

1. Elektrokémiai rendszerek termodinamikája

1.1. Termodinamikai mennyiségek és az elektromotoros erő; példa: G2

15 °C-on a $\text{Zn(s)} \mid \text{ZnSO}_4(\text{aq}), \text{tel.} \parallel \text{CuSO}_4(\text{aq}), \text{tel.} \mid \text{Cu(s)}$ galványcella elektromotoros ereje 1,0934 V és $(dE/dT)_{p,15^\circ\text{C}} = -4,3 \times 10^{-4} \text{ V/K}$. Milyen folyamat játszódik le a cellában, mennyi ennek a folyamatnak a szabadentalpia-változása, entrópiaváltozása és reakcióhője?

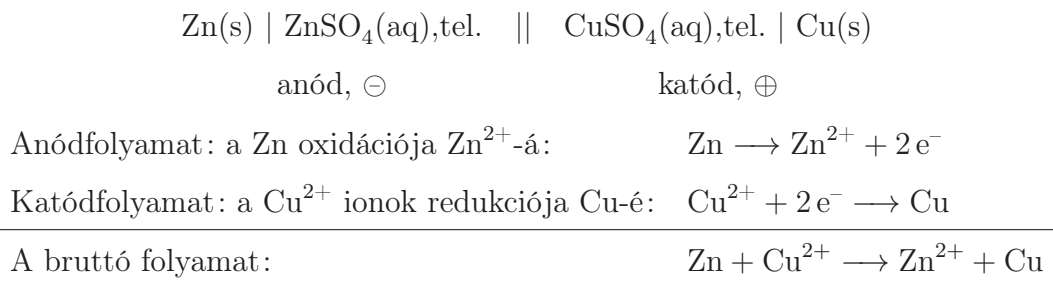
(Folyamat: $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} = \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$;

$\Delta_r G = -211,0 \text{ kJ/mol}$, $\Delta_r S = -83,0 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$, $\Delta_r H = -234,9 \text{ kJ/mol}$)

Megoldás:

Az elektrokémiai cella felírásának konvenciója: a bal oldali félcella az **anód**, ahol az **oxidációs** folyamat játszódik le, a jobb oldali félcella a **katód**, ahol a **redukció** történik.

(Galványcella esetén az anód negatív, a katód pozitív töltésű, míg elektrolizáló cella esetén a töltések felcserélődnek, az anód pozitív, a katód pedig negatív lesz.)



Az elektromotoros erő: $E = \varepsilon_K - \varepsilon_A$ vagy $E = \varepsilon_{jobb} - \varepsilon_{bal}$, amennyiben az elektrokémiai cellát a fenti konvenció szerint írtuk fel.

Spontán végbemenő folyamatra igaz, hogy $E > 0$ és $\Delta_r G < 0$

$\Delta_r G = -|z|FE$, ahol $|z|$ az elektronszám-változás, F a Faraday-állandó (1 mól proton töltése, 96485 C/mol) és E az elektromotoros erő.

A reakcióentrópia és a reakcióentalpia a termodinamika első főtétele alapján vezethető le, miszerint a rendszer belső energiájának megváltozása a vele közölt hő és a rajta végzett munka összegéből áll elő.

$$dU = \delta Q + \delta W$$

$$dU = TdS - pdV \text{ (ha csak térfogati munkavégzés van)}$$

$$H = U + pV$$

$$G = H - TS$$

$$dH = dU + pdV + Vdp = TdS - \cancel{pdV} + \cancel{pdV} + Vdp = \underline{TdS + Vdp}$$

$$dG = dH - TdS - SdT = \cancel{TdS} + Vdp - \cancel{TdS} - SdT = \underline{Vdp - SdT}$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT \text{ (teljes differenciál)}$$

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

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

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S \Rightarrow \boxed{\Delta_r H = \Delta_r G + T\Delta_r S = |z|F \left[T \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p - E \right]}$$

$$\underline{\underline{\Delta_r G = -211,0 \text{ kJ/mol}}}$$

$$\underline{\underline{\Delta_r S = -83,0 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})}}$$

$$\underline{\underline{\Delta_r H = -234,9 \text{ kJ/mol}}}$$

2. A Nernst-egyenlet

A következő logaritmikus azonosságokat gyakran használjuk az elektrokémiai feladatok megoldása során:

$$\ln ab = \ln a + \ln b$$

$$\ln \frac{a}{b} = \ln a - \ln b$$

$$\ln a^x = x \ln a$$

2.1. Elektródpotenciálok, elektromotoros erő, egyensúlyi állandó; példa: G5

Határozzuk meg az $\text{Sn(s)} \mid \text{Sn}^{2+}(\text{aq}, a=0,01) \parallel \text{Pb}^{2+}(\text{aq}, a=0,1) \mid \text{Pb(s)}$ galvánelella elektromotoros erejét, valamint az elektródpotenciálokat $25\text{ }^\circ\text{C}$ -on. Milyen kémiai reakció megy végbe a cellában, és mennyi annak az egyensúlyi állandója?

($E = 0,0397\text{ V}$; $\varepsilon_{\text{Sn}/\text{Sn}^{2+}} = -0,1956\text{ V}$, $\varepsilon_{\text{Pb}/\text{Pb}^{2+}} = -0,1559\text{ V}$;

$\text{Sn} + \text{Pb}^{2+} = \text{Sn}^{2+} + \text{Pb}$; $K = 2,195$)

Megoldás:

Anód: $\text{Sn} \longrightarrow \text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^-$

Katód: $\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Pb}$

Bruttó reakció: $\text{Sn} + \text{Pb}^{2+} = \text{Sn}^{2+} + \text{Pb}$

Az egyensúlyi állandó: $K = \frac{a_{\text{Sn}^{2+}}}{a_{\text{Pb}^{2+}}}$

A Nernst-egyenlet felírásának konvenciója: Az egyenletet mindig a fémion redukciójára írjuk fel. Ilyenkor a logaritmikus tag előtt mindig \ominus előjel szerepel.

Az anódra: $\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Sn}: \varepsilon_{\text{Sn}/\text{Sn}^{2+}} = \varepsilon^\circ_{\text{Sn}/\text{Sn}^{2+}} - \frac{RT}{|z|F} \ln \frac{1}{a_{\text{Sn}^{2+}}}$

A katódra: $\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Pb}: \varepsilon_{\text{Pb}/\text{Pb}^{2+}} = \varepsilon^\circ_{\text{Pb}/\text{Pb}^{2+}} - \frac{RT}{|z|F} \ln \frac{1}{a_{\text{Pb}^{2+}}}$

Feltevésék:

Aktivítások: $a_{\text{e}^-} = 1$

Gázelektrodok: tökéletes gázok

$\varepsilon^\circ_{\text{fém}/\text{fémion}}$: standard elektródpotenciál, melynek $298,15\text{ K}$ hőmérsékleten érvényes értéke táblázatosan elérhető.

$$\left. \begin{array}{l} \varepsilon^\circ_{\text{Sn}/\text{Sn}^{2+}} = -0,1364\text{ V} \Rightarrow \underline{\underline{\varepsilon_{\text{Sn}/\text{Sn}^{2+}} = -0,1956\text{ V}}} \\ \varepsilon^\circ_{\text{Pb}/\text{Pb}^{2+}} = -0,1263\text{ V} \Rightarrow \underline{\underline{\varepsilon_{\text{Pb}/\text{Pb}^{2+}} = -0,1559\text{ V}}} \end{array} \right\} \Rightarrow \underline{\underline{E = \varepsilon_{\text{Pb}/\text{Pb}^{2+}} - \varepsilon_{\text{Sn}/\text{Sn}^{2+}} = 39,7\text{ mV}}}$$

Egyensúlyban:

$$K = \frac{a_{\text{Sn}^{2+}}}{a_{\text{Pb}^{2+}}} \text{ és } E = 0 \text{ V} \Rightarrow \varepsilon_A = \varepsilon_K$$

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_{\text{Pb}/\text{Pb}^{2+}} &= \varepsilon^\circ_{\text{Pb}/\text{Pb}^{2+}} - \frac{RT}{|z|F} \ln \frac{1}{a_{\text{Pb}^{2+}}} = \varepsilon^\circ_{\text{Pb}/\text{Pb}^{2+}} + \frac{RT}{|z|F} \ln a_{\text{Pb}^{2+}} \\ \varepsilon_{\text{Sn}/\text{Sn}^{2+}} &= \varepsilon^\circ_{\text{Sn}/\text{Sn}^{2+}} - \frac{RT}{|z|F} \ln \frac{1}{a_{\text{Sn}^{2+}}} = \varepsilon^\circ_{\text{Sn}/\text{Sn}^{2+}} + \frac{RT}{|z|F} \ln a_{\text{Sn}^{2+}} \end{aligned} \right\} 2. - 1.$$

$$0 = \varepsilon^\circ_{\text{Sn}/\text{Sn}^{2+}} - \varepsilon^\circ_{\text{Pb}/\text{Pb}^{2+}} + \frac{RT}{|z|F} \ln \frac{a_{\text{Sn}^{2+}}}{a_{\text{Pb}^{2+}}} = \varepsilon^\circ_{\text{Sn}/\text{Sn}^{2+}} - \varepsilon^\circ_{\text{Pb}/\text{Pb}^{2+}} + \frac{RT}{|z|F} \ln K$$

$$\left(\varepsilon^\circ_{\text{Pb}/\text{Pb}^{2+}} - \varepsilon^\circ_{\text{Sn}/\text{Sn}^{2+}} \right) \frac{|z|F}{RT} = \ln K \Rightarrow K = \exp \left[\left(\varepsilon^\circ_{\text{Pb}/\text{Pb}^{2+}} - \varepsilon^\circ_{\text{Sn}/\text{Sn}^{2+}} \right) \frac{|z|F}{RT} \right]$$

$$\text{vagy általános esetben: } K = \exp \left[\left(\varepsilon^\circ_{\text{katód}} - \varepsilon^\circ_{\text{anód}} \right) \frac{|z|F}{RT} \right]$$

A feladat megoldása a fenti képletbe visszahelyettesítve: K = 2,2.

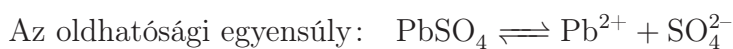
3. Másodfajú elektródok és az oldhatósági szorzat

3.1. Példa: G10

Számítsuk ki standard potenciál adatokból az PbSO_4 oldhatósági szorzatát!

$$(1,71 \times 10^{-8})$$

Megoldás:



Az oldhatósági szorzat: $L_{\text{PbSO}_4} = (a_{\text{Pb}^{2+}})(a_{\text{SO}_4^{2-}})$

Elsőfajú elektród (ε_e): $\text{Pb}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Pb}$: $\varepsilon^\circ_{\text{Pb}/\text{Pb}^{2+}} = \varepsilon_e^\circ = -0,1263 \text{ V}$

Másodfajú elektród (ε_m): $\text{PbSO}_4 + 2e^- \longrightarrow \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$: $\varepsilon^\circ_{\text{Pb}+\text{SO}_4^{2-}/\text{PbSO}_4} = \varepsilon_m^\circ = -0,3560 \text{ V}$

Mivel ugyanarról az elektrokémiai rendszerről van szó: $\varepsilon_e = \varepsilon_m$.

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_m &= \varepsilon^\circ_m - \frac{RT}{|z|F} \ln a_{\text{SO}_4^{2-}} \\ \varepsilon_e &= \varepsilon^\circ_e - \frac{RT}{|z|F} \ln \frac{1}{a_{\text{Pb}^{2+}}} \end{aligned} \right\}$$

$$\varepsilon_m^\circ - \frac{RT}{|z|F} \ln a_{\text{SO}_4^{2-}} = \varepsilon_e^\circ - \frac{RT}{|z|F} \ln \frac{1}{a_{\text{Pb}^{2+}}}$$

$$\varepsilon_m^\circ - \varepsilon_e^\circ = \frac{RT}{|z|F} \left[\ln a_{\text{SO}_4^{2-}} + \ln a_{\text{Pb}^{2+}} \right] = \frac{RT}{|z|F} \overbrace{\left[\ln(a_{\text{SO}_4^{2-}})(a_{\text{Pb}^{2+}}) \right]}^{\ln L_{\text{PbSO}_4}}$$

$$L_{\text{PbSO}_4} = (a_{\text{Pb}^{2+}})(a_{\text{SO}_4^{2-}}) = \exp \left[\frac{|z|F (\varepsilon_m^\circ - \varepsilon_e^\circ)}{RT} \right] = \underline{\underline{1,71 \times 10^{-8}}}$$

4. Redoxi folyamatok

4.1. Példa: G12

Egy közös oldatban 1-1 mol Ce^{3+} , Ce^{4+} , Mn^{2+} és Mn^{3+} iont elegyítünk. Milyen folyamatok következnek be, és mi lesz az átalakulás foka?

(A Ce^{4+} ionok 75%-a redukálódik, a Mn^{2+} ionok 75%-a oxidálódik)

Megoldás:

Az elektródok szerepének kiosztása (anód, katód) a standard elektródpotenciálok alapján:

$\varepsilon_{\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}}^\circ = 1,61 \text{ V}$	A pozitívabb ε° -ú rendszer oxidálja a negatívabbat, míg ő maga redukálódik \Rightarrow katód, jobb oldal
$\varepsilon_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}}^\circ = 1,51 \text{ V}$	A negatívabb pedig redukálja a pozitívabbat, mialatt ő maga oxidálódik \Rightarrow anód, bal oldal

Az elektrokémiai cella: $\text{Pt(s)} \mid \text{Mn}^{2+}(\text{aq}), \text{Mn}^{3+}(\text{aq}) \parallel \text{Ce}^{4+}(\text{aq}), \text{Ce}^{3+}(\text{aq}) \mid \text{Pt(s)}$

Anódfolyamat: $\text{Mn}^{2+} \longrightarrow \text{Mn}^{3+} + \text{e}^-$

Katódfolyamat: $\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ce}^{3+}$

Bruttó folyamat: $\text{Mn}^{2+} + \text{Ce}^{4+} \longrightarrow \text{Mn}^{3+} + \text{Ce}^{3+}$

	Mn^{2+}	$+$	Ce^{4+}	\longrightarrow	Mn^{3+}	$+$	Ce^{3+}
Kiindulás:	1		1		1		1
Átalakul:	x		x		x		x
Egyensúlyban:	$1 - x$		$1 - x$		$1 + x$		$1 + x$

Nernst-egyenletek:

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}} &= \varepsilon^{\circ}_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}} - \frac{RT}{|z|F} \ln \frac{a_{\text{Mn}^{2+}}}{a_{\text{Mn}^{3+}}} \\ \varepsilon_{\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}} &= \varepsilon^{\circ}_{\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}} - \frac{RT}{|z|F} \ln \frac{a_{\text{Ce}^{3+}}}{a_{\text{Ce}^{4+}}} \end{aligned} \right\} E = 0 \Rightarrow \varepsilon_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}} = \varepsilon_{\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}}$$

$$\varepsilon^{\circ}_{\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}} - \frac{RT}{|z|F} \ln \frac{a_{\text{Ce}^{3+}}}{a_{\text{Ce}^{4+}}} = \varepsilon^{\circ}_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}} - \frac{RT}{|z|F} \ln \frac{a_{\text{Mn}^{2+}}}{a_{\text{Mn}^{3+}}}$$

$$\varepsilon^{\circ}_{\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}} - \varepsilon^{\circ}_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}} = \frac{RT}{|z|F} \ln \underbrace{\frac{(a_{\text{Ce}^{3+}})(a_{\text{Mn}^{3+}})}{(a_{\text{Ce}^{4+}})(a_{\text{Mn}^{2+}})}}_K$$

$$\frac{|z|F}{RT} (\varepsilon^{\circ}_{\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}} - \varepsilon^{\circ}_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}}) = \ln \frac{(1+x)^2}{(1-x)^2}$$

$$\frac{(1+x)^2}{(1-x)^2} = 49$$

$$\frac{1+x}{1-x} = 7$$

$$x = 0.75$$

A Mn^{2+} ionok 75%-a oxidálódik, A Ce^{4+} ionok 75%-a redukálódik.

4.2. Példa: G9

Hány %-a van oxidált állapotban (Sn^{4+}) annak az SnCl_2 oldatnak, amelyben a Pt telített kalomel elektródpár elektromotoros ereje 0,1 V?

($\varepsilon_{\text{tel.kalomel}} = 0,2438$ V és a Pt a negatív elektród. Az Sn^{2+} és Sn^{4+} ionok aktivitási koefficienseit tekintsük azonosnak).

(38,2 %)

Megoldás:

Az elektrokémiai cella: $\text{Pt(s)} \mid \text{Sn}^{2+}(\text{aq}) \mid \text{Sn}^{4+}(\text{aq}) \parallel \text{Cl}^{-}(\text{aq}) \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \mid \text{Hg(l)}$, $E = 0,1$ V

$\varepsilon_{\text{kalomel}} = 0,2438$ V és $\varepsilon^{\circ}_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}} = 0,15$ V

$$E = \varepsilon_{\text{kalomel}} - \varepsilon_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}} \Rightarrow \varepsilon_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}} = \varepsilon_{\text{kalomel}} - E = 0,1438 \text{ V}$$

$$\varepsilon_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}} = \varepsilon^{\circ}_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}} - \frac{RT}{|z|F} \ln \frac{a_{\text{Sn}^{2+}}}{a_{\text{Sn}^{4+}}}$$

$$\exp \left[-\frac{|z|F}{RT} (\varepsilon_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}} - \varepsilon^{\circ}_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}}) \right] = \frac{a_{\text{Sn}^{2+}}}{a_{\text{Sn}^{4+}}} = 1,620 \Rightarrow a_{\text{Sn}^{2+}} = 1,620 \cdot a_{\text{Sn}^{4+}}$$

A %-os átalakulás (amennyiben az egyes ionok aktivitási koefficiense azonos):

$$\frac{a_{\text{Sn}^{4+}}}{a_{\text{Sn}^{2+}} + a_{\text{Sn}^{4+}}} = \frac{a_{\text{Sn}^{4+}}}{1,620 \cdot a_{\text{Sn}^{4+}} + a_{\text{Sn}^{4+}}} = 0,382, \text{ azaz } \underline{\underline{38,2\% \text{ Sn}^{4+} \text{ van jelen.}}}$$

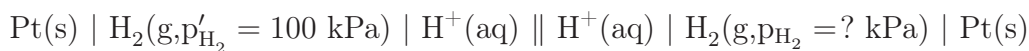
5. A Nernst-egyenlet alkalmazásai

5.1. Gázelektrod; példa: G6

Egy közös oldatba merülő két hidrogén-elektrodból álló cella elektromotoros ereje 25 C°-on 0,0464 V. Az anódon a hidrogén parciális nyomása 100 kPa. Mekkora a hidrogén nyomása a cella másik felében?

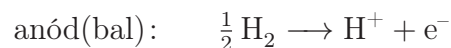
(2,7 kPa)

Megoldás:



$$T = 298,15 \text{ K}, E = 0,0464 \text{ V}, p_{\text{H}_2} = ?$$

Írjuk fel az elektródokon lejátszódó reakciókat és a megfelelő Nernst-egyenleteket:



$$\begin{aligned}\varepsilon_{bal} &= \overbrace{\varepsilon_{\frac{1}{2}\text{H}_2/\text{H}^+}^\circ}^{=0} - \frac{RT}{F} \ln \frac{\overbrace{(p'_{\text{H}_2}/p^\circ)}^{=p^\circ}}{a_{\text{H}^+}} \\ &= 0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{(p^\circ/p^\circ)^{\frac{1}{2}}}{a_{\text{H}^+}} \\ &= -\frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_{\text{H}^+}}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\varepsilon_{jobb} &= \overbrace{\varepsilon_{\frac{1}{2}\text{H}_2/\text{H}^+}^\circ}^{=0} - \frac{RT}{F} \ln \frac{(p_{\text{H}_2}/p^\circ)^{\frac{1}{2}}}{a_{\text{H}^+}} \\ &= 0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{(p_{\text{H}_2}/p^\circ)^{\frac{1}{2}}}{a_{\text{H}^+}} \\ &= \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{(p_{\text{H}_2}/p^\circ)^{\frac{1}{2}}}\end{aligned}$$

A nyomás számítása:

$$\begin{aligned}E = \varepsilon_{jobb} - \varepsilon_{bal} &= \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{(p_{\text{H}_2}/p^\circ)^{\frac{1}{2}}} - \left(-\frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_{\text{H}^+}} \right) \\ &= \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{(p_{\text{H}_2}/p^\circ)^{\frac{1}{2}} a_{\text{H}^+}} \\ &= -\frac{1}{2} \frac{RT}{F} \ln(p_{\text{H}_2}/p^\circ) \implies \\ &\quad \frac{-2FE}{RT} \\ p_{\text{H}_2} &= p^\circ e^{\frac{-2FE}{RT}} \approx \underline{\underline{2,7\text{kPa}}}\end{aligned}$$

5.2. Gázelektrod, másodfajú elektrod; példa: G11

25 °C-on 0,100 mólos HCl oldatba 1 bar nyomású hidrogénelektrod és Ag/AgCl elektrod merül. A mért elektromotoros erő 0,3535 V. Milyen reakció megy végbe a cellában? Számítsuk ki a 0,100 mólos HCl oldat közepes aktivitási együtthatóját!



Megoldás:

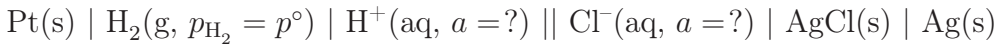
$$[\text{HCl}] = 0,1 \text{ M}, p_{\text{H}_2} = 1,0 \text{ bar} = p^\circ, E = 0,3535 \text{ V}, T = 298,15 \text{ K}$$

Az első lépés annak kiderítése, hogy melyik elektrod az anód és melyik a katód:

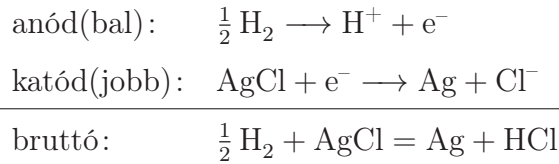
$$\begin{aligned}
\varepsilon_{\text{H}} &= \overbrace{\varepsilon_{\frac{1}{2}\text{H}_2/\text{H}^+}^{\circ}}^{=0} - \frac{RT}{F} \ln \frac{\overbrace{(p_{\text{H}_2}/p^{\circ})^{\frac{1}{2}}}{=p^{\circ}}}{a_{\text{H}^+}} \\
&= 0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{(p^{\circ}/p^{\circ})^{\frac{1}{2}}}{a_{\text{H}^+}} \\
&= \frac{RT}{F} \ln \overbrace{a_{\text{H}^+}}^{\leq 0,1} < 0 \Rightarrow \\
\varepsilon_{\text{H}} &= \varepsilon_{\text{bal}} \text{ (anód, oxidáció)}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\varepsilon_{\text{AgCl}} &= \overbrace{\varepsilon_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ}}^{=0,2223\text{V}} - \frac{RT}{F} \ln \overbrace{a_{\text{Cl}^-}}^{\leq 0,1} \\
&\Rightarrow -\frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} > 0 \\
&\Rightarrow \varepsilon_{\text{AgCl}} > 0 \Rightarrow \\
\varepsilon_{\text{AgCl}} &= \varepsilon_{\text{jobb}} \text{ (katód, redukció)}
\end{aligned}$$

Tehát az elektrokémiai cella:



A fentiek alapján a következő reakciók zajlanak le:



γ_{\pm} a következőképpen számítható:

$$\begin{aligned}
E &= \varepsilon_{\text{jobb}} - \varepsilon_{\text{bal}} = \varepsilon_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} \\
&= \varepsilon_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} a_{\text{H}^+} \\
&= \varepsilon_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln \gamma_{\pm}[\text{Cl}^-] \gamma_{\pm}[\text{H}^+] \\
&\Rightarrow \\
\ln \gamma_{\pm}^2[\text{Cl}^-][\text{H}^+] &= \frac{F}{RT} \left(\varepsilon_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} - E \right) \\
\gamma_{\pm}^2 &= \frac{\exp \left(\frac{F}{RT} \left(\varepsilon_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} - E \right) \right)}{[\text{Cl}^-][\text{H}^+]} \approx 0,6057 \\
\gamma_{\pm} &\approx \underline{\underline{0,778}}
\end{aligned}$$

5.3. Gázelektrod, elsőfajú elektrod; példa: G13

50 cm³ 0,01 mol/dm³ koncentrációjú AgNO₃ oldathoz 25 cm³ 0,012 mol/dm³ koncentrációjú sósavat öntünk. Az oldatba egy ezüstlemez és egy buborékoló hidrogén-elektrodot (p_{H₂} = p°) merítünk. Mekkora lesz a galvancia elektromotoros ereje 25 C°-on?

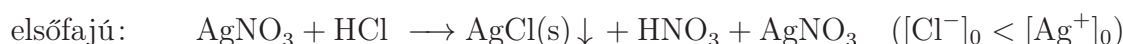
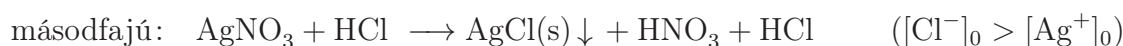
(Az elegyítés után az oldatban minden elektrolit közepes aktivitási koefficiense 0,96.)

(0,7892 V)

Megoldás:

$$T = 298,15\text{K}, \quad \gamma_{\pm} = 0,96 \quad E = ?$$

Első lépés annak eldöntése, hogy első-, vagy másodfajú elektródról van-e szó:



$$[\text{Ag}^+]_0 = \frac{50 \times 0,010 \text{ M}}{(50+25)} = 0,0067 \text{ M}$$

$$[\text{Cl}^-]_0 = \frac{25 \times 0,012 \text{ M}}{(50+25)} = 0,0040 \text{ M} = [\text{H}^+]_0$$

$[\text{Ag}^+]_0 > [\text{Cl}^-]_0 \Rightarrow$ összeöntés után $[\text{Cl}^-]_0 \approx 0$ (AgCl(s) ↓ csapadék) \Rightarrow elsőfajú elektrod

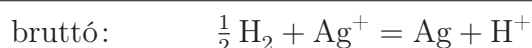
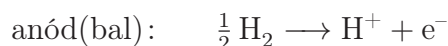
$$[\text{Ag}^+] = [\text{Ag}^+]_0 - [\text{Cl}^-]_0 = 0,0027 \text{ M}, \quad [\text{H}^+] = [\text{H}^+]_0 = 0,0040 \text{ M}$$

A megfelelő Nernst-egyenletek:

$$\varepsilon_{\frac{1}{2} \text{H}_2/\text{H}^+} = \overbrace{\varepsilon_{\frac{1}{2} \text{H}_2/\text{H}^+}^{\circ}}^{=0} - \frac{RT}{F} \ln \frac{(\overbrace{p_{\text{H}_2}}^{=p^\circ} / p^\circ)^{\frac{1}{2}}}{a_{\text{H}^+}} = 0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{\gamma_{\pm}[\text{H}^+]}} = -0,143 \text{ V}$$

$$\varepsilon_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} = \overbrace{\varepsilon_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^{\circ}}^{=0,7996 \text{ V}} - \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_{\text{Ag}^+}} = 0,7996 \text{ V} - \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{\gamma_{\pm}[\text{Ag}^+]}} = 0,647 \text{ V}$$

A fentiek alapján a következő reakciók zajlanak le:



$$\text{Tehát } E = \varepsilon_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} - \varepsilon_{\frac{1}{2} \text{H}_2/\text{H}^+} = \underline{\underline{0,790 \text{ V}}}$$

5.4. Elektrolitok vezetése; fajlagos vezetés, példa: E1

200 cm³ 0,09 mol/dm³ koncentrációjú HCl és 100 cm³ 0,06 mol/dm³ koncentrációjú NaCl oldatot elegyítünk. Mekkora az oldat fajlagos vezetése 25 C°-on?

($\lambda_{\text{Cl}^-}^\infty = 76,35 \times 10^{-4} \text{ Sm}^2/\text{mol}$, $\lambda_{\text{Na}^+}^\infty = 50,1 \times 10^{-4} \text{ Sm}^2/\text{mol}$, $\lambda_{\text{H}^+}^\infty = 349,8 \times 10^{-4} \text{ Sm}^2/\text{mol}$; az ionmozgékonyságokat az adott körülmények között tekintjük függetlennek a koncentrációtól és egymástól)

(2,81 S/m)

Megoldás:

$\kappa_{\text{oldat}} = \sum \nu_{\text{ion}} \kappa_{\text{ion}}$; $\kappa_{\text{ion}} = \lambda_{\text{ion}} c_{\text{ion}}$; erős elektrolitok híg oldata esetén $\lambda_{\text{ion}} \approx \lambda_{\text{ion}}^\infty$

$$c_{\text{H}^+} = c_{\text{HCl}} \times \frac{V_{\text{HCl}}}{(V_{\text{HCl}} + V_{\text{NaCl}})} = 0,06 \text{ M} = \underline{60 \text{ mol/m}^3}$$

$$c_{\text{Na}^+} = c_{\text{NaCl}} \times \frac{V_{\text{NaCl}}}{(V_{\text{HCl}} + V_{\text{NaCl}})} = 0,02 \text{ M} = \underline{20 \text{ mol/m}^3}$$

$$c_{\text{Cl}^-} = \frac{c_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}} + c_{\text{NaCl}} V_{\text{NaCl}}}{(V_{\text{HCl}} + V_{\text{NaCl}})} = c_{\text{H}^+} + c_{\text{Na}^+} = 0,08 \text{ M} = \underline{80 \text{ mol/m}^3}$$

$$\kappa = c_{\text{H}^+} \lambda_{\text{H}^+} + c_{\text{Na}^+} \lambda_{\text{Na}^+} + c_{\text{Cl}^-} \lambda_{\text{Cl}^-} = \underline{\underline{2,81 \text{ Sm}^{-1}}}$$

5.5. Elektrolitok vezetése; oldhatóság, példa: E4

A rosszul oldódó Fe(OH)₂ oldhatóságát vezetésméréssel szeretnénk meghatározni 25 C°-on. A mérőcellát vízzel töltjük, így a vezetés 5,0 μS. Fe(OH)₂-vel telítve a vizet 21,3 μS vezetést mérünk. 0,30 S/m fajlagos vezetőségű 0,01 mol/dm³ koncentrációjú KCl oldattal a mért vezetés 12 mS. Mekkora a Fe(OH)₂ oldhatósági szorzata 25 C°-on?

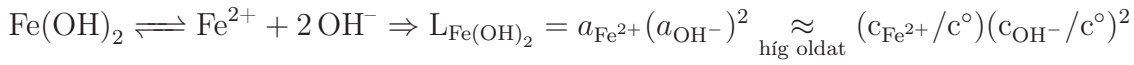
($2,12 \times 10^{-15}$)

Megoldás:

$G_{\text{H}_2\text{O}} = 5 \mu\text{S}$, $G_{\text{Fe(OH)}_2} = 21,3 \mu\text{S}$; $G_{\text{KCl}} = 12 \text{ mS}$, $\kappa_{\text{KCl}} = 0,3 \text{ Sm}^{-1}$, $c_{\text{KCl}} = 0,01 \text{ mol/dm}^3$

(Táblázatból: $\lambda_{\text{Fe}^{2+}}^\infty = 2 \cdot 53,5 \times 10^{-4} \text{ Sm}^2/\text{mol}$, $\lambda_{\text{OH}^-}^\infty = 198,3 \times 10^{-4} \text{ Sm}^2/\text{mol}$)

Az oldhatósági szorzat kifejezése a $\text{Fe}(\text{OH})_2$ koncentrációjával:



$$\left. \begin{array}{l} c_{\text{Fe}^{2+}} = c_{\text{Fe}(\text{OH})_2} \\ c_{\text{OH}^-} = 2 \times c_{\text{Fe}(\text{OH})_2} \end{array} \right\} \Rightarrow L_{\text{Fe}(\text{OH})_2} = 4 \times (c_{\text{Fe}(\text{OH})_2}/c^\circ)^3$$

$$c_{\text{Fe}(\text{OH})_2} = \frac{\kappa_{\text{Fe}(\text{OH})_2}}{\Lambda_{\text{Fe}(\text{OH})_2}^\infty} = \frac{\kappa_{\text{Fe}(\text{OH})_2}}{\lambda_{\text{Fe}^{2+}}^\infty + 2\lambda_{\text{OH}^-}^\infty}; \quad \kappa_{\text{Fe}(\text{OH})_2} = ?$$

$$\kappa_{\text{Fe}(\text{OH})_2} = G'_{\text{Fe}(\text{OH})_2} C_{\text{cella}}; \quad C_{\text{cella}} = ?, \quad G'_{\text{Fe}(\text{OH})_2} = ?$$

$$C_{\text{cella}} = \frac{\kappa_{\text{KCl}}}{G_{\text{KCl}}} = \underline{25 \text{ m}^{-1}}$$

$$G'_{\text{Fe}(\text{OH})_2} = G_{\text{Fe}(\text{OH})_2} - G_{\text{H}_2\text{O}} = \underline{16,3 \mu\text{S}}; \quad \text{a víz vezetésével korrigált érték}$$

A fentiek alapján:

$$c_{\text{Fe}(\text{OH})_2} = \frac{(G_{\text{Fe}(\text{OH})_2} - G_{\text{H}_2\text{O}}) \frac{\kappa_{\text{KCl}}}{G_{\text{KCl}}}}{\lambda_{\text{Fe}^{2+}}^\infty + 2\lambda_{\text{OH}^-}^\infty} = \underline{8,092 \times 10^{-6} \text{ mol/dm}^3}$$

Végül:

$$L_{\text{Fe}(\text{OH})_2} = 4 \times (c_{\text{Fe}(\text{OH})_2}/c^\circ)^3 = \underline{\underline{2,12 \times 10^{-15}}}$$