

Elektrokémia alapmérés

Elektrokémiai cella, Kapocsfeszültség, Elektródpotenciál,
Elektromotoros erő



Láng Győző

Kémiai Intézet, Fizikai Kémiai Tanszék
Eötvös Loránd Tudományegyetem
Budapest

Elektrokémiai nomenklatúra

elektrokémiai cella

- galváncella

- elektrolizáló cella



(Régebbi elnevezések:

galváncella

- galvánelem

- elektrolizáló cella)

Elektrokémiai cella

Az elektrokémiai cellák olyan rendszerek, amelyekben kémiai folyamat (vagy koncentrációkülönbség kiegyenlítődése) elektromos áramot termelhet, vagy külső áramforrásból áramot bocsátva át rajtuk, bennük kémiai folyamat játszatható le.

A legtöbb elektrokémiai cella két elektródból áll, amelyek elektrolitoldatai közösek, vagy érintkeznek.

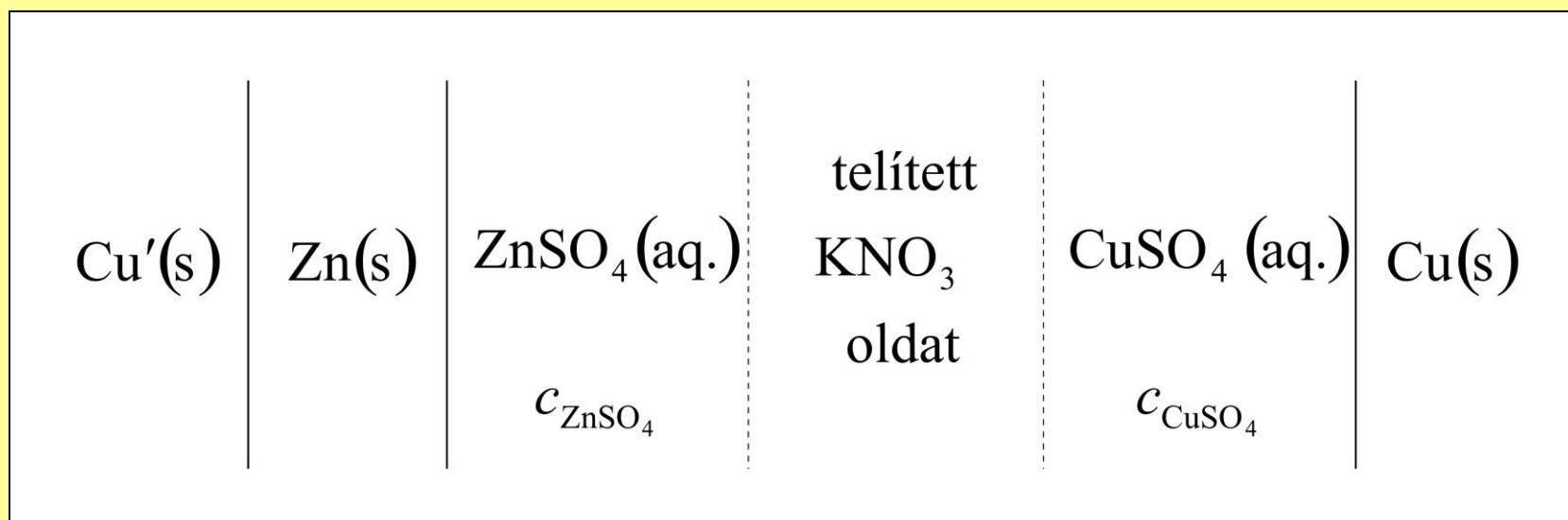
Celladiagram

A celladiagram az elektrokémiai cella leírására szolgál. Minden olyan információt tartalmaz a celláról, ami annak fizikai megvalósításához szükséges.

A fázishatárok jelölésére függőleges választóvonalakat (|) használunk. Szaggatott függőleges választóvonallal (⋮) jelöljük egymással elegyedni képes folyadékok csatlakozását, és kettős függőleges szaggatott vonal (⋮⋮) a jelölés, ha az ilyen csatlakozásoknál a diffúziós potenciált kiküszöböltnek tekinthetjük. A celladiagramban fel kell tüntetni a cellát felépítő fázisok (alkotórészek) halmazállapotát és összetételét (koncentrációját) is.

Celladiagram

Példa (konkrét):



„Közvetlenül mérhető” mennyiségek

- elektrokémiai cella elektromos potenciálkülönbsége („kapocsfeszültség”) (E),
- elektromotoros erő (E_{MF}),
- elektródpotenciál (ε vagy E)



Az elektrokémiai cella elektromos potenciálkülönbsége

A celladiagramban a jobb oldalon feltüntetett elektródhoz csatlakozó fémes hozzávezetés és a bal oldali elektródhoz csatlakozó, az előbbivel azonos minőségű fémes hozzávezetés elektromos potenciáljának a különbsége.

Ez a definíció természetesen arra az esetre is vonatkozik, ha a cellán áram folyik keresztül.

Az elektrokémiai cella E elektromos potenciálkülönbségének előjele az előbbiek alapján meghatározott.

Ha a cella áramforrásként működik, az E előjele akkor pozitív, ha a celladiagram jobb oldalán jelzett elektródban redukció, a bal oldalon feltüntetettben pedig oxidáció zajlik.

Értelemszerűen, E előjele akkor negatív, ha a celladiagram jobb oldalán jelzett elektródban játszódik le az oxidáció, a bal oldalon feltüntetettben pedig a redukció.

Az elektrokémiai cella elektromotoros ereje (E_{MF})

A kapocsfeszültség ama határértéke, amikor a cellához kapcsolt külső áramkörben nem folyik áram ($I = 0$), és ha a celladiagramban feltüntetett fázishatárokon (a lehetséges elektrolit/elektrolit csatlakozásokat kivéve, itt lép fel az ún. „diffúziós potenciál”) lezajló valamennyi töltésátlépési folyamatra, valamint a fázisokon belül végbemenő kémiai folyamatokra is egyensúly áll fenn.



A fentiek szerint a mérési utasítással definiált elektromotoros erő („műveleti definíció”) tartalmazza a nemegyensúlyi diffúziós potenciált is.

A „diffúziós potenciál” szemléltető ábrája a „Frakk, a macskák réme” című alpműben



Az elektródpotenciál (ε vagy E)

Egy olyan elektrokémiai cella elektromos potenciálkülönbsége, amely celladiagramjának bal oldalán feltüntetett elektród egyensúlyi állapotban van.

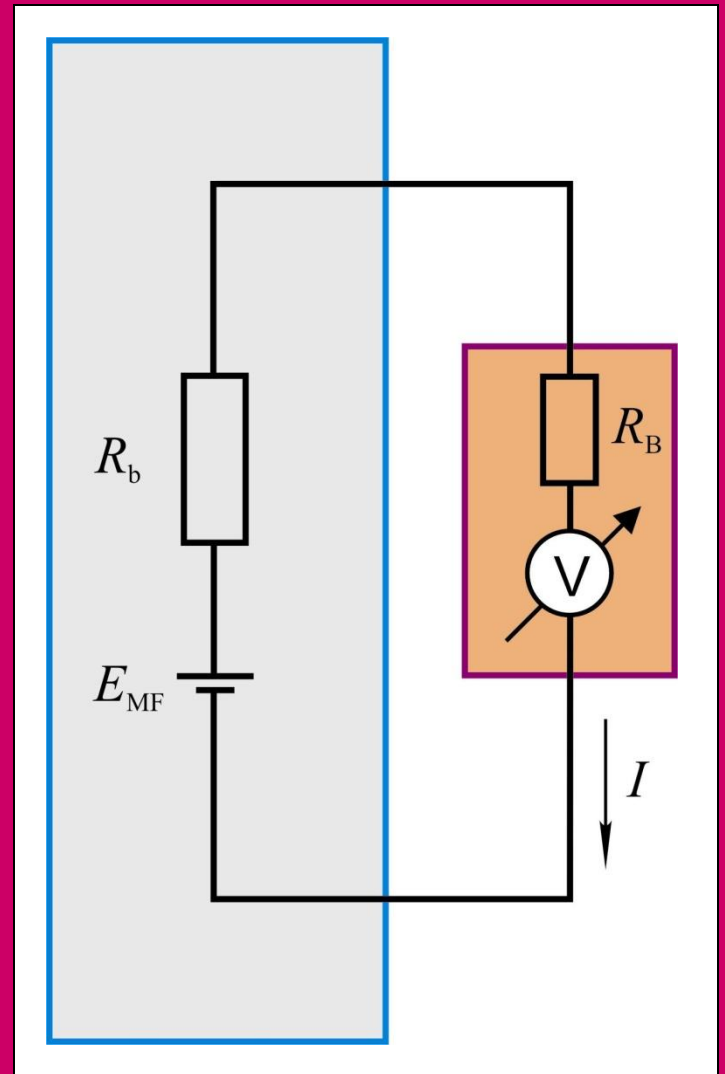
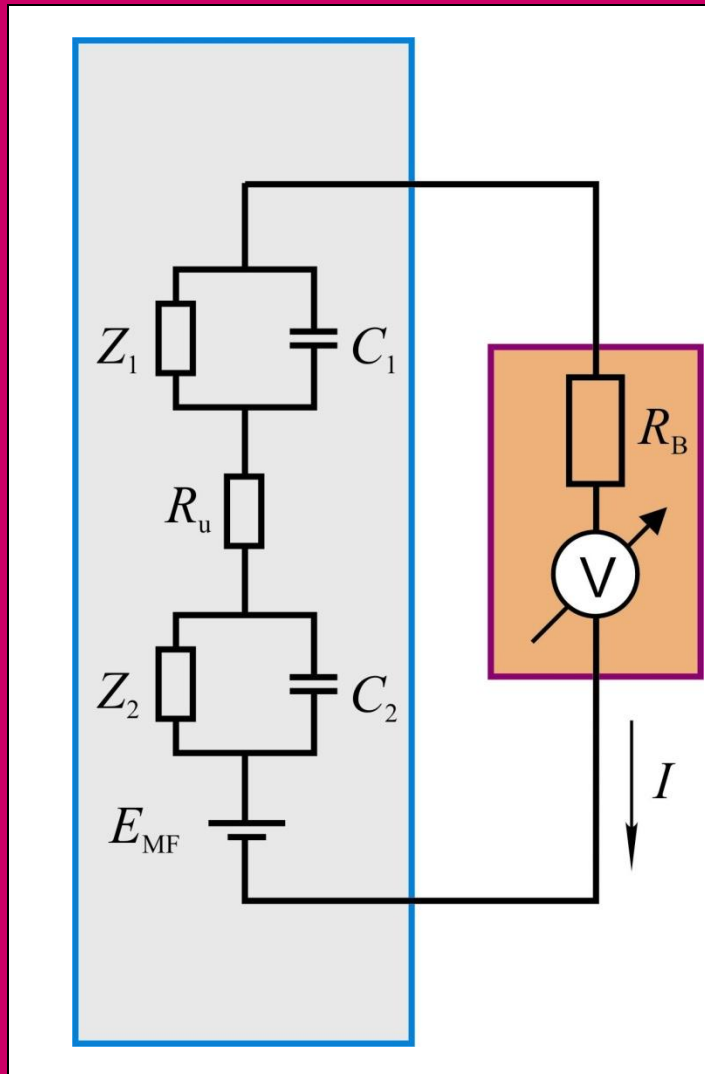
A mért potenciálkülönbség ekkor a jobb oldali elektródnak a bal oldalra vonatkoztatott elektródpotenciálja.

A definíció alapján nyilvánvaló, hogy ha elektródpotenciálról beszélünk, akkor mindig meg kell adni az alkalmazott összehasonlító (referencia) elektródot is.

Ha a vizsgált (jobb oldali) elektród is egyensúlyi állapotban van, akkor a mért elektródpotenciál az ún. **egyensúlyi elektródpotenciál** (ε_e vagy E_e), vagy egyszerűen egyensúlyi potenciál.

A korábbi definíciók alapján nyilvánvaló, hogy ennek értéke – az elektrokémiai cella esetében használt nómenklatúrának megfelelően – az adott cella elektromotoros erejével egyenlő.

Az E_{MF} mérése nagy bemenő ellenállású voltmérővel



A cella elektromotoros ereje: E_{MF}

A cella belső ellenállása: R_b

A voltmérő belső ellenállása: R_B

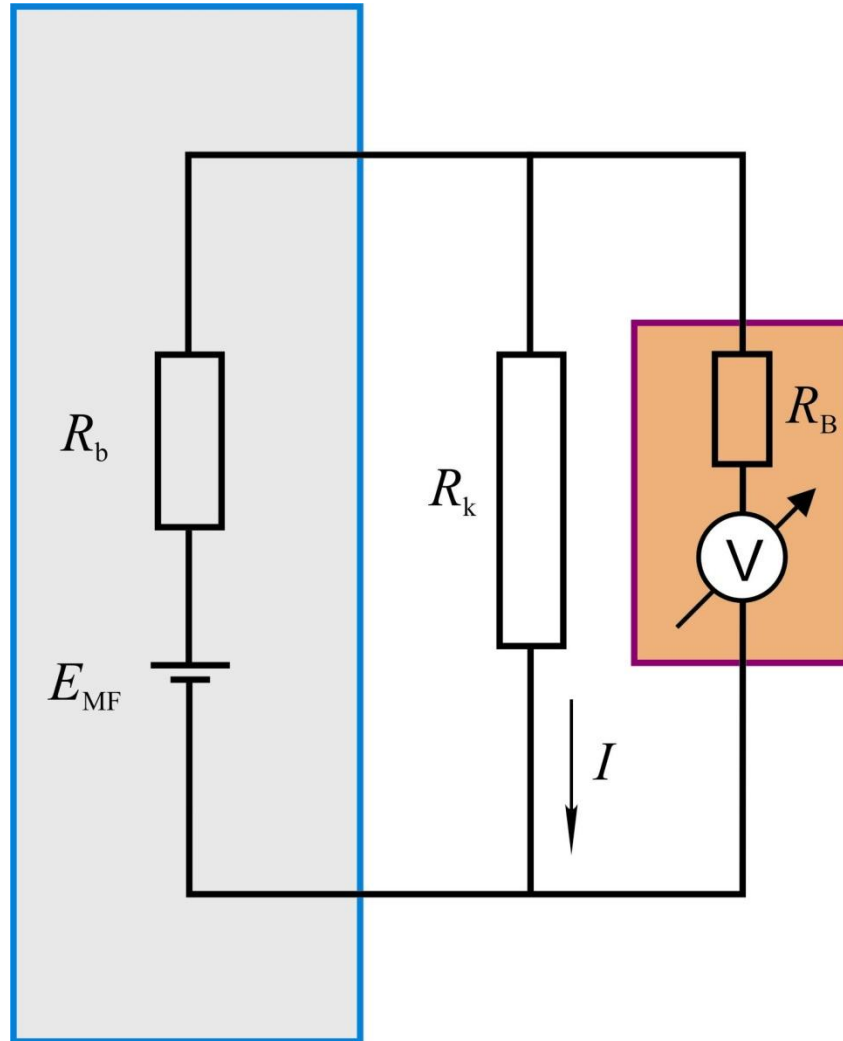
A körben folyó áram: I

A voltmérő az E_k kapocsfeszültséget mutatja. (Ez esik az R_B belső ellenálláson.)

$$I = E_{MF} / (R_b + R_B) \quad I = E_k / R_B \quad \frac{E_{MF}}{R_b + R_B} = \frac{E_k}{R_B}$$

$$E_k = E_{MF} \frac{R_B}{R_b + R_B} = E_{MF} \frac{R_B + R_b - R_b}{R_b + R_B} = E_{MF} \left(1 - \frac{R_b}{R_b + R_B} \right)$$

$$\lim_{R_B \rightarrow \infty} E_k = E_{MF} \quad \text{illetve} \quad E_k \approx E_{MF} \quad , \text{ ha } R_B \text{ „elég nagy”}.$$



R_k : („terhelő”) ellenállás („fogyasztó”)

R_B : A voltmérő bemenő ellenállása

R_b : A cella „belső ellenállása”

E_{MF} : elektromotoros erő

Az elektromotoros erő (E_{MF}) és a belső ellenállás (R_b) meghatározásához különböző, ismert nagyságú ellenállásokat (R_k) kapcsolunk a cellára.

Mérjük a körben folyó I áramot és/vagy az E_k kapcsolcs feszültséget (a „terhelő ellenállásokra” eső feszültséget).

A belső ellenállás és az elektromotoros erő meghatározása

$$E_k = E_{MF} - R_b \cdot I = E_{MF} - R_b \cdot \frac{E_k}{R_k}$$

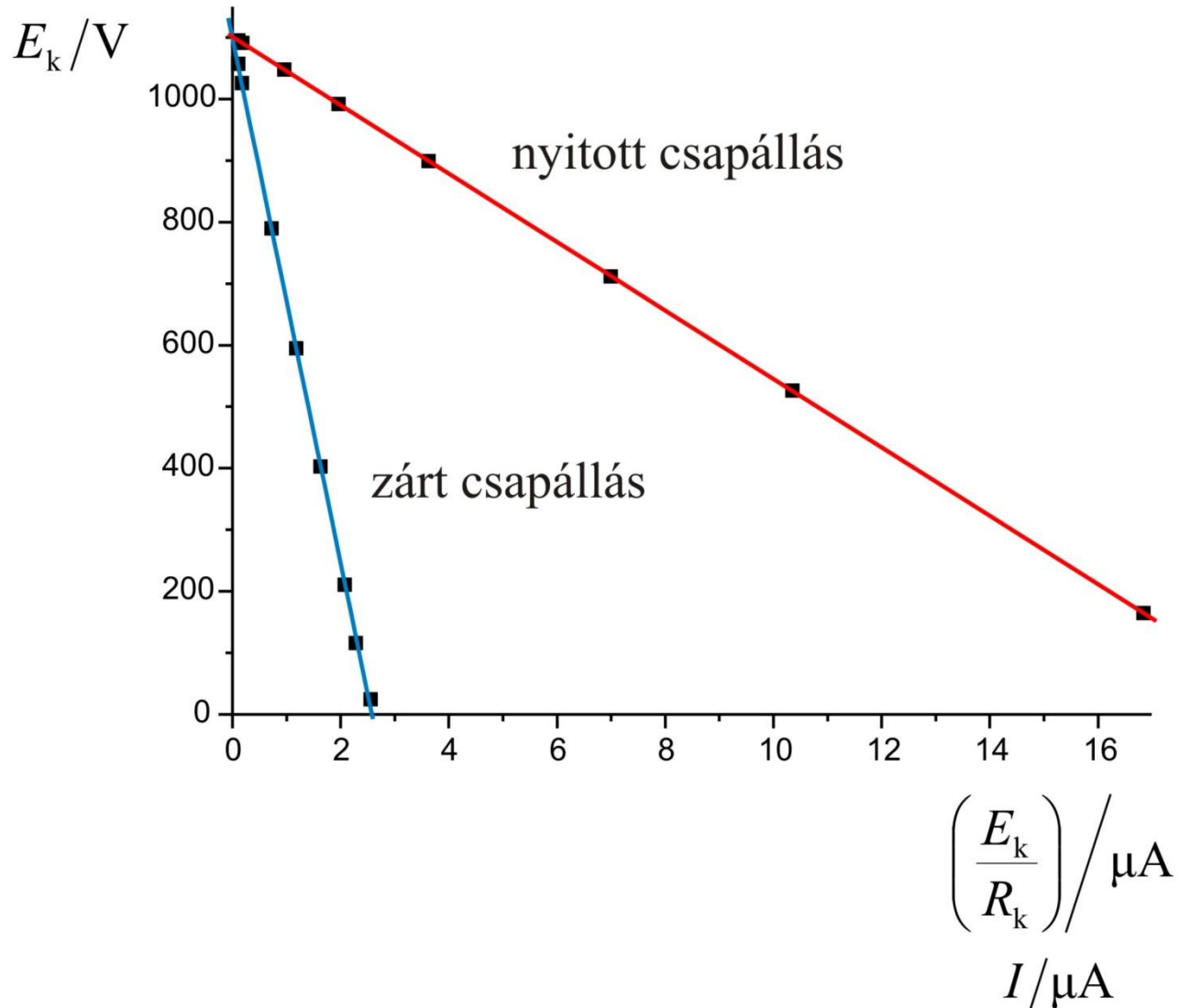
$$Y = a + bX \Rightarrow b = -R_b, \quad a = E_{MF}$$

Az egyenesek két paraméterének meghatározása:

Mérési adatok:

Zárt csapállás esetén			Nyitott csapállás esetén		
$R_k/k\Omega$	E_k/mV	$(E_k/R_k)/\mu A$	$R_k/k\Omega$	E_k/mV	$(E_k/R_k)/\mu A$
9,800	25	2,551	9,800	165	16,84
50,80	116	2,283	50,80	526	10,35
101,8	211	2,073	101,8	712	6,994
248,3	403	1,623	248,3	899	3,621
505,2	595	1,178	505,2	992	1,964
1096	790	0,7208	1096	1048	0,9562
5930	1026	0,1730	5930	1091	0,1840
10250	1057	0,1031	10250	1095	0,1068

A kapcsolófeszültség a külső körben folyó áram függvényében



Nyitott csapállás:

Az illesztett egyenes két paramétere:

$$a = 1,10097 \text{ V}$$

$$b = -5,55815 \cdot 10^4 \Omega$$

A paraméterek szórása:

$$S_a = 1,7368 \cdot 10^{-4} \text{ V}$$

$$S_b = 22,9654 \Omega$$

Zárt csapállás:

Az illesztett egyenes két paramétere:

$$a = 1,09812 \text{ V}$$

$$b = -4,26157 \cdot 10^5 \Omega$$

A paraméterek szórása:

$$S_a = 4,6700 \cdot 10^{-3} \text{ V}$$

$$S_b = 2911,83 \Omega$$

Nyitott csapállás:

A meredekség megbízhatósági (konfidencia) intervalluma (Ha statisztikus biztonság 95%, akkor $\alpha = 5\%$, $f = n - 2 = 6$, $t_\alpha = 2,447$.)

$$b \pm t_\alpha \cdot S_b = (-55581,46 \pm 56,19) \Omega$$

Innen a galvánecella belső ellenállásának hibahatárai ($R_b = -b$):

$$\underline{\underline{R_b = (55,581 \pm 0,056) \text{ k}\Omega}}$$

A tengelymetszet (a) megbízhatósági intervalluma:

$$a \pm t_\alpha \cdot S_a = (1,10097 \pm 0,00042) \text{ V}$$

A galvánecella elektromotoros erejének hibahatárai:

$$\underline{\underline{E_{MF} = (1,10097 \pm 0,00042) \text{ V}}}$$

Zárt csapállás:

A meredekség megbízhatósági (konfidencia) intervalluma (Ha statisztikus biztonságnak 95% -ot választjuk, akkor $\alpha = 5\%$, $f = n - 2 = 6$, $t_\alpha = 2,447$.)

$$b \pm t_\alpha \cdot S_b = (-426157 \pm 7125) \Omega$$

Innen a galvánelella belső ellenállásának hibahatárai ($R_b = -b$):

$$\underline{\underline{R_b = (426,2 \pm 7,1) \text{ k}\Omega}}$$

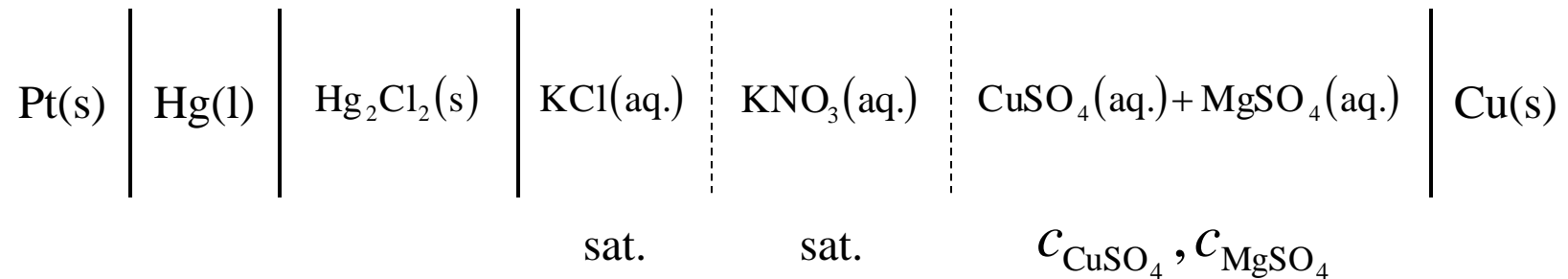
A tengelymetszet (a) megbízhatósági intervalluma:

$$a \pm t_\alpha \cdot S_a = (1,09812 \pm 0,01143) \text{ V}$$

A galvánelella elektromotoros erejének hibahatárai:

$$\underline{\underline{E_{MF} = (1,098 \pm 0,013) \text{ V}}}$$

Állítsuk össze az alábbi cellát, és mérjük meg az elektromotoros erejét!



Ügyelnünk kell arra, hogy az oldat ionerőssége állandó legyen, ezért a hígítást 0,1 mol/dm⁻³ koncentrációjú magnézium-szulfát oldattal végezzük.

$$c_{\text{CuSO}_4} + c_{\text{MgSO}_4} = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Az elektromotoros erő a réz-szulfát koncentrációjának függvényében

$c_{\text{Cu}^{2+}} / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$\lg\left(\frac{c_{\text{Cu}^{2+}}}{\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}}\right)$	E_{MF} / V
0,0010	-3,000	-0,001
0,0032	-2,495	0,013
0,010	-2,000	0,029
0,032	-1,495	0,044
0,100	-1,000	0,059

A cella elektromotoros ereje a réz-szulfát koncentrációjának függvényében

