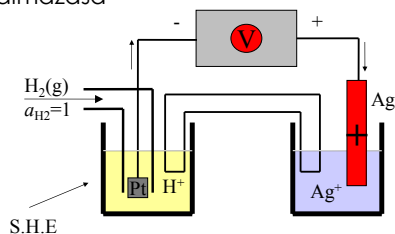
- Ez az (Ag⁺/Ag) elektród Nernst-egyenlete.

- Általában (elsőfajú elektródra): $E_i = E_i^0 + (RT/\nu F) \ln a_i$

K. Az elektródpotenciál mérése

36

- Standard hidrogénelektrod alkalmazása



K. Az elektródpotenciál mérése

- Elvi vonatkoztatási elektród a SHE: $E^0(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,000 \text{ V}$
 - körülményes, kényelmetlen, veszélyes (H_2 gáz!)
- Gyakorlati vonatkoztatási elektródok:
 - stabilis, körülményektől független potenciálú, jól kezelhető másodfajú elektródokat használunk
 - $\text{Ag}(\text{s}) \mid \text{AgCl}(\text{s}) \mid \text{Cl}^-(\text{aq})$ (ezüst/ezüst-klorid elektród) $E^0 = +0,22 \text{ V}$
 - $\text{Pt} \mid \text{Hg}(\text{l}) \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \mid \text{Cl}^-(\text{aq})$ (telített kalomelelektrod) $E^0 = +0,27 \text{ V}$

L. Az elektródpotenciálok skálája

- Mivel az SHE potenciálja megegyezés szerint minden hőmérsékleten 0,000 V, ezért
- a galvánelem e.m.e-je a vizsgált (jobboldali) elektród potenciáljával egyezik meg.
- **Eredmény:**
 - Vannak pozitív és negatív elektródpotenciálok kb. +3 V és -2 V tartományban.
 - Felírható az elektródok feszültségi sora.

L. Az elektródpotenciálok skálája

Standard Reduction Potentials at 25 °C

| Reduction Half-Reaction | E^0 (V) |
|--|-----------|
| $\text{F}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{F}^-(\text{aq})$ | 2.87 |
| $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ | 1.78 |
| $\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 8\text{H}^+(\text{aq}) + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ | 1.51 |
| $\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-(\text{aq})$ | 1.36 |
| $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 14\text{H}^+(\text{aq}) + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 7\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ | 1.33 |
| $\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ | 1.23 |
| $\text{Br}_2(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Br}^-(\text{aq})$ | 1.09 |
| $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s})$ | 0.80 |
| $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ | 0.77 |
| $\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$ | 0.70 |
| $\text{I}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-(\text{aq})$ | 0.54 |
| $\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-(\text{aq})$ | 0.40 |
| $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$ | 0.34 |
| $\text{Sn}^{4+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}(\text{aq})$ | 0.15 |
| $2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$ | 0 |
| $\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}(\text{s})$ | -0.13 |
| $\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{s})$ | -0.26 |
| $\text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}(\text{s})$ | -0.40 |
| $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{s})$ | -0.45 |
| $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{s})$ | -0.76 |
| $2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$ | -0.83 |
| $\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}(\text{s})$ | -1.66 |
| $\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}(\text{s})$ | -2.37 |
| $\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}(\text{s})$ | -2.71 |
| $\text{Li}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}(\text{s})$ | -3.04 |

↑ Stronger oxidizing agent
↓ Weaker oxidizing agent
↑ Weaker reducing agent
↓ Stronger reducing agent

Fémek elektrokémiai sora

| Metal | Oxidation Reaction |
|-----------|--|
| Lithium | $\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^-$ |
| Potassium | $\text{K} \rightarrow \text{K}^+ + \text{e}^-$ |
| Barium | $\text{Ba} \rightarrow \text{Ba}^{2+} + 2\text{e}^-$ |
| Calcium | $\text{Ca} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^-$ |
| Sodium | $\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{e}^-$ |
| Magnesium | $\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^-$ |
| Alumínium | $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$ |
| Zinc | $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ |
| Chromitum | $\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^-$ |
| Iron | $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ |
| Cobalt | $\text{Co} \rightarrow \text{Co}^{2+} + 2\text{e}^-$ |
| Nickel | $\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^-$ |
| Tim | $\text{Sn} \rightarrow \text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^-$ |
| Lead | $\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-$ |
| Hydrogen | $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ |
| Copper | $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$ |
| Silver | $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{e}^-$ |
| Mercury | $\text{Hg} \rightarrow \text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^-$ |
| Platinum | $\text{Pt} \rightarrow \text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^-$ |
| Gold | $\text{Au} \rightarrow \text{Au}^{3+} + 3\text{e}^-$ |

↑ Increase in Ease of Oxidation

M. Az elektródok fajtái

- a) **elsőfajú-fém(ion)-elektrod**
 - mérőelektrod
- b) **másodfajú (ellenionos) elektrod**
 - referenciaelektrodok
 - (Ag/AgCl , $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$)
- c) **gázelektrod (H_2 -, Cl_2 -elektrod)**
- d) **redoxielektrod**
 - üvegelektrodok (egyszerű és kombinált változatban)
 - amalgámelektrodok
 - komplexion-elektrodok
 - enzimelektrodok

M. Az elektródok fajtái

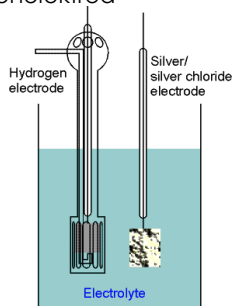
- a) **Előfajú elektródok**
 - Az elektród potenciálját a fém saját ionjainak aktivitása határozza meg (ezért gyakran használjuk annak meghatározására): $E_i = E_i^0 + (RT/nF) \ln a_i$
- b) **Másodfajú elektródok**
 - A potenciált a fém egy rosszul oldódó sójának anionja (az ellenion koncentrációja) határozza meg: $\text{MX}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{M}^+(\text{aq}) + \text{X}^-(\text{aq})$ $K_{\text{sol}} = a(\text{M}^+) a(\text{X}^-)$
 - Nagy és állandó $[\text{X}^-]$ tartásával potenciáljuk állandó, ezért referenciaelektrodoként használhatók.
 - Potenciáljuk mérésével a K_{sol} oldhatósági szorzat meghatározható.

M. Az elektródok fajtái

43

c) Gázelektrodok – hidrogénelektrod

- $H^+(aq) + e^- \rightarrow \frac{1}{2} H_2(g)$
 $Q = (f(H_2)/p^0) / a(H^+)$
- $E(H^+/H_2) = RT/F \ln a(H^+) = - (RT/F) \ln 10 \cdot pH$
- pontos pH mérés
- A SHE gázelektrod az elektródpotenciál-skála önkényesen választott 0-pontja.
- Pontos, de kezelése nehézkes.

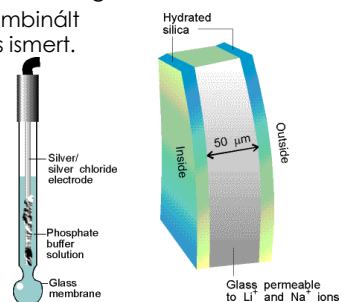


M. Az elektródok fajtái

44

c) Üvegelektrod – hidrogénelektrod

- Szőlő vagy kombinált változatban is ismert.
- Felépítése:
- Működése:

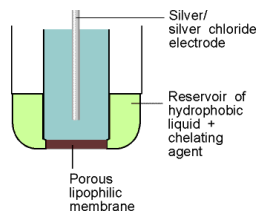


M. Az elektródok fajtái

45

i. Ionszelektív elektródok

- Felépítése:
- Működése:
 - a komplexbe vihető ionok átvándorolnak a lipofil membránon, így megnő a membránpotenciál, amit az Ag/AgCl referencia-elektroddal szemben mérünk.



M. Az elektródok fajtái

46

d) Redoxielektrodok

- Sajátos névkisajátítás (régről megmaradt)
- $E_i = E_i^0 + (RT/\nu F) \ln(a_{ox}/a_{red})$
- Egyazon oldatban két különböző oxidációs állapotú (fém)ion (pl. Fe^{3+}/Fe^{2+}) van és inert Pt-elektrod.

e) Amalgámelektrodok

- A fémek higannyal képzett amalgámjai is lehetnek elektródok: ezek potenciálja az amalgám fémkoncentrációjától függ. (Példa: a kősó elektrolízise.)

N. Összegzés

47

□ Az elektrokémia alkalmazásai:

- egy reakció spontán irányának meghatározása standard elektródpotenciálok összehasonlításával
- (ebből) K egyensúlyi állandó számítása
- oldhatósági állandók (oldhatósági szorzat, K_{sol}) meghatározása
- pH mérés és pK meghatározása
- komplexképződési állandók meghatározása
- ionok aktivitásának, így koncentrációjának és aktivitási együtthatójának meghatározása
- termodinamikai függvények (G , S , H) meghatározása

N. Összegzés

48

□ Összegezve a galvánelemekben:

- Egyensúlytól távol lévő redoxijellegű kémiai folyamat elektromos munkát tud végezni, ha a két redoxi-részfolyamatot térben elkülönítjük.
- Az így létrehozott két elektródon – külön-külön is – potenciál lép fel, közöttük cellapotenciál alakul ki, és ez külső vezetékben áramot (munkavégzést) eredményez.
- Célszerű elrendezés: $E_{cell} = E_{katód, jobb\ oldal} - E_{anód, bal\ oldal}$
- Mindegyik E az anyagi minőségtől és a koncentrációtól (aktivitástól!), továbbá a hőmérséklettől és az oldószertől függ (Nernst-egyenletek).

N. Összegzés

49

□ **Összegezve a galvánelemekben:**

- A reakció a galvánelemben is az egyensúlyig megy.
- Egyensúlyban (amikor $E_{cell} = 0$) Q éppen az egyensúlyi állandó: K . Ekkor az elem (már) nem tud munkát végezni, mert nem megy végbe (további) reakció.
- Az E^0 standard cellapotenciál annak az egyensúlyi állapotnak a tükré, amikor minden reaktáns és termék standard állapotban van ($a_i = 1$).

N. Összegzés

50

□ **A kémiai energia hasznosítási módjai:**

- Kémiai reakciókban gyakran keletkezik hő (ezek az exoterm reakciók, pl. égés, semlegesítés stb.). **Gőzgépekben** a kémiai energiát hőenergia közvetítésével alakítjuk át mechanikai energiává (munkává).
- **Hőerőművekben** kémiai energiából mechanikai energia közvetítésével állítanak elő elektromos energiát.
- **Galvánelemekben** a kémiai energia közvetlenül elektromos energiává alakul át.