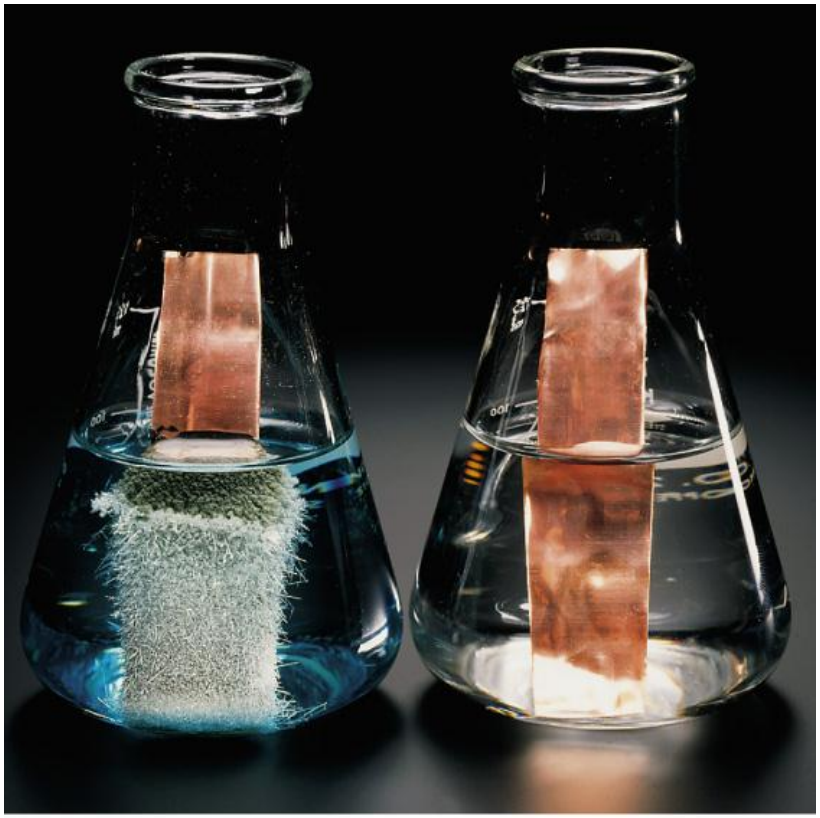
13 Elektrokémia

13-1 Elektródpotenciálok mérése

$Cu(s) + 2Ag^{+}(aq)$

↓

$Cu^{2+}(aq) + 2\,Ag(s)$



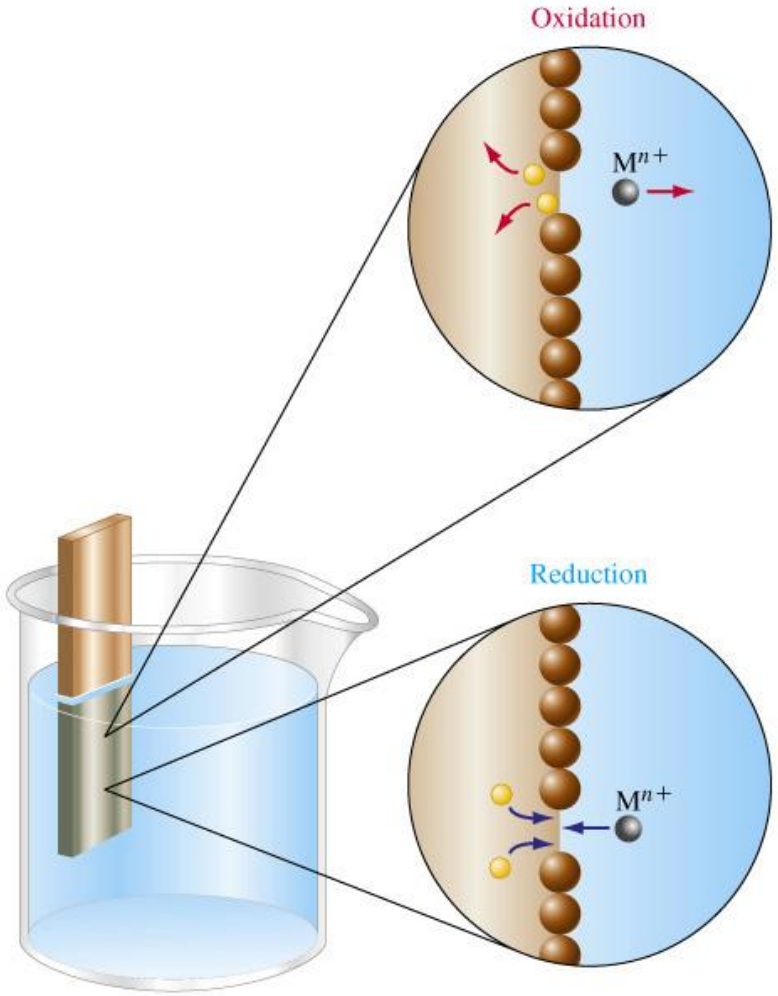
(a) (b)

$Cu(s) + Zn^{2+}(aq)$

↓

Nincs reakció

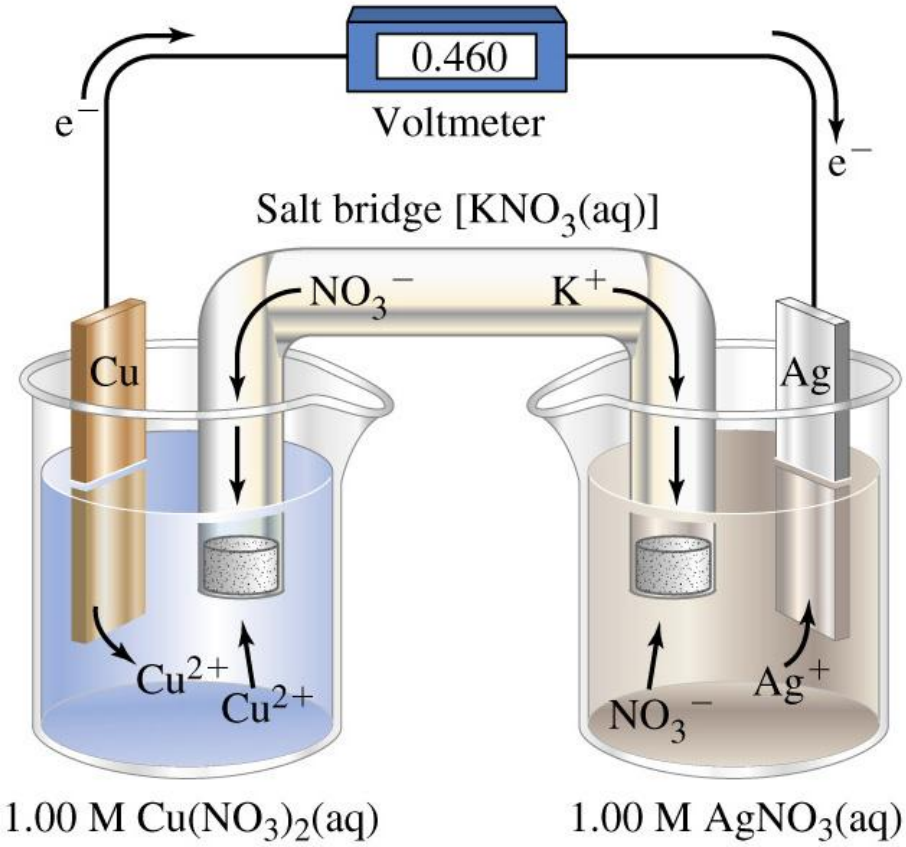
Elektród reakciók, elektródok



Anód (ox)

Katód (red)

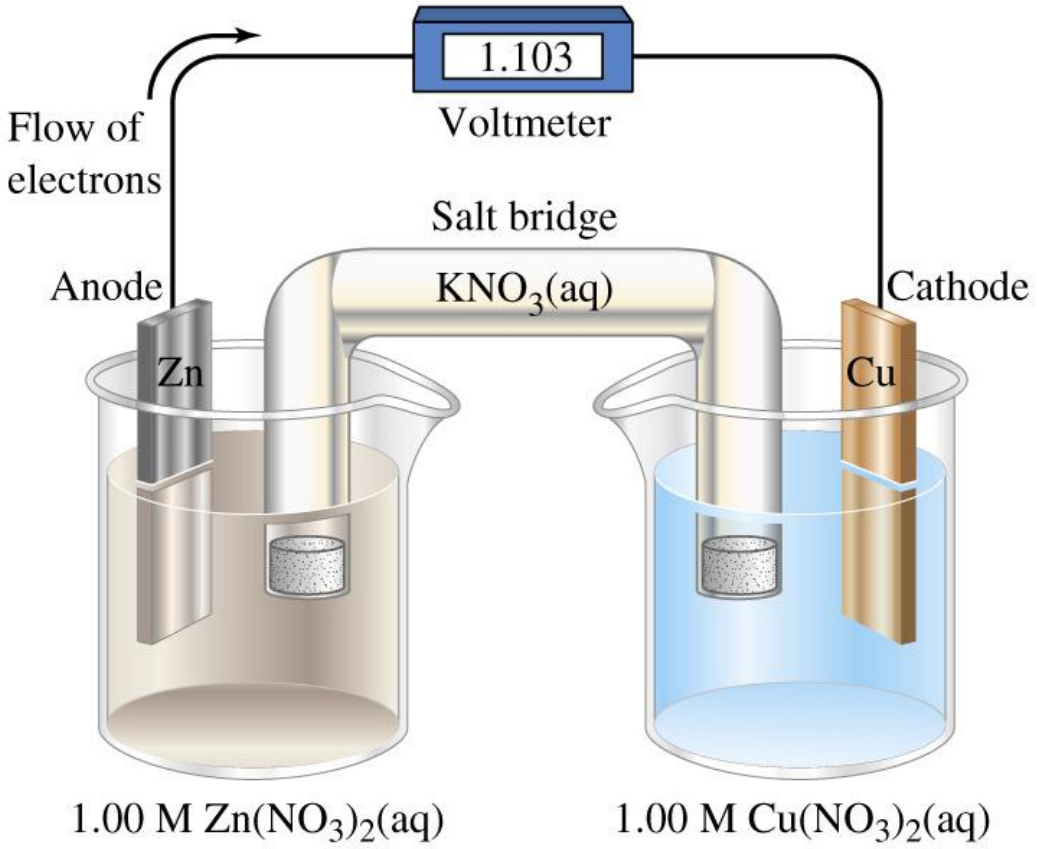
Galvánelem


0.460
Voltmeter
e⁻
e⁻
Salt bridge [KNO3(aq)]
NO3⁻
K⁺
Cu
Ag
Cu2+
Cu2+
NO3⁻
Ag+
1.00 M Cu(NO3)2(aq)
1.00 M AgNO3(aq)

Terminológia

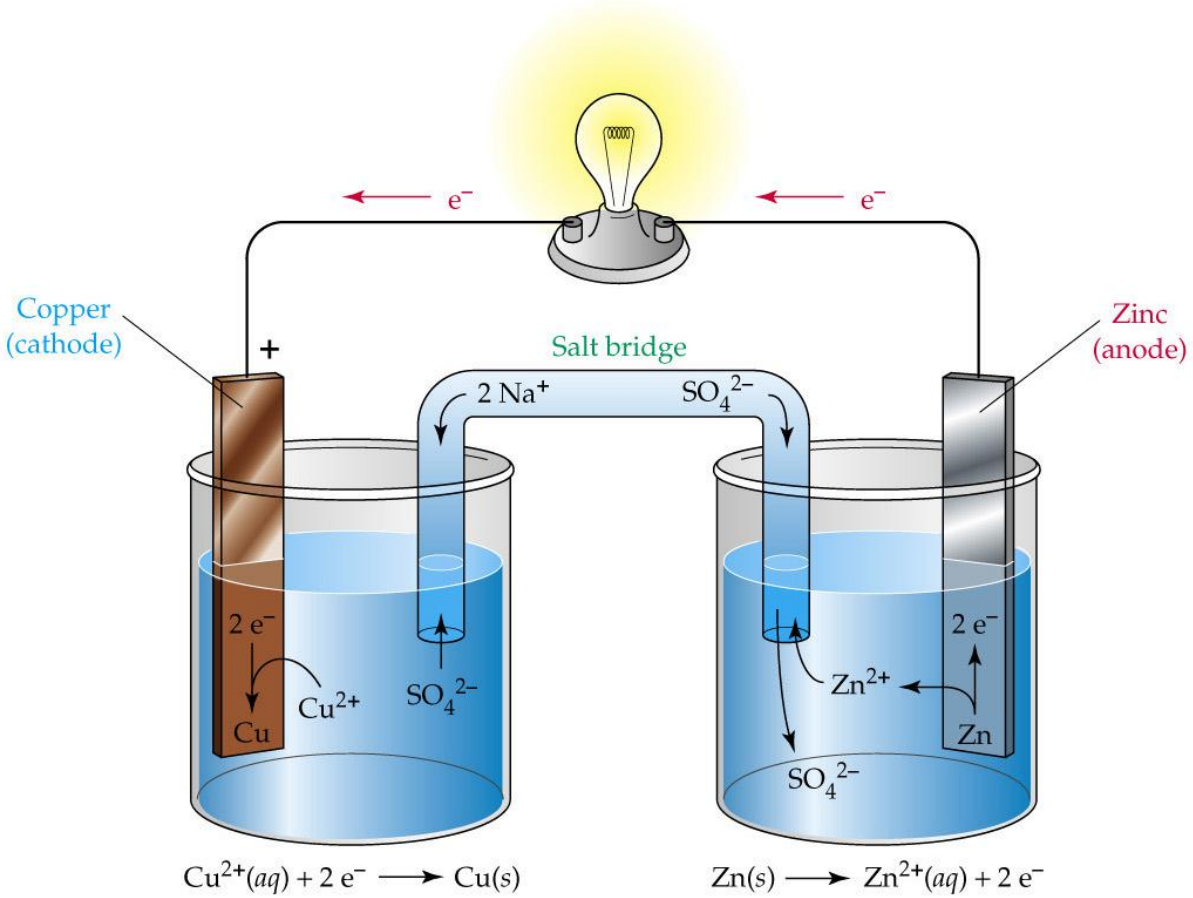
- Elektromotoros erő, E_{cell}.
  - A cella feszültsége.
- Cella diagram.
  - A galvánelem komponenseinek szimbolikus ábrázolása:
  - Anód (anode) (oxidáció helye) *bal oldalon*.
  - Katód (cathode) (redukció helye) *jobb oldalon*.
    - Fázishatár jele: |.
    - Fél cellák közötti határ jele (rendszerint só-híd): ||.

Terminológia

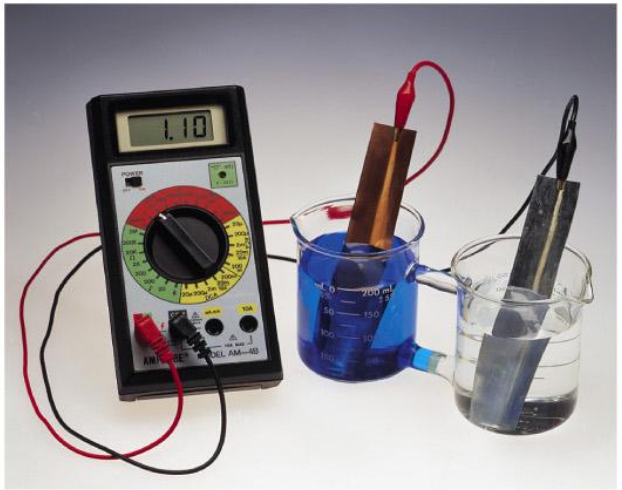


$Zn(s) \mid Zn^{2+}(aq) \parallel Cu^{2+}(aq) \mid Cu(s)$ $E_{cell} = 1.103$ V

$Zn(s) \mid Zn^{2+}(aq) \parallel Cu^{2+}(aq) \mid Cu(s)$ $E_{cell} = 1.103$ V



(a)



(b)

Terminológia

- Galvánelem (cella).
  - Spontán kémiai reakció ami feszültség különbséget teremt.
- Elektrolizáló cella.
  - Nem spontán kémiai változás külső feszültség hatására.
- Redoxi pár, M/M^{n+}
  - Két összetartozó, különböző ionizációs állapotú anyag. elektronszám változás: n e^-.

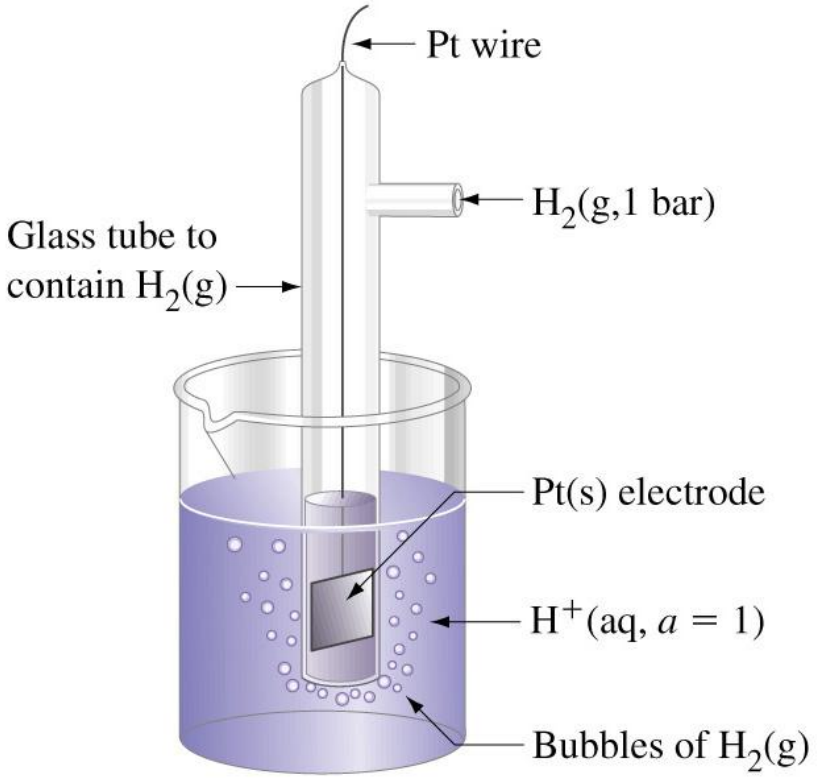
13-2 Standard elektród potenciálok

- Az elektródok közötti potenciál különbség nagyon pontosan mérhető.
- Az elektródok potenciálja nehezen mérhető.
- Önkényes nulla potenciált választanak.

Standard Hidrogén Elektród (SHE)

Standard Hidrogén Elektród (SHE)

$2\ H^+(a = 1) + 2\ e^- \leftrightarrow H_2(g, 1\ bar) \qquad E° = 0\ V$



$Pt|H_2(g, 1\ bar)|H^+(aq, a = 1)$

Standard elektród potenciál, $E°$

- $E°$ nemzetközi egyezmény szerint definiálják.
- A *redukcióra* való hajlamot jelzi egy kiválasztott elektród esetében.
  - Minden ion aktivitása: a=1 (közelítőleg 1 M).
  - Minden gáz nyomása 1 bar (közelítőleg 1 atm).
  - Ha nem jelöljük a fémet, akkor inert nem reagáló fémet használunk (pl. Pt).

Redox pár

$Cu^{2+}(1M) + 2\ e^- \rightarrow Cu(s)$ $\qquad E°_{Cu^{2+}/Cu} = ?$

$Pt|H_2(g, 1\ bar)|H^+(a = 1) \parallel Cu^{2+}(1\ M)|Cu(s)$ $\quad E°_{cell} = 0.340\ V$

anód *katód*

Standard cella potenciál: a két *standard* elektród potenciáljának különbsége.

$$E°_{cella} = E°_{katód} - E°_{anód}$$

Standard Cella Potenciál

$Pt|H_2(g, 1\ bar)|H^+(a = 1) \parallel Cu^{2+}(1\ M)|Cu(s) \quad E°_{cell} = 0.340\ V$

$$E°_{cell} = E°_{cathode} - E°_{anode}$$

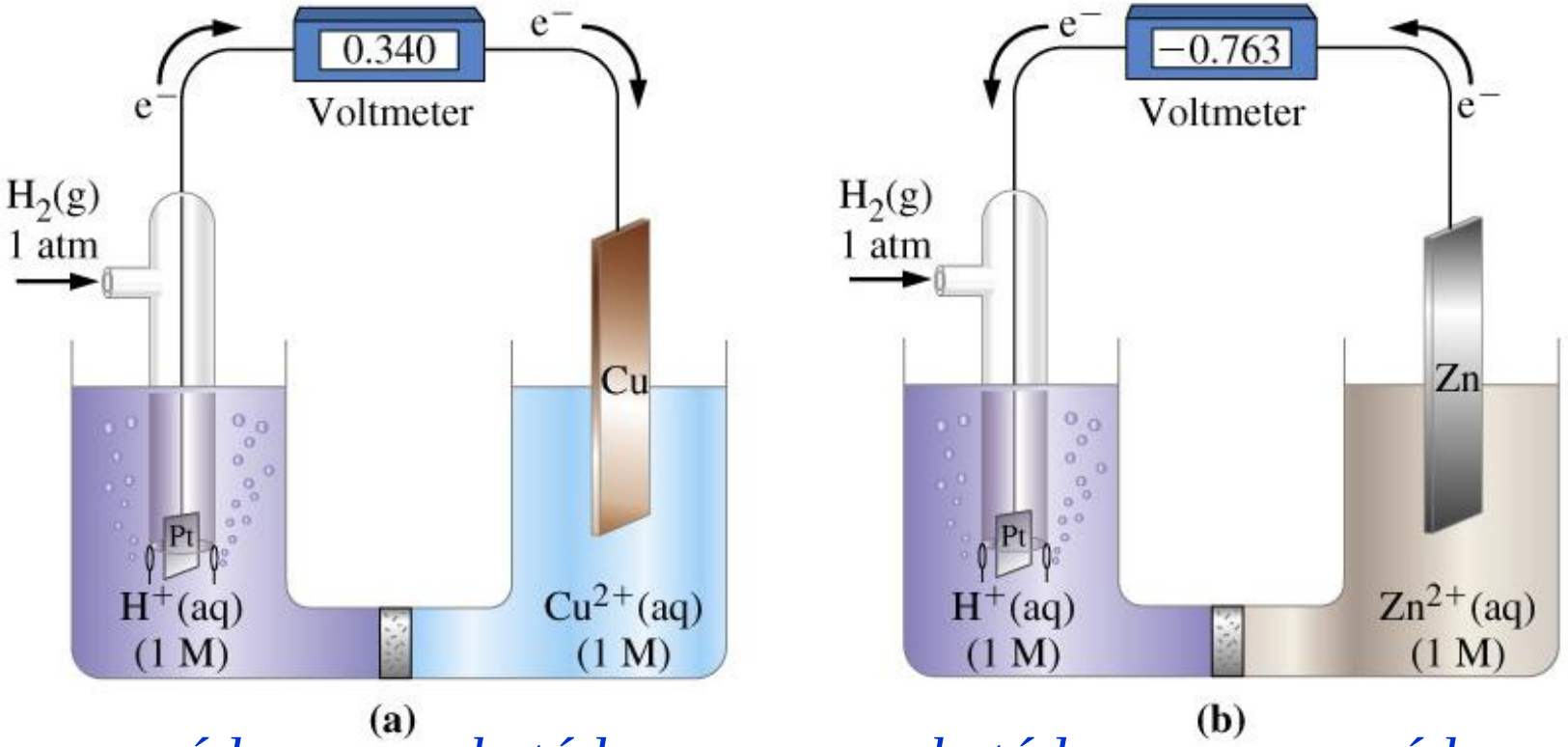
$$E°_{cell} = E°_{Cu^{2+}/Cu} - E°_{H^+/H_2}$$

$$0.340\ V = E°_{Cu^{2+}/Cu} - 0\ V$$

$$E°_{Cu^{2+}/Cu} = +0.340\ V$$

$H_2(g, 1\ atm) + Cu^{2+}(1\ M) \rightarrow H^+(1\ M) + Cu(s) \qquad E°_{cell} = 0.340\ V$

Standard redukciós potenciál mérése



anód *katóde* *katód* *anód*

TABLE 21.1 Some Selected Standard Electrode (Reduction) Potentials at 25 °C

Reduction Half-Reaction	$E°$, V
Acidic solution	
$F_2(g) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,F^-(aq)$	+2.866
$O_3(g) + 2\,H^+(aq) + 2\,e^- \longrightarrow O_2(g) + H_2O(l)$	+2.075
$S_2O_8^{2-}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,SO_4^{2-}(aq)$	+2.01
$H_2O_2(aq) + 2\,H^+(aq) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O(l)$	+1.763
$MnO_4^-(aq) + 8\,H^+(aq) + 5\,e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4\,H_2O(l)$	+1.51
$PbO_2(s) + 4\,H^+(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Pb^{2+}(aq) + 2\,H_2O(l)$	+1.455
$Cl_2(g) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Cl^-(aq)$	+1.358
$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14\,H^+(aq) + 6\,e^- \longrightarrow 2\,Cr^{3+}(aq) + 7\,H_2O(l)$	+1.33
$MnO_2(s) + 4\,H^+(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 2\,H_2O(l)$	+1.23
$O_2(g) + 4\,H^+(aq) + 4\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O(l)$	+1.229
$2\,IO_3^-(aq) + 12\,H^+(aq) + 10\,e^- \longrightarrow I_2(s) + 6\,H_2O(l)$	+1.20
$Br_2(l) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Br^-(aq)$	+1.065
$NO_3^-(aq) + 4\,H^+(aq) + 3\,e^- \longrightarrow NO(g) + 2\,H_2O(l)$	+0.956
$Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)$	+0.800
$Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq)$	+0.771
$O_2(g) + 2\,H^+(aq) + 2\,e^- \longrightarrow H_2O_2(aq)$	+0.695
$I_2(s) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,I^-(aq)$	+0.535
$Cu^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Cu(s)$	+0.340
$SO_4^{2-}(aq) + 4\,H^+(aq) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O(l) + SO_2(g)$	+0.17
$Sn^{4+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Sn^{2+}(aq)$	+0.154
$S(s) + 2\,H^+(aq) + 2\,e^- \longrightarrow H_2S(g)$	+0.14
$2\,H^+(aq) + 2\,e^- \longrightarrow H_2(g)$	0
$Pb^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Pb(s)$	−0.125
$Sn^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Sn(s)$	−0.137
$Fe^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Fe(s)$	−0.440
$Zn^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Zn(s)$	−0.763
$Al^{3+}(aq) + 3\,e^- \longrightarrow Al(s)$	−1.676
$Mg^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Mg(s)$	−2.356
$Na^+(aq) + e^- \longrightarrow Na(s)$	−2.713
$Ca^{2+}(aq) + 2\,e^- \longrightarrow Ca(s)$	−2.84
$K^+(aq) + e^- \longrightarrow K(s)$	−2.924
$Li^+(aq) + e^- \longrightarrow Li(s)$	−3.040
Basic solution	

13-3 E_{cell}, ΔG, és K_{eq}

- A cellák elektromos munkát végeznek.
  - Elektromos töltés mozog: $w_{maxhasznos} = w_{elec} = -nFE$
- Faraday konstas, $F = 96{,}485$ C mol^{-1}

$$\Delta G = -nFE$$

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

Spontán változás

- $\Delta G < 0$ spontán változás.
- Ezért $E°_{cell} > 0$ mert $\Delta G°_{cell} = -nFE°_{cell}$
- $E°_{cell} > 0$
  - A reakció a felírásnak megfelelő irányú.
- $E°_{cell} = 0$
  - A reakció egyensúlyban van.
- $E°_{cell} < 0$
  - A reakció a felírással ellenkező irányú .

Fémek oldódása savakban

$$M(s) \rightarrow M^{2+}(aq) + 2\,e^- \qquad E^\circ = -E^\circ_{M^{2+}/M}$$

$$2\,H^+(aq) + 2\,e^- \rightarrow H_2(g) \qquad E^\circ_{H^+/H_2} = 0\ V$$

$$2\,H^+(aq) + M(s) \rightarrow H_2(g) + M^{2+}(aq)$$

$$E^\circ_{cell} = E^\circ_{H^+/H_2} - E^\circ_{M^{2+}/M} = -E^\circ_{M^{2+}/M}$$

Ha $E^\circ_{M^{2+}/M} < 0$, $E^\circ_{cell} > 0$. Ezért $\Delta G^\circ < 0$.

A negatív standard elektród potenciálú fémek hidrogén fejlődés közben oldódnak.

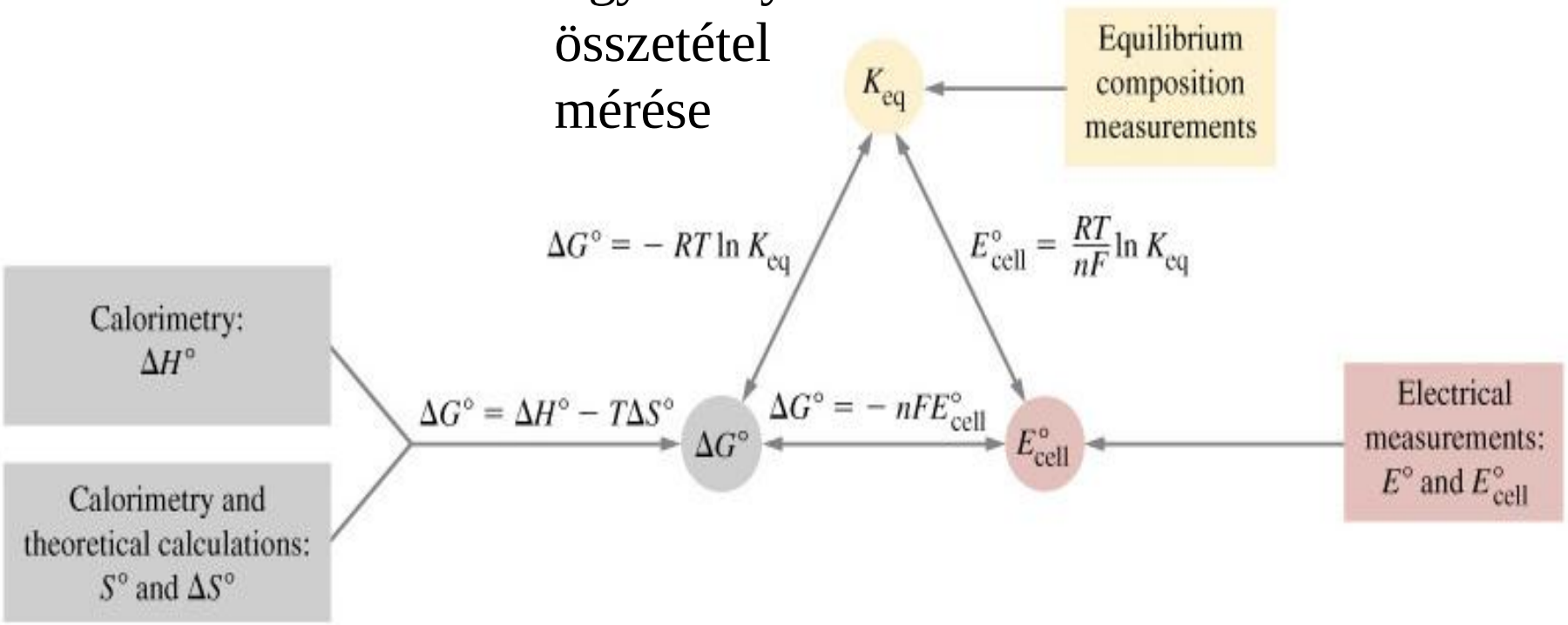
Az $E°_{cell}$ és K_{eq} viszonya

$$\Delta G° = -RT \ln K_{eq} = -nFE°_{cell}$$

$$E°_{cell} = \frac{RT}{nF} \ln K_{eq}$$

Összefoglalás

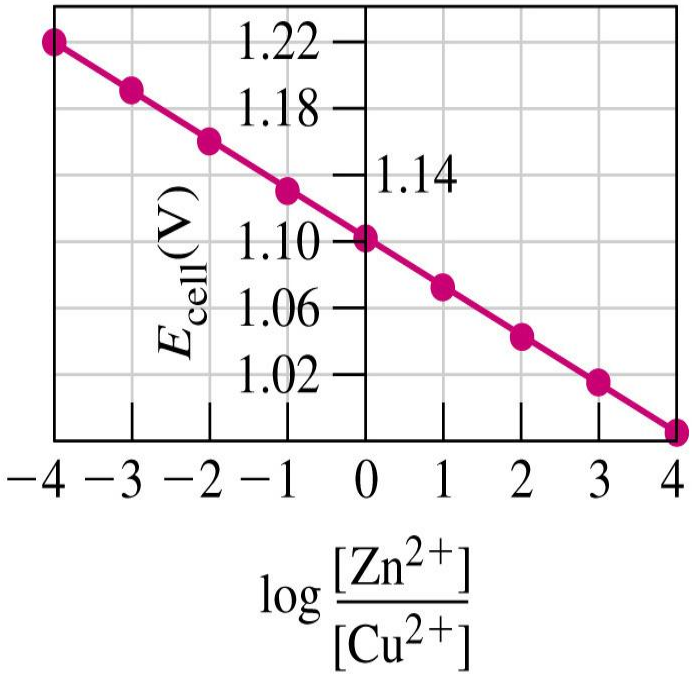
Egyensúlyi összetétel mérése



13-4 E_{cell} mint az aktivitás függvénye

$Zn(s) \mid Zn^{2+}(aq) \parallel Cu^{2+}(aq) \mid Cu(s)$ $\quad E_{cell} = 1.103$ V

log Q	E
-4	1.221
-3	1.192
-2	1.162
-1	1.133
0	1.103
1	1.073
2	1.044
3	1.014
4	0.985



$$\Delta G = \Delta G° + RT \ln Q$$

$$-nFE_{cell} = -nFE°_{cell} + RT \ln Q$$

$$E_{cell} = E°_{cell} - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

Váltsuk át $\log_{10}$ –re és számítsuk ki az állandókat:

$$Q = \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}} \approx \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$$

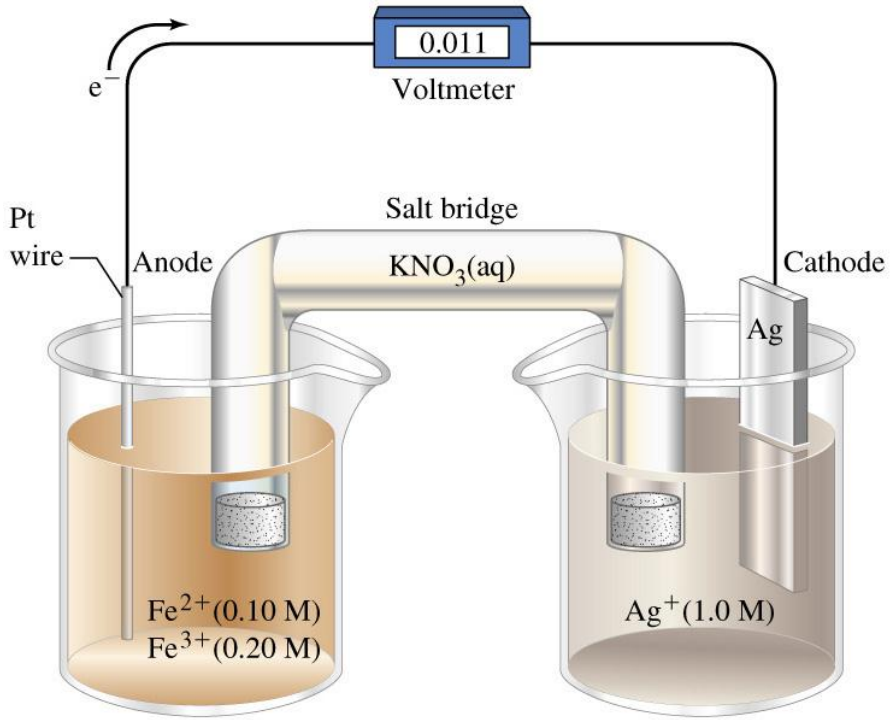
A Nernst egyenlet:

$$E_{cell} = E_{cell}° - \frac{0.0592\ \text{V}}{n} \log Q$$

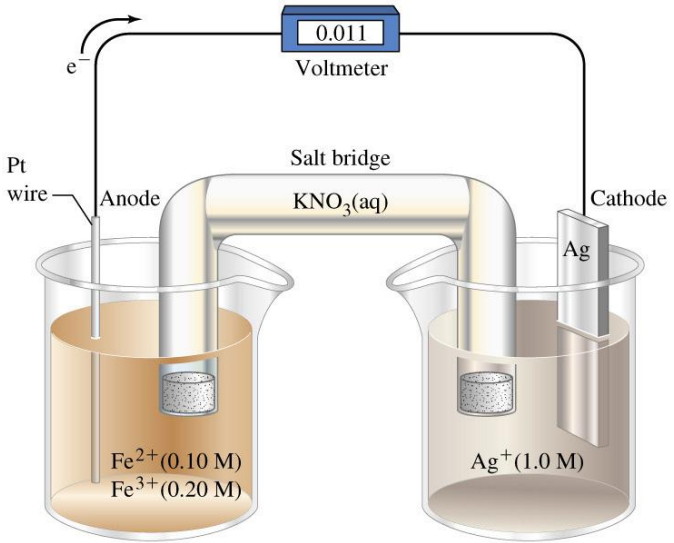
Példa 13-8

Határozzuk meg az alábbi galváncella feszültségét E_{cell}*:*

$$Pt|Fe^{2+}(0.10\ M),Fe^{3+}(0.20\ M)||Ag^{+}(1.0\ M)|Ag(s)$$



Példa 13-8



$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{0.0592\ \text{V}}{n} \log Q$$

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{0.0592\ \text{V}}{n} \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]\,[Ag^{+}]}$$

$$E_{\text{cell}} = 0.029\ \text{V} - 0.018\ \text{V} = 0.011\ \text{V}$$

$$Pt|Fe^{2+}(0.10\ M), Fe^{3+}(0.20\ M)||Ag^{+}(1.0\ M)|Ag(s)$$

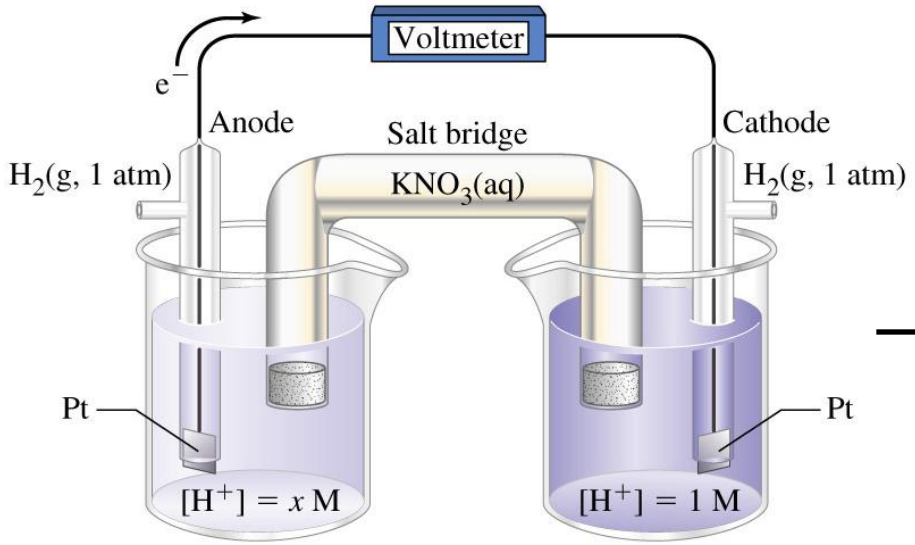
$$Fe^{2+}(aq) + Ag^{+}(aq) \rightarrow Fe^{3+}(aq) + Ag\,(s)$$

Koncentrációs elemek

Két fél-cella azonos elektródokból,

de különböző koncentrációkkal.

$$Pt|H_2\ (1\ bar)|H^+(x\ M)||H^+(1.0\ M)|H_2(1\ bar)|Pt(s)$$



$$2\ H^+(1\ M) + 2\ e^- \rightarrow H_2(g,\ 1\ atm)$$

$$H_2(g,\ 1\ atm) \rightarrow 2\ H^+(x\ M) + 2\ e^-$$

$$2\ H^+(1\ M) \rightarrow 2\ H^+(x\ M)$$

Koncentrációs elemek

$$E_{cell} = E_{cell}^{\circ} - \frac{0.0592\ V}{n} \log Q$$

$$2\ H^+(1\ M) \rightarrow 2\ H^+(x\ M)$$

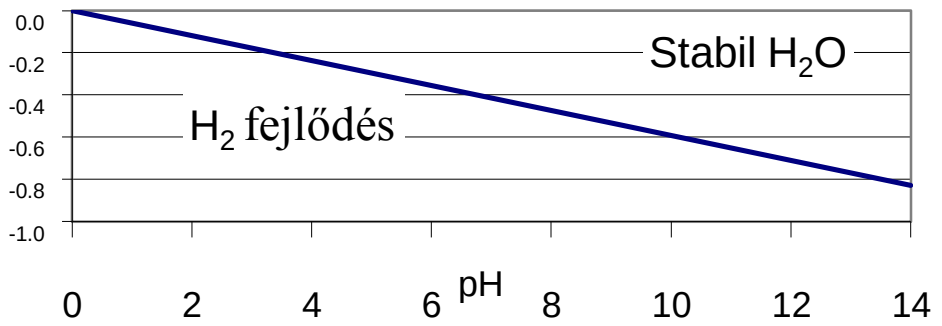
$$E_{cell} = E_{cell}^{\circ} - \frac{0.0592\ V}{n} \log \frac{x^2}{1^2}$$

pH mérő

$$E_{cell} = 0 - \frac{0.0592\ V}{2} \log \frac{x^2}{1}$$

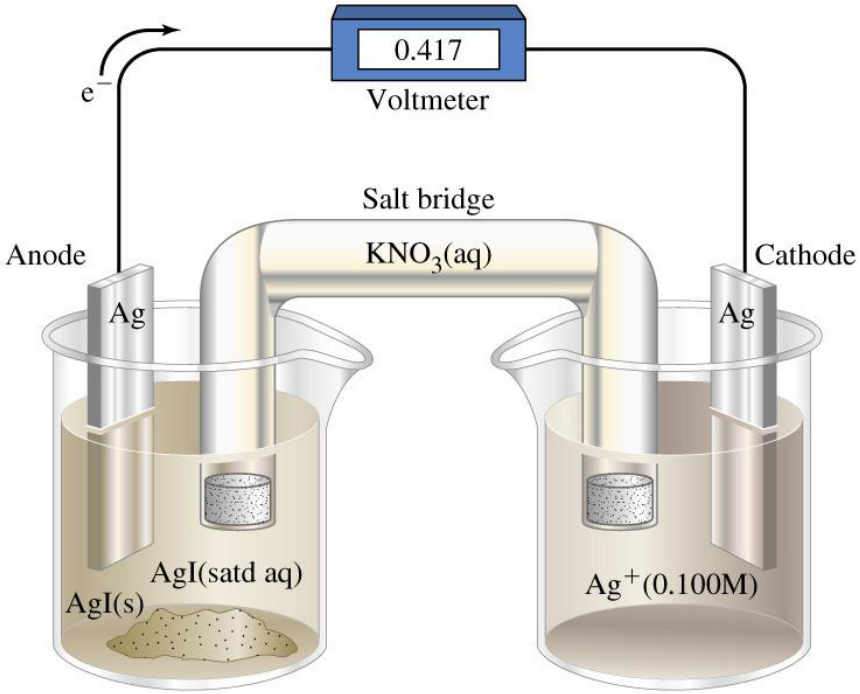
$$E_{cell} = -\ 0.0592\ V \log x$$

$$E_{cell} = 0.0592 \cdot pH\ \ [V]$$



Oldhatósági szorzat meghatározása

$Ag|Ag^+(telített\ AgI)||Ag^+(0.10\ M)|Ag(s)$



$$Ag^+(0.100\ M) + e^- \rightarrow Ag(s)$$

$$Ag(s) \rightarrow Ag^+(telített) + e^-$$

$$Ag^+(0.100\ M) \rightarrow Ag^+(telített\ M)$$

Példa 13-10

Oldhatósági szorzat meghatározása Galván elem (Voltaic Cell) segítségével.

AgI: használjuk az előző dia adatait (az aktivitásokat közelítsük a koncentrációkkal).

$$AgI(s) \rightarrow Ag^+(aq) + I^-(aq)$$

$$Ag^+(0.100\ M) \rightarrow Ag^+(\text{telített M})$$

$$E_{cell} = E_{cell}^\circ - \frac{0.0592\ V}{n} \log Q = E_{cell}^\circ - \frac{0.0592\ V}{n} \log \frac{[Ag^+]_{\text{telített AgI}}}{[Ag^+]_{0.10\ M\ Ag+}}$$

Példa 13-10

$$E_{cell} = E_{cell}^{\circ} - \frac{0.0592\ V}{n} \log \frac{[Ag^+]_{telített\ AgI}}{[Ag^+]_{0.10\ M\ AgI}}$$

Legyen $[Ag^+]_{telített\ AgI} = x$:

$$E_{cell} = E_{cell}^{\circ} - \frac{0.0592\ V}{n} \log \frac{x}{0.100}$$

$$0.417 = 0 - \frac{0.0592\ V}{1} (\log x - \log 0.100)$$

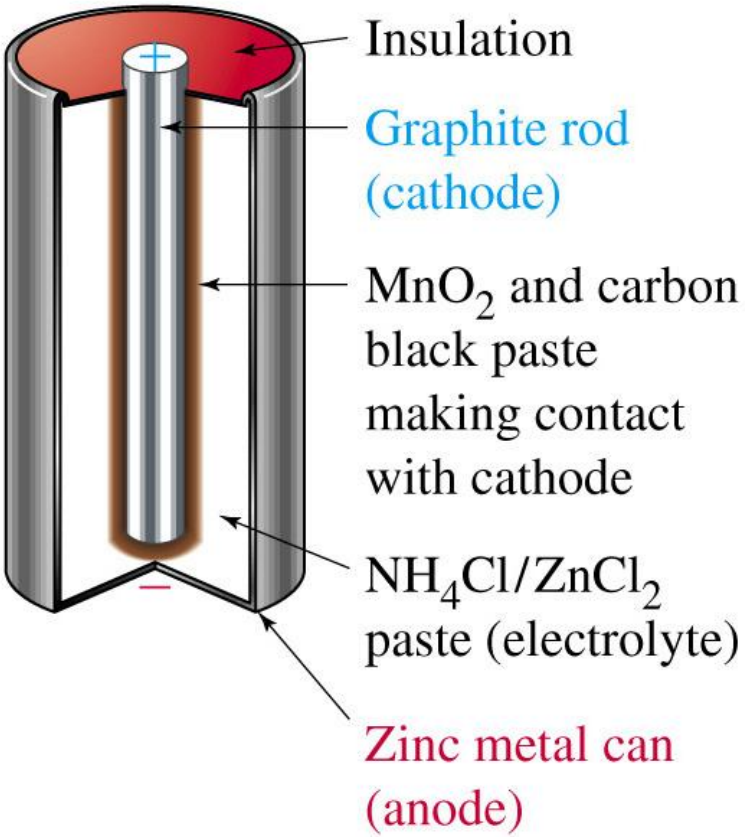
$$\log x = \log 0.100 - \frac{0.417}{0.0592} = -1 - 7.044 = -8.044$$

$$x = 10^{-8.044} = 9.039 \cdot 10^{-9} \qquad K_{sp} = x^2 = 8.169 \cdot 10^{-17}$$

13-5 Elemek: áramtermelés kémiai reakciókkal

- Elsődleges cella (elemek).
  - A reakció megfordíthatatlan.
- Másodlagos cella (akkumulátor).
  - A reakció megfordítható (töltés).
- Tüzelőanyag cellák.
  - Az áthaladó anyag kémiai energiáját alakítja feszültséggé.

A Leclanché (Száraz) Elem



Száraz elem

Oxidáció: $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2\ e^-$

Redukció: $2\ MnO_2(s) + H_2O(l) + 2\ e^- \rightarrow Mn_2O_3(s) + 2\ OH^-$

Sav-bázis reakció: $NH_4^+ + OH^- \rightarrow NH_3(g) + H_2O(l)$

Csapadékképződés: $NH_3 + Zn^{2+}(aq) + Cl^- \rightarrow [Zn(NH_3)_2]Cl_2(s)$

Alkáli szárazelem

Redukció: $2\ MnO_2(s) + H_2O(l) + 2\ e^- \rightarrow Mn_2O_3(s) + 2\ OH^-$

Oxidáció (2 lépés):

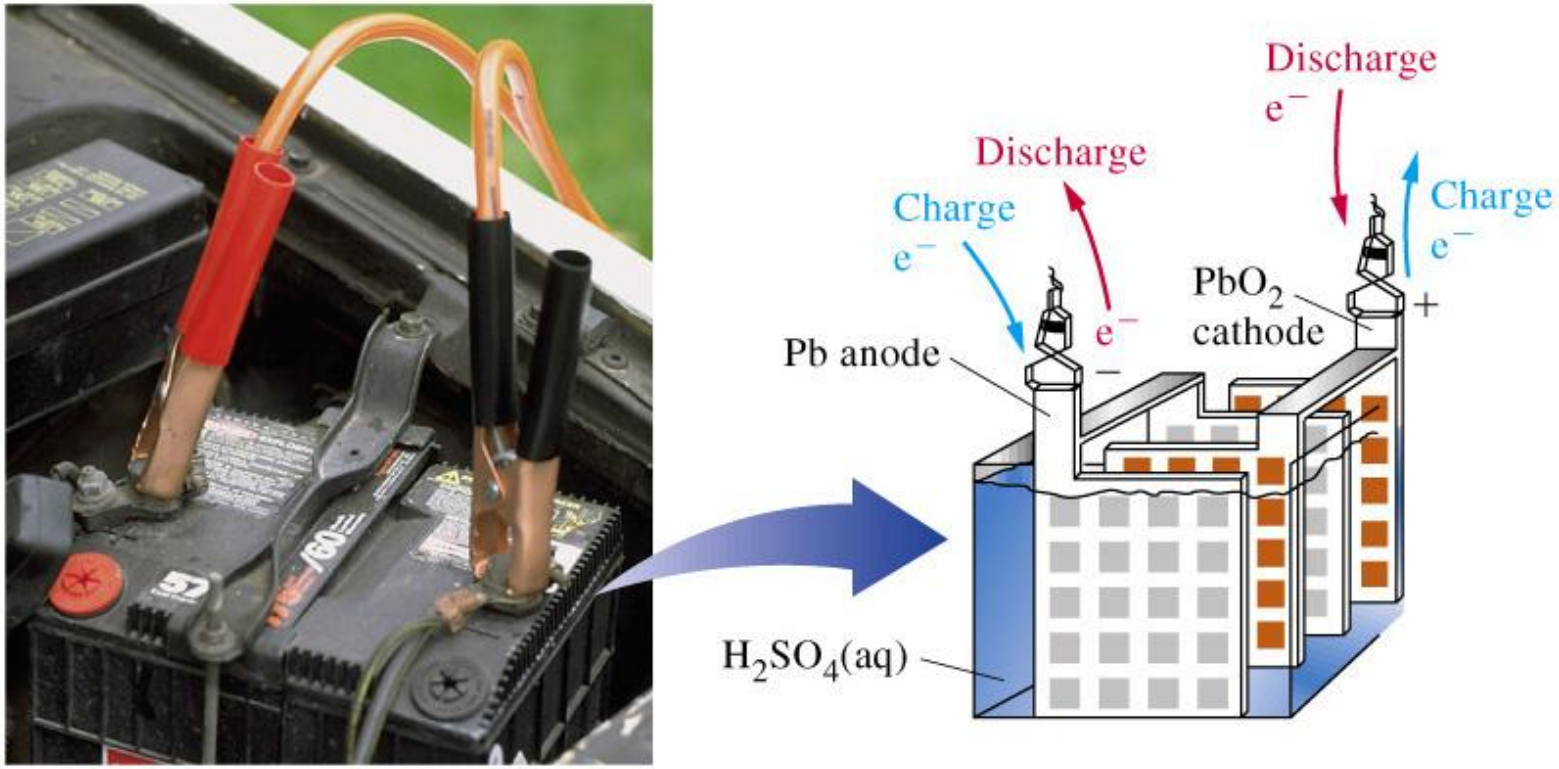
$$Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2\ e^-$$

$$Zn^{2+}(aq) + 2\ OH^- \rightarrow Zn(OH)_2(s)$$

$$Zn(s) + 2\ OH^- \rightarrow Zn(OH)_2(s) + 2\ e^-$$

Ólom akkumulátor

- A leggyakoribb másodlagos elem



Ólom akkumulátor

Redukció:

$$PbO_{2(s)} + 3\ H^{+}_{(aq)} + HSO_4^{-}{}_{(aq)} + 2\ e^{-} \rightarrow PbSO_{4(s)} + 2\ H_2O_{(l)}$$

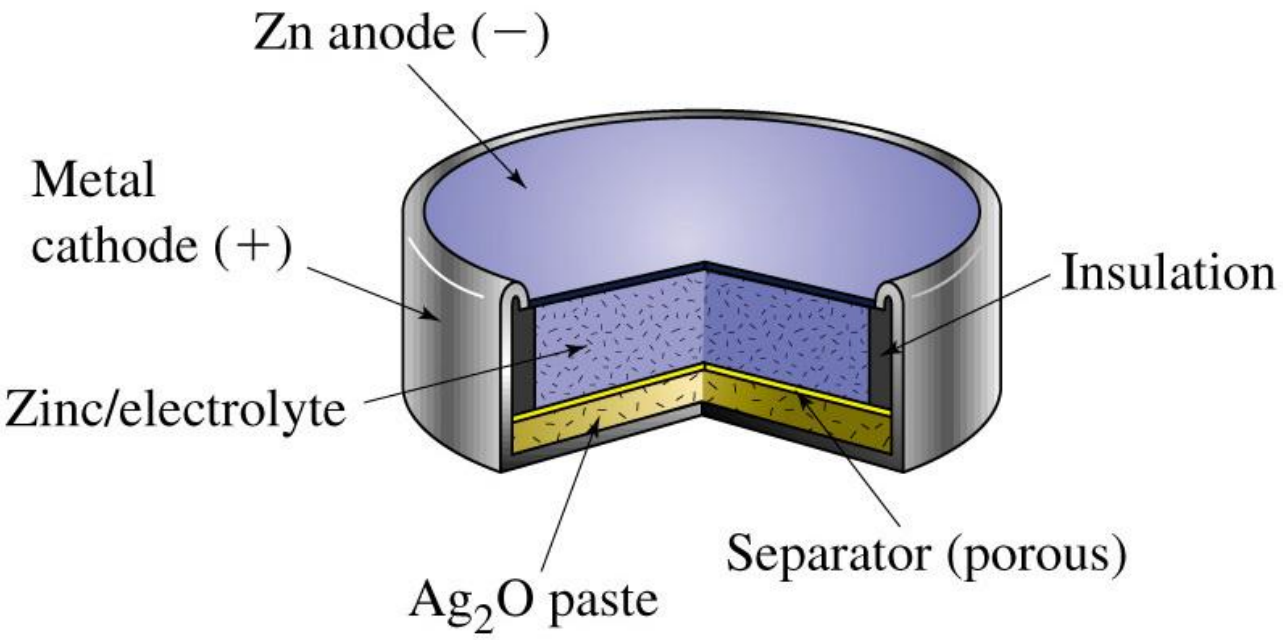
Oxidáció:

$$Pb_{(s)} + HSO_4^{-}{}_{(aq)} \rightarrow PbSO_{4(s)} + H^{+}_{(aq)} + 2\ e^{-}$$

$$PbO_{2(s)} + Pb_{(s)} + 2\ H^{+}_{(aq)} + HSO_4^{-}{}_{(aq)} \rightarrow 2\ PbSO_{4(s)} + 2\ H_2O_{(l)}$$

$$E^{\circ}_{cell} = E^{\circ}_{PbO_2/PbSO_4} - E^{\circ}_{PbSO_4/Pb} = 1.74\ V - (-0.28\ V) = 2.02\ V$$

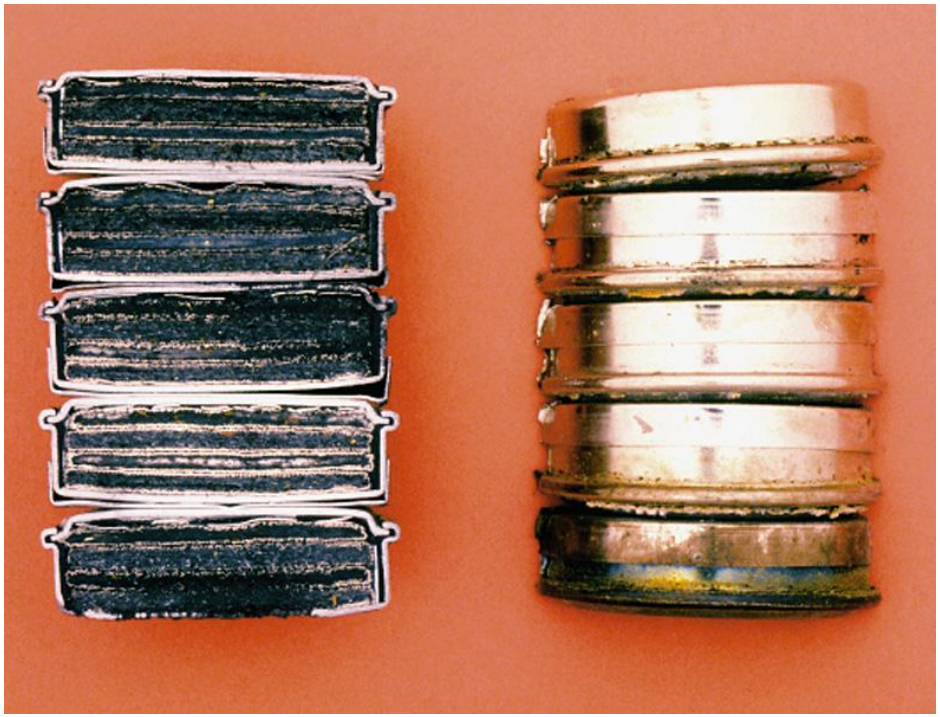
Ezüst cink elem: gombelem



$$Zn(s),ZnO(s)|KOH(sat'd)|Ag_2O(s),Ag(s)$$

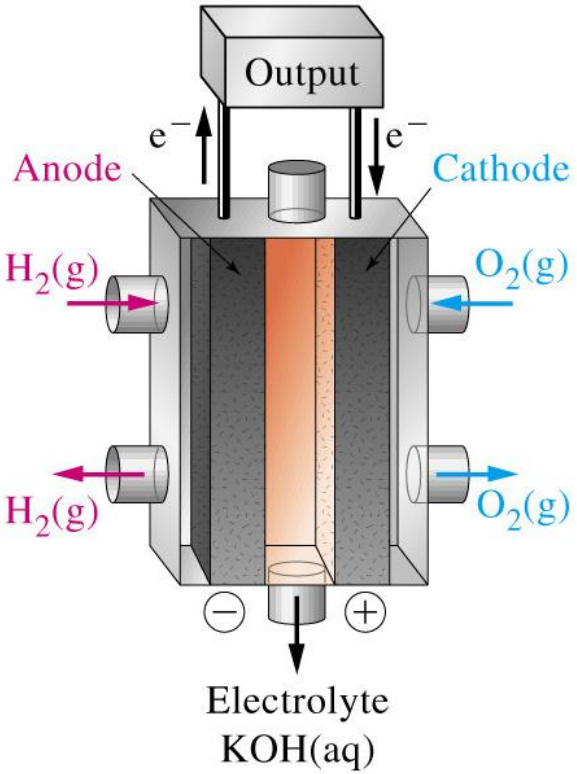
$$Zn(s) + Ag_2O(s) \rightarrow ZnO(s) + 2\,Ag(s) \qquad E_{cell} = 1.8\ V$$

Nickel-Cadmium elem



$$Cd(s) + 2\ NiO(OH)(s) + 2\ H_2O(l) \rightarrow 2\ Ni(OH)_2(s) + Cd(OH)_2(s)$$

Tüzelőanyag cella



$$O_2(g) + 2\ H_2O(l) + 4\ e^- \rightarrow 4\ OH^-(aq)$$

$$2\{H_2(g) + 2\ OH^-(aq) \rightarrow 2\ H_2O(l) + 2\ e^-\}$$

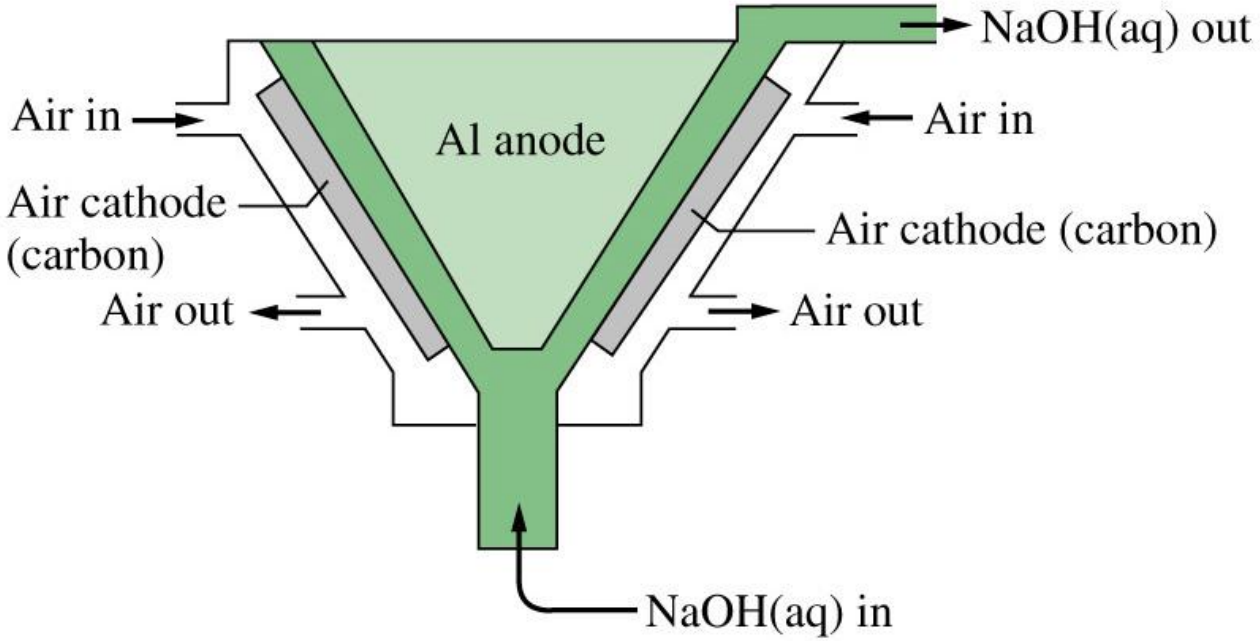
$$2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\ H_2O(l)$$

$$E°_{cell} = E°_{O_2/OH^-} - E°_{H_2O/H_2}$$

$$= 0.401\ V - (-0.828\ V) = 1.229\ V$$

$$\varepsilon = \Delta G°/\ \Delta H° = 0.83$$

Levegő elemek



$$4\ Al(s) + 3\ O_2(g) + 6\ H_2O(l) + 4\ OH^- \rightarrow 4\ [Al(OH)_4](aq)$$

13-6 Korrózió: káros spontán folyamat

pH=14 (egységnyi aktivitású OH^-):

$$O_2(g) + 2\ H_2O(l) + 4\ e^- \rightarrow 4\ OH^-(aq) \qquad E_{O_2/OH^-} = 0.401\ V$$

$$2\ Fe^{2+}(aq) + 4\ e^- \rightarrow 2\ Fe(s) \qquad E_{Fe/Fe^{2+}} = -0.440\ V$$

$$2\ Fe(s) + O_2(g) + 2\ H_2O(l) \rightarrow 2\ Fe^{2+}(aq) + 4\ OH^-(aq)$$

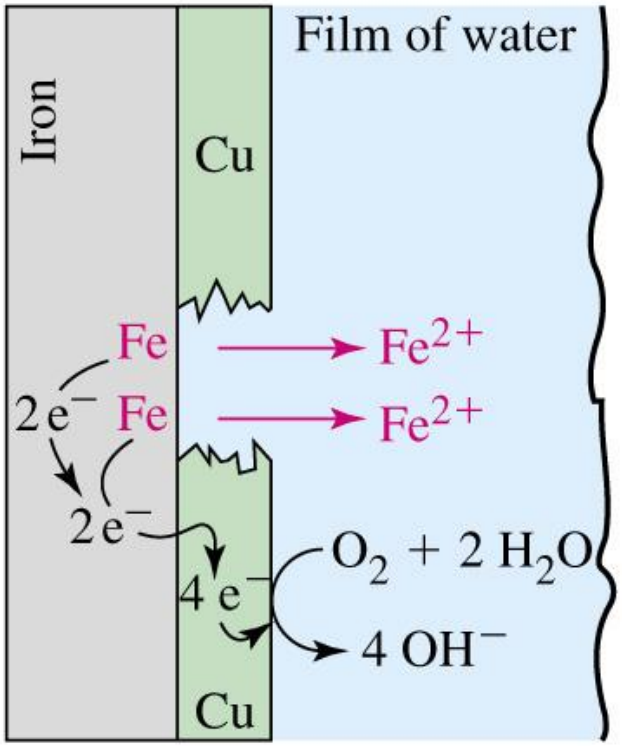
$$E_{cell} = 0.841\ V$$

pH (erősen savas közegben):

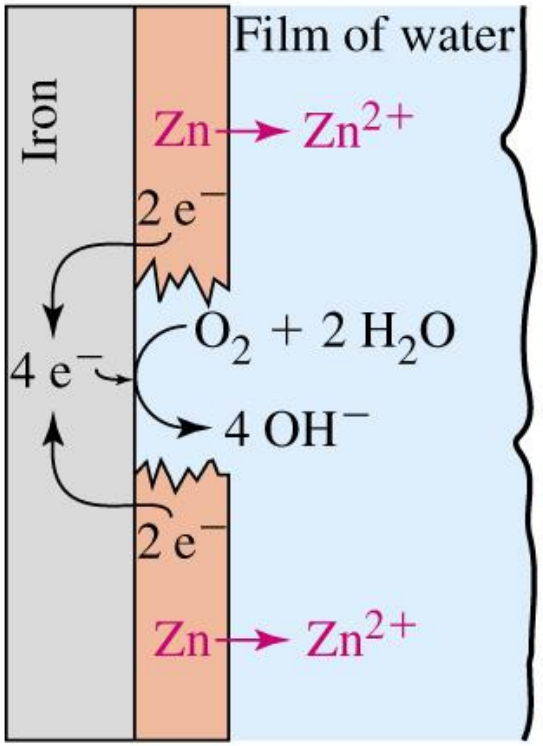
$$O_2(g) + 4\ H^+(aq) + 4\ e^- \rightarrow 4\ H_2O\ (aq) \qquad E_{O_2/OH^-} = 1.229\ V$$

Korrózió

Korrózió védelem

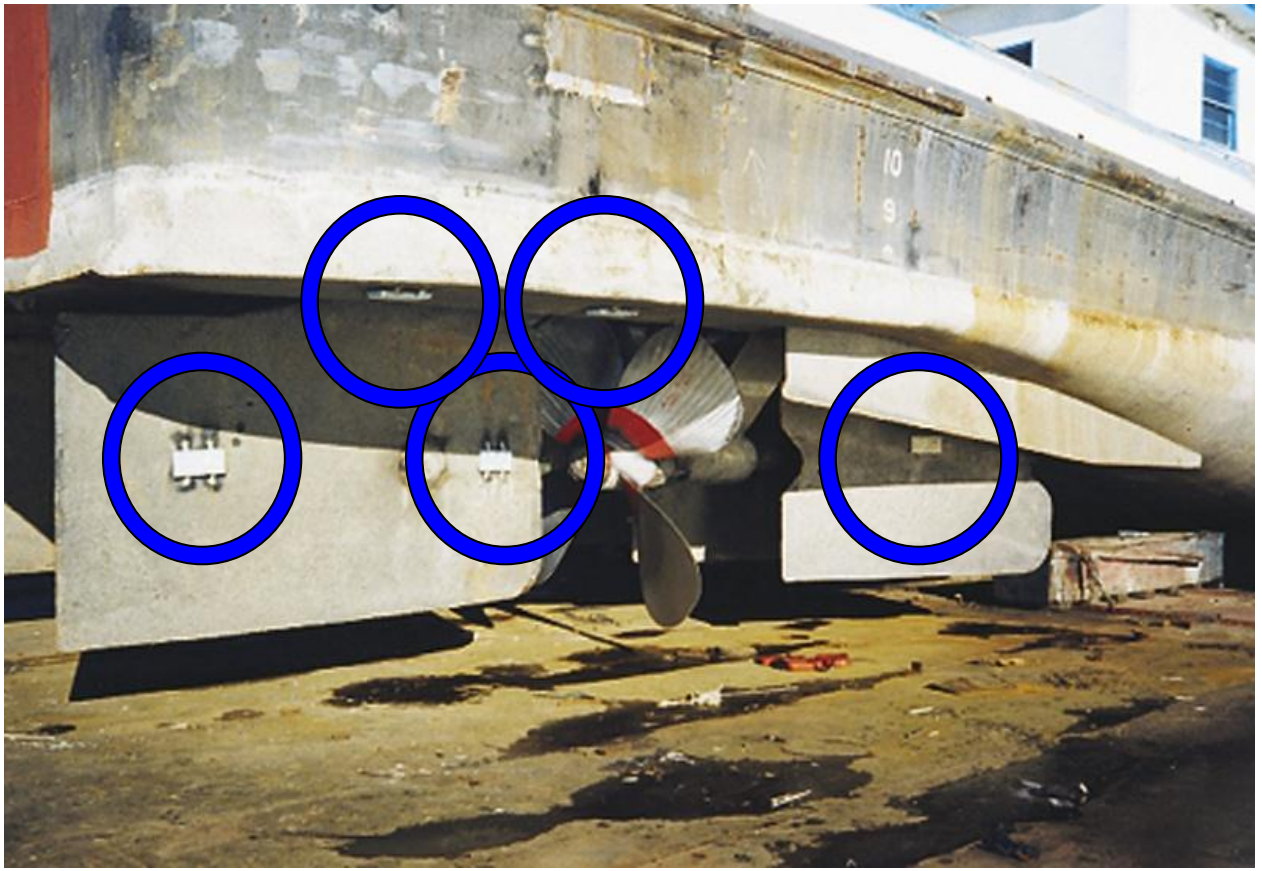


(a) Copper-plated iron



(b) Galvanized iron

Korrózió védelem



13-7 Elektrolízis: nem spontán reakciók előidézése

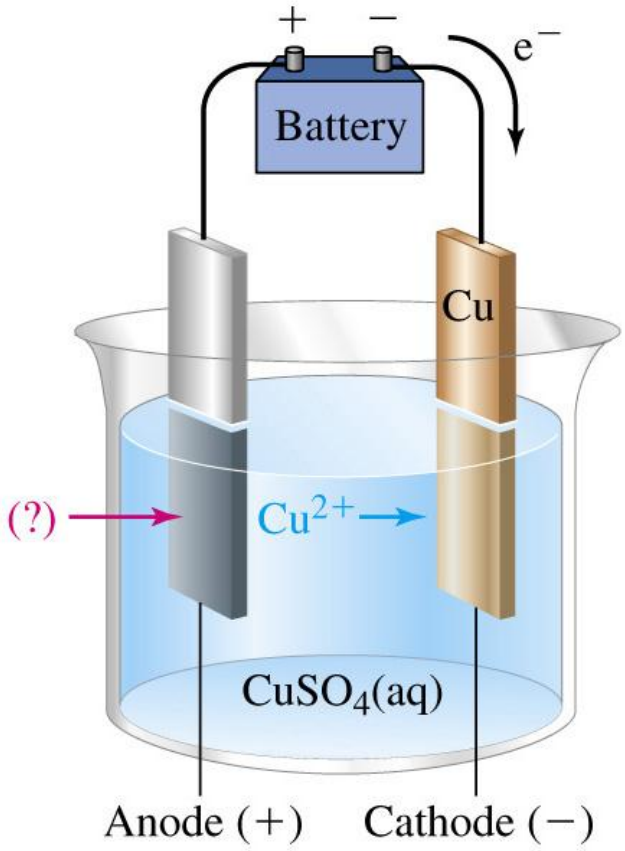
Galván Cella:

$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$ $\quad E = 1.103$ V

Elektrolizáló Cella:

$Zn^{2+}(aq) + Cu(s) \rightarrow Zn(s) + Cu^{2+}(aq)$ $\quad E = -1.103$ V

Komplikációk



- Túlfeszültség.
- Versengő reakciók.
- Nem standard állapotok.
- Az elektródok természete.

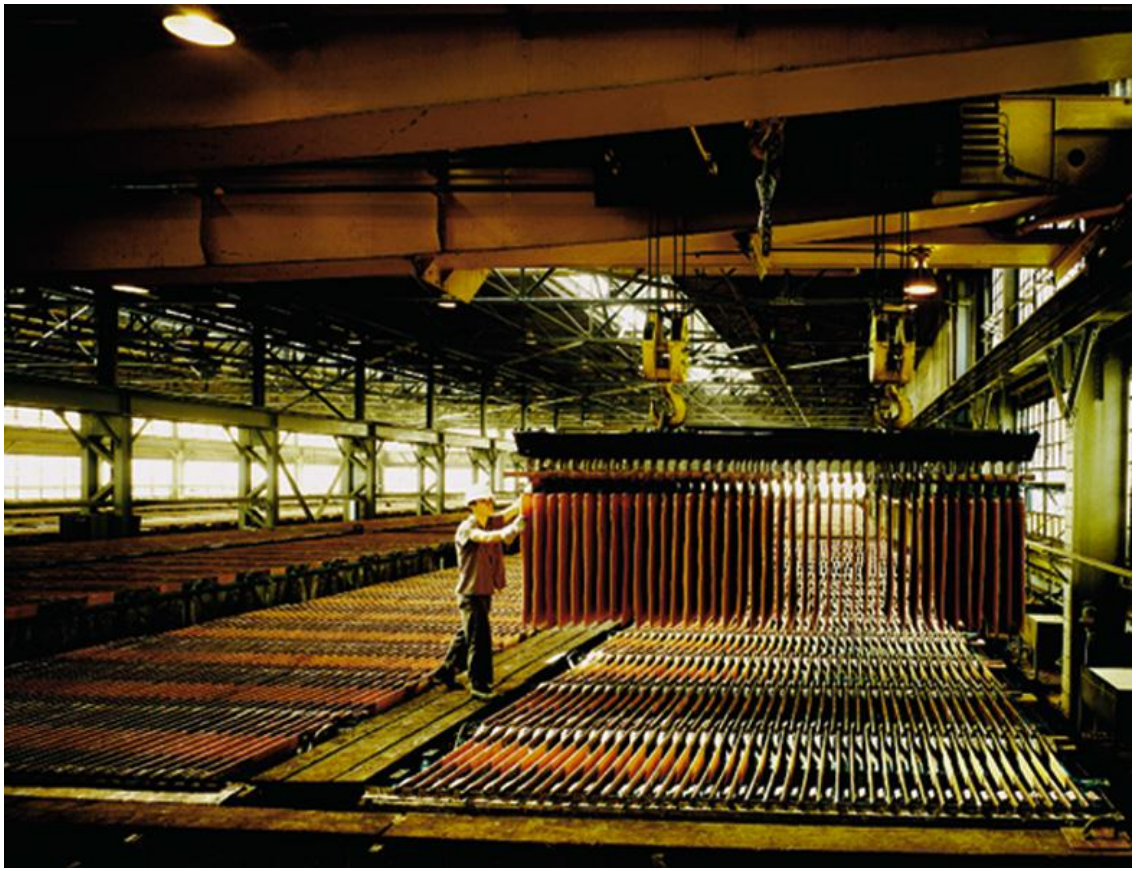
Kvantitatív vonatkozások

1 mol e^- = 96485 C

Töltés (C) = áramerősség (C/s) · idő (s)

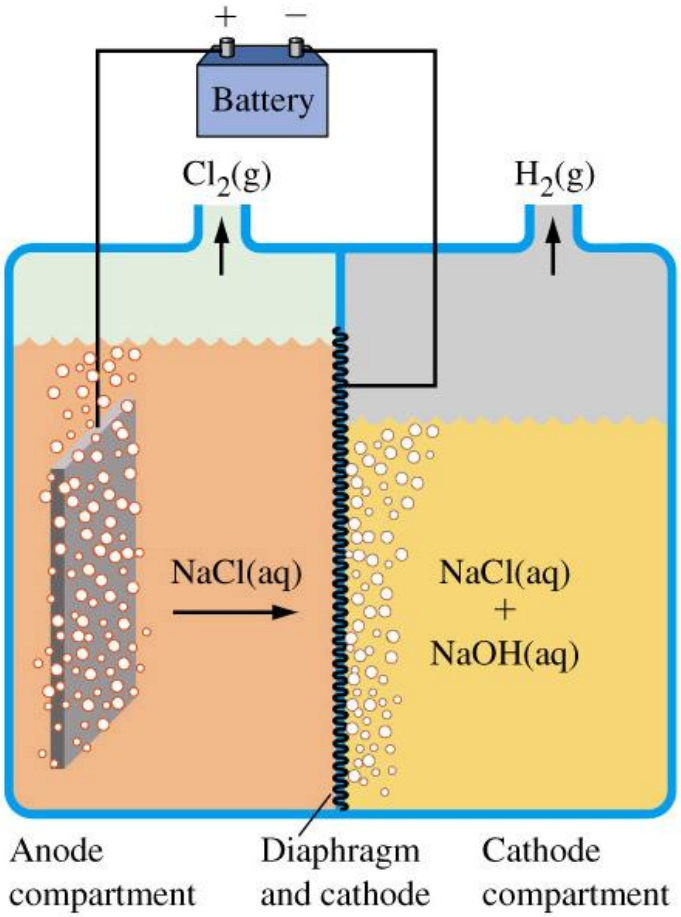
$$n_{e^-} = \frac{I \cdot t}{F}$$

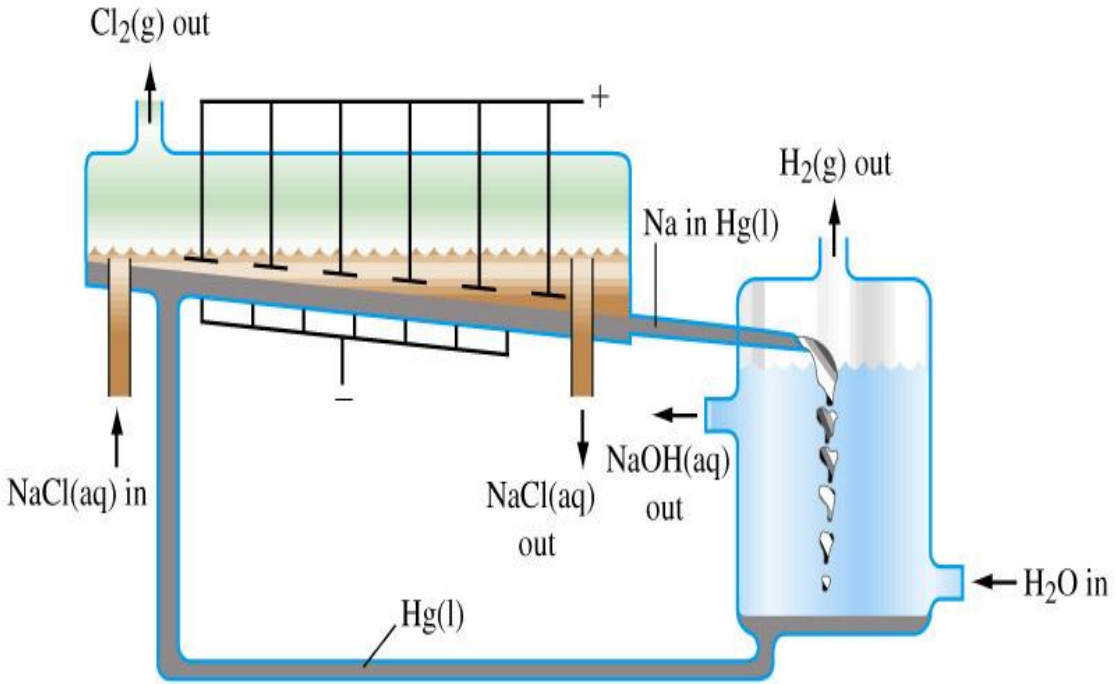
13-8 Ipari elektrolízis



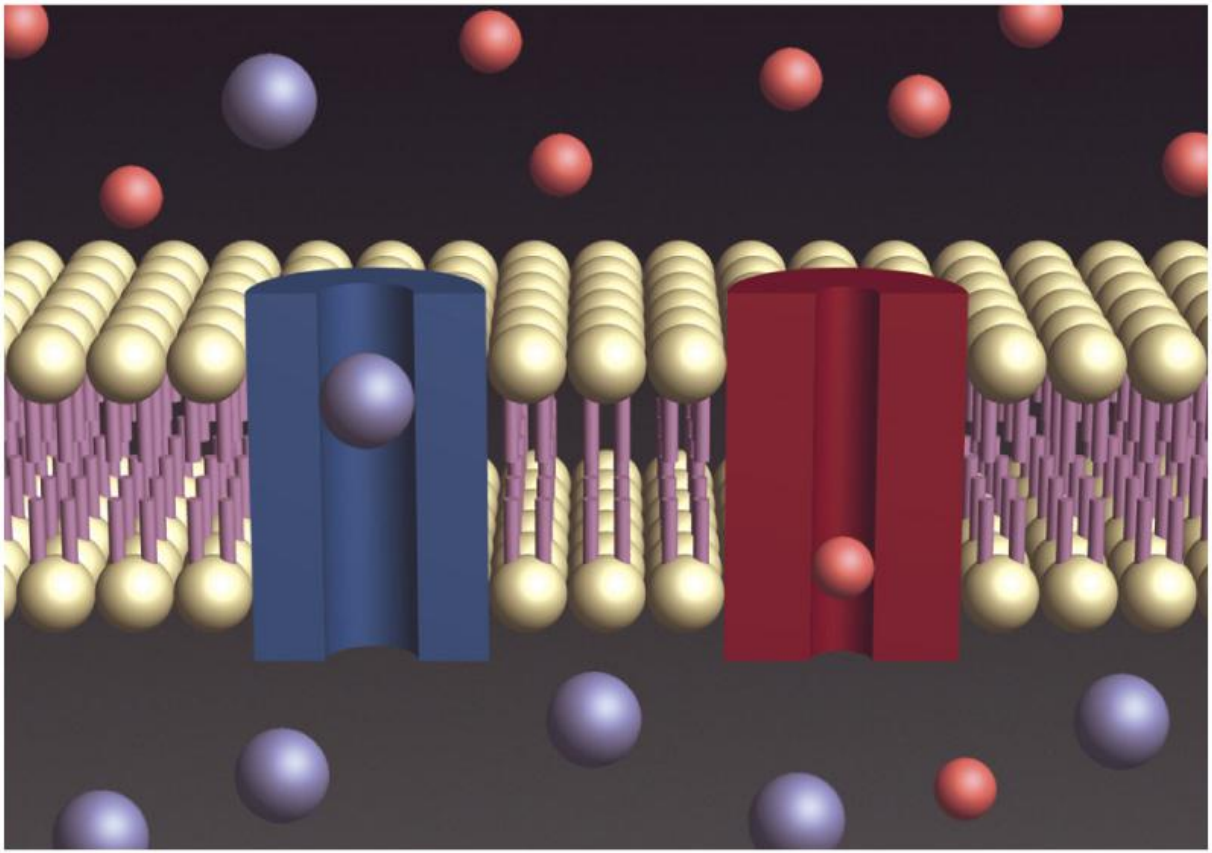
Electroplating

Klór alkáli eljárás





Fokusz: Membrán potenciálok



Nernst Potenciál, ΔΦ