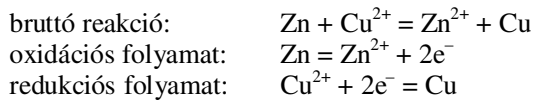


9. Elektrokémia

kísérlet: vasszög réz-szulfát oldatban
cink reszelék réz-szulfát oldatban



Tegyük egy rézlemez réz-szulfát oldatba! Rövid idő elteltével a réz – oldat határfelületen egyensúly áll be. A rézatomok folyamatosan cserélődnek az oldatban lévő rézionokkal (azaz a felületeken töltésátlépés történik), de ezeknek az ellentétes irányú folyamatok ($Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu$ és $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^{-}$) egyenlő sebességgel zajlanak.

Járjunk el hasonlóan egy cink lemezzel és cink-szulfát oldattal.

Kössük össze e két rendszert valamilyen jó áramvezető oldattal (például tömény kálium-nitrát oldattal), majd zárjuk elektromosan rövidre a réz és a cink lemezt!

Ekkor az egyes lemezek felületén az ellentétes irányú folyamatok sebessége már nem fog megegyezni!

A lejátszódó folyamatok: $Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu$, $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^{-}$

Azaz oxidációs és redukációs folyamatokat térben szétválasztottuk!

Az így összeállított rendszer az úgynevezett Daniell-elem.

Ez a berendezés egy elektrokémiai cella.

Ekkor a bruttó reakciót ($Zn + Cu^{2+} = Zn^{2+} + Cu$) **cellareakciónak**, az oxidációs illetve redukációs folyamatokat pedig **elektrodreakciónak** nevezzük.

kísérlet: különböző fémek almában grafithez képest mérve

ezek nem túl jól definiált rendszerek, közltsük meg tudományosabban:

Definiáljuk a fontosabb fogalmakat!

elektrod: olyan legalább kétfázisú rendszer, amelyben az egyik fázis elektronvezető, a másik ionvezető

elektrokémiai cella: legalább két, egymással érintkező elektródból álló rendszer kétféleképpen működtethető: galváncellaként és elektrolizáló cellaként

galváncella: olyan elektrokémiai cella, amelyben az önként végbemenő kémiai folyamat energiaváltozása elektromos munkavégzéssé alakítható

elektrolizáló cella: olyan elektrokémiai cella, amelyben elektromos árammal kémiai változást idézünk elő, azaz elektrolizálunk

elektrolízis: elektromos árammal kémiai változást idézünk elő

Elektrodok csoportosítása:

elsőfajú elektródok: egy elem saját ionját tartalmazó elektrolitoldatba vagy olvadékba merül

fém elektród, pl. rézelektrod

gázelektrod, pl. hidrogénelektrod

másodfajú elektródok: egy fém saját saját rosszul oldódó sójával és a só anionját tartalmazó elektrolitoldattal vagy olvadékkal érintkezik

pl. ezüst/ezüst-klorid elektród, kalomelektrod

potenciáljukat az anion koncentrációja határozza meg, könnyedén állandó értéken tartható

redoxielektrodok elektródok: egy inert fém érintkezik egy anyag oxidált és redukált formáját egyaránt tartalmazó fázissal

pl. Fe^{2+}/Fe^{3+} elektród

inert fém: például platina

Az elektrokémiai cella tömör leírása: a **celladiagram**

A celladiagramnak minden olyan információt tartalmaznia kell a celláról, ami annak fizikai megvalósításához, reprodukálásához szükséges.

Azaz meg kell adni valamennyi fázis összetételét és halmazállapotát. 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 Daniell-elem celladiagramja:

$\text{Cu(s)} \mid \text{Zn(s)} \mid \text{ZnSO}_4(\text{aq}), c(\text{ZnSO}_4) \mid \text{áramkulcs (telített KNO}_3\text{-oldat)} \mid \text{CuSO}_4(\text{aq}), c(\text{CuSO}_4) \mid \text{Cu(s)}$

A galványcella E **elektromos potenciálkülönbsége (kapocsfeszültsége)** 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.

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.

Mekkora ez az elektromos potenciálkülönbség? Függ attól, hogy milyen fogyasztót kötünk a cellára...

A maximális potenciálkülönbség (feszültség) viszont jellemző a cellára, ez lesz az **elektromotoros erő**.

Az elektromotoros erőt mérési utasítással definiáljuk:

A **galványcella elektromotoros ereje** (E_{MF}) a kapocsfeszültség ama határértéke, amikor a cella külső áramkörében nem folyik áram ($I = 0$), és ha a celladiagramban feltüntetett fázishatárokon (kivéve a lehetséges elektrolit/elektrolit csatlakozásokat, itt lép fel az ún. „diffúziós potenciál”, $\Delta\phi_{diff}$) lezajló valamennyi töltésátlépésre, valamint a fázisokon belül végbemenő kémiai folyamatokra is egyensúly áll fenn.

„a cella külső áramkörében nem folyik áram ($I = 0$)” biztosítása: több lehetőség, legegyszerűbb egy úgynevezett nagy bemenő voltmérő használata

kísérlet: a Daniell-elem elektromotoros erejének megmérése

elektromotoros erő: az egész cellára vonatkozó mennyiség

Az egyes elektródokra vonatkozó mennyiségek: az elektródpotenciál (ε), egyensúlyi elektródpotenciál (ε_e).

Az elektródpotenciál (ε) egy olyan galványcella elektromos potenciálkülönbsége, amely celladiagramjának bal oldalán feltüntetett elektród egyensúlyi állapotban van. A mért potenciálkülönbséget ekkor a jobb oldali elektródnak a bal oldalra vonatkoztatott elektródpotenciálja.

Mindig meg kell adni az alkalmazott összehasonlító (referencia) elektródot is!

Az elektródpotenciál skála relatív! Megegyezés szerinti nulla pontja a standard hidrogénelektrod.

A hidrogénelektrod felépítése. Rajz.

az elektródreakció: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2(\text{g})$

standard hidrogénelektrod: a hidrogén nyomása, a hőmérséklet, a hidrogénion aktivitása a megállapodás szerinti érték (1 atm, 298,15K, 1).

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

Mit jelent a gyakorlatban az $I = 0$? A méréshez mindenképpen kell valamekkora áramnak átfolyjni a galványcellán. A lényeg, hogy ezzel ne zavarjuk meg a fém/folyadék határfelületeken beálló egyensúlyokat.

Egyensúlyban ezeken a felületeken folyamatosan töltésátlépés történik, de az ellentétes irányú folyamatok

(például $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ és $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$) egyforma sebességgel zajlanak. Ha áram folyik át az elektródon, akkor az egyik irányú folyamat gyorsabbá válik a másikkal. Ekkor az elektród potenciálja eltér az egyensúlyi potenciáltól, neve polarizációs potenciál lesz.

$$E_{MF} = \varepsilon_e (\text{jobb oldali}) - \varepsilon_e (\text{bal oldali}) + \Delta\phi_{\text{diff}}$$

A fenti, méréssel definiált mennyiségeknek meg vannak a termodinamikailag definiált párjai:

elektromotoros erő – cellareakció potenciálja (E_{cell})

egyensúlyi elektródpotenciál – elektródreakció potenciálja

$$E_{\text{cell}} = -\frac{\Delta_r G}{zF}$$

$$E_{\text{cell}} = \varepsilon_r (\text{jobb oldali}) - \varepsilon_r (\text{bal oldali})$$

Célszerű az elektromotoros erő mérése során a diffúziós potenciált lecsökkenteni (ha lehet gyakorlatilag kiküszöbölni), mert ekkor mért elektromotoros erő közelít a cellareakció potenciáljához. Ehhez tömény KCl-os vagy KNO_3 -os oldatot/agar-agar-gélt helyezünk az elektródok közé áramkulcsnak.

Az elektródreakció potenciáljára felírható az úgynevezett Nernst-egyenlet:

$$\varepsilon_r = \varepsilon_r^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}}$$

ε_r^0 elektródreakció standardpotenciálja, T a termodinamikai hőmérséklet, R az egyetemes gázállandó, z a cellareakció töltésszám változása, az F a Faraday állandó (96485 C/mol), a_{ox} és a_{red} pedig az elektród potenciálját meghatározó oxidált és redukált forma aktivitása.

Az elektrokémiai táblázatokban az egyes elektródreakciókra vonatkozó ε_r^0 értékek találhatóak meg.

A Daniell-elem elektródjaira:

$$\text{rézelektrod: } \varepsilon_{r, \text{Cu} / \text{Cu}^{2+}} = \varepsilon_{r, \text{Cu} / \text{Cu}^{2+}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}}$$

$$\text{cinkelektrod: } \varepsilon_{r, \text{Zn} / \text{Zn}^{2+}} = \varepsilon_{r, \text{Zn} / \text{Zn}^{2+}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}}$$

Az aktivitásokról áttérve koncentrációkra:

$$\text{rézelektrod: } \varepsilon_{r, \text{Cu} / \text{Cu}^{2+}} = \varepsilon_{\text{Cu} / \text{Cu}^{2+}}^{i0} + \frac{RT}{2F} \ln c_{\text{Cu}^{2+}}$$

$$\text{cinkelektrod: } \varepsilon_{r, \text{Zn} / \text{Zn}^{2+}} = \varepsilon_{r, \text{Zn} / \text{Zn}^{2+}}^{i0} + \frac{RT}{2F} \ln c_{\text{Zn}^{2+}}$$

$\varepsilon_{r, \text{Cu} / \text{Cu}^{2+}}^{i0}$ a formális standard elektródpotenciál (formális elnevezést kap, mert koncentrációra vonatkozik)

Az elektródreakció potenciálok megfeleltethetők a mérhető az egyensúlyi elektródpotenciáloknak.

A diffúziós potenciált kiküszöböltnek tekintve (kettős szaggatott vonal jelölés a celladiagramban!) a cella elektromotoros erejét a következőképpen írhatjuk fel:

$$E_{MF} = \varepsilon_e (\text{jobb oldali}) - \varepsilon_e (\text{bal oldali}) = \varepsilon_{r, \text{Cu} / \text{Cu}^{2+}} - \varepsilon_{r, \text{Zn} / \text{Zn}^{2+}} = \varepsilon_{\text{Cu} / \text{Cu}^{2+}}^{i0} + \frac{RT}{2F} \ln c_{\text{Cu}^{2+}} - \varepsilon_{\text{Zn} / \text{Zn}^{2+}}^{i0} - \frac{RT}{2F} \ln c_{\text{Zn}^{2+}}$$

átrendezve:

$$E_{MF} = \varepsilon_{\text{Cu} / \text{Cu}^{2+}}^{i0} - \varepsilon_{\text{Zn} / \text{Zn}^{2+}}^{i0} + \frac{RT}{2F} \ln c_{\text{Cu}^{2+}} - \frac{RT}{2F} \ln c_{\text{Zn}^{2+}} = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln c_{\text{Cu}^{2+}} - \frac{RT}{2F} \ln c_{\text{Zn}^{2+}}$$

Ez alapján elektromotoros erő mérésevel ionkoncentrációk meghatározása nyílik lehetőség.

koncentrációs elemek

az elektródok azonosak, de valamely komponens koncentrációja eltérő, például

$\text{Ag}(\text{sz}) \mid \text{AgNO}_3(\text{aq}), c_1(\text{AgNO}_3) \mid \text{áramkulcs (telített } \text{KNO}_3\text{-oldat)} \mid \text{AgNO}_3(\text{aq}), c_2(\text{AgNO}_3) \mid \text{Ag}(\text{sz})$

c_1 eltér c_2 -től

elektrokémiai áramforrások

Milyenek a gyakorlatban áramtermelésre jól használható galvánelemek?

- biztonságosan működnek
- környezetet kevésbé terhelik
- stabil feszültséget szolgáltatnak
- nagy áramot tudnak leadni
- kapacitásuk (a tárolt energia mennyisége) nagy
- olcsók
- méretük, súlyuk kicsi

primer elemek (avagy galvánelemek): működésük során anyaguk elhasználódik és nem regenerálható

szekunder elemek (avagy akkumulátorok): működésük során anyaguk elhasználódik, de regenerálható

tüzelőanyag-elemek: működés során elhasználódó anyagokat kívülről juttatjuk be a cellába

mindegyikre példát bemutatni (ceruzaelem, NiCd, Ni-MH akkumulátor, ólomakkumulátor, üzemanyagcellás kiasutó)

primer elemek

1799-1800 Volta oszlop: réz-cink, majd ezüst-cink korongok felváltva, közöttük sós vízzel átitatott textil vagy papír

1836 Daniell-elem (J.F. Daniell)

1841 cink-szén elem (R.W. Bunsen)

1867 Leclanché-elem (G. Leclanché)

1958 lítiumelemek

szekunder elemek:

1859 ólomakkumulátor (G. Planté)

1899 nikkkel-kadmium akkumulátor (Junger)

1900 lúgos akkumulátor (T.A. Edison)

nikkel-fémhidrid akkumulátor

tüzelőanyag-elemek:

1838 Grove víz elektrolízise során keletkezett oxigén és hidrogén az áram kikapcsolása után reagál, ellentéző irányú áram kezd el folyni

- szilárd polimerelektrolit membránt tartalmazó elemek – protoncserélő membrán, csak a H^+ -t engedi át, Gemini űrhajó, majd később Nafion (perfluorozott szulfonsav membrán), ilyen van a kisautóban

- alkálikus tüzelőanyag-elem – Apolló űrhajó, űrkompek

- foszforsav tüzelőanyag-elem – kisebb épületek, autóbuszok

- karbonátos cellák – jelentős, folyamatos áram- és hőforrások

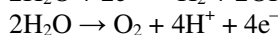
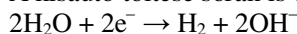
- szilárd oxidos tüzelőanyag-elem – ipari áramforrás

Az elektrolízis

Nézzük a Daniell-elemet! Kapcsoljunk rá az elektromotoros erejénél nagyobb feszültséget ellentétes polaritással!

Ekkor az elektródreakciók a galvánelemben tapasztaltakkal ellentétes irányban játszódnak le, elektrolízis történik: $Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$, $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$, a bruttó reakció $Cu + Zn^{2+} = Cu^{2+} + Zn$

A kisautó töltése során is elektrolizáltunk. Az elektródreakciók:



tudjuk, hogy $I=Q/t$, ahol Q a töltés, t az idő

vezessük be az áramsűrűséget: $j=I/A$, ahol I az áramerősség, A az elektród felülete

a kémiai reakció sebességével az áramsűrűség van közvetlen kapcsolatban:

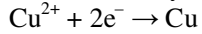
$j=z*F*v$, ahol F a Faraday állandó (96485 C/mol), v a felülettel osztott reakciósebesség.

Az elektrolízis során keletkezett anyagok mennyisége és az ehhez szükséges töltés közötti kapcsolat:

$$n=Q/(z*F)$$

Elektrolizáljunk réz-szulfát oldatot 2 A áramerősséggel 1 óráig. Hány g réz vált le a katódon?

Az elektródfolyamat:



$$Q = I * t = 2 \text{ A} * 1 \text{ óra} = 2 \text{ C/s} * 3600 \text{ s} = 7200 \text{ C}$$

$$n_{\text{e}^{-}} = Q / F = 7200 \text{ C} / (96485 \text{ C/mol}) = 0,0746 \text{ mol}$$

$$n_{\text{Cu}} = n_{\text{e}^{-}} / 2 = 0,0373 \text{ mol}$$

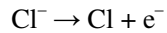
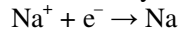
$$M_{\text{Cu}} = 63,5 \text{ g/mol}$$

$$m_{\text{Cu}} = n_{\text{Cu}} * M_{\text{Cu}} = 0.0373 \text{ mol} * 63,5 \text{ g/mol} = \mathbf{2,37\text{g}}$$

Mekkora feszültséget kell a cellára kapcsolni a tartós elektrolízis eléréséhez? Valamivel nagyobb, mint a cella elektromotoros ereje. Ez a bomlásfeszültség. Rosszul definiált mennyiség!

Elektrolizáljunk nátrium-klorid oldatot platina elektródok között!

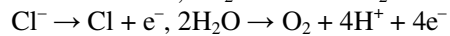
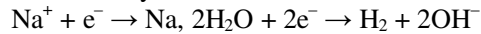
lehetséges elektródfolyamatok:



a nátrium-ionok a katód, a klorid-ionok az anód felé mozdulnak, majd megtörténik a töltésátlépés (redukció, illetve oxidáció), a keletkezett klóratomok klórmolekulákká egyesülnek

Elektrolizáljunk nátrium-klorid oldatot indifferens elektródok között!

lehetséges elektródfolyamatok:



nem egyértelmű mi történik!

Platina elektródok között elektrolizálva a katódon a víz redukálódik (és hidrogén fejlődik), az anódon a klorid-ionok redukálódnak (és klór fejlődik).

Higanykatód és szén anód között elektrolizálva katódon a nátrium-ion redukálódik (és nátrium-amalgám képződik), az anódon a kloridionok redukálódnak (és klór fejlődik).

Miért van ez az eltérés? A különböző elektródfémeken az egyes folyamatok sebessége ugyanazon a potenciálon eltérő. A hidrogén fejlődés higanyon nagyon gátolt, ezért nagyon lassú, helyette a nátrium-ionok redukálódnak.

kísérlet: réz kiválása vaszögön, a Daniell-elem bemutatása, elektromotoros erejének mérése