

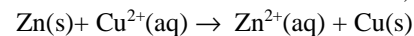
IV. Elektrokémia

Tárgya: a kémiai reakciók és az elektromos áram kapcsolata. Ez kétoldali: elektromos áram kémiai reakciót "hajt" (elektrolízis), ill. kémiai reakció elektromos áramot "termel" (galvánelemek).

IV.1. Galváncellák („elemek”)

Elv: redoxi folyamatban a kémiai energia elektromos energiává alakítása.

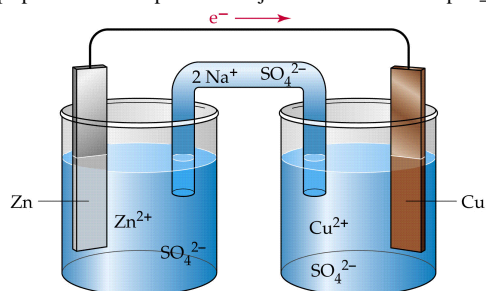
Zn-lemezt Cu-szulfát oldatba mártva, redoxi reakció:



Válasszuk szét a két részfolyamatot úgy, hogy az elektron-átadás áramot termeljen; teljes áramkörhöz: sóhíd is kell! (elektrolitoldatot tartalmazó gél, pl. „agar-agar kocsonya”).

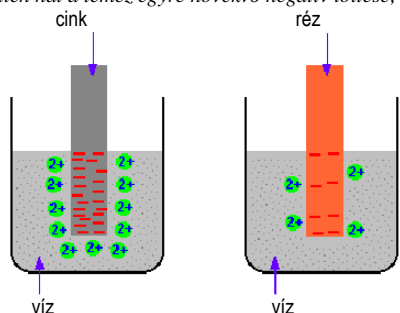
Történelmileg alapeset: a Daniell-elem.

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



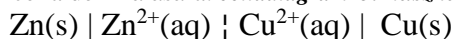
Hogyan képzeljük el az elektródok működését?

Fémlemezt 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 \Rightarrow a cinklemez negatívabb lesz a réznél. Ha teljes áramkört készítünk, 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 galváncella definiálására: **celladiagram-ot használunk:**



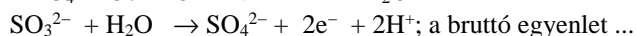
– anód, ahol oxidáció + katód, ahol redukció

(A függőleges vonal különböző fázisokat választ el; a szaggatott függőleges vonal az egymással egyébként elegyedő oldatokat elválasztó csatlakozást –sóhíd, porózus fal – jelöli.)

Elvben bármilyen redoxi reakció felhasználható, pl.:



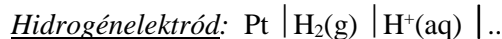
Félreakciókat is praktikus írni: pl. permanganáttal szulfidot szulfáttá oxidálva:



Cellapotenciál (E_{cell}): a galváncella két elektródja között mért feszültség (potenciál) akkor jól definiált, ha az átfolyó áram zérus (határértékként zérushoz tart), ezt **elektromotoros erő**-nek hívjuk (*emf*). Ha minden egyéb –itt nem részletezett – zavaró körülményt is kiküszöbölünk, akkor *emf* a cellareakcióra jellemző, elvi érték, a „cellareakció potenciálja”, röviden: **cellapotenciál** (E_{cell}). De: a feszültséget szeretnénk a két elektródra jellemző adat **különbségeként** definiálni. Mivel abszolút potenciál nem mérhető, bevezetjük a következő konvenciót:

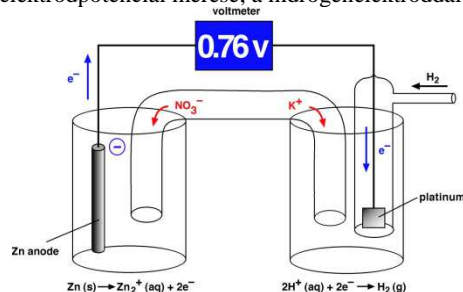
Elektródpotenciál: a standard hidrogénelektóddal szemben mért cellapotenciál.

Standard elektródpotenciál: összes koncentráció 1 M és a nyomás $p = 1 \text{ atm}$ (hőmérsékletet **külön** kell megadni).



Savas oldaton hidrogént buborékoltatunk át, elektród pl. platina.

Pl. a Zn elektródpotenciál mérése, a hidrogénelektóddal



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
$\text{Li}^{+} + \text{e}^{-} =$	Li	-3.04
$\text{Na}^{+} + \text{e}^{-} =$	Na	-2.71
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^{-} =$	Mg	-2.38
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^{-} =$	Al	-1.66
$2\text{H}_2\text{O(l)} + 2\text{e}^{-} =$	$\text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^{-}$	-0.83
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^{-} =$	Zn	-0.76
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^{-} =$	Cr	-0.74
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^{-} =$	Fe	-0.41
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^{-} =$	Cd	-0.40
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^{-} =$	Ni	-0.23
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^{-} =$	Sn	-0.14
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^{-} =$	Pb	-0.13
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^{-} =$	Fe	-0.04
$2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-} =$	H_2	0.00
$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^{-} =$	Sn^{2+}	+0.15
$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^{-} =$	Cu^{+}	+0.16
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^{-} =$	Cu	+0.34
$\text{I}_2(\text{s}) + 2\text{e}^{-} =$	2I^{-}	+0.54
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^{-} =$	Fe^{2+}	+0.77
$\text{Ag}^{+} + \text{e}^{-} =$	Ag	+0.80
$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^{-} =$	Hg	+0.85
$\text{ClO}^{-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^{-} =$	$\text{Cl}^{-} + 2\text{OH}^{-}$	+0.90
$\text{NO}_3^{-} + 4\text{H}^{+} + 3\text{e}^{-} =$	$\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.96
$\text{Br}_2 + 2\text{e}^{-} =$	2Br^{-}	+1.07
$\text{IO}_3^{-} + 6\text{e}^{-} + 6\text{H}^{+} =$	$\text{I}^{-} + 3\text{H}_2\text{O}$	+1.08
$\text{O}_2 + 4\text{H}^{+} + 4\text{e}^{-} =$	$2\text{H}_2\text{O}$	+1.23
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^{+} + 6\text{e}^{-} =$	$2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1.33
$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^{-} =$	2Cl^{-}	+1.36
$\text{MnO}_4^{2-} + 8\text{H}^{+} + 5\text{e}^{-} =$	$\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1.49
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^{-} =$	2SO_4^{2-}	+2.05
$\text{F}_2 + 2\text{e}^{-} =$	2F^{-}	+2.87

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

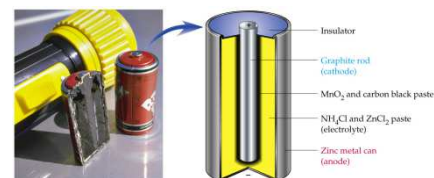
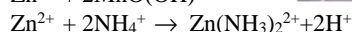
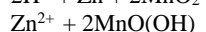
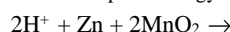
Pontosítás: a redoxipotenciál a koncentrációtól is függ. ld. alább, **Nernst-ékelet**. A folyamat elvben addig tart, amíg az elektródpotenciálok kiegyenlítődnek (cellapotenciál zérus lesz).

Galvánelemek a gyakorlatban (nem újratölthető, primer elemek)

1. Savas: **Leclanché „szárazelem”** (a hagyományos, legolcsóbb);

elektrodok: grafit, cink; elektrolit: $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{MnO}_2$ -szénpor, nedves pép.

Működési mechanizmusa nem teljesen tisztázott, a lényege: $\text{Mn(IV)} \rightarrow \text{Mn(III)}$, ill. $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$, és utóbbi amminkomplexbe megy:



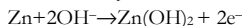
2. Alkalikus „elemek”

2a. Leggyakoribb: mint 1., de lúgos közegben (KOH)
 $Zn + 2MnO_2 + 2H_2O \rightarrow Zn(OH)_2 + 2MnO(OH)$

2b. Alkalikus ezüstoxid:

Most írjunk félreakciókat:

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



katód: $Ag_2O + 2e^- + H_2O \rightarrow 2Ag(s) + 2OH^-$.

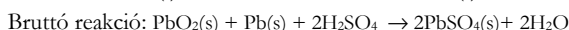
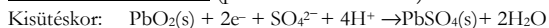
2c. „higanyos” (valójában higany-oxid, pl. kis gombaelemekben.

Már kifut(ott), mert a Hg környezeti probléma ...)

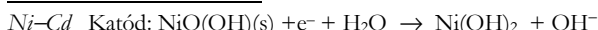
anód: ld. 2b, katód: $HgO(s) + 2e^- + 2H_2O \rightarrow Hg + 2OH^-$

Újratölthető cellák : **akkumulátorok** (szekunder elemek)

1. Savas akkumulátor (pl. ólomakkumulátor)



2. Alkalikus akkumulátorok



Újabbak: Ni-MH (metálhidrid)

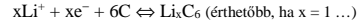
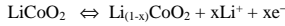
Katód: mint előbb

Anód: fémbe kötött hidrogén, melyet egyszerűsítve írok (oxid. szám zérus!):



Li-ion battery (pl. laptop, stb.) elég trükkös:

Pl.: www.powerstream.com/batteryfaq, ill. Wiki



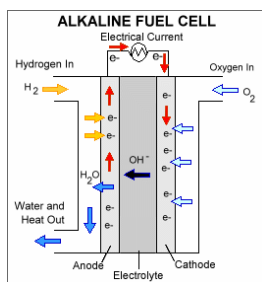
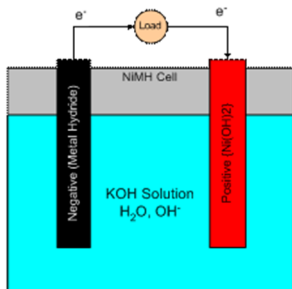
Fontos, hogy a Li mindkét elektródba be tud épülni (interkaláció)

Üzemanyagcellák. Fuel cells.

Inzelt György: Fizikai Szemle 2004/8. 252.o. A hivatalos magyar kémiai elnevezés: tüzelőanyag-elem, ... Régebben a „tüzelőszer-elem” volt használatban, ami érdekes asszociációkra ad lehetőséget, főleg egybeírva: „tüzelőszer-elem”

Speciális galváncella, melyben az „üzemanyagot” (pl. oxigén és hidrogén) 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

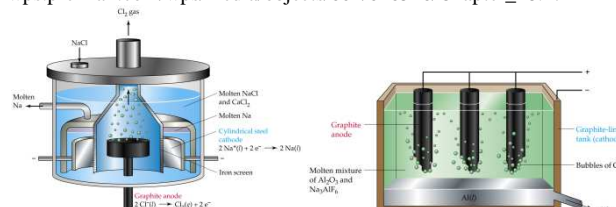
Faraday-törvény: képződött anyag mennyisége arányos az átfolyt töltéssel. Kvantitatív: 1 mól elektron töltése 96494 C (Faraday-szám)

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

Egy elektródra vonatkoztatva ez a: leválási potenciál.

Nagyipari olvadékelektrolízisek:

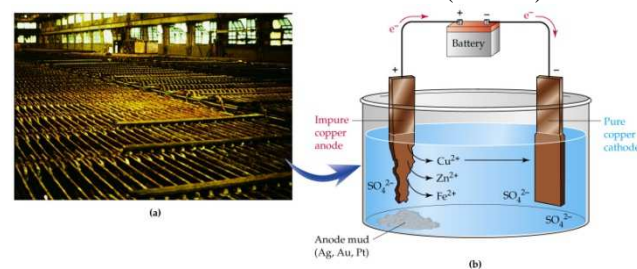
wps.prenhall.com/wps/media/objects/602/616516/Chapter_18.html



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):



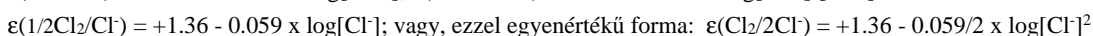
IV.3. A Nernst-képlet. A cellapotenciál – kis mértékben – függ a koncentrációktól is. Először gyakorlatias formában,

kationra: $\epsilon = \epsilon^0 + 0.059/n \log[M^{n+}]$, anionra: $\epsilon = \epsilon^0 - 0.059/n \log[A^{n-}]$ (25 °C, 1 atm); itt n+, ill. n- az ion töltése.

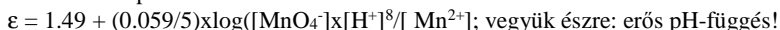
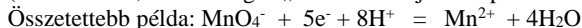
Általános formában, a Nernst-képlet egy elektródra : (25 °C, 1 atm)

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

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 fázis alkotnak).



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) $-w \equiv n F \epsilon^0_{cella}$ (2)

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

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

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

2. A cellapotenciál és az egyensúlyi állandó kapcsolata:

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

Tehát: $- R T \ln K = - n F \epsilon^0$

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

