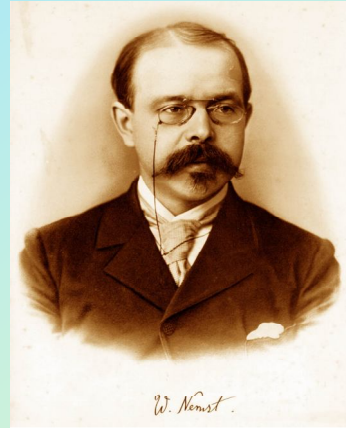


Elektrokémia



Michael **Faraday** (1791 - 1867)



Walther Hermann **Nernst** (1864-1941)

A bemutatót összeállította: Fogarasi József, Petrik Lajos SZKI, 2011

Az elektromos áram

Elektromos áram: Töltéssel rendelkező részecskék potenciálkülönbség hatására bekövetkező rendezett mozgása.

Elektromosság jellemzése:

Feszültség	jele U	mértékegysége V (volt)
Ellenállás	jele R	mértékegysége Ohm (Ω)
Áramerősség	jele I	mértékegysége A (amper)
Vezetés	jele G	mértékegysége S (siemens)

Elsőfajú vezetők: Szabad mozgásra képes részecskék az elektronok. Ide tartoznak a fémek és a grafit is. A nagymértékben delokalizált elektronok elektromos térben a pozitív irányba mozdulnak el.

Összefüggések: $R = \frac{U}{I}$

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

Másodfajú vezetők: Szabad mozgásra képes részecskék a pozitív és negatív ionok. Ide tartoznak az elektrolitok. Pl. ionvegyületek olvadékai vagy vizes oldatai. Továbbá azok az anyagok, melyek oldószer hatására elektrolitós disszociációt szenvednek.

$$G = \frac{1}{R}$$

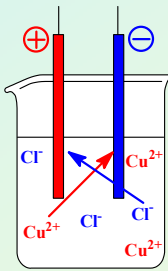
$$G = \kappa \frac{A}{l}$$

Az elektromos áram				
	Szerkezet, példa	Áramszállítás módja	Áramszállítás eredménye	Hőmérséklet-függés
Elsőfajú vezetők	Fémes kötés pl. fémek, grafit	Szabad mozgásra képes, delokalizált elektronok	Nem jár kémiai változással	Növekvő hőmérséklet esetén nő a vezető ellenállása.
Másodfajú vezetők	Elektrolitok	Szabad mozgásra képes, + és – ionok	Az elektrolit belsejében nem jár kémiai változással	Növekvő hőmérséklet esetén nő a vezető vezetése (csökken az ellenállása).

Azokon a helyeken, ahol az elsőfajú és másodfajú vezetők érintkeznek, vagyis ahol az elektromos áram fémes vezetőkből elektrolitokba lép (vagy fordítva) kémiai változás következik be. Ez a jelenség akkor tapasztalható, ha az elsőfajú vezető egy másodfajú vezetőbe merül. Ezeket nevezzük **elektrodoknak** nevezzük.

Az elektródok felületén megváltozik a vezetés mechanizmusa, ezért kémia változás következik be. Az elektronok átlépése vagy kilépése az elektrolitokból a fémekbe ionok keletkezésével vagy semlegesítődésével jár.

Pl.: Mi történik, ha réz(II)-klorid vizes oldatába (CuCl₂) platina elektródok merülnek?



Egyik elektródon a kloridionok elektront adnak le, klórgáz fejlődik:

$$2 \text{Cl}^- - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_2$$

Másik elektródon a rézionok elektront vesznek fel, réz válik le:

$$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$$

3

Az elektród folyamatok

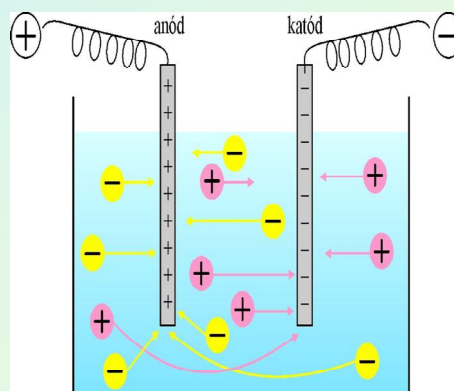
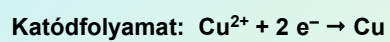
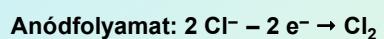
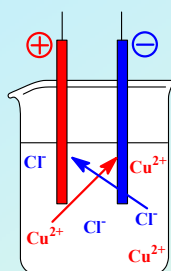
Az elektródok felületén mindig elektronátmenettel járó folyamat játszódik le. Az elektród folyamatok tehát **mindig redoxi reakciók**.

Azt az elektródot, ahol az **oxidáció** történik, **anód**nak, azt pedig, ahol a **redukció**, **katód**nak nevezzük.

Az előző példában:

A rézionok redukálódtak, tehát az ábra jobb oldali elektródja a katód.

A baloldali elektródon kloridionok oxidálódtak, tehát ez az anód.



Az ionmozgékonyosság

Az ionok vándorlásuk során az elektromos térben a gázmolekulákhoz hasonlóan zezugos pályán mozognak, mert mozgásuk során egymással ütközhetnek. A mozgásuk eredőjeként azonban mégis a rendszerben szabadon mozgó ionok a töltésükkel ellentétes töltésű elektródok felé vándorolnak, az anód felé a negatív töltésű anionok, a katód felé a pozitív töltésű kationok mozdulnak el.

Az ionmozgékonytságot meghatározó tényezők:

Ha azonos körülmények között összehasonlítjuk a különböző ionok mozgékonytségát, akkor azt várnák, hogy a kis méretű ion gyorsabb, a nagyobb lassúbb mozgásra lesz képes.

Azt is gondolhatnánk, hogy a kétszeres töltésű ion kétszer olyan mozgékony, mint az egyszeres töltésű ion.

A tapasztalat azonban ennek ellentmond: Vizes oldatban a kationok és az anionok mozgékonytsága közt anyagi minőségtől függetlenül nincs jelentős eltérés.

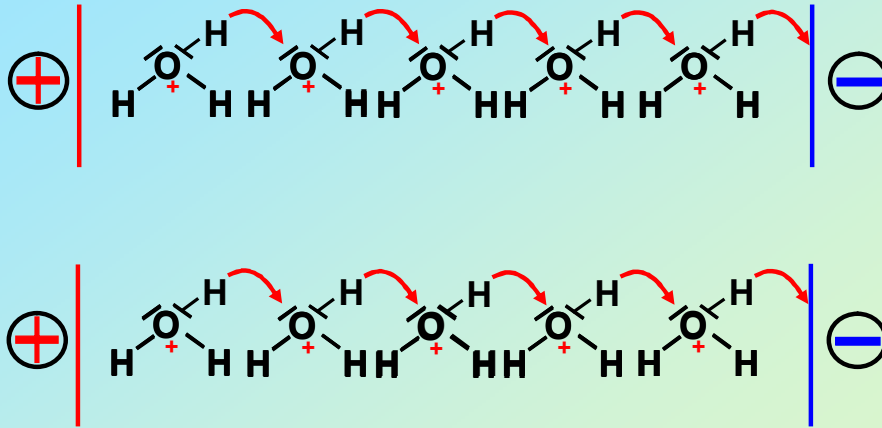
Ez a tény az ionok solvatációjával (hidratációjával) magyarázható. Az ion körül kialakult burok együtt vándorol az ionnal, kívülről nézve az ionok tehát hasonlóak, így mozgékonytsáruk között sincs jelentős eltérés.

Ezt a következő táblázat adatai szemléltetik:

Relatív ionmozgékonyságok

Kation	Relatív ionmozgékonyság ·10 ⁻³	Anion	Relatív ionmozgékonyság ·10 ⁻³
H ⁺	35,0	OH ⁻	19,8
Li ⁺	3,9	F ⁻	5,5
Na ⁺	5,0	Cl ⁻	7,6
K ⁺	7,4	Br ⁻	7,8
NH ₄ ⁺	7,4	CN ⁻	7,8
½ Mg ²⁺	5,3	½ SO ₄ ²⁻	8,0
½ Ca ²⁺	5,9	½ SO ₃ ²⁻	7,2
½ Ba ²⁺	6,4	½ CO ₃ ²⁻	7,2
½ Zn ²⁺	5,4	½ CrO ₄ ²⁻	8,4

Az oxóniumion nagy relatív ionmozgékonytsága azzal magyarázható, hogy a vezetés mechanizmusa eltér a többi iontól. Amíg a többi ionnak egyik elektródtól a másikig ténylegesen meg kell tennie az utat, addig az oxóniumion egy protonátadási folyamatban közvetíti a pozitív töltést a negatív elektród felé.



Elektródfolyamatok egyensúlyai

kémiai energia $\xrightleftharpoons[\text{elektrolízis}]{\text{galvanizmus}}$ elektromos energia

A kémiai energia és az elektromos energia egymásba alakulása során az elektródok felületén érintkeznek egymással az elsőfajú és a másodfajú vezetők. A folyamat során redoxi reakciók, **elektródfolyamatok** mennek végbe.

Azt az elektródot, ahol oxidáció megy végbe, **anódnak** nevezzük.

Azt az elektródot, ahol redukció megy végbe, **katódnak** nevezzük.

Elektródfolyamatok lehetnek:

Kationok keletkezése vagy semlegesítődése: $\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^{-}$

Anionok keletkezése vagy semlegesítődése: $4 \text{OH}^{-} \rightleftharpoons \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^{-}$

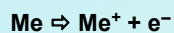
Ionok töltésszámának változása: $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{e}^{-}$

Az elektródpotenciál kialakulása 1.

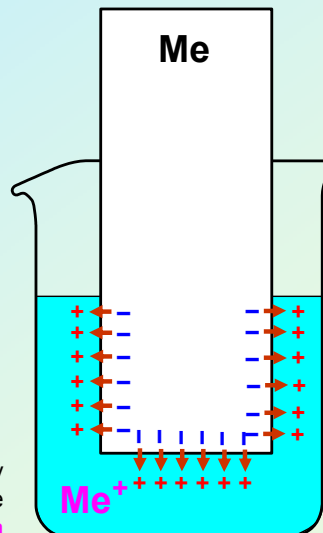
Az **elektródpotenciál** az a feszültség, amely az elektrolit és a fémelektrod között az egyensúly beálltakor kialakul.

Az **elektródpotenciál** kialakulása:

A fémből pozitív ionok mennek az oldatba. A folyamat csak kis mértékben megy végbe, mert a fém felületén visszamaradt elektronok vonzani fogják az oldatba igyekvő fémionokat, és így megakadályozzák a további oxidációt. Ebben az esetben a fém töltése az oldathoz képest negatív lesz. A fém és az oldat között elektromos feszültség, más néven **potenciálkülönbség** alakul ki.



Kialakult egy elektromos kettős réteg, amely megakadályozza a fém további oldódását, de **potenciálkülönbséget hoz létre az oldat és a fémelektrod között.**



Az elektródpotenciál kialakulása 2.

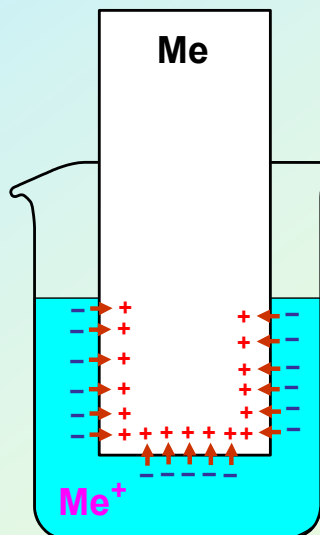
Az **elektródpotenciál** az a feszültség, amely az elektrolit és a fémelektrod között az egyensúly beálltakor kialakul.

Az **elektródpotenciál** kialakulása:

Az oldatból pozitív ionok válnak le az elektród felületén, de közben elektronokat hagynak hátra az oldatban. A folyamat csak kis mértékben megy végbe, mert az oldatban visszamaradt elektronok vonzani fogják a leválni igyekvő fémionokat, és így megakadályozzák a további redukciót. Ebben az esetben a fém töltése az oldathoz képest pozitív lesz. A fém és az oldat között elektromos feszültség, más néven **potenciálkülönbség** alakul ki.



Kialakult egy elektromos kettős réteg, amely megakadályozza a fém további kiválását az oldatból, **de potenciálkülönbséget hoz létre az oldat és a fémelektrod között.**



A standard hidrogénelektród

Az elektrolitoldat és az abba merülő fém érintkezési felületén kialakuló potenciálkülönbséget elektródpotenciálnak (E) nevezzük.

Az **elektródpotenciál abszolút értéke nem határozható meg.**

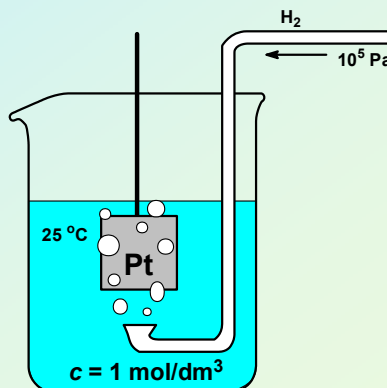
A gyakorlatban úgy járunk el, hogy valamelyik elektród standardpotenciálját **önkéntesen nullának választjuk**, és a többi elektródpotenciálját ehhez viszonyítva mérjük meg. Az így kapott standardpotenciálok értéke ugyan önkényes, de különbségeik helyes értéket szolgáltatnak. **Vonatkoztatási alpnak a standard hidrogénelektrodot választották.**

A standard hidrogénelektród olyan elektród, amelyben a 0,1 MPa nyomású hidrogéngáz $1 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_3\text{O}^+$ ionkoncentrációjú oldattal érintkezik $25 \text{ }^\circ\text{C}$ hőmérsékleten.

A standard hidrogénelektród potenciálja:

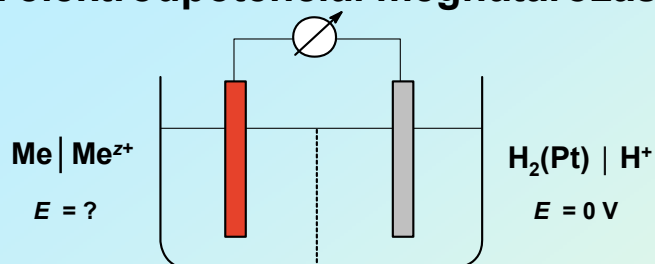
$E_0 = 0,00 \text{ V}$

Valamennyi elektród potenciálját a standard hidrogénelektroddhoz viszonyítjuk.



11

Az elektródpotenciál meghatározása



Minden elektród elektródpotenciálját úgy értelmezzük, hogy a vizsgát elektródból és a standard hidrogénelektrodból galvánelemet készítünk. A két elektród között mérhető potenciálkülönbség a vizsgált elektródpotenciál, hiszen a standard hidrogénelektrod elektródpotenciálja megállapodás alapján nulla.

Az elektródpotenciál számítása a Nernst-képlettel történik:

$$E = E^0 + \frac{0,0591}{z} \lg c(\text{Me}^{n+})$$

ahol: z az ion töltése
 c az ion koncentrációja
 E^0 a standardpotenciál

Számítsuk ki a 0,05 mol/dm³ koncentrációjú réz-szulfátba merülő rézelektrod elektródpotenciálját!

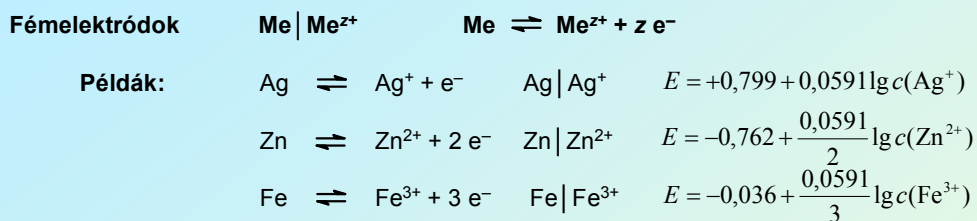
Táblázat alapján a Cu | Cu²⁺ elektród standardpotenciálja: +0,345 V

$$E = 0,345 + \frac{0,0591}{2} \lg 0,05 = 0,345 + \frac{0,0591}{2} (-1,301) = \underline{\underline{0,307 \text{ V}}}$$

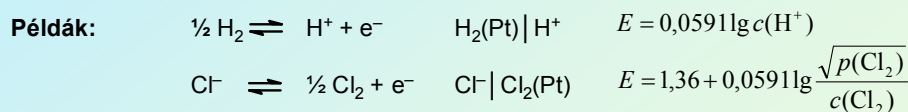
12

Az elektródok fajtái

1. Elsőfajú elektródok: Az elsőfajú elektródok valamilyen elemből és az elem ionját oldott állapotban tartalmazó oldatokból állnak.



Gázelektrodok



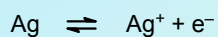
A gázelektrodok felépítése a standard hidrogénelektrodhoz hasonló. Gyakorlatban nem használják, mert nehézkes. (Állandó nyomást, egyenletes gázáramot kell biztosítani és gondoskodni kell a biztonságról is.)

Az elektródok fajtái

2. Másodfajú elektródok: A másodfajú elektród olyan fémből készül, amely kevésbé oldódó sójával és a só anionját meghatározott koncentrációban tartalmazó elektrolitoldattal érintkezik.

Példák:

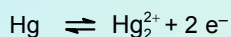
$\text{Ag} | \text{AgCl}, \text{KCl-oidat} |$



$$E = E^{0*} + 0,0591 \lg c(\text{Cl}^-)$$

Az elektródpotenciál a klórgázelektrodhoz hasonlóan a kloridion koncentrációjától függ. (Nem az ezüstion koncentrációjától.)

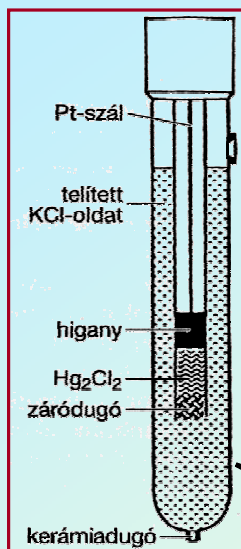
$\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl-oidat} |$



$$E = E^{0*} + 0,0591 \lg c(\text{Cl}^-)$$

Az elektródpotenciál a klórgázelektrodhoz hasonlóan a kloridion koncentrációjától függ. (Nem a higanyion koncentrációjától.)

A másodfajú elektródok stabil tehát állandó elektródpotenciállal rendelkeznek, ezért összehasonlító (referencia) elektródként használják.



Kalomelelektrod

Az elektródok fajtái

3. Különleges elektródok

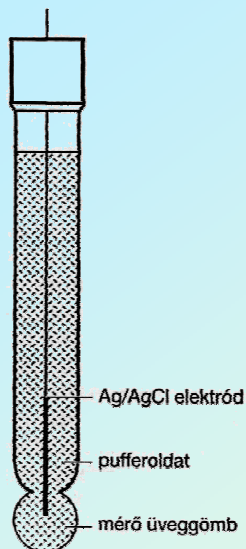
Üvegelektrod:

Egy speciális üvegmembrán, amely külső felületével a vizsgálandó oldattal érintkezik. Belső felületét egy kloridion-tartalmú pufferrel tartjuk állandó potenciálán,

Megfelelő összetételű üvegek alkáliionjai hidrogénionokra cserélhetők, és ezzel a hidrogénion-tartalmú elektrolitok és az üveg között potenciálkülönbség jön létre. A gyakorlatilag szigetelőnek számító üvegfalon keresztül nem könnyű potenciálkülönbséget mérni, de végül is ez elektrotechnikai kérdés. Az elektródpotenciál a gömb duzzadt üvegfelületi rétegein adszorbeált és az oldatban maradt hidroxóniumionok közötti egyensúlynak megfelelően alakul ki, és a Nernst-egyenlethez hasonlóan számítható:

$$E = \text{állandó} + 0,0591 \cdot \lg [H^+]$$

$$E = \text{állandó} - 0,0591 \cdot \text{pH}$$



Az üvegelektrod 1 < pH < 11 tartományban jól használható pH mérésre. Erős, tömény savak és lúgok károsítják az üveget.

Léteznek más ionra szelektíven működő elektródok is. Halogenidionokra, ammóniumionra, alkáli ionokra stb. készülnek ionszelektív elektródok. (ISE)

Redoxielektrodok: Az elektródpotenciál kialakulásával kapcsolatban megállapítottuk, hogy *minden oxidációs és redukációs folyamat felhasználható potenciálmeg-határozó folyamatként*. Azokat a folyamatokat is, amelyek akkor mennek végbe, ha az elektrolitoldat egy reverzibilisen oxidálható, illetve redukálható anyag **oxidált és redukált alakját egyidejűleg tartalmazza**.

Ha egy redoxi-rendszerbe olyan sima felületű fémeket mártunk, melynek elég pozitív az elektródpotenciálja, akkor ez nem vesz részt az oxidációs–redukációs folyamatban, de érzékeli az átalakulás töltésváltozását.

A redoxielektrod a redoxirendszerben található oxidált és redukált állapotú anyagok kémiai tulajdonságától, azok koncentrációjától és a hőmérséklettől függő, jól meghatározott potenciálkülönbségre tesz szert. Ezt a potenciálkülönbséget, mint elektródpotenciált, redoxipotenciálnak nevezzük és szintén E -vel jelöljük.

$$E = E^0 + \frac{0,0591}{z} \lg \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]}$$

ahol: z az oxidációszám változása
 $[\text{ox}]$ az oxidált forma koncentrációja
 $[\text{red}]$ a redukált forma koncentrációja
 E^0 a redoxi standardpotenciál

A redoxipotenciál fogalma alkalmas annak jellemzésére is, hogy egy anyag mennyire képes oxidálni, illetve redukálni.

Minél **pozitívabb** a rendszer redoxipotenciálja, annál jobban **oxidál**.

Fordítva:

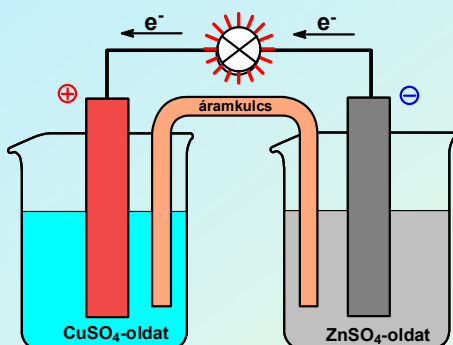
Minél **negatívabb** a rendszer redoxipotenciálja, annál jobban **redukál**.

Galvánelemek

A galvánelemek olyan **feszültségforrások**, amelyekben a **kémiai energiát elektromos energiává alakítjuk át** úgy, hogy a negatív pólusnál végbemenő oxidációs folyamatot térben elkülönítjük a pozitív pólusnál lejátszódó redukciótól.

Ha két különböző potenciálú elektródot elsőfajú vezetővel (fémhuzallal) összekötünk, és az áramkörbe fogyasztót (lámpát, rádiót, motort stb.) iktatunk, a kémiai energiát folyamatosan át tudjuk alakítani elektromos energiává.

A galvánelemek működéséhez azonban nem elegendő csak két különböző potenciálú elektród, hanem az elektrolitok között is összeköttetést kell teremteni. Ezt az összeköttetést vagy diafragmával, vagy úgynevezett áramkulccsal oldjuk meg.



Az áramkulcs lehet egy KCl-dal telített kocsonyás anyaggal töltött üvegcső, ún. sóhíd.

Anódfolyamat: $\text{Zn} - 2 e^- \rightarrow \text{Zn}^{2+}$ (oxidáció)

Katódfolyamat: $\text{Cu}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Cu}$ (redukció)

Az elektromotoros erő

A galvánelemek mindkét elektródja rendelkezik egy elektródpotenciállal, melyek a Nernst-képlettel számíthatók. Ezek az értékek a standard hidrogénelektrodhoz viszonyított feszültségek. A galvánelemmé kapcsolt elektródok közötti feszültséget **elektromotoros erőnek** nevezzük.

Az elektromotoros erő egy feszültségforrás két pólusa között fellépő potenciálkülönbség, ha a galvánelem terheletlen állapotban van, azaz nincs rákapcsolva fogyasztó.

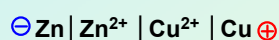
Elektromotoros erő számítása: $E_{MF} = E_1 - E_2$

Az elektromotoros erőnek nincs előjele, mindig a nagyobb elektródpotenciálból kell a kisebbet kivonni.

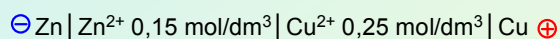
Írjuk fel a Daniell-elem celladiagramját, és számítsuk ki az elektromotoros erejét!

A celladiagram egy galvánelem-rendszer egyszerűsített ábrázolási módja. A bal oldalon a negatív pólus, a jobb oldalon pedig a pozitív pólus van feltüntetve.

A celladiagramon feltüntetjük:
 az elektródok anyagát
 az elektródok töltését
 az elektrolitokat
 a fázishatárokat



Számításhoz a koncentrációkat is tüntessük fel:



$$E(\text{Cu}) = 0,340 + \frac{0,0591}{2} \lg 0,25 = 0,316 \text{ V} \quad E(\text{Zn}) = -0,762 + \frac{0,0591}{2} \lg 0,15 = -0,780 \text{ V}$$

Elektromotoros erő:

$$E_{MF} = E(\text{Cu}) - E(\text{Zn}) = 0,316 - (-0,780) = -0,262 + 1,586 = \mathbf{1,095 \text{ V}}$$

18

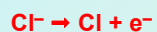
Az elektrolízis

Az elektromos áram töltéshordozók (elektronok, ionok stb.) áramlását jelenti, és ezen töltéshordozók áramlása az anyagokban kémiai változásokat idéz elő. Az elektrolízis során elektromos energia kémiai energiává alakul át.

Vizsgáljuk meg, milyen elektródfolyamatok mennek végbe például a sósav elektrolízisekor! A sósav elektrolízisekor az alábbi folyamatok játszódnak le:

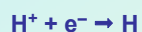
Az ionok ellenkező töltésű elektródokhoz vándorolnak, és ott semlegesítődnek.

A kloridionok a + elektródon leadják elektronjaikat, tehát oxidálódnak:



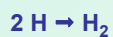
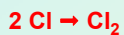
Ez oxidáció, tehát ez az anódfolyamat.

A hidrogénionok a – elektródon elektronokat vesznek fel, tehát redukálódnak:



Ez redukció, tehát ez az katódfolyamat.

A semlegesítődés során lejátszódó folyamatok az elektrolízis **primer** elektródfolyamatai. Ezt szekunder folyamatok követhetik.



Az elektrolízis mennyiségi törvényei

Az elektrolízis során az elektródokon levált anyagok mennyiségei és az elektromos áram adatai között állapítanak meg összefüggést Faraday törvényei.

Faraday I. törvénye kimondja, hogy az elektródokon levált anyagok **tömege egyenesen arányos az elektroliton áthaladó áram erősségével és az elektrolízis idejével**, vagyis az áthaladt töltésmennyiséggel.

$$m = k \cdot I \cdot t = k \cdot Q$$

ahol: k az anyagi minőségtől függő elektrokémiai egyenérték
 I az áramerősség
 t az elektrolízis ideje
 Q az áthaladt töltésmennyiség.

Faraday II. törvénye azt mondja ki, hogy 1 mol elektron 96 500 C töltésmennyiséget jelent.

Pl.: 1 mol elektron, azaz 96 500 C töltésmennyiség leválaszt 1 mol egyértékű vagy 0,5 mol kétértékű iont.

Példa az elektrolízisre

150 cm² felületű tárgyat 0,05 mm vastagságú rézréteggel kell bevonni. Mennyi ideig kell elektrolizálni, ha az áramerősség 1,4 A? A réz sűrűsége 8,96 g/cm³.

Az elektrolízis elektródfolyamata: $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$

Összes leválasztandó réz térfogata: $V = A \cdot h = 150 \text{ cm}^2 \cdot 0,005 \text{ cm} = 0,75 \text{ cm}^3$

Összes leválasztandó réz tömege: $m = \rho \cdot V = 8,96 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \cdot 0,75 \text{ cm}^3 = 6,72 \text{ g}$

Összes leválasztandó réz anyagmennyisége: $n = \frac{m}{M} = \frac{6,72 \text{ g}}{63,54 \text{ g/mol}} = 0,1058 \text{ mol}$

Egy mol réz leválasztásához $2 \cdot 96500 = 193\,000 \text{ C}$ töltésmennyiség kell.

0,1058 mol réz leválasztásához $0,1058 \cdot 2 \cdot 96500 = 20\,412 \text{ C}$ töltésmennyiség kell.

$$Q = I \cdot t \Rightarrow t = \frac{Q}{I} = \frac{0,1058 \text{ mol}}{1,4 \text{ A}} = 14\,580 \text{ s} = 4,05 \text{ óra}$$

Az elektrolízis gyakorlati alkalmazása

Fémbevonatok készítése (galvanizálás)

Fémek tisztítása

Kősóelektrolízis

Alumínium előállítása

Korrózióvédelem

Laboratóriumi alkalmazások

A kémiai anyagvizsgálatok széles skálája az elektrokémiai változásokon alapszik.

Sok esetben az elektródpotenciál méréseket használják fel mennyiségi elemzésre, de az elektrolízis is alkalmas koncentráció meghatározásokra.

Ilyen eljárások az elektrogravimetria, az amperometria ill. polarográfia.

Laboratóriumban az elektrolízist olyan preparátumok készítésénél hívják segítségül, amelyek más módszerekkel csak nehezen állíthatók elő. A laboratóriumi preparatív munkában is gyakran szükség van az elektrolízis alkalmazására, amikor az anyagok elválasztására nem mutatkozik egyéb lehetőség. Ilyen például a bázisos ólom-karbonát előállítása.