

Grofcsik András:

## ELEKTROKÉMIA

(A 2006 őszi félév előadásának vázlata)

Elektrolit: olyan anyag, amelynek oldata vagy olvadéka vezeti az áramot.

Elektrolitos disszociáció: oldatokban semleges molekulák ionokra bomlanak szét.

+ : kation

- : anion

Elemi töltés:  $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

(Az elektron töltése  $-1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ .)

Egy mólnyi ion töltése:

$$z \cdot e \cdot N_A = z \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} = z \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1}$$

Avogadro-állandó:  $N_A$

Faraday-konstans:  $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$

Töltésszám:  $z$

Pl.  $\text{Ca}^{2+} : z = +2$

$\text{PO}_4^{3-} : z = -3$

A Faraday-állandó tehát 1 mólnyi, egyszeresen pozitív töltésű ion (pl.  $\text{Na}^+$  vagy  $\text{H}^+$ ) töltése.

Összetétel megadása az elektrokémiában.

Koncentráció:  $c$  [ $\text{mol dm}^{-3}$ ,  $\text{mol m}^{-3}$ ]

Molalitás:  $m$  [ $\text{mol kg}^{-1}$ ] ( mol oldott anyag per kg oldószer)

Molalitás előnye: pontosabb bemérés,  
nem változik a hőmérséklettel.

## Egyensúlyok elektrolitokban

A tanult termodinamikai összefüggések az elektrokémiában is használhatók, de két dolgot figyelembe kell venni:

1. Az ionok jelenléte miatt még a nagyon híg oldatok sem tekinthetők ideálisnak (erős elektrosztatikai kölcsönhatás van az ionok között). Pl 0,001 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú vizes H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oldatban a kénsav közepes aktivitási koefficiense (definícióját lásd később) 0,83. Ennek ellenére gyakran használható K<sub>c</sub> (a koncentrációkkal kifejezett tömeghatástört) egyensúlyi állandóként (Az aktivitási koefficiensek koncentráció-függésétől eltekintünk, így K<sub>γ</sub>-t állandónak vesszük).

2. A töltések elmozdulása elektromos munkával jár ("egyéb" munka):

$$W = Q \cdot (\Phi_2 - \Phi_1) \quad (\text{töltés} \cdot \text{potenciál-különbség})$$

### Disszociációs egyensúly



Az egyensúlyi koncentrációk:  $c_0(1-\alpha)$   $c_0 \cdot \alpha$   $c_0 \cdot \alpha$ , ahol  $c_0$  a bemért koncentráció.

$$\text{Az egyensúlyi állandó: } K_c = \frac{\alpha^2 c_0}{1 - \alpha}$$

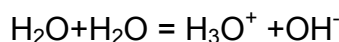
A disszociáció-fok ( $\alpha$ ) a disszociált molekulák száma per az összes molekulák száma.  $\alpha$  változik a koncentrációval (hígításkor nő)

$K_c < 0,01$ : gyenge elektrolit (szerves savak, bázisok többsége)

$0,01 < K_c < 1$ : közepesen erős elektrolit (pl. HIO<sub>3</sub>, benzolszulfonsv)

$K_c > 1$ : erős elektrolit (pl. HCl, NaOH, NaCl)

### Víz autoprotolitikus egyensúlya



$$K_w = a(H_3O^+) \cdot a(OH^-)$$

(A víz aktivitása nem szerepel a jobb oldalon, mert állandónak tekinthető, így beolvasztható az egyensúlyi állandóba.)

$$25 \text{ } ^\circ\text{C-on: } K_w \approx 10^{-14} \quad (\text{pH} = -\lg a(H_3O^+))$$

### Savak disszociációs egyensúlya

$$\text{Savi disszociációs állandó: } K_a = \frac{a(H_3O^+) \cdot a(A^-)}{a(HA)}$$

Ennek a negatív tizes alapú logaritmusát szokták megadni:  $pK_a = -\lg K_a$ . Minél erősebb a sav, annál kisebb a  $pK_a$  értéke.

### Bázisok disszociációs egyensúlya

$B + H_2O = BH^+ + OH^-$  Disszociációs állandó:

$$K_b = \frac{a(BH^+) \cdot a(OH^-)}{a(B)} \quad pK_b = -\lg K_b$$

Bázisokra is használják a savi disszociációs állandót:

$$BH^+ + H_2O = B + H_3O^+ \quad K_a = \frac{a(H_3O^+) \cdot a(B)}{a(BH^+)} \quad pK_a = -\lg K_a$$

A két egyensúlyi állandó szorzata:  $K_a \cdot K_b = K_w$

## Kémiai potenciálok és aktivitások elektrolitokban

A kémiai potenciál definícióegyenlete:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j}$$

A kémiai potenciál összetétel-függése:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

Standard állapot: egységnyi molalitás (vagy koncentráció), de olyan viselkedés, mintha végtelen híg lenne az oldat. Tehát a standard állapot fiktív (nemlétező) állapot.

Mivel a kationok és anionok mindig együtt vannak jelen, az ionok egyéni kémiai potenciálja és aktivitása nem határozható meg.

PI. vizes NaCl oldatban a kémiai potenciálok:

$$\mu_{Na^+} = \left( \frac{\partial G}{\partial n_{Na^+}} \right)_{T,p,n_{Cl^-},n_{H_2O}}, \quad \mu_{Cl^-} = \left( \frac{\partial G}{\partial n_{Cl^-}} \right)_{T,p,n_{Na^+},n_{H_2O}}$$

$$\mu_{NaCl} = \left( \frac{\partial G}{\partial n_{NaCl}} \right)_{T,p,n_{H_2O}} = \left( \frac{\partial G}{\partial n_{Na^+}} \right)_{T,p,n_{Cl^-},n_{H_2O}} + \left( \frac{\partial G}{\partial n_{Cl^-}} \right)_{T,p,n_{Na^+},n_{H_2O}}$$

Vagyis:  $\mu_{NaCl} = \mu_{Na^+} + \mu_{Cl^-}$ .

Kísérletileg csak a semleges oldatot alkotó ionok kémiai potenciáljának az összege határozható meg.

Írjuk fel külön-külön a  $\text{Na}^+$  és a  $\text{Cl}^-$  ionok kémiai potenciálját, majd adjuk össze:

$$\mu_{\text{Na}^+} = \mu_{\text{Na}^+}^0 + RT \ln a_{\text{Na}^+}$$

$$\mu_{\text{Cl}^-} = \mu_{\text{Cl}^-}^0 + RT \ln a_{\text{Cl}^-}$$

$$\mu_{\text{NaCl}} = \mu_{\text{Na}^+}^0 + RT \ln a_{\text{Na}^+} + \mu_{\text{Cl}^-}^0 + RT \ln a_{\text{Cl}^-}$$

$$\mu_{\text{NaCl}} = \mu_{\text{NaCl}}^0 + RT \ln(a_{\text{Na}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-})$$

A nátrium- és klorid-ionok aktivitásának geometriai átlagát közepes aktivitásnak nevezzük:

$$a_{\pm} = \sqrt{a_{\text{Na}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}}$$

Így

$$\mu_{\text{NaCl}} = \mu_{\text{NaCl}}^0 + RT \ln a_{\pm}^2$$

A másik példánk  $\text{CaCl}_2$  oldat.

$$\mu_{\text{CaCl}_2} = \mu_{\text{Ca}^{2+}} + 2\mu_{\text{Cl}^-}$$

$$\mu_{\text{CaCl}_2} = \mu_{\text{CaCl}_2}^0 + RT \ln(a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{Cl}^-}^2)$$

Bevezetve a közepes aktivitást:  $a_{\pm} = \sqrt[3]{a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{Cl}^-}^2}$

$$\mu_{\text{CaCl}_2} = \mu_{\text{CaCl}_2}^0 + RT \ln a_{\pm}^3$$

Írjuk fel általánosan egy  $\nu_A$  anionból és  $\nu_K$  kationból álló elektrolit disszociációját.

$$A_{\nu_A} K_{\nu_K} = \nu_A \cdot A^{z_A} + \nu_K \cdot K^{z_K},$$

ahol  $z_A$  és  $z_K$  az anionok, ill. kationok töltése. A közepes aktivitás:

$$a_{\pm} = \sqrt[\nu]{a_A^{\nu_A} \cdot a_K^{\nu_K}}$$

ahol  $\nu = \nu_A + \nu_K$ .

Az elektrolit kémiai potenciálja:

$$\mu = \mu^0 + RT \ln a_{\pm}^{\nu} = \mu^0 + \nu RT \ln a_{\pm}$$

A (dimenziómentes) aktivitásokat az  $m$  molalitások és a  $\gamma$  aktivitási koefficiensek segítségével a következőképpen fejezhetjük ki:

$$a_A = \gamma_A \cdot \frac{m_A}{m^0} \quad , \quad a_K = \gamma_K \cdot \frac{m_K}{m^0} \quad ,$$

ahol az  $m^0$  az egységnyi molalitás (1 mol/kg) azért szükséges, hogy az aktivitás dimenziómentes legyen. Helyettesítsük be ezeket az aktivitásokat a közepes aktivitás kifejezésébe:

$$a_{\pm} = \sqrt[\nu]{\gamma_A^{\nu_A} \cdot \left(\frac{m_A}{m^0}\right)^{\nu_A} \cdot \gamma_K^{\nu_K} \cdot \left(\frac{m_K}{m^0}\right)^{\nu_K}} = \sqrt[\nu]{\gamma_A^{\nu_A} \cdot \gamma_K^{\nu_K} \cdot \frac{m_A^{\nu_A} \cdot m_K^{\nu_K}}{(m^0)^{\nu}}}$$

Ha bevezetjük a  $\gamma_{\pm}$  közepes aktivitási koefficiens és az  $m_{\pm}$  közepes molalitás fogalmát:

$$\gamma_{\pm} = \sqrt[\nu]{\gamma_A^{\nu_A} \cdot \gamma_K^{\nu_K}} \quad , \quad m_{\pm} = \sqrt[\nu]{m_A^{\nu_A} \cdot m_K^{\nu_K}} \quad .$$

akkor a közepes aktivitást a következő kifejezés adja meg:

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot \frac{m_{\pm}}{m^0} \quad .$$

Példaként számítsuk ki a 0,2 mol/kg molalitású  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  oldat közepes molalitását.

$$m_{\pm} = \sqrt[5]{0,4^2 \cdot 0,6^3} = 0,51 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \quad .$$

### A Debye-Hückel elmélet alapjai

Elektrolitok esetében híg oldatban is jelentős az eltérés az ideális viselkedéstől. Az eltérésért elsősorban az ionok között fellépő elektrosztatikus kölcsönhatások felelősek. Debye és Hückel 1923-ban dolgozott ki egy elméletet, amely számot ad híg oldatokban az ideális viselkedéstől való eltérésről. Ezt az elméletet csak kvalitatíve tárgyaljuk.

A kationok és az anionok nem egyenletesen oszlanak el az oldatban. Egy kiválasztott kation környezetében több anion van, mint kation, és fordítva, egy

kiválasztott anion környezetében kation-felesleg van. Az így kialakult gömbszimmetrikus felhőt ionatmoszférának hívjuk.

Hogyan hat az ellentétes töltésű ionfelhő a kémiai potenciálra? A levezetés abból indul ki, hogy az eltérés az ideális viselkedéstől az elektrosztatikus kölcsönhatások miatt van. A vonzó kölcsönhatás miatt az ionok energiája, és ezért a kémiai potenciálja is kisebb, mintha nem lenne kölcsönhatás. Így az aktivitási koefficiens kisebb 1-nél. A levezetés végeredménye:

$$\lg \gamma_{\pm} = -|z_K \cdot z_A| \cdot A \cdot I^{1/2}$$

Az I ionerősség az oldatban lévő összes ionok molalitásától (koncentrációjától) függ:

$$I = 0,5 \cdot \sum \frac{m_i}{m^0} \cdot z_i^2 \quad \text{vagy} \quad I = 0,5 \cdot \sum \frac{c_i}{c^0} \cdot z_i^2$$

Az "A" konstans az oldószer permittivitásától, sűrűségétől és a hőmérséklettől függ. Vizes oldatban 25 °C-on  $A = 0,509$ .

Az egyenlet szerint  $\gamma_{\pm}$  logaritmus a ionerősség négyzetgyökének a függvényében egyenest ad. Mivel a törvény csak kis koncentrációk tartományában érvényes, ezért Debye-Hückel határtörvénynek nevezzük.

### Az elektrokémiai potenciál

A szabadentalpia teljes differenciálja nyílt rendszerben állandó nyomáson és hőmérsékleten, ha nincs egyéb munka:

$$dG_{p,T} = \sum \mu_i dn_i$$

Ha tehát  $dn_i$  mennyiségű semleges komponenst beviszünk az oldatba, akkor  $\mu_i dn_i$ -vel változik az oldat szabadentalpiája. Ha **ionokat** viszünk  $\Phi$  potenciálú helyre, akkor elektromos (egyéb) munka is van, amelynek a nagysága a töltés és az elektromos potenciál szorzata

$$dW = \Phi \cdot z_i \cdot F \cdot dn_i$$

Ekkor a szabadentalpia teljes differenciálja

$$dG_{p,T} = \sum (\mu_i + z_i \cdot F \cdot \Phi) dn_i$$

A szabadentalpia anyagmennyiség szerinti parciális deriváltja

$$\left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} = \mu_i + z_i \cdot F \cdot \Phi$$

Ezt a mennyiséget **elektrokémiai potenciálnak** hívjuk:

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i \cdot F \cdot \Phi$$

Amikor ionok vesznek részt a folyamatokban, az egyensúlyi kifejezésekbe a kémiai potenciálok helyébe az elektrokémiai potenciálokat kell beírni.

Semleges atomok, molekulák esetében  $\tilde{\mu}_i = \mu_i$ .

Izoterm-izobár elektrokémiai rendszerekben az elektrokémiai potenciál helyfüggetlensége az egyensúly feltétele.

Kémiai reakció egyensúlya:

$$\sum \nu_A \tilde{\mu}_A = \sum \nu_B \tilde{\mu}_B, \text{ azaz } \Delta_r \tilde{\mu} = 0,$$

ahol  $\nu$ -k a sztöchiometriai együtthatók, A a reaktánsok, B a termékek indexe.

Példák az elektrokémiai potenciál alkalmazására:

### 1. Kontakt potenciál

Különböző fémekben az elektronok energiája eltér. Ennek megfelelően az elektronok kémiai potenciálja is különbözik. Ha két fémet érintkezésbe hozunk, elektronok mennek át abból a fémből, ahol a kémiai potenciáljuk nagyobb, abba a fémbe, amelyben a kémiai potenciáljuk kisebb. Így a két fém között elektromos potenciál-különbség alakul ki. (Az a fém, ahová mennek az elektronok, negatívabb lesz.) Kialakul az egyensúlyi állapot, amelyben az elektronok elektrokémiai potenciálja megegyezik a két fémbe.

$$\tilde{\mu}_e^a = \tilde{\mu}_e^b,$$

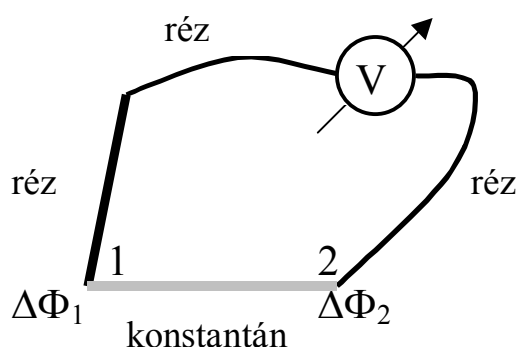
ahol a és b jelöli a két fémet. Helyettesítsük be az elektrokémiai potenciál kifejezését, figyelembe véve, hogy az elektron töltésszáma -1:

$$\mu_e^a - F \cdot \Phi_a = \mu_e^b - F \cdot \Phi_b$$

$$F \cdot (\Phi_b - \Phi_a) = \mu_e^b - \mu_e^a$$

$$\Delta\Phi = \Phi_b - \Phi_a = \frac{\mu_e^b - \mu_e^a}{F}$$

A kontakt potenciált nem tudjuk közvetlenül megmérni, amit a következő ábra segítségével illusztrálunk. Vegyünk például egy réz-konstantán termoelemet, amelyben az egyik fém réz, a másik konstantán (60 % Cu, 40 % Ni).

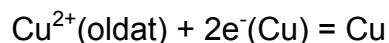


Ábra: Réz-konstantán termoelem. Ha az 1 és 2 pont hőmérséklete azonos, a voltmérő 0 feszültséget mutat.

A két fém érintkezési pontján kialakul a kontakt potenciál ( $\Delta\Phi_1$ ). Ha egy voltmérőt kötünk a két fémhez, amelynek pl. rézből készült vezetői vannak, akkor a "2" pontban ugyanakkora kontakt potenciál alakul ki ellentétes előjellel, mint az "1" pontban ( $\Delta\Phi_2 = -\Delta\Phi_1$ ). Így az eredő feszültség 0. (Ugyanerre az eredményre jutunk, ha a voltmérő hozzávezetései egy harmadik fémből készülnek, ekkor három kontakt potenciál eredője lesz 0.) A kontakt potenciál azonban hőmérsékletfüggő, így ha  $t_2 \neq t_1$ , akkor  $\Delta\Phi_2 \neq -\Delta\Phi_1$ , és az eredő feszültség nullától különbözik. Ezen alapul a **termoelem**, amely tehát mindig két pont (a melegpont és a hidegpont) hőmérsékletkülönbségét méri:  $\Delta\Phi = f(\Delta t)$ .

## 2. Elektrodreakció

Vizsgáljuk meg, mi történik, ha egy fém saját ionjait tartalmazó oldatba merül. Pl. réz merül rézszulfát oldatba. Ekkor kialakulhat a következő reakció-egyensúly:



Az egyensúly feltétele  $\Delta_r \tilde{\mu} = 0$ , azaz



$$\mu_{Cu} - \tilde{\mu}_{Cu^{2+}} - 2\tilde{\mu}_{e^-} = 0$$

A töltéssel rendelkező részecskék esetében az elektrokémiai potenciált, a semleges rézatomokra a "kalap nélküli" kémiai potenciált írtuk fel. Behelyettesítjük az elektrokémiai potenciálokat a fenti kifejezésbe. Az elektronokra  $z = -1$ , a rézionokra  $z = 2$ .

$$\mu_{Cu} - \mu_{Cu^{2+}} - 2F \cdot \Phi(\text{oldat}) - 2\mu_{e^-}(Cu) + 2F \cdot \Phi(Cu) = 0$$

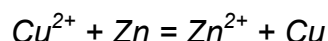
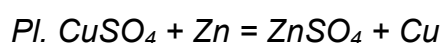
Rendezzük át úgy az egyenletet, hogy a bal oldalon a fém és az oldat közötti potenciál-különbség szerepeljen.

$$2F \cdot [\Phi(Cu) - \Phi(\text{oldat})] = 2\mu_{e^-}(Cu) + \mu_{Cu^{2+}} - \mu_{Cu}$$

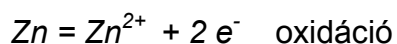
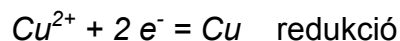
Meg tudjuk-e mérni a fém és az oldat közötti elektromos potenciál-különbséget? Ugyanazon oknál fogva nem tudjuk, mint a kontakt potenciált. Ugyanis a feszültség-méréshez egy áramkört kell összeállítanunk, amelyhez be kell vezetnünk egy másik fémet is az oldatba.

### Elektrokémiai cellák

Nézzünk egy redox reakciót



$Cu^{2+}$  ionok redukálódnak. A reakció önként balról jobbra megy.

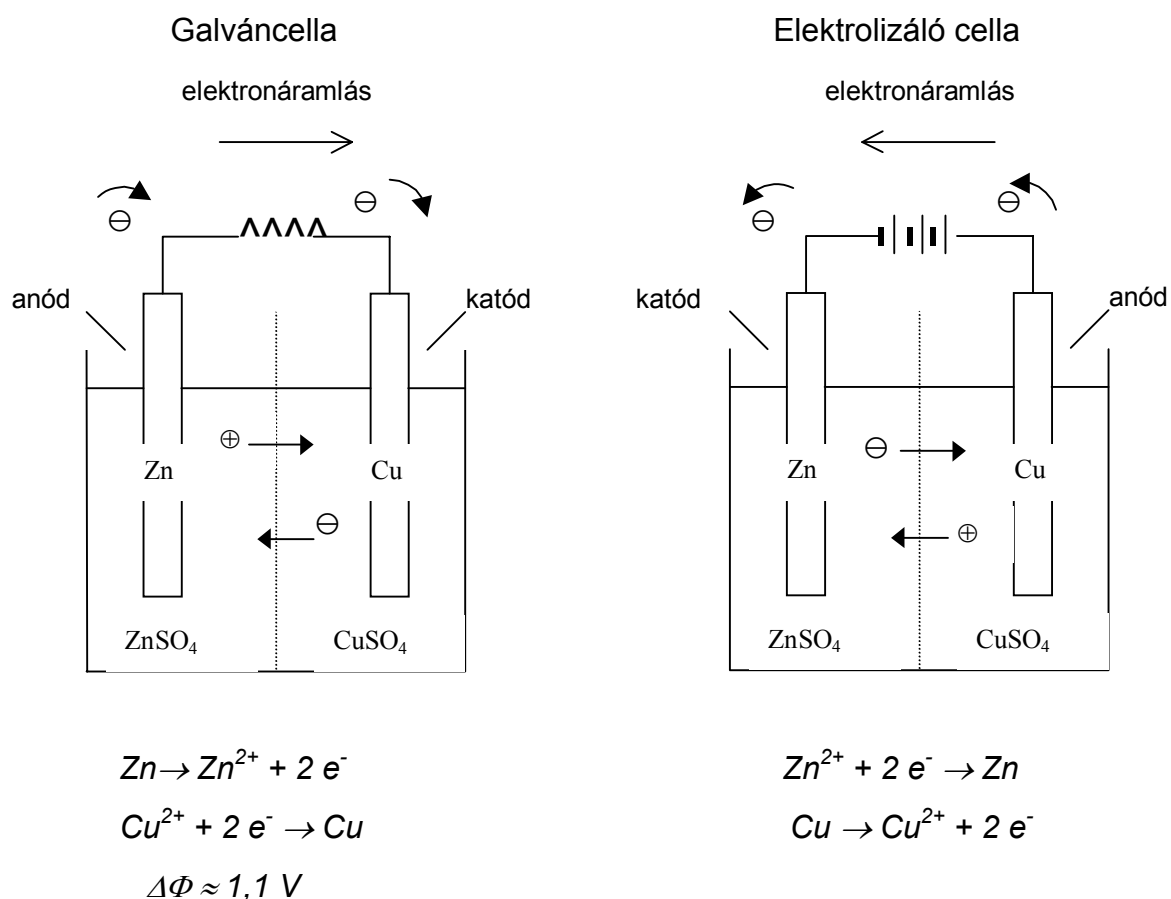


Az elektrokémiai cellában az oxidációs és redukációs reakció egymástól térben elválasztva megy végbe.

Galváncella: áramtermelés kémiai energiából.

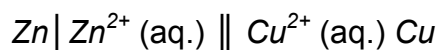
Elektrolizáló cella: elektromos energia felhasználásával anyagok előállítás (pl.  $Cl_2$  NaCl-ből), bevonatok készítése.

Az alábbi ábrán a Daniell- elemet látjuk. A bal oldalon galvánecellaként áramot termel, amely egy külső ellenálláson folyik keresztül. A jobb oldalon elektrolizáló cellaként működik, mert külső áramforrással megfordítjuk a folyamatot, így cink válik ki, és réz megy oldatba.



Ábra: Elektrokémiai cella

Celladiagram



Elektromotoros erő (E): a galvánecella sarkai között árammentes állapotban mért potenciálkülönbség.

$$E = \Delta\Phi(I=0)$$

Mérés: kompenzációval vagy nagy bemeneti ellenállású voltmérővel.

Miből tevődik össze az elektromotoros erő? Fém-fém, fém-oldat, és oldat-oldat között kialakult potenciálkülönbségekből.

$$\text{Cu} \mid \text{Zn} \quad 2F [\Phi(\text{Zn}) - \Phi_{\text{bal}}(\text{Cu})] = 2\mu_e(\text{Zn}) - 2\mu_e(\text{Cu})$$

$$\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+} \quad 2F [\Phi(\text{oldat}) - \Phi(\text{Zn})] = \mu_{\text{Zn}} - \mu_{\text{Zn}^{2+}} - 2\mu_e(\text{Zn})$$

$\text{Zn}^{2+} \mid \text{Cu}^{2+}$  diffúziós potenciál (elhanyagoljuk)

$$\text{Cu}^{2+} \mid \text{Cu} \quad 2F [\Phi_{\text{jobb}}(\text{Cu}) - \Phi(\text{oldat})] = 2\mu_e(\text{Cu}) + \mu_{\text{Cu}^{2+}} - \mu_{\text{Cu}}$$

$$2F [\Phi_{\text{jobb}}(\text{Cu}) - \Phi_{\text{bal}}(\text{Cu})] = \mu_{\text{Zn}} + \mu_{\text{Cu}^{2+}} - \mu_{\text{Cu}} - \mu_{\text{Zn}^{2+}}$$

$$2F E = -\Delta_r \mu (= -\Delta_r G) \quad \text{Általánosítva:}$$

$$\Delta_r G = - |z| F E$$

Bal oldalon: egy mólnyi átalakulást kísérő szabadentalpia-változás (a kémiai potenciálok az adott koncentrációhoz tartoznak).

Jobb oldalon: egy mólnyi átalakulás elektromos munkája.

Pozitív E: önként végbemenő folyamat

Negatív E: ellenkező irányba megy önként

$E = 0$ : kémiai egyensúly

### Galváncellák termodinamikája, a Nernst-egyenlet

A galváncellákban lejátszódó reakciókat kísérő termodinamikai állapotfüggvény-változások és a mérhető elektromos tulajdonságok kapcsolatát keressük.

$$dG = V dp - S dT$$

$$\mathbf{G}: \quad \Delta_r G = - |z| F E \quad \mathbf{S}: \quad \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S$$

deriváljuk T szerint

$$\left( \frac{\partial \Delta_r G}{\partial T} \right)_p = -\Delta_r S$$

$$\Delta_r S = |z| F \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$

$$H: \quad G = H - TS \quad H = G + TS$$

$$\Delta_r H = \Delta_r G + T \Delta_r S$$

$$\Delta_r H = -|z| F E + |z| F T \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$

Jelentősége: termodinamikai állapotfüggvény-változásokat pontosan meghatározhatjuk.

E függése az összetételtől:

$$\Delta_r G = \sum \nu_B \mu_B - \sum \nu_A \mu_A$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + R T \ln a_i$$

Úgy járunk el, ahogy az egyensúlyi állandó levezetése során tettük. Különbség:

$$\Delta_r G \neq 0 \quad (= -zFE)$$

$$\Delta_r G = \sum \nu_B \mu_B^0 - \sum \nu_A \mu_A^0 + RT \sum \nu_B \ln a_B - RT \sum \nu_A \ln a_A$$

$$\Delta_r G = \Delta_r \mu^0 + RT \ln \frac{\prod a_B^{\nu_B}}{\prod a_A^{\nu_A}} \quad -|z| \cdot F\text{-fel osztjuk}$$

$$E = -\frac{\Delta_r \mu^0}{|z|F} - \frac{RT}{|z|F} \ln \frac{\prod a_B^{\nu_B}}{\prod a_A^{\nu_A}}$$

$$E = E^0 - \frac{RT}{|z|F} \ln \frac{\prod a_B^{\nu_B}}{\prod a_A^{\nu_A}} \quad \leftarrow \begin{array}{l} \text{termékek} \\ \text{← kiindulási anyagok} \end{array}$$

$E^0$  : standard elektromotoros erő (akkor mérjük, ha minden résztvevő aktivitása egységnyi)

Kiszámítható  $E^0$ -ból a reakció egyensúlyi állandója

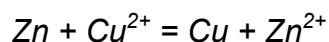
$$\Delta_r \mu^0 = -RT \ln K$$

$$E^0 = -\frac{\Delta_r \mu^0}{|z|F} = \frac{RT}{|z|F} \ln K$$

$$\text{Ha } K > 1, E^0 > 0.$$

$$\text{Ha } K < 1, E^0 < 0.$$

Példa:



$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}}$$

$$E^0 \approx 1,1 \text{ V}$$

$$\frac{0,059 \text{ V}}{2} \lg K = 1,1 \text{ V}$$

$$\lg K = \frac{2,2}{0,059} = 37,29 \quad K \approx 2 \cdot 10^{37}$$

### Elektródpotenciálok

Galvánecellában az oxidáció és a redukció térben elválasztva játszódik le.

**Anód: oxidáció, katód: redukció.**

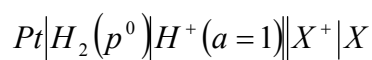
Nagyon sokféle elektród készíthető. Pl. 1000 elektródból közel félmillió különböző galvánecellát állíthatunk össze. Ahelyett, hogy minden galvánecella elektromotoros erejét megadnánk, elég, ha az úgynevezett elektródpotenciálokat adjuk meg. Az elektródpotenciált  $\varepsilon$ -nal jelöljük.

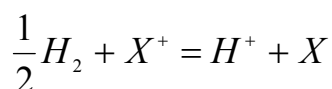
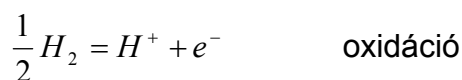
$$E = \varepsilon_{\text{jobb}} - \varepsilon_{\text{bal}} (+\varepsilon_{\text{diff}})$$

Az  $\varepsilon$  –ok abszolút értékét nem határozhatjuk meg, ezért kiválasztottak egy elektródot, és ehhez képest adják meg az elektródpotenciálokat.

A kiválasztott elektród a standard hidrogénelektrod.

Az elektródpotenciált úgy definiáljuk, mint ennek a cellának az elektromotoros erejét.





Egy elektród elektródpotenciálja a standard hidrogénelektrodból és a vizsgált elektródból álló cella elektromotoros ereje. (A standard H-elektrod a baloldali, a kérdéses elektród a jobboldali.)

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a(H^+)}{a(X^+) \sqrt{\frac{p_{H_2}}{p^0}}}$$

A standard hidrogénelektrodban

$$[a(H^+)] \text{ és } \frac{p_{H_2}}{p^0}$$

egységnyiek. Ezért:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{F} \ln a(X^+)$$

$\varepsilon^0$  :standard elektródpotenciál: egységnyi aktivitás.

A definícióból következik, hogy akkor pozitív az elektródpotenciál, ha a kérdéses elektród oxidálja a H<sub>2</sub>-t.

Oxidáló – redukáló képességre ad felvilágosítást.

A pozitívabb elektródpotenciálú elektród oxidálja a negatívabbat.

Elektródpotenciál felírási módja:

1. Felírjuk az elektródon végbemenő folyamatot ( a redukció irányába)

$$\sum \nu_{ox} M_{ox} = \sum \nu_{red} M_{red}$$

2. Felírjuk a Nernst-egyenletet

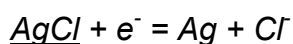
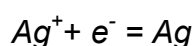
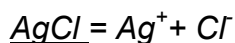
$$\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{RT}{|z|F} \ln \frac{\prod a_{red}^{\nu_{red}}}{\prod a_{ox}^{\nu_{ox}}}$$

vagy 
$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{|z|F} \ln \frac{\prod a_{ox}^{\nu_{ox}}}{\prod a_{red}^{\nu_{red}}}$$

Oxidált forma a számlálóba,  
redukált forma a nevezőbe

A heterogén reakciók egyensúlyában megismert szabályokat alkalmazzuk. Tiszta fémek, csapadékok aktivitását kihagyjuk. Gázok aktivitása:  $p_i/p^0$  – tökéletes gáz közelítés.

Pl. AgCl elektród



↑

↑

ox

red

$$\varepsilon = \varepsilon_{AgCl}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_{Cl^-}}$$

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}$$

25°C-on az elektródpotenciálok  $\lg a = \frac{\ln a}{\ln 10}$

$$\ln a = \lg a \cdot \ln 10$$

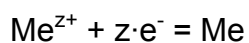
$$\frac{RT}{F} \cdot \ln 10 = 0,05916 \quad T = 298 \text{ K}$$

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{0,05916}{|z|} \cdot \lg \frac{\prod a_{ox}^{v_{ox}}}{\prod a_{red}^{v_{red}}}$$

### Az elektródok típusai

#### 1. Elsőfajú elektródok

Fémelektrodok: Fém merül saját ionjait tartalmazó oldatba.



z: töltésszám (pozitív egész szám)

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{RT}{zF} \cdot \ln \frac{1}{a_{Me^{z+}}} = \varepsilon^0 + \frac{RT}{zF} \cdot \ln a_{Me^{z+}}$$

Pl. Ag elektród 25<sup>0</sup>C-on:  $\varepsilon = 0,7991 \text{ V} + 0,05916 \text{ V} \cdot \lg a_{Ag^+}$

Amalgám elektród: Hg-ban oldott fém.

Gázelektrodok: indifferens fémét valamilyen gáz vesz körül (buborékoltatjuk).

Az elektródreakció a gázmolekulák és ionjaik között játszódik le.

Pl. Pt | Cl<sub>2</sub> | Cl<sup>-</sup>(aq)

Cl<sub>2</sub> + 2 e<sup>-</sup> = 2 Cl<sup>-</sup>

$$\varepsilon = 1,36V + \frac{0,05916V}{2} \lg \frac{\frac{p_{Cl_2}}{p^0}}{a_{Cl^-}^2} \quad 25^0\text{C-on}$$

A legfontosabb gázelektrod a hidrogénelektrod

H<sub>2</sub> (Pt) / H<sup>+</sup> (aq)      H<sup>+</sup> + e<sup>-</sup> = ½ H<sub>2</sub>

$$25^0\text{C-on} \quad \varepsilon = 0 + 0,05916 \cdot \lg \frac{a_{H^+}}{\sqrt{\frac{p_{H_2}}{p^0}}}$$

Ha p<sub>H<sub>2</sub></sub> = p<sup>0</sup>

$\varepsilon = -0,059 \cdot \text{pH}$

Redox elektródok

Indiferens fém (pl. Pt) merül olyan oldatba, amelyben egy elem vagy vegyület különböző oxidációs fokú ionjai vannak.

Pl. Sn<sup>2+</sup>, Sn<sup>4+</sup>      Sn<sup>4+</sup> + 2 e<sup>-</sup> = Sn<sup>2+</sup>

$$\varepsilon = \varepsilon_{Sn^{2+}/Sn^{4+}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Sn^{4+}}}{a_{Sn^{2+}}}$$

Az eddigiek elsőfajú elektródok, mert az elektródreakcióban résztvevő ion aktivitása határozza meg az elektródpotenciált.

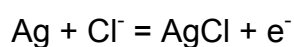
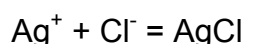


## 2. Másodfajú elektródok

Az elektródfém saját szilárd halmazállapotú, rosszul oldódó sójával és annak telített oldatával érintkezik. Ilyenkor  $\varepsilon$  az anion koncentrációjától függ.

Pl. Ag/AgCl elektród    Ag/AgCl(s) KCl(aq)

Írjuk fel, mint elsőfajú elektródot is



$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{AgCl}}^0 + \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{1}{a_{\text{Cl}^-}}$$

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+}$$

$$a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} = L_{\text{AgCl}} \text{ oldhatósági szorzat}$$

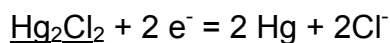
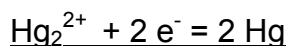
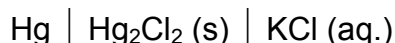
$$a_{\text{Ag}^+} = \frac{L}{a_{\text{Cl}^-}}$$

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \cdot \ln L - \frac{RT}{F} \cdot \ln a_{\text{Cl}^-}$$

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{AgCl}}^0 - \frac{RT}{F} \cdot \ln a_{\text{Cl}^-}$$

A fentiek szerint az oldhatósági szorzat meghatározásához elegendő ismerni az ezüst elektród és az ezüstklorid elektród standard potenciálját.

### Kalomel elektród



$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}^0 - \frac{RT}{F} \cdot \ln a_{\text{Cl}^-}$$

A másodfajú elektródok kevésbé polarizálhatók.

Ha változtatjuk az elektródon átfolyó áramot, a potenciál csak nagyon kicsit változik. Összehasonlító elektródnak használják.

### Membrán egyensúly, üvegelektrodok

A membránoknak a biológiában nagy jelentősége van.

Pl. vegyünk egy membránt, amely a kálium-ionok számára átjárható, a kloridionok számára és vízre nem. A membrán két oldalán legyen különböző koncentrációjú KCl oldat.

A  $K^+$  ionok átjutnak a hígabb oldatba diffúzióval.

A hígabb oldat +, a töményebb oldat – elektromos potenciálú lesz. Ez a potenciál különbség előbb-utóbb megállítja a diffúziós folyamatot.

Egyensúly feltétele:  $K^+$  ionok elektrokémiai potenciálja egyenlő a két oldalon.

$$\tilde{\mu}_{K^+} = \tilde{\mu}'_{K^+} \quad (\text{Az egyik oldal paramétereit vesszővel jelöljük.})$$

$$\mu_{K^+} + F \cdot \Phi = \mu'_{K^+} + F \cdot \Phi'$$

$$\Delta\Phi = \Phi' - \Phi = \frac{1}{F} (\mu_{K^+} - \mu'_{K^+})$$

$$\mu_{K^+} = \mu_{K^+}^0 + RT \cdot \ln a_{K^+}$$

$$\mu_{K^+} - \mu'_{K^+} = RT \cdot \ln \frac{a_{K^+}}{a'_{K^+}}$$

$$\Delta\Phi = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{K^+}}{a'_{K^+}}$$

#### Üvegelektród

A legfontosabb alkatrésze egy vékony, speciális összetételű üvegmembrán. Si-O hálóból áll, amely negatív töltésű. Ezt pozitív ionok ( $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ) kompenzálják. A pozitív ionok elmozdulhatnak, így a membrán kismértékben elektromosan vezet

Vastagság ~ 0,05 mm

R:  $10^7 - 10^9 \Omega$

Összehasonlító elektród: kalomel elektród.

Használat előtt az üvegelektódot vízbe áztatjuk. A  $Na^+$  ionok egy része kicserélődik  $H^+$  ionokra.

Adott pH-jú oldatban

$$\mu_{H^+}(\text{üveg}) = \mu_{H^+}(\text{oldat})$$

$$\mu_{H^+}(\text{üveg}) + F \cdot \Phi(\text{üveg}) = \mu_{H^+}(\text{oldat}) + F \cdot \Phi(\text{oldat})$$

$$\mu_{H^+}(\text{oldat}) = \mu_{H^+}^0 + RT \cdot \ln a_{H^+}$$

$$\Delta\Phi = \Phi(\text{oldat}) - \Phi(\text{üveg}) = \frac{1}{F} \mu_{H^+}(\text{üveg}) - \frac{RT}{F} \cdot \ln a_{H^+} \quad \frac{RT}{F} \cdot \ln a_{H^+} = 0,059 \cdot \text{pH}$$

A mért elektromotoros erő függ a pH-tól. pH egységenként 59 mV-tal változik.  
Kalibrálni kell: ismert pH-jú pufferrel.

Elektromotoros erő mérése: nagyon nagy bemeneti ellenállású voltmérővel.

### Elektrolitok vezetése

Ohm törvénye:

$$I = \frac{\Delta\Phi}{R}$$

I: áram [A]

$\Delta\Phi$ : potenciál különbség [V]

R: ellenállás [ $\Omega$ ]

Fémes vezetők: az ellenállás függ a vezető anyagától, geometriai méreteitől, a hőmérséklettől.

Egységes keresztmetszet esetén:

$$R = \frac{\rho \cdot l}{A},$$

ahol  $l$  a vezető hossza,  $A$  a keresztmetszete,  $\rho$  a fajlagos ellenállás: egységnyi hosszúságú és keresztmetszetű vezető ellenállása.

$$[\rho] = \frac{\Omega \text{mm}^2}{\text{m}} \quad \text{vagy} \quad \frac{\Omega \text{m}^2}{\text{m}} = \Omega \text{m}$$

Elektrolitok esetében az ellenállás és fajlagos ellenállás reciprokát használják inkább.

$$G = \frac{1}{R} : \text{vezetés } [\Omega^{-1} = \text{Siemens}]$$

$$\kappa = \frac{1}{\rho} : \text{fajlagos vezetés } [\Omega^{-1} \text{m}^{-1}]$$

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{1}{\left(\frac{l}{A}\right)} \quad \rightarrow \quad G = \frac{\kappa}{C}$$

Mivel nem tudjuk  $l - t$  és  $A - t$  meghatározni, bevezetjük a hányadosuknak megfelelő mennyiséget, a  $C$  cellaállandót [ $m^{-1}$ ,  $cm^{-1}$ ].

$$\kappa = G \cdot C$$

A cellaállandót kísérletileg határozzuk meg: ismert fajlagos vezetőségű oldat (rendszerint KCl oldat) vezetését mérjük.

**Vezetés függ:** 1. elektrolit anyagi minőségétől

2. elektrolit koncentrációjától

3. hőmérséklettől

4. cella geometriai alakjától

**Fajlagos vezetés függ:** 1. elektrolit anyagi minőségétől

2. elektrolit koncentrációjától

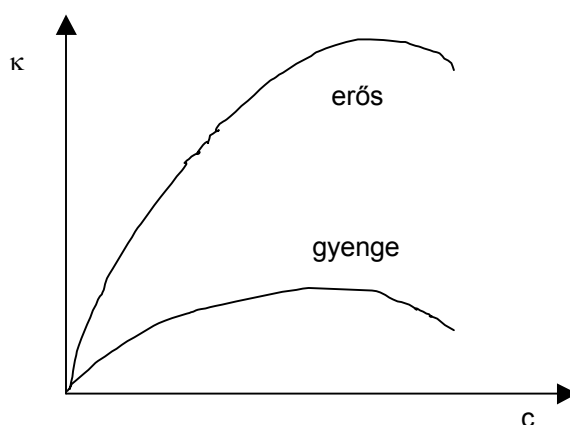
3. hőmérséklettől

Koncentráció függés: A fajlagos vezetés a koncentráció függvényében gyakran maximumos görbe. Ez előfordul erős és gyenge elektrolitok esetében is.

Csökkenés oka a nagyobb koncentrációk tartományában:

gyenge elektrolit: disszociáció visszaszorul

erős elektrolit: az ionok egymást zavarják



Ábra: A fajlagos vezetés függése a koncentrációtól erős, ill. gyenge elektrolit esetén

A fajlagos vezetés a hőmérséklet növelésével nő (ellentétben az elsőrendű vezetőkkel).

Ok: az ionokat hidrát burkok veszi körül. A víz belső súrlódása szabja meg az elektrolit ellenállását. A belső súrlódás a hőmérséklet növelésével csökken. → ellenállás csökken → vezetés nő. Mivel tulajdonképpen a hidrát burkok súrlódnak, a hőmérsékletfüggést alig befolyásolja az ion minősége. 2% / fok körül van a hőmérsékletfüggés a legtöbb anyag esetében (vizes oldatban).

Egy oldat fajlagos vezetése a benne lévő ionok fajlagos vezetéséből tevődik

össze:  $\kappa = \sum \kappa_{\text{ion}}$

### Moláris fajlagos vezetés

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c} = \kappa \cdot V$$

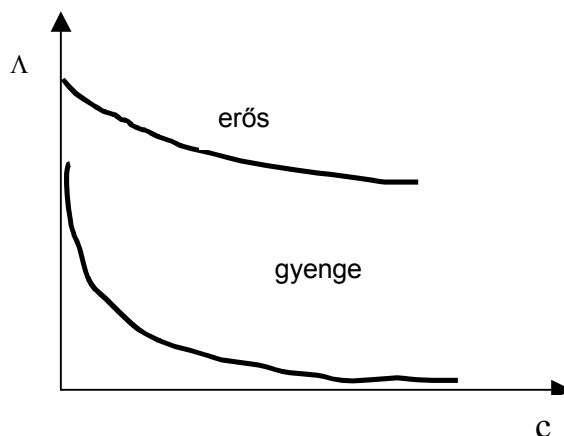
A V hígítás a koncentráció reciproka [ $\text{m}^3/\text{mol}$ ]:  $V = \frac{1}{c}$

$$[\Lambda] = \Omega^{-1} \text{m}^{-1} \text{m}^3 \text{mol}^{-1} = \Omega^{-1} \text{m}^2 \text{mol}^{-1}$$

Fajlagos vezetés: 1 m távolságra 1  $\text{m}^2$  keresztmetszetű elektródok között mért ellenállás reciproka.

Moláris fajlagos vezetés: 1 m rétegvastagságú, 1 mólnyi anyagot tartalmazó elektrolit ellenállásának a reciproka. (Egy képzeletbeli cellába, amelyben az elektródok távolsága 1 m, annyi oldatot teszünk, amennyi pont 1 mol oldott anyagot tartalmaz.)

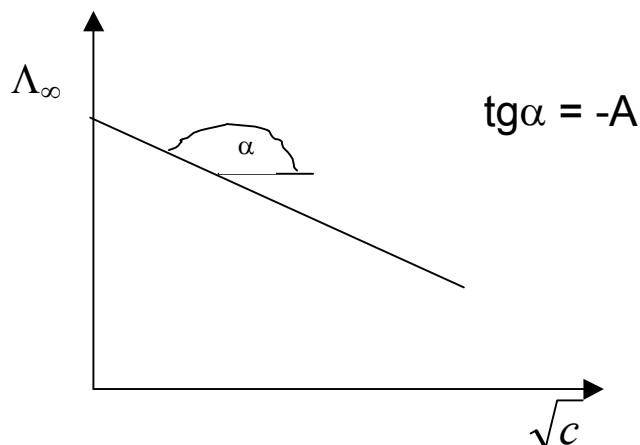
Minél hígabb az oldat,  $\Lambda$  annál nagyobb.



Ábra: A moláris fajlagos vezetés koncentráció-függése erős és gyenge elektrolitok esetén

Erős elektrolitok esetén a koncentráció növelésével a fajlagos vezetés azért csökken, mert az ionok egymást zavarják.

Kohlrausch: erős elektrolitban  $\Lambda$  a koncentráció négyzetgyökével arányos.



Ábra: Erős elektrolit moláris fajlagos vezetése a koncentráció négyzetgyökének függvényében

$$\Lambda = \Lambda_{\infty} - A\sqrt{c}$$

$\Lambda_{\infty}$ : végtelen híg oldat moláris fajlagos vezetése.

Kohlrausch törvénye csak az erős elektrolitok híg oldatait írja le helyesen. Tömény oldatokban ionpárok, molekulák keletkeznek, nem érvényesül a Kohlrausch törvény.

Független ionvándorlás törvénye:

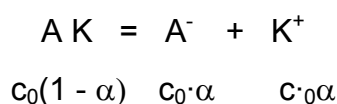
$$\Lambda_{\infty} = \nu_K \lambda_K + \nu_A \lambda_A$$

$\nu_K$  - sztöchiometriai számok

$\lambda_K, \lambda_A$  : ionok moláris fajlagos vezetése  $\infty$  híg oldatban

Gyenge elektrolitok: a disszociáció csak  $\infty$  híg oldatban teljes.

Az egyszerűség kedvéért tekintsünk egy biner gyenge elektrolitot.



$$\Lambda_{\infty} = \lambda_K + \lambda_A$$

$$\Lambda = \alpha (\lambda_K + \lambda_A)$$

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_{\infty}}$$

$$K_c = \frac{\alpha^2 \cdot c_0}{1 - \alpha} = \frac{\frac{\Lambda^2}{\Lambda_{\infty}^2} \cdot c_0}{1 - \frac{\Lambda}{\Lambda_{\infty}}} = \frac{\frac{\Lambda^2 \cdot c_0}{\Lambda_{\infty}^2}}{\frac{\Lambda_{\infty} - \Lambda}{\Lambda_{\infty}}} = \frac{\Lambda^2 \cdot c_0}{\Lambda_{\infty} (\Lambda_{\infty} - \Lambda)}$$

$K_c$  - koncentrációval kifejezett egyensúlyi állandó.

Ez az Ostwald-féle hígítási törvény: gyenge biner elektrolitok moláris fajlagos vezetésének a koncentráció-függését adja meg.

$\Lambda \rightarrow K_c$  ( $\Lambda$  mérésével  $K_c$  kiszámítható)

$K_c \rightarrow \Lambda$

$\Lambda_{\infty} = \lambda_K + \lambda_A$  – táblázatokban megtalálható az ionok moláris fajlagos vezetése  $\infty$  híg oldatban.

## ELEKTRÓDKINETIKA

(P.W. Atkins: Fizikai Kémia III, Tankönyvkiadó, Budapest, 1992 alapján)

### A töltésátvitel sebessége, az aktiválási szabadentalpia

#### A töltésátvitel sebessége

Mivel az elektród folyamat heterogén, kézenfekvő, hogy sebességét az elektród egységnyi felületén, egységnyi idő alatt képződött anyag mennyiségével (a termék fluxusával) fejezzük ki. A heterogén reakciók elsőrendű sebességi egyenlete ezek szerint a következő formájú:

$$v = k \cdot [J],$$

ahol  $[J]$  az adott részecske moláris koncentrációja az oldatban. Mivel a bal oldalon szereplő mennyiség mértékegysége felület- és időegységre vonatkoztatott anyagmennyiség, míg a  $[J]$  egysége térfogategységre vonatkoztatott anyagmennyiség, a  $k$  mértékegységének hosszúság/idő-nek kell lennie (pl.  $\text{cm s}^{-1}$ ). Ha az oxidált és a redukált forma koncentrációjára a kettősrétegen kívüli oldatban  $[Ox]$  és  $[Red]$  jeleket használjuk, akkor az Ox redukációjának sebessége így írható:

$$\text{Ox redukációjának sebessége} = k_c [Ox]$$

a Red oxidációjának sebessége pedig így:

$$\text{Red oxidációjának sebessége} = k_a [Red]$$

(a  $k_c$  és  $k_a$  jelöléseket később indokoljuk).

Vizsgáljunk egy olyan elektródreakciót, amikor egyetlen ion elektron felvételével redukálódik a sebességmeghatározó lépésben. Ekkor az eredő áramsűrűség az elektródon a Red oxidációjából és az Ox redukációjából származó áramsűrűség különbsége. Mivel az elektródon lejátszódó redoxi folyamat egy elektron átmenetét jelenti egy reakciólépés esetén, a redoxi reakcióból adódó  $j$  áramsűrűségek a reakció sebessége és az 1 mólnyi anyag reakciója esetén átmenő töltésmennyiség,



a Faraday-állandó szorzataként számíthatók ki. Így kapjuk a redukcióból származó **katódos áramsűrűséget**, amelynek értéke

$$j_c = Fk_c[Ox] \quad (1)$$

és egy ellentétes, az oxidációból származó **anódos áramsűrűség**, amelynek értéke

$$j_a = Fk_a[Red]. \quad (2)$$

A különbség az eredő áram:

$$j = j_a - j_c = Fk_a[Red] - Fk_c[Ox] \quad (3)$$

### Az aktiválási szabadentalpia

Ha egy ion (vagy egy semleges molekula) egy elektródon redukciós vagy oxidációs reakcióban vesz részt, akkor először részlegesen deszolvatálódnia kell, át kell hatolnia az elektromos kettősrétegen, majd az elektron felvétele vagy leadása miatt módosítani kell a hidratburkát. Hasonlóképpen egy, eredetileg a felületen lévő ionnak vagy molekulának le kell válnia a felületről, s az oldat belsejébe kell vándorolni. Mivel mindkét folyamatnak van aktiválási energiaigénye, az várható, hogy a folyamatok sebességi állandói az aktivált komplex elméletének megfelelően a következő módon írhatók fel:

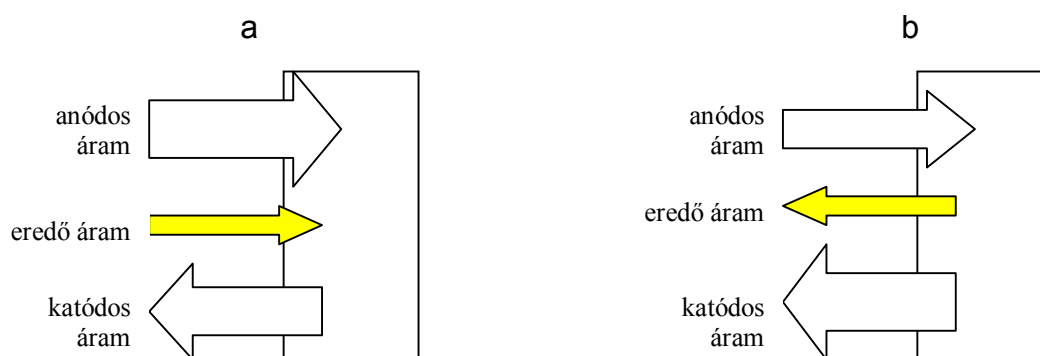
$$k = Be^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}}, \quad (4)$$

$\Delta G^\ddagger$  az aktiválási szabadentalpia és  $B$  egy állandó, amelynek dimenziója olyan, mint  $k$ -é.

Ha (4) egyenletet a (3) egyenletbe helyettesítjük, akkor az áramsűrűség:

$$j = FB_a [\text{Red}] e^{-\Delta G_a^\ddagger / RT} - FB_c [\text{Ox}] e^{-\Delta G_c^\ddagger / RT}. \quad (5)$$

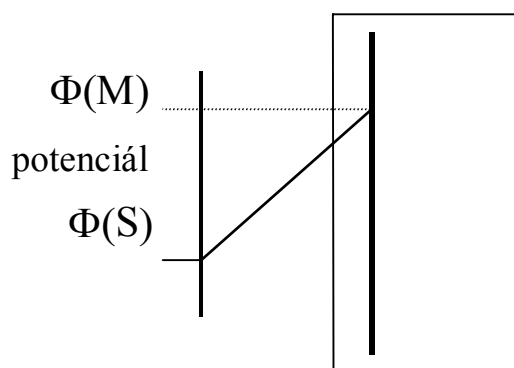
Megfontolásaink során az anódos és a katódos folyamat aktiválási szabadentalpiáját különbözőnek gondoltuk. Ennek a feltevésnek központi szerepe van az elkövetkező fejtegetésekben. Megemlítjük még, hogy ha  $j_a > j_c$ , úgy  $j > 0$ , az eredő áram anódos, ha  $j_c > j_a$ , akkor  $j < 0$  és akkor pedig katódos (1. ábra).



1. ábra. Az eredő áramot úgy definiáljuk, mint a  $j_a - j_c$  különbséget. (a) Amikor  $j_a > j_c$ , az eredő áram anódos, és az eredő reakció oxidáció. (b) Amikor  $j_a < j_c$ , az eredő áram katódos, és az eredő reakció redukció.

### Az elektródkinetika alapegyenlete (a Butler-Volmer-egyenlet)

A következőkben megkeressük a kapcsolatot a  $j$ , valamint az elektród és az oldat között fellépő potenciál-különbség között, amelynek változását a kettősrétegben a 2. ábra mutatja. (A fázisok belsejében kialakuló elektromos potenciált belső potenciálnak vagy Galvani potenciálnak hívjuk, míg a fázis felületén kialakuló potenciált külső potenciálnak vagy Volta potenciálnak nevezzük.)



2. ábra. Az elektromos potenciál lineárisan változik a két plánpárhuzamos töltött sík között. Ennek hatása az átmeneti állapot szabadentalpiájára attól függ, hol alakul ki az átmeneti állapot a külső és a belső réteg között.

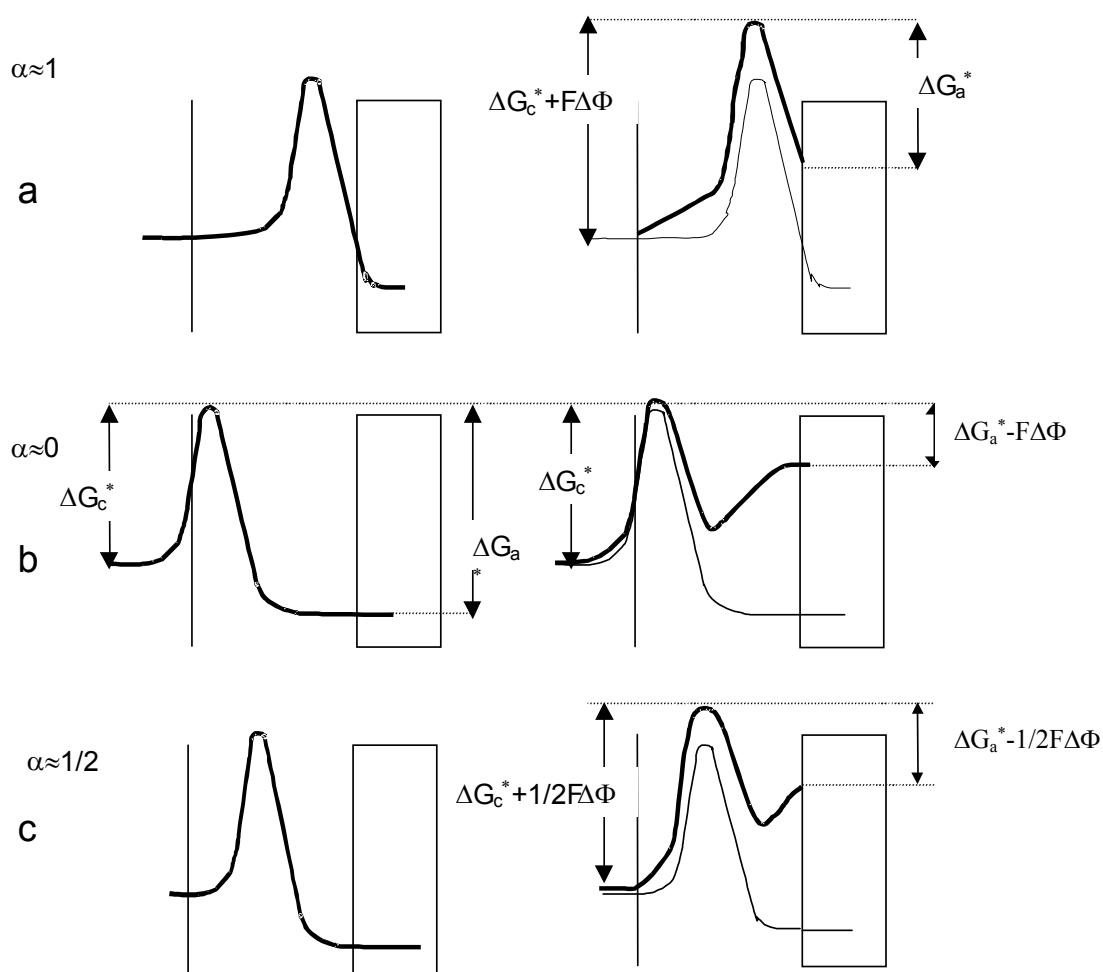
Először a redukciót vizsgáljuk meg. Egy elektron átlép a  $\Phi_M$  potenciálú elektródról a  $\Phi_S$  potenciálú oldatba. Ekkor a végzett munka elektromos komponense  $e\Delta\Phi$ . Ha az aktivált komplex átmeneti állapota olyan Ox-ra hasonlít, amely igen közel van az elektródhoz (3a ábra), az aktiválási szabadentalpia  $\Delta G_c^\ddagger(0)$  értékről

$$\Delta G_c^\ddagger = \Delta G_c^\ddagger(0) + F\Delta\Phi$$

értékűre változik. Így ha az elektród pozitívabb, mint az oldat,  $\Delta\Phi > 0$ , akkor több munka szükséges ahhoz, hogy aktivált komplex képződjék az Ox-ból, azaz az aktiválási szabadentalpia növekszik. Ha az átmeneti állapot olyan Ox-ra hasonlít, amely közel van az elektromos kettős réteg külső síkjához (3b ábra), akkor  $\Delta G_c^\ddagger(0)$  független a  $\Delta\Phi$  értékétől. A valóságban rendszerint a két szélső helyzet között van az átmeneti állapot (3c ábra), így az aktiválási szabadentalpiát a következőképpen számíthatjuk ki:

$$\Delta G_c^\ddagger = \Delta G_c^\ddagger(0) + \alpha F\Delta\Phi. \quad (6)$$

Az  $\alpha$  paramétert átlépési tényezőnek nevezzük, értéke 0 és 1 között változhat; kísérletileg igen gyakran  $\frac{1}{2}$  körül található.



3. ábra. A  $\Delta\Phi$  Galvani-potenciálkülönbség hatása az elektródreakció aktiválási szabadentalpiájára.

**a)** Ha az átmeneti állapot nagyon közel van az elektródhoz, az anódos áram aktiválási szabadentalpiája csaknem változatlan, a teljes hatás a katódos áramban jelentkezik.

**b)** Ha az átmeneti állapot az elektromos kettősréteg külső síkjához van közel, akkor a katódos áram aktiválási szabadentalpiája marad csaknem változatlan, és a teljes hatás az anódos áram aktiválási szabadentalpiájában jelentkezik.

**c)** Ha az átmeneti állapot közbülső helyen található, amelyet  $\alpha$  értékével jellemzünk, ( $0 < \alpha < 1$ , ebben a diagramban  $\alpha = 0,5$ ), mindkét folyamat aktiválási szabadentalpiája lényegesen változik.

Most megvizsgáljuk a Red oxidációjának lépéseit. Először a Red egy elektront ad át az elektródnak, s ha az átmeneti állapot közel van az elektródhoz (3a ábra), úgy a többletmunka zérus. Ha azonban az átmeneti állapot a kettős réteg külső síkján van (3b ábra), akkor  $-F\Delta\Phi$ . Általában a helyzet a kettő között van (3c ábra), és így az aktiválási szabadentalpia:

$$\Delta G_a^\ddagger = \Delta G_a^\ddagger(0) - (1 - \alpha)F\Delta\Phi. \quad (7)$$

Ha a két aktiválási szabadentalpiát behelyettesítjük az (5) egyenletbe, akkor az eredő áramsűrűség:

$$j = FB_a [\text{Red}] e^{-\Delta G_a^\ddagger(0)/RT} \times e^{(1-\alpha)F\Delta\Phi/RT} - FB_c [\text{Ox}] e^{\Delta G_c^\ddagger(0)/RT} \times e^{-\alpha F\Delta\Phi/RT}, \quad (8)$$

amely bár egy kissé bonyolult, de mégis explicit függvénykapcsolat az eredő áramsűrűség és a potenciálkülönbség között.

A (8) egyenlet egyszerűbb alakra hozható. Az első lépés egyszerű transzformáció:

$$f = \frac{F}{RT}.$$

A következőkben azonosítjuk a katódos és az anódos áramsűrűségeket:

$$\begin{aligned} j_a &= FB_a [\text{Red}] e^{-\Delta G_a^\ddagger(0)/RT} \times e^{(1-\alpha)f\Delta\Phi} \\ j_c &= FB_c [\text{Ox}] e^{-\Delta G_c^\ddagger(0)/RT} \times e^{-\alpha f\Delta\Phi} \end{aligned} \quad j = j_a - j_c$$

Ha a galvánelemet egy külső feszültségforrással éppen kiegyensúlyozzuk, a Galvani-potenciálkülönbsége éppen az (árammentes)  $E$  cellapotenciállal egyenlő, amiből az következik, hogy

$$\begin{aligned} j_a &= FB_a [\text{Red}] \times e^{-\Delta G_a^\ddagger(0)/RT} \times e^{(1-\alpha)fE} \\ j_c &= FB_c [\text{Ox}] \times e^{-\Delta G_c^\ddagger(0)/RT} \times e^{-\alpha fE} \end{aligned}$$

Ezek az egyenletek akkor érvényesek, amikor nem folyik eredő áram az elektródokon (a cella egyensúlyban van), azaz a két áramsűrűség egyenlő. Ilyen esetben az áramsűrűség jele  $j_0$  és **csereáram-sűrűségnek** nevezzük.

Ha a cella áramot termel, az elektródok  $E$  potenciálja megváltozik, felveszik a működési potenciál értékét. A két érték közötti különbséget **túlfeszültségnek** nevezzük:

$$\eta = E(\text{működési}) - E. \quad (9)$$

Így  $\Delta\Phi$  értéke is változik, mert

$$\Delta\Phi = E + \eta$$

A két áramsűrűség értéke is változik, értékük  $j_0$ -al kifejezhető a következő módon:

$$j_a = j_0 e^{(1-\alpha)f\eta} \quad (10a)$$

$$j_c = j_0 e^{-\alpha f\eta} \quad (10b)$$

A (8) egyenlet felhasználásával kapjuk az ún. **Butler-Volmer egyenletet**:

$$\boxed{j = j_0 \left\{ e^{(1-\alpha)f\eta} - e^{-\alpha f\eta} \right\}}, \quad (11)$$

amely az elkövetkező gondolatmenetünk alapja lesz.

### A túlfeszültség alsó és felső határa, a Tafel egyenlet

#### A túlfeszültség alsó határa

Ha a a túlfeszültség olyan kicsi, hogy  $f\eta \ll 1$  (a gyakorlatban ez azt jelenti, hogy  $\eta < 0,01$ ), a (11) egyenletben szereplő exponenciálisok sorbafejthetők, alkalmazva a következő egyenlőséget  $e^x = 1 + x + \dots$ , így

$$j = j_0 \{1 + (1 - \alpha)f\eta + \dots - (1 - \alpha f\eta + \dots)\} \approx j_0 f\eta. \quad (12)$$

A (12) egyenlet azt mutatja, hogy az áramsűrűség arányos a túlfeszültséggel, azaz kis túlfeszültségek esetén az elektród úgy viselkedik, mint egy elsőfokú vezető, követi az Ohm-törvényt. Amikor a túlfeszültség kis pozitív érték, akkor az áram anódos ( $j > 0$ , ha  $\eta > 0$ ), amikor negatív, akkor katódos ( $j < 0$ , ha  $\eta < 0$ ). Meg is fordíthatjuk az összefüggést, azaz kiszámíthatjuk a potenciálkülönbséget, amelynek fel kell lépni, ha egy adott áramsűrűséget biztosítunk valamilyen külső áramforrás alkalmazásával:

$$\eta = \frac{RTj}{Fj_0} \quad (13)$$

Ennek jelentőségére a későbbiekben térünk rá.

#### A túlfeszültség felső határa

Ha a túlfeszültség nagy és pozitív egy elektródon, ami anódot jelent az elektrolízisben, a (11) egyenlet második exponenciális tagja sokkal kisebb, mint az első, és így elhanyagolható. Ekkor

$$j = j_0 e^{(1-\alpha)f\eta}$$

$$\ln j = \ln j_0 + (1 - \alpha)f\eta. \quad (14a)$$

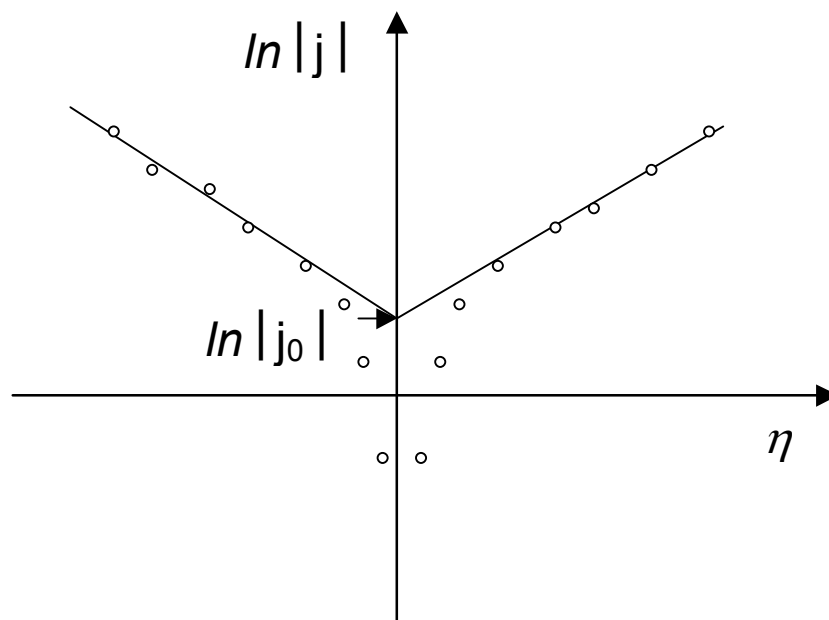
Ha a túlfeszültség nagy negatív érték (ami a katódot jelenti egy elektrolizáló cellában), akkor a (11) egyenletben az első exponenciális hanyagolható el:

$$j = -j_0 e^{-\alpha f \eta}$$

és ebből

$$\ln(-j) = \ln j_0 - \alpha f \eta \quad (14b)$$

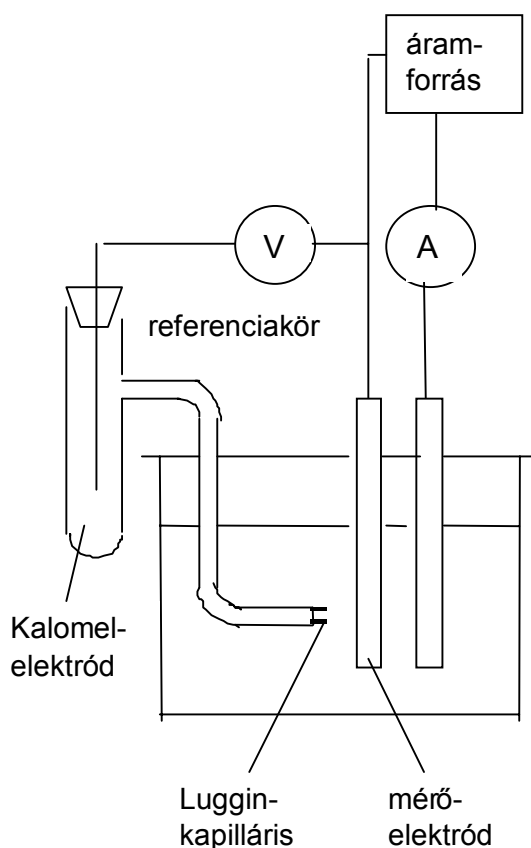
Az áramsűrűség logaritmusának ábrázolását a túlfeszültség függvényében **Tafel-ábrázolásnak** hívjuk. A meredekségből az  $\alpha$  átlépési tényezőt, a  $\eta = 0$  zérus helyen a tengelymetszetről a csereáram-sűrűséget tudjuk meghatározni. Az alábbi ábrán látható az áramsűrűség logaritmusának a túlfeszültség függvényében.



Ábra. Tafel ábrázolás. A lineáris szakaszokat zérus túlfeszültségre extrapolálva megkapjuk a csereáram-sűrűséget, az iránytangensekből pedig az átlépési tényezőt.

Egy kísérleti elrendezés, amellyel a Tafel-ábrázoláshoz adatokat nyerhetünk a 4. ábrán látható. Azt az elektródot, amelyet vizsgálunk, **munkaelektrodnak** nevezzük, az átfolyó áramot pedig egy külső áramforrás segítségével szabályozzuk. Ha az elektród felület  $A$ , az áramerősség  $I$ , akkor az áramsűrűség a felületen  $I/A$ .





4. ábra. Elektrokémiai folyamatok sebességének mérésére szolgáló kísérleti berendezés. A külső áramforrás áramot hoz létre a mérőelektrodok között, ennek hatására azok potenciálja megváltozik, amit egy referenciaelektroddal viszonyítva mérnek. A referenciaáramkörben nem folyik áram.

A munkaelektrod potenciálja egy harmadik **referencia (összehasonlító) elektróddal** szemben, egy nagy belső ellenállású feszültségmérővel mérhető, így az áramkör ez utóbbi szakaszán gyakorlatilag nem folyik áram. Az összehasonlító elektródot a munkaelektrod közelében lévő oldatréteggel hozzák érintkezésbe egy úgynevezett "Luggin-kapillaris" segítségével, amely a véletlenszerűen fellépő ohmikus potenciálingadozást segít kivédeni. A munkaelektrodon átfolyó áram erősségének változása változtatja a munkaelektrod potenciálját, amelyet a feszültségmérővel mérünk. A túlfeszültséget az árammentes és az áramjárta rendszerben mért feszültség különbségéből számíthatjuk ki.

A csereáram-sűrűség rendkívül széles határok között változhat. Például a  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_3^-$  redoxipárra Pt-elektrodon  $j_0 = 10^{-76} \text{ A cm}^{-2}$ , míg a  $\text{H}^+/\text{H}_2$  párra szintén Pt-elektrodon  $j_0 = 8 \times 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$ , azaz 73 nagyságrend a különbség. A csereáram-

sűrűségek általában nagy értékek, mikor a redoxifolyamatok nem járnak kötésfelhasadással (pl. a  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  pár), vagy csak gyenge kötések hasadnak fel (pl.  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$  pár). A folyamatok viszont rendszerint lassúak, ha több elektron átmenetével, vagy amikor többszörös, erős kötések felhasadásával járnak, amint azt a  $\text{N}_2/\text{N}_3^-$  pár példáján láttuk. Ilyenek általában a szerves vegyületek redoxireakciói.

### A polarizáció

Azokat az elektródokat, amelyek potenciálja csak igen kis mértékben változik, ha áram halad át rajtuk, **nem polarizálódó elektródoknak**, azokat, amelyeknek potenciálja nagymértékben függ az áthaladó áram erősségétől, **polarizálható elektródoknak** nevezzük. A (12) linearizált egyenletből kitűnik, hogy a kis polarizálhatóság kritériuma a nagy csereáram-sűrűség (így lehet  $\eta$  kicsi, még ha  $j$  nagy is). A kalomel- és a  $\text{H}_2/\text{Pt}$ -elektródok igen kevésbé polarizálható elektródok, ez az egyik oka annak, hogy elterjedten alkalmazzák őket az elektrokémiában.

### A koncentrációs polarizáció

A Butler-Volmer-egyenlet levezetésekor alkalmazott egyik feltevés az volt, hogy az elektród környékén a koncentráció homogén. Ez a feltétel azonban nagy áramsűrűségek esetén nem teljesül, mert az ionoknak az oldat belsejéből az elektród felé vándorlása lassú, és ez válhat a sebességmeghatározó lépéssé. Nagyobb túlfeszültség szükséges, hogy a kívánt áramsűrűség létrejöjjön, mert a redukálható és oxidálható részecskék utánpótlása csökken. Ezt a hatást **koncentrációs polarizációnak** hívjuk, az adott áramerősség fenntartásához szükséges potenciálkülönbség-többletet **polarizációs túlfeszültségnek** nevezzük és  $\eta^c$ -vel jelöljük.

Az egyszerűség kedvéért tételezzük fel, hogy a koncentrációs polarizáció a meghatározó eleme az elektród-folyamatok sebességének. Vizsgáljunk meg egy  $\text{M}^{2+}/\text{M}$  típusú redoxipárt. Árammentes állapotban, amikor az eredő áramsűrűség zérus, az elektródpotenciál kapcsolatát az ionok oldatbeli aktivitásával a Nernst-egyenlet fejezi ki:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\gamma \cdot c}{c^0} \quad (15a)$$

Ha a galvánelem áramot termel, akkor az aktív ionok koncentrációja a kettős réteg közvetlen közelében  $c'$ -re változik, ami az elektródpotenciál változását okozza:

$$E' = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\gamma' \cdot c'}{c^0}. \quad (15b)$$

Az elektródfolyamatok kinetikáját többnyire nagy feleslegben alkalmazott inert elektrolit jelenlétében tanulmányozzák, hogy a közepes aktivitási tényező közelítőleg állandó legyen ( $\gamma' = \gamma$ ). A koncentrációváltozásból adódó polarizációs túlfeszültség tehát:

$$\eta^c = E' - E = \frac{RT}{zF} \ln \frac{c'}{c}. \quad (16)$$

Továbbhaladva tételezzük fel, hogy az oldat belsejében az ionok  $c$  koncentrációja homogén a külső Helmholtz-féle síktól számított  $\delta$  távolságig, majd attól kezdve lineárisan csökken  $c'$ -re a belső síkig. Ez a **Nernst-féle diffúziós réteg**. Ennek vastagsága általában 0,1 mm-re tehető, de nagymértékben függ a hidrodinamikai áramlási viszonyoktól, és erősen eltér az elektromos kettős rétegtől (amely általában 1 nm körüli érték, és ezt nem befolyásolja az oldat keverése). A Nernst-féle rétegben a koncentrációgradiens a következő:

$$\frac{dc}{dx} = \frac{c' - c}{\delta}. \quad (17)$$

Ez a gradiens egy ionfluxust hoz létre az elektród irányába, amely pótolja a redukált kationokat. A (moláris) fluxus Fick I. törvénye szerint arányos a koncentrációgradienssel:

$$J = -D \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right). \quad (18)$$

így az elektród irányába mozgó részecskék fluxusa:

$$j = zFJ = zFD \frac{(c - c')}{\delta}. \quad (19)$$

A Nernst-féle rétegen át történő diffúzió sebessége akkor a legnagyobb, mikor a gradiens a lehető legnagyobb, azaz  $c' = 0$ . Ez úgy lehetséges, hogy amikor egy rétegen éppen áthaladó ionról egy elektron azonnal leszakad, az aktiválási gátat legyőzve áthalad a kettős rétegen az elektródra. A kialakuló áramsűrűségnek ez a maximális értéke, a  $j_{dh}$  **diffúziós határáramsűrűség**:

$$j_{dh} = zFJ_{dh} = \frac{zFD}{\delta} \cdot c \quad (20)$$

A  $c'$  koncentráció a (19) összefüggés szerint a következő módon függ a kettős rétegen áthaladó áramsűrűségtől:

$$c' = c - \frac{j\delta}{zFD}. \quad (21)$$

Így, ahogyan az áramsűrűség növekszik, úgy csökken a koncentráció az elektrólit belsejében lévő alá. Azonban ez a koncentrációcsökkenés kicsi, ha a diffúziós együttható nagy, azaz ha az ionok igen mozgékonyak és könnyen pótolják a redukálódott mennyiséget.

Végezetül, ha a (20) egyenletet a (16) egyenletbe helyettesítjük, akkor a polarizációs túlfeszültség és az áramsűrűség kölcsönös kapcsolatát kapjuk meg:

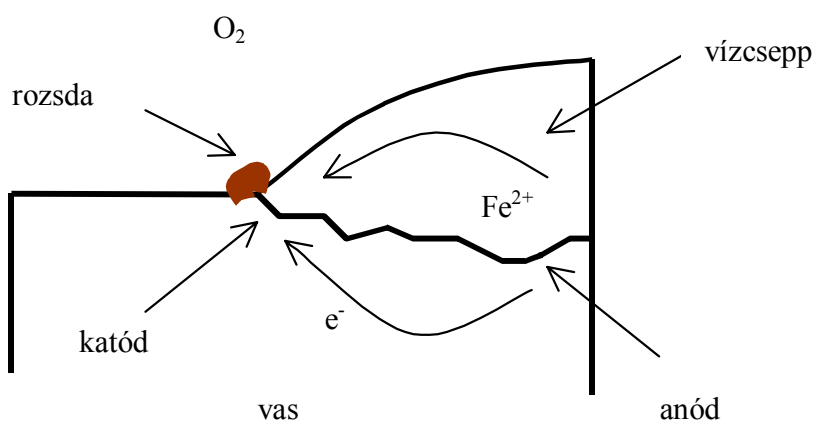
$$\eta^c = \frac{RT}{zF} \ln \left( 1 - \frac{j\delta}{zcFD} \right) = \frac{RT}{zF} \ln \left( 1 - \frac{j}{j_{dh}} \right) \quad (19a)$$

$$j = \frac{zcFD}{\delta} (1 - e^{-zf\eta^c}) \quad (19b)$$

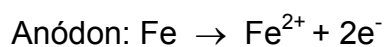
### Az elektrokémiai korrózió

A sokféle korróziós folyamat közül a legismertebb és a legjelentősebb a vas rozsdásodása. Ezért ezt a folyamatot tárgyaljuk.

A rozsdásodás elektrokémiai folyamat: víz és  $O_2$  kell hozzá. galvánncella alakul ki a fém felületén (lásd a következői ábrát).

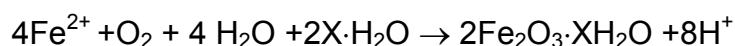


Ábra: A vas rozsdásodásának folyamata



Tehát a folyamathoz  $H^+$  ionok is kellenek. Ha a pH nagyobb 9-nél a vas nem korrodeálódik az alacsony  $H^+$  ion koncentráció miatt.

Az  $Fe^{2+}$  ionok tovább oxidálódnak:

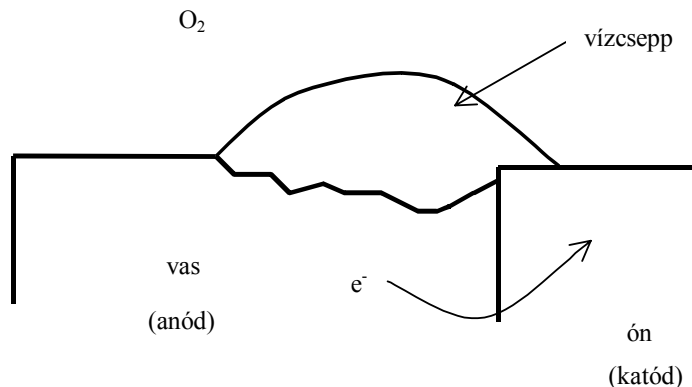


### **Korrózióvédelem**

A legegyszerűbb korrózióvédelem a festés. (Elzárjuk az oxigént és a vizet a fém felületétől.)

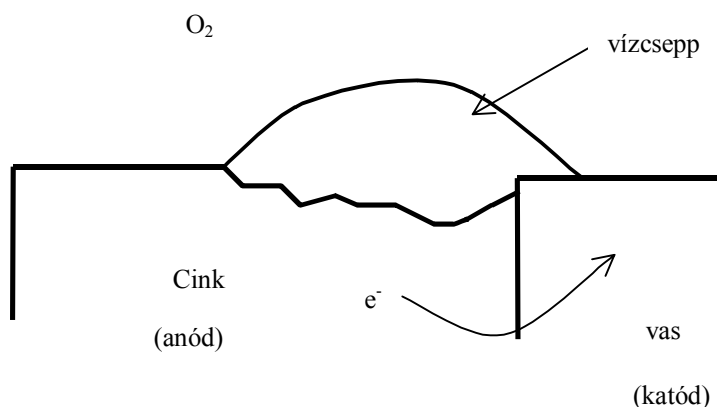
### Fémbevonat

a) Nemesebb fém, pl Sn. Ha megsérül a fém, és a vas érintkezésbe lép a levegővel, az ón gyorsítja a korróziót, mivel katódként működik. (Az ón standard elektródpotenciálja pozitívabb a vasénál)



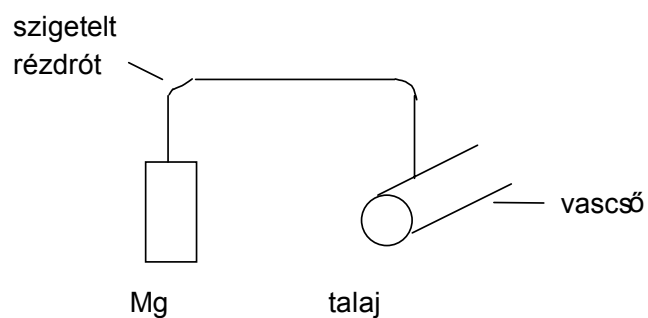
Ábra: A vas az ónnal együtt galváncellát alkot, amelyben anódként oldódik

b) Kevésbé nemes fém, pl Zn. A cink védelmet nyújt azután is, hogy megsérül a felület, mivel az elektródpotenciálja negatívabb a vasénál, és ezért anódként működve a cink oldódik.



Ábra: A vas és a cink együtt galváncellát alkot, amelyben a cink oldódik anódként

Katódos védelem: Olyan elektrokémiai cellát hozunk létre, amelyben a védendő fém katódként működik. Talajban futó vascsöveket a következő ábra szerint védhetünk. A talaj az elektrolit, és a magnézium az anód.



Ábra. Katódos védelem

Az eddig ismertetett módszerek a passzív korrózióvédelem körébe tartoznak

Aktív korrózióvédelem: Külső áramforrást használunk, a védendő fémet katódnak kapcsoljuk, és ezáltal visszaszorítjuk rajta az anódos folyamatot. Anódnak általában szén használunk, ami nem oldódik.