

# **Fizikai Kémia 2**

## **Biológiai Rendszerek Fizikai Kémiája**

### **Elektrokémia gyakorlat**

Írta: Hégyel Bence

# Tartalom

## 1. Elméleti bevezetés

- Galváncella: Daniell-elem, elektromotoros erő
- Nernst-egyenlet felírási szabályok

## 2. Elektródtípusok

- elsőfajú elektród, feladatok: 1.1, 2.1  
(Termodinamikai mennyiségek számítása:  $\Delta_r G, \Delta_r H, \Delta_r S, K$  )
- másodfajú elektród, feladatok: 3.1, 1.zh/3  
(Oldhatósági szorzat)
- redox-elektród, feladatok: 4.1
- gáz-elektród, feladatok: 5.1, 5.2
- galvánelemek „szokatlan” felépítése  
(elektródok közös elektrolit oldatban, redox reakciók lokalizáltsága)
- zh-feladatok: 1.zh/4, 3.zh/3, 3.zh/4

**1.**

# **Elméleti bevezetés**

# Galvánelem

- Elektrokémia: elektromos energia és kémiai energia átalakítása egymásba
  - **Galvánelem: kémiai energia  $\longrightarrow$  elektromos energia**
  - (Elektrolizáló cella: elektromos energia  $\longrightarrow$  kémiai energia)
- Galvánelem hajtóereje: elektromos potenciálkülönbség a fázisok között

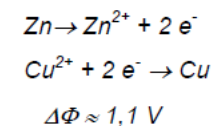
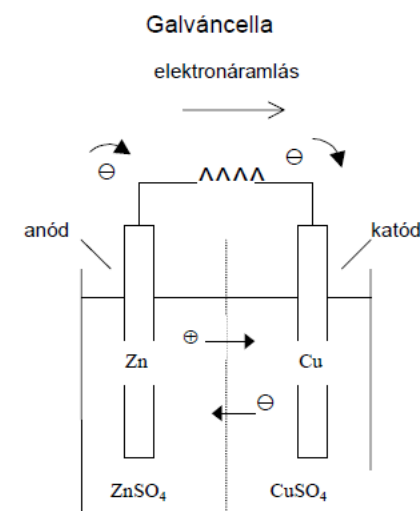
- Pl. Daniell-elem: térben szeparált redox reakciók



- katód (redukció):  $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Cu}$

- anód (oxidáció):  $\text{Zn} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^{-}$

- Elektródok közti potenciálkülönbség egyensúlyban:  
Elektromotoros erő  $E = \varepsilon_{\text{katód}} - \varepsilon_{\text{anód}}$



# Nernst-egyenlet felírása I

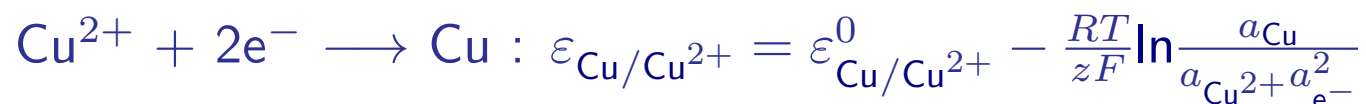
**1. szabály:** a Nernst-egyenletet **mindig redukcióra** írjuk fel, az elektródfolyamattól függetlenül!

- Általánosan:  $M^{z+} + z e^{-} \longrightarrow M : \varepsilon_{M/M^{z+}} = \varepsilon_{M/M^{z+}}^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_M}{a_{M^{z+}} \cdot a_{e^{-}}^z}$
- Nernst-egyenlet szimbólumai:
  - $\varepsilon_{M/M^{z+}}$ : elektródpotenciál (V)
  - $\varepsilon_{M/M^{z+}}^0$ : standard elektródpotenciál (V)
  - $R$ : gázállandó ( $8,314 \frac{\text{CV}}{\text{mol K}} = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$ )
  - $T$ : hőmérséklet (K)
  - $z$ : elektronátmenettel kapcsolatos szám (-)
  - $F$ : Faraday-állandó (96485 C/mol), 1 mol elektron töltése
  - $a$ : termodinamikai aktivitás (-);  $a_i = \gamma_{\pm} c_i / c_0$
  - $\gamma_{\pm}$ : közepes aktivitási együttható (-),  $c_i$ : koncentráció (M),  $c_0$ : std. koncentráció ( $c_0 = 1 \text{ M}$ )

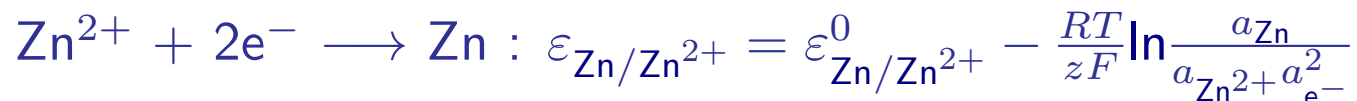
## Nernst-egyenlet felírása II

**2. szabály:** termékek aktivitását a logaritmikus tag számlálójába, a reaktánsok aktivitását a nevezőbe írjuk. Minden komponens aktivitását a megfelelő (sztöchiometria szerinti) hatványára emeljük.

- Daniell-elem katódreakciója ( $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}$ )



- Daniell-elem anódreakciója: ( $\text{Zn} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ ):



## Nernst-egyenlet felírása III

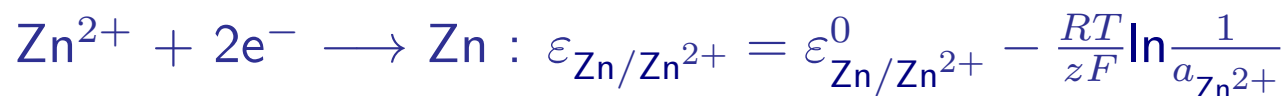
**3. szabály:** A következő anyagoknak az aktivitását egységnyinek vesszük: oldószer, elektron, szilárd anyagok (fém, só, stb).

$$a_{\text{Cu}} = a_{\text{Zn}} = a_{e^-} = 1$$

- Daniell-elem katódreakciója ( $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Cu}$ )



- Pl. Daniell-elem anódreakciója: ( $\text{Zn} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^-$ ):



## Nernst-egyenlet felírása IV

**4. szabály:** A hidrogénelektrod standard elektródpotenciálja nulla.

$$\varepsilon_{\frac{1}{2}\text{H}_2/\text{H}^+}^0 = 0 \text{ V}$$

Std. hidrogénelektrod: 1 bar nyomás, 298,15 K,  $a_{\text{H}^+} = 1$ :

$$\varepsilon_{\frac{1}{2}\text{H}_2/\text{H}^+} = \varepsilon_{\frac{1}{2}\text{H}_2/\text{H}^+}^0 = 0 \text{ V}$$

- Mi a standard elektródpotenciál? Olyan galvánelektromotoros ereje std. körülmények között, melyben az egyik elektród a hidrogénelektrod, a másik elektród a kérdéses elektród (egységnyi aktivitásokkal).
- Standard elektródpotenciál függ:  $p$ ,  $T$ , oldószer

pl. Std.  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$  és Std.  $\frac{1}{2}\text{H}_2/\text{H}^+$

$$E = \varepsilon_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} - \varepsilon_{\frac{1}{2}\text{H}_2/\text{H}^+} = \varepsilon_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}$$

$$\varepsilon_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} = \varepsilon_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{1}{a_{\text{Cu}^{2+}}} = \varepsilon_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^0 - \frac{RT}{zF} \underbrace{\ln 1}_{=0}$$

$$E = \varepsilon_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^0$$



## Nernst-egyenlet felírása V

**5. szabály:** a pozitívabb elektródpotenciálú elektród lesz a katód, a negatívabb az anód.

$E > 0$  spontán reakció;  $E < 0$  fordított cellareakciók;  $E = 0$  egyensúly

- pl. Std. Daniell-elem



$$\varepsilon_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} = \varepsilon_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^0 - \frac{RT}{zF} \ln \underbrace{\frac{1}{a_{\text{Cu}^{2+}}}}_{=0} = \varepsilon_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^0 = 0,345\text{V}$$



$$\varepsilon_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}} = \varepsilon_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^0 - \frac{RT}{zF} \ln \underbrace{\frac{1}{a_{\text{Zn}^{2+}}}}_{=0} = \varepsilon_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^0 = -0,7628\text{V}$$

$$- \varepsilon_{\text{katód}} = \varepsilon_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} > \varepsilon_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}} = \varepsilon_{\text{anód}}$$

# 2.

# Elektródtípusok

# Elektródtípusok: elsőfajú elektród

- Elsőfajú elektród
  - egy fém (M) a saját ionjait ( $M^{z+}$ ) tartalmazó oldatába merül
  - rövid jelölés:  $M | M^{z+}$
  - félcella reakció:  $M^{z+} + ze^- \longrightarrow M$
  - Nernst-egyenlet:  $\varepsilon_{M/M^{z+}} = \varepsilon_{M/M^{z+}}^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{1}{a_{M^{z+}}}$
  - Elektródpotenciál a sajátion aktivitásától függ!
  - Feladat: 1.1, 2.1
- Termodinamikai mennyiségek
  - $\Delta_r G = -zFE$
  - $G = H - TS \rightarrow dG = Vdp - SdT = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT$
  - $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \rightarrow \Delta_r S = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$
  - $H = G + TS \rightarrow \Delta_r H = \Delta_r G + T \cdot \Delta_r S$
  - Egyensúlyban:
 
$$E = 0 \rightarrow \varepsilon_{\text{katód}} = \varepsilon_{\text{anód}} \rightarrow K = \exp \left[ \frac{zF}{RT} (\varepsilon_{\text{katód}}^0 - \varepsilon_{\text{anód}}^0) \right]$$

## Elektródtípusok: másodfajú elektród I

- egy fém (M) a saját ionjait ( $M^{z+}$ ) tartalmazó oldatába merül, ami tartalmaz egy olyan aniont ( $X^{z-}$ ) amivel rosszul oldódó csapadékot képez
- rövid jelölés:  $M \mid MX \mid M^{z+}$
- félcella reakció:  $M^{z+} + ze^- \longrightarrow M$  (kezelhető elsőfajúként is)
- Nernst-egyenlet:  $\varepsilon_{M/M^{z+}} = \varepsilon_{M/M^{z+}}^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{1}{a_{M^{z+}}}$
- A csapadékképződést is beleszámolva a félcella reakcióba:
 
$$MX \longrightarrow M^{z+} + X^{z-}$$

$$M^{z+} + ze^- \longrightarrow M$$

$$MX + M^{z+} + ze^- \longrightarrow M + M^{z+} + X^{z-}$$

$$MX + ze^- \longrightarrow M + X^{z-}$$
- Nernst-egyenlet:  $\varepsilon_{MX/M+X^{z-}} = \varepsilon_{MX/M+X^{z-}}^0 - \frac{RT}{zF} \ln a_{X^{z-}}$
- Elektródpotenciál az anion aktivitásától **is** függ!

## Elektródtípusok: másodfajú elektród II

Kapcsolat az első és a másodfajú elektród között: az oldhatósági szorzat

- Az oldhatósági szorzat:  $\text{MX} = \text{M}^{z+} + \text{X}^{z-} \rightarrow L_{\text{MX}} = a_{\text{M}^{z+}} \cdot a_{\text{X}^{z-}}$

- Egy másodfajú elektródot kezelhetünk elsőfajúként:

$$\varepsilon_e = \varepsilon_{\text{M}/\text{M}^{z+}} = \varepsilon_{\text{M}/\text{M}^{z+}}^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{1}{a_{\text{M}^{z+}}}$$

- és másodfajúként is:

$$\varepsilon_m = \varepsilon_{\text{MX}/\text{M}+\text{X}^{z-}} = \varepsilon_{\text{MX}/\text{M}+\text{X}^{z-}}^0 - \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{X}^{z-}}$$

- Mivel ugyanarról az elektródról beszélünk,  $\varepsilon_e = \varepsilon_m$

$$\varepsilon_{\text{M}/\text{M}^{z+}}^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{1}{a_{\text{M}^{z+}}} = \varepsilon_{\text{MX}/\text{M}+\text{X}^{z-}} = \varepsilon_{\text{MX}/\text{M}+\text{X}^{z-}}^0 - \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{X}^{z-}}$$

$$\varepsilon_{\text{MX}/\text{M}+\text{X}^{z-}} - \varepsilon_{\text{M}/\text{M}^{z+}}^0 = \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{M}^{z+}} a_{\text{X}^{z-}} = \frac{RT}{zF} \ln L_{\text{MX}}$$

$$L_{\text{MX}} = \exp\left[\frac{zF}{RT} (\varepsilon_{\text{MX}/\text{M}+\text{X}^{z-}}^0 - \varepsilon_{\text{M}/\text{M}^{z+}}^0)\right]$$

- Feladat: 3.1, 1.zh/3

## Elektródtípusok: Redox elektród

- egy indifferens fém (Pt) egy olyan oldatba merül, amiben egy anyag/elem kétféle oxidációs állapotban is jelen van.  
Pl.  $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ , etanol/acetaldhid
- A redox reakcióban az oxidált és redukált komponens is az oldatban marad!
- Példaként nézzük egy olyan fémet (M), ami  $\mu$  és  $\nu$  oxidációs állapotban marad az oldatban, de természetesen anionok és töltéssel nem rendelkező vegyületek is lehetnek redox-partnerek.
- rövid jelölés:  $\text{Pt} \mid \text{M}^{\mu+}, \text{M}^{\nu+}$
- félcella reakció:  $\text{M}^{\mu+} + z\text{e}^- \longrightarrow \text{M}^{\nu+}$  (tehát  $\nu = \mu - z$ )
- Nernst-egyenlet:  $\varepsilon_{\text{M}^{\nu+}/\text{M}^{\mu+}} = \varepsilon_{\text{M}^{\nu+}/\text{M}^{\mu+}}^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{M}^{\nu+}}}{a_{\text{M}^{\mu+}}}$
- Ez is tekinthető elsőfajú elektródnak, mert  $\varepsilon$  a reakcióban részt vevő ionok aktivitásától függ (ezzel szemben, lásd másodfajú elektród)
- feladat: 4.1

# Elektródtípusok: Gázelektród

- egy indifferens fém (Pt) egy olyan oldatban merül, amiben egy anyag két oxidációs állapotú formájával érintkezik: az egyik oxidációs állapota a folyékony elektrolitban, a másik gáz halmazállapotban van.  
Példák: hidrogén elektród ( $\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2$ ), oxigén elektród ( $\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ )
- A gáz vagy fejlődik a fémnél (Std. hidrogén/Std.  $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}$  ( $\varepsilon^0 = -0,7628 \text{ V}$ )) vagy mi buborékolatjuk (Std. hidrogén/Std.  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$  ( $\varepsilon^0 = 0,159 \text{ V}$ ))
- rövid jelölés hidrogénelektrodnál:  $\text{Pt (s)} \mid \text{H}_2 \text{ (g)} \mid \text{H}^+ \text{ (aq)}$
- félcella reakció:  $\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow 0,5 \text{ H}_2$
- Ideális gáz közelítés:  $a_i = \frac{p_i}{p_0}$ ;  $p_0 = 100 \text{ kPa} = 1 \text{ bar}$  (std nyomás)  

$$\varepsilon_{0,5 \text{ H}_2/\text{H}^+} = \varepsilon_{0,5 \text{ H}_2/\text{H}^+}^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{H}_2}^{0,5}}{a_{\text{H}^+}} = \varepsilon_{0,5 \text{ H}_2/\text{H}^+}^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{(\frac{p_{\text{H}_2}}{p_0})^{0,5}}{a_{\text{H}^+}}$$
- Ez is tekinthető elsőfajú elektródnak!
- Feladat: 5.1, 5.2

## „Szokatlan” galvánelem elrendezések

- Sokszor gondolunk úgy a galvánelemre, mint ahogy a Daniell-elem van elrendezve: anód + sóhíd/membrán + katód, de ez a felállítás nincs kőbe vésve!
- Azért vannak térben elválasztva az oldatok, hogy az elektronokat munkára bírjuk  $\rightarrow$  a lokalitás nem feltétele a redox reakcióknak! Példák:
  - 4.1 feladat: közös oldatú 1-1 mol  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$   
de így is felfogható:  $\text{Pt} \mid \text{Mn}^{2+}, \text{Mn}^{3+} \parallel \text{Ce}^{3+}, \text{Ce}^{4+} \mid \text{Pt}$
  - Mi történik a Daniell-elemmel sóhíd nélkül?
- A redox reakciók lokalitása megvalósulhat sóhíd nélkül is, pl. ha a gáz csak indifferens fémen tud megkötődni. Példák:
  - 5.2 feladat: hidrogénelektród +  $\text{Ag}/\text{AgCl}$   $\rightarrow$  közös oldatban, a redox reakció ( $\text{H}_2 \rightarrow \text{H}^+$ ) mégis lokális!



# Elektródtípusok: összefoglalás

- Elsőfajú:  $M | M^{z+}$



$$\varepsilon_{M/M^{z+}} = \varepsilon_{M/M^{z+}}^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{1}{a_{M^{z+}}}$$

- Másodfajú:  $M | MX | M^{z+}$



$$\varepsilon_{MX/M+X^{z-}} = \varepsilon_{MX/M+X^{z-}}^0 - \frac{RT}{zF} \ln a_{X^{z-}}$$

- Redox elektród:  $Pt | M^{\mu+}, M^{\nu+}$



$$\varepsilon_{M^{\nu+}/M^{\mu+}} = \varepsilon_{M^{\nu+}/M^{\mu+}}^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M^{\nu+}}}{a_{M^{\mu+}}}$$

- Gázelekród:  $Pt (s) | H_2 (g) | H^+ (aq)$



$$\varepsilon_{0,5 H_2/H^+} = \varepsilon_{0,5 H_2/H^+}^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{\left(\frac{p_{H_2}}{p_0}\right)^{0,5}}{a_{H^+}}$$

Termodinamikai összefüggések:

$$\Delta_r G = -zFE$$

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

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

Egyéb fontos összefüggés:

$$K = \exp\left[\frac{zF}{RT}(\varepsilon_{\text{katód}}^0 - \varepsilon_{\text{anód}}^0)\right]$$

$$L_{MX} = \exp\left[\frac{zF}{RT}(\varepsilon_{MX/M+X^{z-}}^0 - \varepsilon_{M/M^{z+}}^0)\right]$$

Feladatok: zh1/4, zh3/4, (zh3/3)