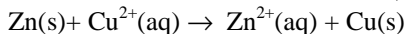


IV.1. Galvánelemek (elemek)

Elv: redoxi folyamatban a kémiai energia elektromos energiává alakítása.

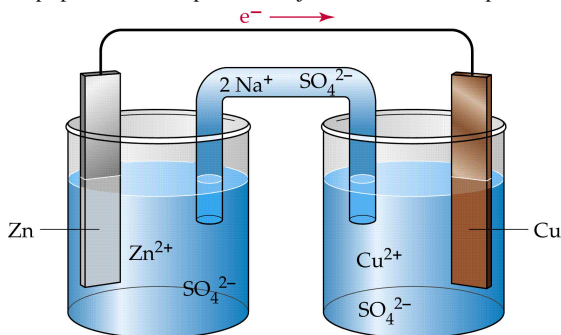
Zn-lemezt Cu-szulfát oldatba mártva, redoxi reakció:



Válasszuk szét a két részfolyamatot úgy, hogy az elektronátadás áramot termeljen; teljes áramkörhöz: sóhíd is kell!

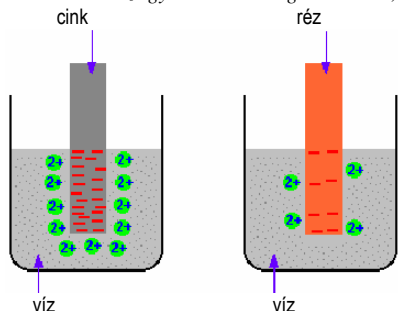
Történelmileg alapeset: a Daniell-elem.

http://wps.prenhall.com/wps/media/objects/602/616516/Chapter_18.html



Hogyan képzeljük el az elektródok működését?

Fémlemez vízbe mártva: bizonyos hajlammal pozitív ionok mennek az oldatba; ez ellen hat a lemez egyre növekvő negatív töltése;



egy idő után dinamikus egyensúly alakul ki. Az ábra azt illusztrálja, hogy a Zn nagyobb hajlammal oldódik mint a Cu => a cinklemez negatívabb lesz a réznél. Ha teljes áramkört készítenek, mint a felső ábrán, akkor elektronok vándorolnak a cinkről a rézre; a kör teljességéhez szükség van a sóhídra, a cella belsejében ionok viszik a töltést.

A galvánelem definíciójára: **celladiagram**

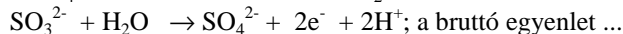
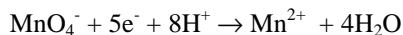


– anód, ahol oxidáció + katód, ahol redukció

Elvben bármilyen redoxi reakció felhasználható, pl.:



Félreakciókat is praktikus írni: pl. permanganáttal szulfidot szulfáttá oxidálva:



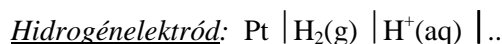
Cellapotenciál (ε): az a feszültség, melyet a galvánelem két elektródja között mérünk; ezen belül, elvi határértékként definiált az *elektromotoros erő*, mely a teljesen terhelésmentes elemre (áramerősség tart a zérushoz) vonatkozik. (Ha hangsúlyozni akarjuk a különbséget, a terhelés alatt mért, alacsonyabb érték a *kapocsfeszültség*.)

ε-t szeretnénk a két elektródra jellemző adat különbségeként definiálni.

Abszolút potenciál nem mérhető, ezért:

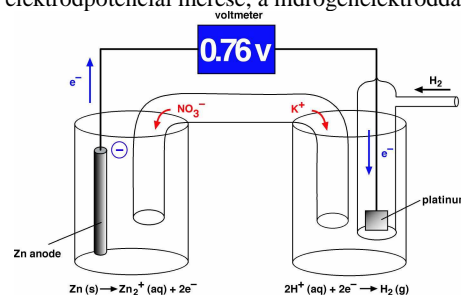
Elektródpotenciál. A standard hidrogénelektroddal szemben mért cellapotenciál.

Standard elektródpotenciál: összes koncentráció 1 M és a nyomás p = 1 atm (hőmérsékletet külön kell megadni).



Savas oldaton hidrogént buborékoltatunk át, elektród pl. platina.

Pl. a Zn elektródpotenciál mérése, a hidrogénelektroddal



szemben:

A cellapotenciál így két elektródpotenciál különbsége:

$$\epsilon^{\circ}_{\text{cella}} = \epsilon^{\circ}(+) - \epsilon^{\circ}(-)$$

Standard redoxipotenciálok, 25°C-on.

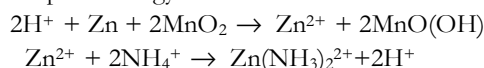
Oxidizing Agent	Reducing Agent	Reduction Potential/V
Li ⁺ + e ⁻ =	Li	-3.04
Na ⁺ + e ⁻ =	Na	-2.71
Mg ⁺² + 2e ⁻ =	Mg	-2.38
Al ⁺³ + 3e ⁻ =	Al	-1.66
2H ₂ O(l) + 2e ⁻ =	H ₂ (g) + 2OH ⁻	-0.83
Zn ⁺² + 2e ⁻ =	Zn	-0.76
Cr ⁺³ + 3e ⁻ =	Cr	-0.74
Fe ⁺² + 2e ⁻ =	Fe	-0.41
Cd ⁺² + 2e ⁻ =	Cd	-0.40
Ni ⁺² + 2e ⁻ =	Ni	-0.23
Sn ⁺² + 2e ⁻ =	Sn	-0.14
Pb ⁺² + 2e ⁻ =	Pb	-0.13
Fe ⁺³ + 3e ⁻ =	Fe	-0.04
2H ⁺ + e ⁻ =	H ₂	0.00
Sn ⁺⁴ + 2e ⁻ =	Sn ⁺²	+0.15
Cu ⁺² + e ⁻ =	Cu ⁺	+0.16
Cu ⁺² + 2e ⁻ =	Cu	+0.34
I ₂ (s) + 2e ⁻ =	2I ⁻	+0.54
Fe ⁺³ + e ⁻ =	Fe ⁺²	+0.77
Ag ⁺ + e ⁻ =	Ag	+0.80
Hg ⁺² + 2e ⁻ =	Hg	+0.85
ClO ⁻ + H ₂ O + 2e ⁻ =	Cl ⁻ + 2OH ⁻	+0.90
NO ₃ ⁻ + 4H ⁺ + 3e ⁻ =	NO + 2H ₂ O	+0.96
Br ₂ + 2e ⁻ =	2Br ⁻	+1.07
IO ₃ ⁻ + 6e ⁻ + 6H ⁺ =	I ⁻ + 3H ₂ O	+1.08
O ₂ + 4H ⁺ + 4e ⁻ =	2H ₂ O	+1.23
Cr ₂ O ₇ ⁻² + 14H ⁺ + 6e ⁻ =	2Cr ⁺³ + 7H ₂ O	+1.33
Cl ₂ + 2e ⁻ =	2Cl ⁻	+1.36
MnO ₄ ⁻² + 8H ⁺ + 5e ⁻ =	Mn ⁺² + 4H ₂ O	+1.49
S ₂ O ₈ ⁻² + 2e ⁻ =	SO ₄ ²⁻	+2.05
F ₂ + 2e ⁻ =	2F ⁻	+2.87

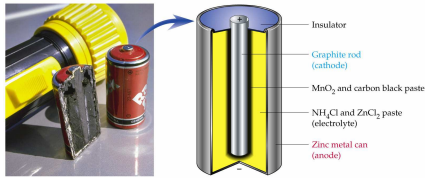
A redoxi reakciók iránya: a pozitívabb standardpotenciálú rendszer oxidálja a negatívát (kevésbé pozitívát).

Pontosítás: a redoxipotenciál a koncentrációtól is függ, l. alább, Nernst-képlet. A folyamat addig tart, amíg az elektródpotenciálok kiegyenlítődnek (cellapotenciál zérus lesz).

Galvánelemek a gyakorlatban

1. Leclanché „szárazelem” (a hagyományos, legolcsóbb); elektródok: grafit, cink; elektrolyt: NH₄Cl–MnO₂–szénpor, nedves pép. Működési mechanizmusa nem teljesen tisztázott, a lényege: Mn(IV)→Mn(III), ill. Zn→Zn²⁺, utóbbi amminkomplexbé megy:

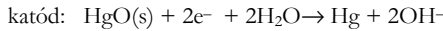
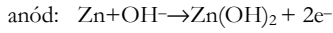




Leclanché-elem

2. **Alkalikus:** „higanyos” (valójában higany-oxid, kis gombalemegek)

Cinkre az alapreakció: $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$, de lúgos közegben:

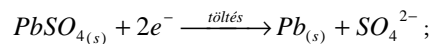
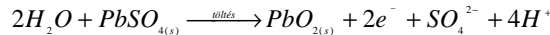


3. **Alkalikus ezüstoxid:**

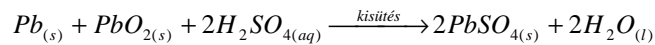


Újratölthető cellák : **akkumulátorok**

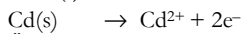
1. **Savas akkumulátor** (pl. ólomakkumulátor)



Bruttó reakció:



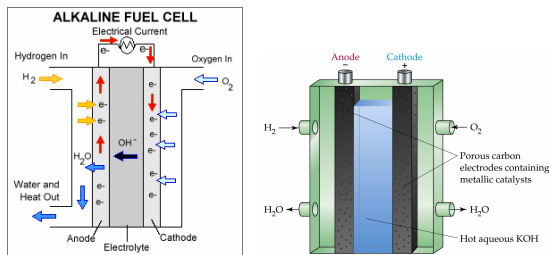
2. **Alkalikus akkumulátorok** (pl. Ni-Cd)



Üzemyanyagcellák Speciális galváncella, melyben az „üzemyanyagot” (pl. oxigént és hidrogént) folyamatosan vezetik be.

A reakció kellő sebességét **katalizátor** biztosítja.

www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/fuelcells/images/; ps.prenhall.com/wps/media/objects/602/616516/Chapter_18.html



IV.2. Elektrolízis

Elv: elektromos energiából kémiai energia (külső áramforrással kémiai -redoxi - változást csinálunk.

Vegyiparban: pl. NaCl, Al₂O₃ (timföld) elektrolízise

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

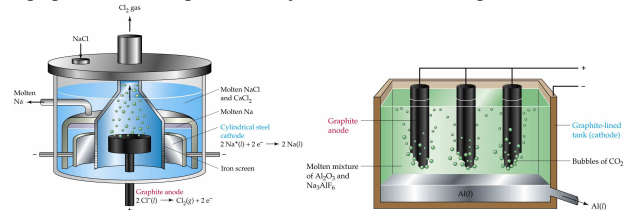
1 mól elektron töltése 96494 C (Faraday-szám)

Bontási feszültség: elektrolízis során galvánelem jön létre, mely szembe hat. Minimum ekkora potenciált kell a cellára kapcsolni, hogy folyamatos áram legyen.

Egy elektródra vonatkoztatva: **leválási potenciál.**

Nagyipari **olvadékelektrolízisek:**

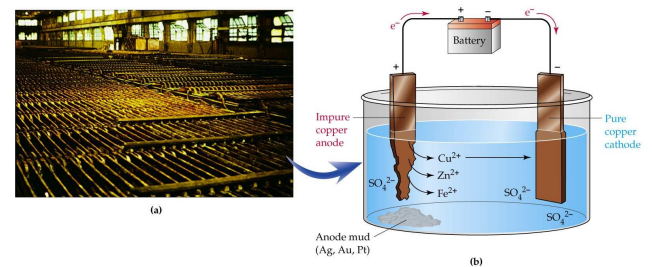
wps.prenhall.com/wps/media/objects/602/616516/Chapter_18.html



a. Cross-sectional view of a **Downs cell** for commercial production of **sodium** metal by electrolysis of molten sodium chloride.

b. An electrolytic cell for production of **aluminum** by the Hall-Heroult process. Molten aluminum metal forms at the graphite cathode that lines the cell. Because molten aluminum is more dense than the Al₂O₃-Na₃AlF₆ mixture, it collects at the bottom of the cell and is drawn off periodically.

Elektrolízis vizes oldatban: **rézraffinálás (tisztítás):**

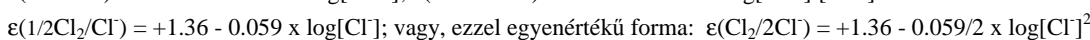
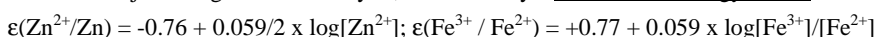


IV.3. A Nernst-képlet. A cellapotenciál - kis mértékben - függ a koncentrációtól is. Először gyakorlatias formában: kationra: $\varepsilon = \varepsilon^0 + 0.059/n \log[M^{n+}]$; anionra: $\varepsilon = \varepsilon^0 - 0.059/n \log[A^n]$ (25 °C, 1 atm); n+, ill. n- az ion töltése.

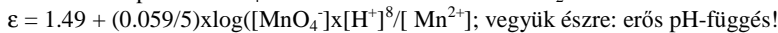
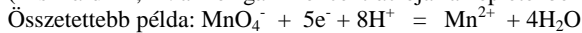
Általános formában, a Nernst-képlet egy elektródra : (25 °C, 1 atm)

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + (RT/nF) \ln([ox]^{hatvány}/[red]^{hatvány}); \quad 10\text{-es alapú log-ra áttérve (T=25°C): } \varepsilon = \varepsilon^0 + 0.059/n \log([ox]^{hatvány}/[red]^{hatvány})$$

ahol [ox] és [red] csak egy "házi" jelölés; jelentése: az elektródot leíró félreakcióban, az oxidált ill. redukált oldalon szereplő komponensek koncentrációja a "megfelelő" hatványon; ez a hatvány a **sztoichiometriai együttható**. Néhány egyszerű példa:



(A szilárd Zn, ill. a klór-gáz "koncentrációja" a képletekben 1, ill. elhagyható, mivel ezek az oldattól elkülönülő fázist alkotnak).



[Csak tájékoztatásul, a vizsgára NEM kell: a Nernst-képlet termodinamikai háttere.

1. **A cellapotenciál és szabadentalpia kapcsolata:**

Bevezettük korábban a G fv.t, $G = H - TS$; ott a folyamatok irányára koncentráltunk; de: a termodinamika kimutatja kapcsolatát a

"maximális hasznos munkával" is (innen a név): $\Delta G = w_{max}$ (előjel: a rendszeren végzett munka) (1)
Az elektromos áram munkája: $w = Q V (= I t V)$ (háztartásban az áramfogyasztás..) **töltés x feszültség**

A galváncella által végzett munka (**állandó** feszültség - és standard körülmények) $-w = n F \mathcal{E}^0_{cella}$ (2)

ahol n: az átadott elektronok száma egy ionra vonatkoztatva, F a Faraday-szám, $F \approx 96500 \text{ C/mol (96494)}$.

Egysítve (1) és (2)-t: $\Delta G^0 = - n F \mathcal{E}^0_{cella}$ (3)

Szám példa a Daniell-elemre: $\Delta G^0 = -2 \times 96500 \text{ C/mol} \times 1.10 \text{ V} = -212 \text{ kJ/mol}$ a szabadentalpia-változás.

2. **A cellapotenciál és az egyensúlyi állandó kapcsolata:**

Emlékszünk: $\Delta G^0 = - R T \ln K$; másrészt (3) szerint: $\Delta G^0 = - n F \mathcal{E}^0$

Tehát: $- R T \ln K = - n F \mathcal{E}^0$

$$\mathcal{E}^0_{cella} = (RT/nF) \ln K \quad 10\text{-es logaritmusra áttérve, } 25 \text{ C-on: } \mathcal{E}^0_{cella} = (0.059/n) \log K$$

V.1. Reakciósebesség és reakciórend

Kvalitatív megfigyelések: egy reakció „lefolyása” lehet lassú, gyors, pillanatszerű, stb.

Mitől függ? természetesen jellemző az adott reakcióra; és befolyásolja:

Koncentrációk (!) hőmérséklet katalizátor.

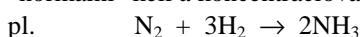
Ragadjuk meg a sebesség fogalmát kvantitatíve (mint a mechanikában):

Legyen a legegyszerűbb példa: $A \rightarrow P$

a sebességet mérhetjük P keletkezéséből vagy A fogyásából (negatív előjel):

$$v = d[P]/dt = -d[A]/dt$$

Általánosabban, a sztöchiometria együtthatókkal "normálni" kell a koncentrációváltozásokat:



$$v = 1/2 (d[NH_3]/dt) = -d[N_2]/dt = -1/3 (d[H_2]/dt)$$

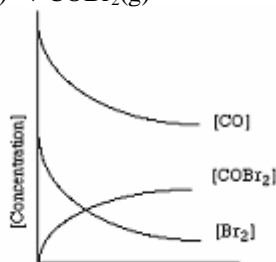
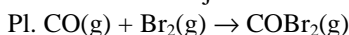
Általános megfogalmazás tehát,

a reakciósebesség definíciója:

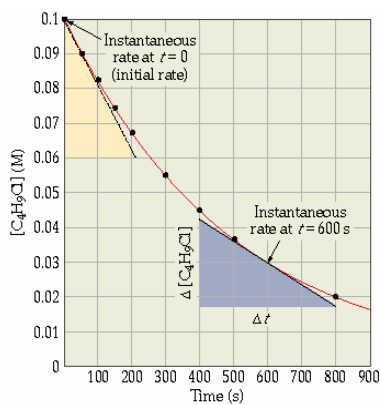
$$v = 1/\nu_j (d[J]/dt)$$

ahol ν_j előjeles együttható

Hogyan mérjük a sebességet? Alkalmasan választott komponens koncentrációjának változását kell követni analitikai módszerrel; a koncentrációk időbeli változása az adott reakcióra jellemző.



A $c(t)$ függvény deriváltja adott t-nél a sebesség, mely maga is pillanatról-pillanatra változik!

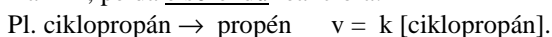


Reakciórend: legegyszerűbb eset $A \rightarrow P$

$$v = k [A]^x$$

Szavakban: a sebesség itt $[A]$ x-edik hatványával arányos, az arányossági tényező a **k sebességi állandó**; x a reakció "rend"-je. k az adott reakcióra jellemző, NEM függ a koncentrációktól - de függ persze a hőmérséklettől.

Ha $x=1$, példa elsőrendű reakcióra:



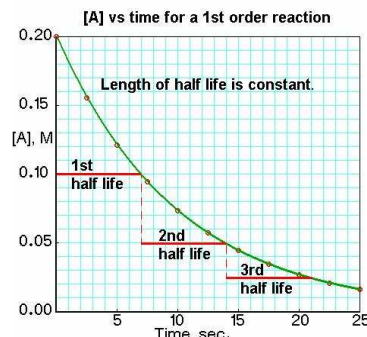
Ilyenkor: $c(t) = c_0 \exp(-kt)$ exponenciális csökkenés.

{Ellenőrizzük: $v = -dc/dt = -c_0(-k)\exp(-kt) = kc$ }

Egy elsőrendű reakció célszerűen jellemezhető a felezési idő fogalmával: $(c/c_0) = 1/2 \Rightarrow \ln(1/2) = -kt_{1/2}$

$$t_{1/2} = \ln 2/k$$

Fontos, tipikus elsőrendű reakció: **rádioaktív bomlás**. (Izotópok „felezési ideje”).



A koncentráció időbeli változása 1.rendű reakcióban

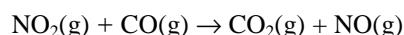
Általános, $c_A A + c_B B + c_C C + \dots$ alakú reakcióra:

$$v = k [A]^x [B]^y [C]^z \dots\dots$$

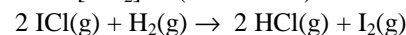
Itt az egyes komponensekre a reakciórend x, y, z.

Bruttó reakciórend, a reakció egészére $r = x+y+z$;

A reakciórend akár törtszám is lehet(!), elemi részreakciók határozzák meg, a sztöchiometriai együtthatóhoz általában semmi köze! Pl.:



$$v = k [NO_2]^2 \quad (T < 225^\circ C)$$



$$v = k [ICl] [H_2]$$

Vizsgáljunk konkrét adatokat a rendűség megállapításához!

1. példa: $2 NO + Br_2 \rightarrow 2 NOBr$ (nitrozil-bromid)

Kísérlet sorszama	Kezdeti Koncentrációk mol/L		Az NOBr képződésének sebessége induláskor, mol L ⁻¹ s ⁻¹
	NO	Br ₂	
1	0.10	0.10	12
2	0.10	0.20	24
3	0.10	0.30	36
4	0.20	0.10	48
5	0.30	0.10	108

forrás: Brady, example 19.2.

Fontos! A rendűség speciálisan itt – de általában nem! – megegyezik a sztöchiometriai együtthatókkal.

2. példa: $R - Br + OH^- \rightarrow R-OH + Br^-$

Kísérlet sorszama	Kezdeti Koncentrációk mol/L		A t-BuOH képződésének sebessége induláskor, mol L ⁻¹ s ⁻¹
	t-BuBr	OH ⁻¹	
1	0.10	0.10	10x10 ⁻⁴
2	0.10	0.20	20x10 ⁻⁴
3	0.10	0.30	30x10 ⁻⁴
4	0.20	0.10	10x10 ⁻⁴
5	0.30	0.10	10x10 ⁻⁴

forrás: Brady, example 19.3.

Vizsgáljuk meg a fenti táblázatot, s ennek alapján írjuk be az eredményt! A rendűség

R-Br -re: ...

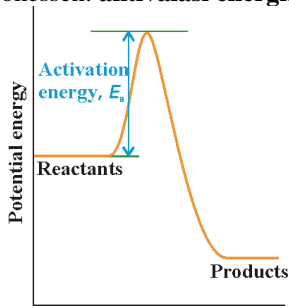
O-H -ra:

V.2. Ütközési elmélet, az Arrhenius-egyenlet.

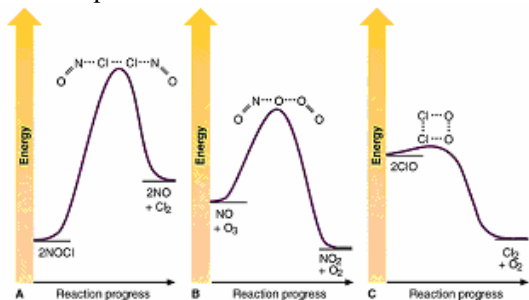
Katalízis

Kvalitatív megfontolások, először a fentiekhez (34.):
 Reakcióhoz a molekuláknak találkozniuk kell \Rightarrow
 A sebesség függ persze a koncentrációktól (ld. fent).
 Pontosán hogyan függ: a mechanizmus határozza meg,
 általában nem ismerjük; tapasztalati a reakciórend
 fejezi ki (ld. fent): $v = k [A]^x [B]^y [C]^z$, k a seb. állandó.
 A reaktánsok ütköznek, de nem minden ütközés
 eredményes. Min múlik a siker?

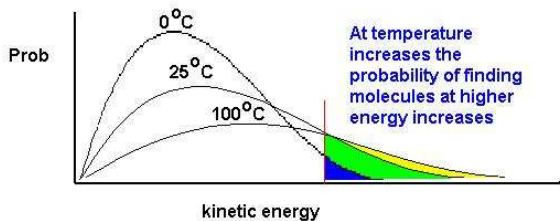
1. megfelelő energia legyen ahhoz, hogy a kémiai
 átalakulás létrejöhsen: aktiválási energia.



Konkrét példák:



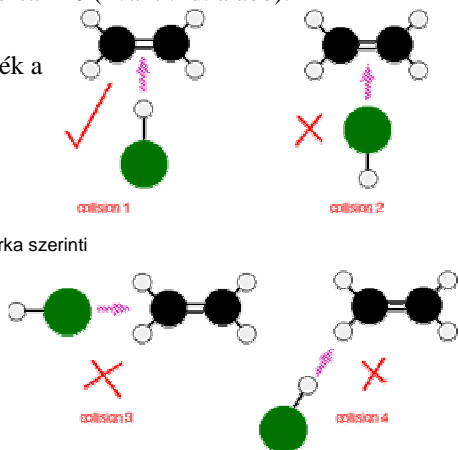
A sebességet nyilván alapvetően befolyásolja, hogy a
 molekulák milyen hányada rendelkezik megfelelő
 többletenergiaival. Emlékszünk, gázok esetében ez a
 Maxwell-Boltzmann-eloszlásból állapítható meg:



A görbe alatti terület a molekulák számával arányos. Az
 ábrán a függőleges vonal jelzi az aktiválási energiát. Az
 ettől jobbra eső terület aránya a teljes területhez
 (integrálás) méri az aktív molekulákat. Következtetés: a
 sebesség a T-vel gyorsan nő (kvanti: ld. alább).

2. Még az elegendő
 energia sem biztosíték a
 sikerhez: megfelelő
orientációban kell
 találkozzanak.
 Pl.: etilén + sósav
 (addíció).

(csak az ábra bal felső sarka szerinti
 ütközés lehet sikeres).

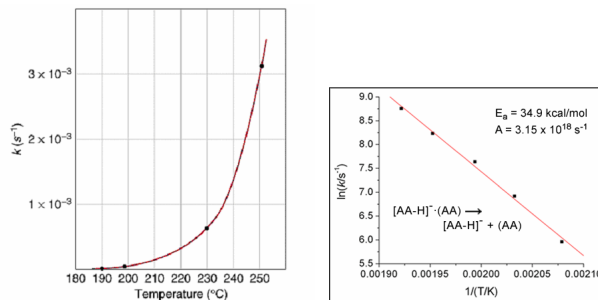


Kvantitatív leírást ad az Arrhenius-egyenlet: 2010/35

$$k = A \exp(-E_a/RT)$$

E_a - aktiválási energia; A - "preexponenciális faktor",
 vagy Arrhenius-paraméter.

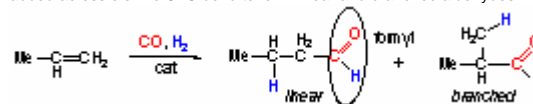
A k sebességi állandó exponenciálisan nő T-vel; szokásos
 a logaritmikus ábrázolás is.



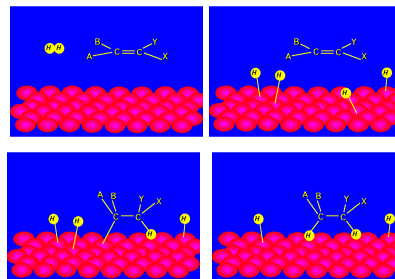
Katalízis: az aktivált komplex kialakításában vesz részt,
 E_a -t csökkenti. Figyelem!: akár exoterm, akár endoterm a
 reakció, a katalizátor mindenképp gyorsítja a reakciót (az
 egyensúlyi összetételt viszont NEM befolyásolja).

Homogén katalízis: reaktánsok és katalizátor egy oldatban.
 Katalizátorok pl. a koordinációs fémkomplexelek.

Példa: Hidroformilezés. (Katalizátor pl.: Rh(CO)₂L₃).
 In the hydroformylation reaction hydrogen atom and formyl
 formed from H₂ and CO are added across olefinic C=C bond to form linear and branched aldehydes.



Heterogén katalízis: gázmolekulák a szilárd katalizátor
 felületén fellazulva reagálnak. Pl. olefinek hidrogénezése:
<http://www.wou.edu/las/physci/ch334/lecture/lect16.htm>

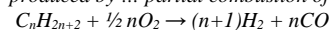


Pl. a szén "cséppfolyósítása": **Fischer-Tropsch** szintézis.
 Lényege: CO + H₂ (szintézisgáz) \rightarrow szénhidrogén + víz
 A szintézisgáz előállítása: pl. izzó szenen vízgőzt vezetnek
 át; vagy metán parciális égetése.

http://www.eurekalert.org/pub_releases/2005-12/m-tr0121405.php
 Because of the decreasing availability of oil, interest has been renewed
 world-wide in the production of liquid hydrocarbons from carbon monoxide
and hydrogen using metal catalysts, also known as Fischer-Tropsch
 Synthesis. ... In 1925, Professor Franz **Fischer**, founding director of the
 Kaiser-Wilhelm Institute of Coal Research in Mülheim an der Ruhr, and his
 head of department, Dr Hans **Tropsch**, applied for a patent describing a
 process to produce liquid hydrocarbons from carbon monoxide gas and
 hydrogen using metal catalysts.

Wikipedia: The Fischer-Tropsch process is a catalyzed chemical reaction
 in which carbon monoxide and hydrogen are converted into liquid
 hydrocarbons of various forms. Typical catalysts used are based on iron
 and cobalt. The principal purpose of this process is to produce a
 synthetic petroleum substitute, typically from coal or natural gas. The
 original Fischer-Tropsch process is described by the following chemical
 equation: $(2n+1)H_2 + nCO \rightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O$

The initial reactants in the above reaction (i.e. CO and H₂) can be
 produced by ... partial combustion of a hydrocarbon:



for example (when n=1), methane (in the case of gas to liquids
 applications): $2CH_4 + O_2 \rightarrow 4H_2 + 2CO$

or by the gasification of coal or biomass: $C + H_2O \rightarrow H_2 + CO$

The mixture of carbon monoxide and hydrogen is called synthesis gas or
 syngas.