

Dr. Varga Imre

egyetemi docens

ELTE TTK Kémiai Intézet

Elektrokémia

Galvánelemek, elektrolízis



Elektrokémiai folyamatok:

Olyan elektronátmenettel járó (redoxi) reakciók, melyek során az oxidáció és a redukció térben elválasztva megy végbe, így a folyamat lejátszódása során elektromos áram keletkezik.

Galvánelem:

Olyan készülék, amiben a kémiai energia elektromos energiává alakul át.

Elektrolizáló cella:

Az elektromos energia kémiai energiává alakítására szolgál.

Galvánelem

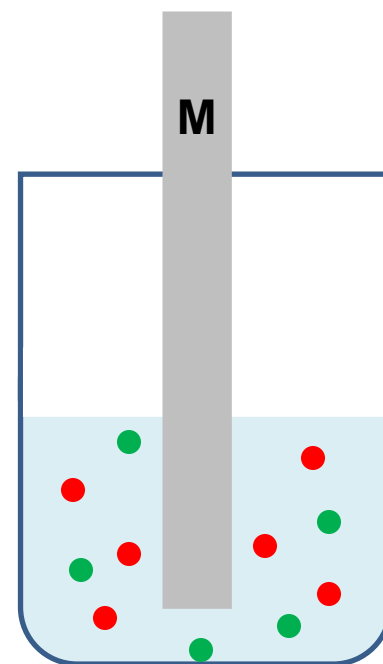


Galvánelem

Galvánelem

- Az oxidáció és a redukció térbeli szétválasztása miatt mindig két elektródot tartalmaz.
- Az egyik elektródon játszódik le a redukció (katód).
- A másik elektródon játszódik le az oxidáció (anód).
- Mivel az elektródokon redukció, ill. oxidáció játszódik le, az elektród mindig tartalmazza az elektród anyagának redukált és oxidált formáját.
- A legegyszerűbb elektródok a fémelektródok, ahol egy fém (pl. Cu) a saját ionjait ($\text{Cu}^{2+}_{\text{aq}}$) tartalmazó oldatba merül.
- Hidrogénelektród: indifferens Pt-elektród merül savoldatba, és hidrogént buborékoltatunk a Pt-ra, ami a Pt-n megkötődik, így kialakul a H_2 / H^+ rendszer.

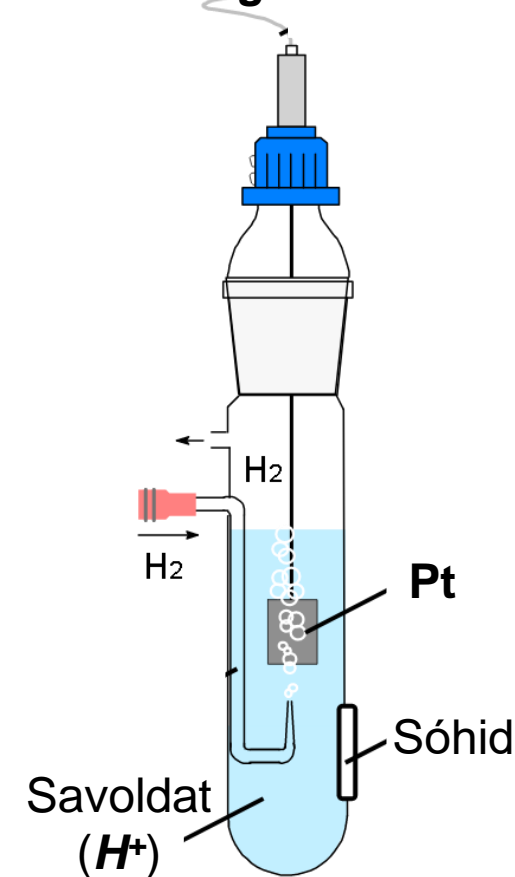
Fém-elektród



● M⁺
● A⁻

M(sz) | M⁺(aq)

Hidrogénelektród



H₂(Pt) | H⁺(aq)

Galvánelem

Daniell-elem

A legismertebb galvánelem, amely egy Zn^{2+}/Zn elektródot és egy Cu^{2+}/Cu elektródot tartalmaz.

A két elektródot sóhíd köti össze, amelyen keresztül ionok áramlanak az egyik oldatból a másikba, biztosítva az áramkör záródását.

Anód folyamat (oxidáció):



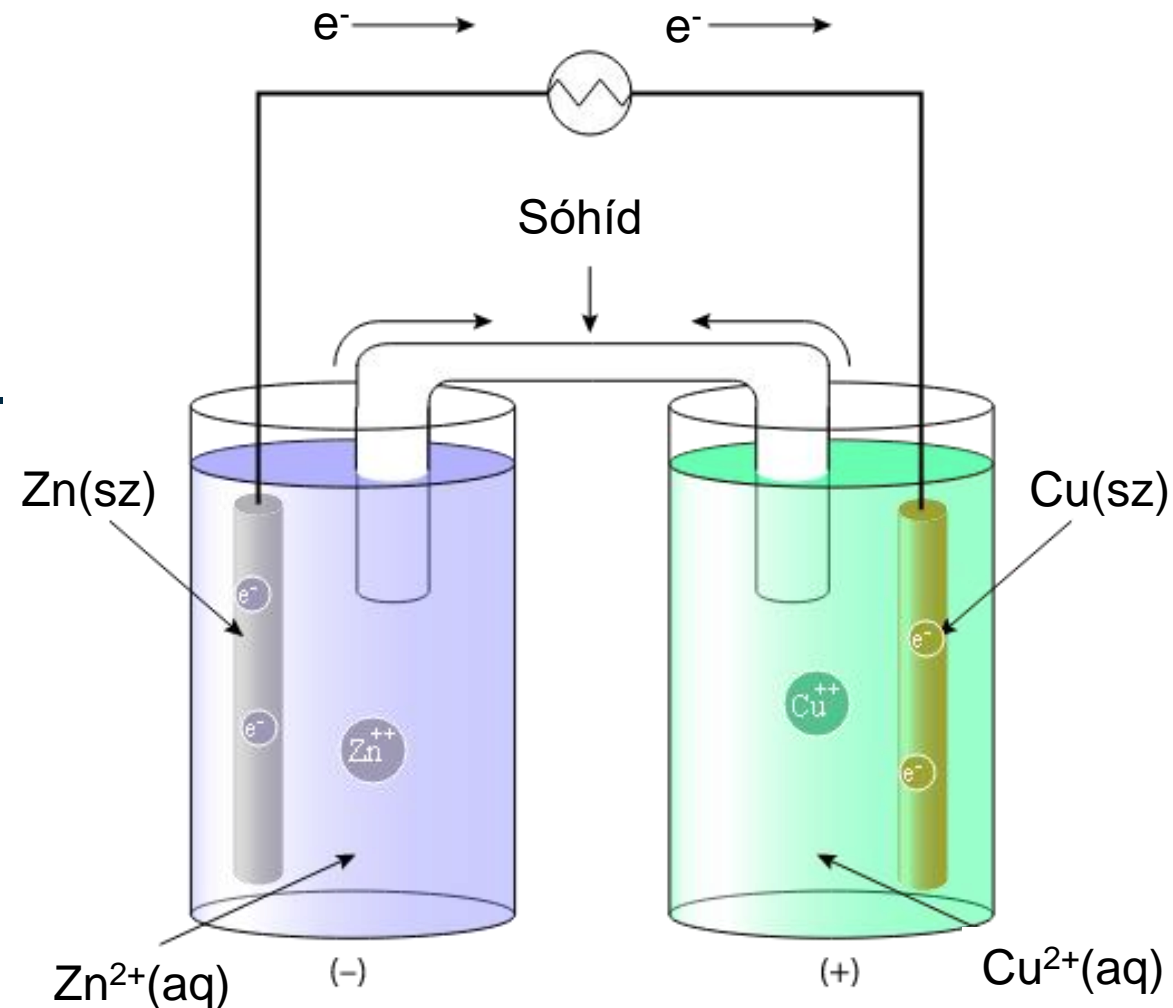
Katód folyamat (redukció):



Bruttó reakcióegyenlet:



Daniell-elem celladiagramja:



Galvánelem

A galvánelem két elektródjának elektromos potenciálja eltérő.

Ha összekötjük őket egy vezetővel, akkor elektronok áramlanak a negatívabb potenciálú elektródról a pozitívabb potenciálú elektródra.

Elektromotoros erő (E_{MF})

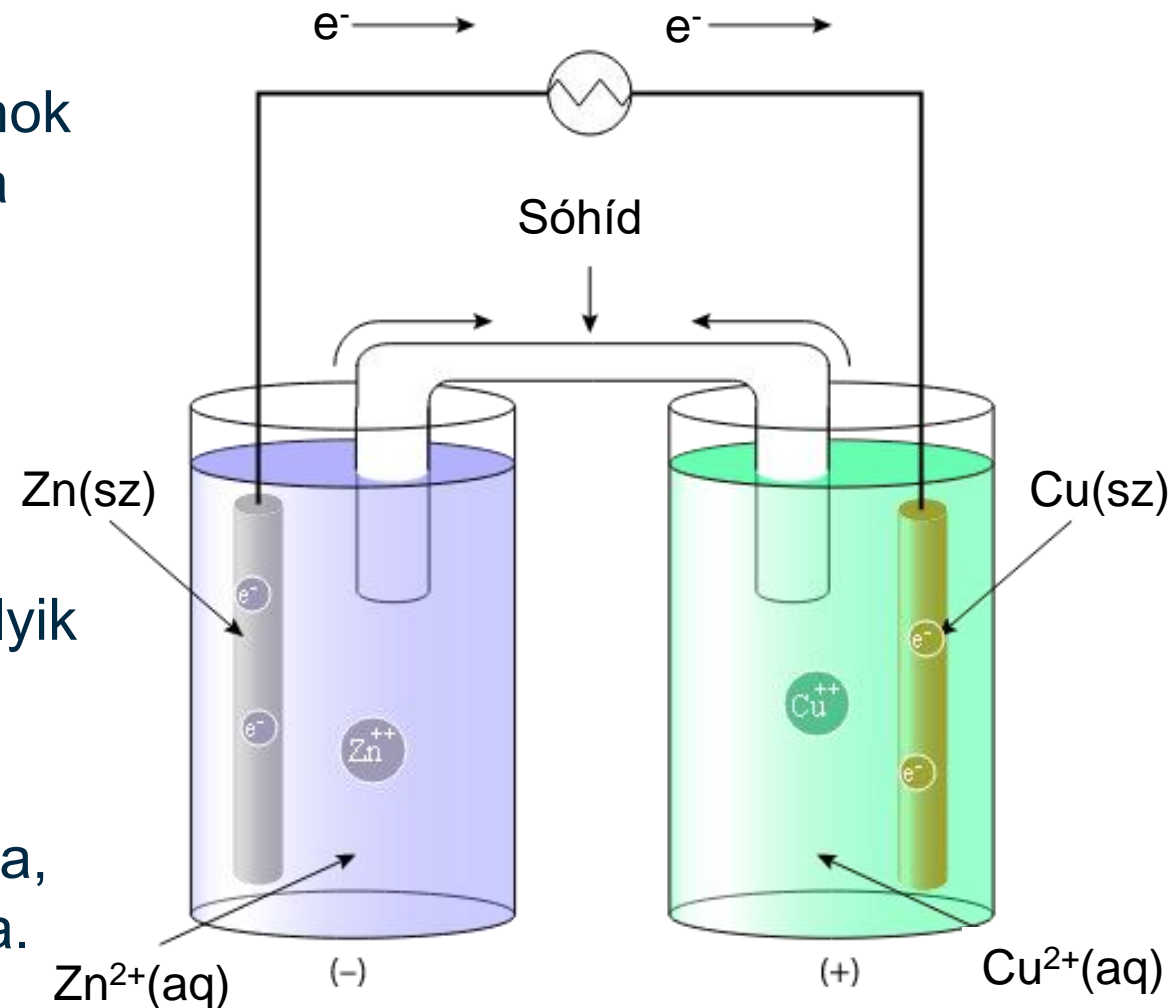
Az a feszültség, amelyet a galvánelem pólusai között mérünk, amikor a galvánelemben nem folyik áram. Definíció szerint pozitív érték.

$$E_{MF} = \varepsilon(\text{katód}) - \varepsilon(\text{anód})$$

$\varepsilon(\text{katód})$ – katód elektromos potenciálja,

$\varepsilon(\text{anód})$ – anód elektromos potenciálja.

Az elektródok abszolút elektromos potenciálja technikai okokból nem mérhető mennyiség.



Galvánelem

Az elektródok potenciálját egy referencia elektródhoz képest határozzuk meg:

Standard hidrogénelektrod

$$c_{H^+} = 1,00 \text{ mol/dm}^3$$

$$t = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$p_{\text{Hidrogén}} = 0,101 \text{ MPa.}$$

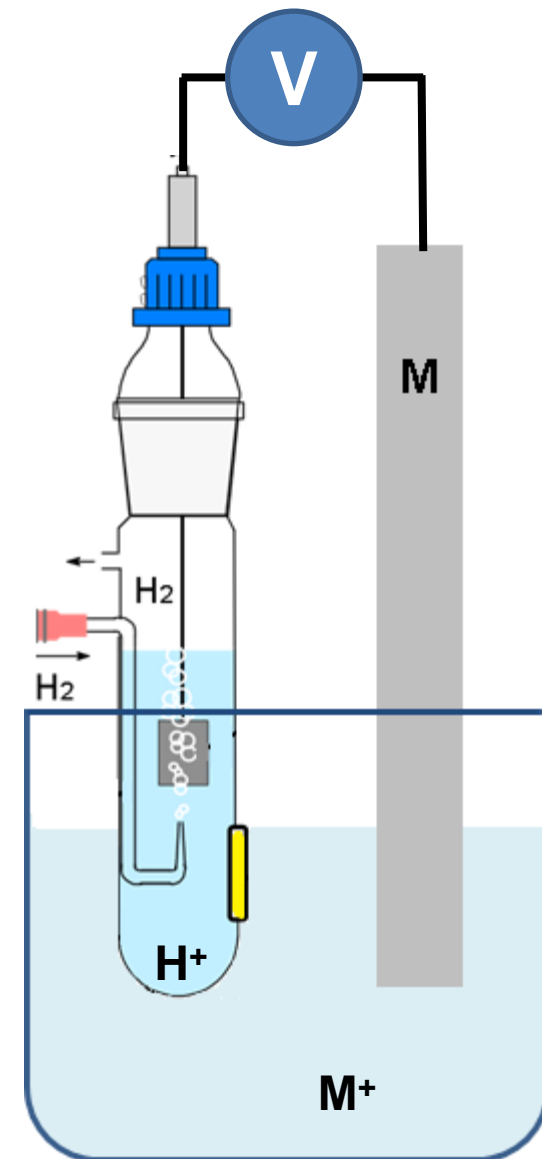
Definíció szerint a standard hidrogénelektrod potenciálja:

$$\varepsilon_{H/H^+}^\circ = 0,0000 \text{ V.}$$

Elektród potenciál (ε):

Egy olyan galvánelem elektromotoros ereje, melyben a vizsgált elektród a katód, és a standard hidrogénelektrod az anód.

$$\varepsilon_{M/M^+} = E_{MF} = \varepsilon_{M/M^+}(\text{katód}) - \varepsilon_{H/H^+}^\circ = \varepsilon_{M/M^+}(\text{katód})$$



Galvánelem

Standard elektród potenciál (ε°):

Ha vizsgált elektród szintén standard elektród, vagyis:

$$c_{M^+} = 1.00 \text{ mol/dm}^3$$

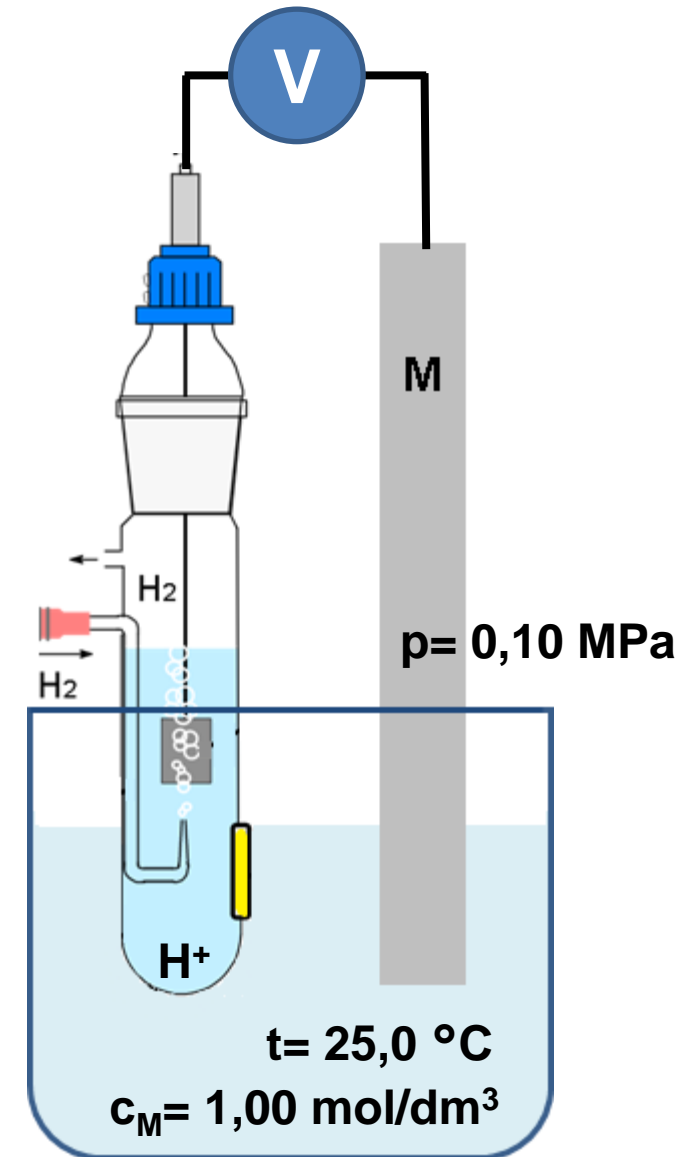
$$t = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$p = 0,101 \text{ MPa,}$$

a meghatározott E_{MF} az elektród standard elektród potenciálja.

ε° csak az elektród anyagi minőségétől függ!

Elektródfolyamat	ε° (V)
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	+1,36
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	+0,34
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0,00
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$	-0,76
$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$	-2,71



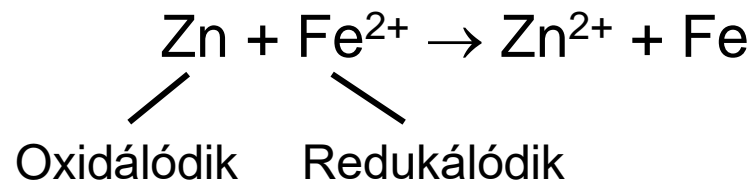
Redoxi folyamatok irányának becslése

Egy galvánelemben a negatív töltésű elektronok a negatívabb potenciálú elektródról a pozitívabb potenciálú elektródra vándorolnak.

A negatívabb elektródon elektronleadás (oxidáció) a pozitívabb elektródon elektronfelvétel (redukció) történik.

Egy redoxireakció akkor játszódhat le, ha a negatívabb elektródpotenciálú redoxirendszer oxidálódhat, és a pozitívabb elektródpotenciálú redoxirendszer redukálódhat. Pl.:

$$\varepsilon^\circ(\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}) = -0,44 \text{ V. } > \varepsilon^\circ(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = -0,76 \text{ V.}$$



Oldódás savakban:

$$\varepsilon^\circ(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) = 0,34 \text{ V } > \varepsilon^\circ(\text{H}/\text{H}^+) = 0,0 \text{ V } > \varepsilon^\circ(\text{Al}/\text{Al}^{3+}) = -1,66 \text{ V}$$

Hidrogénnel redukálható Oldódik savakban

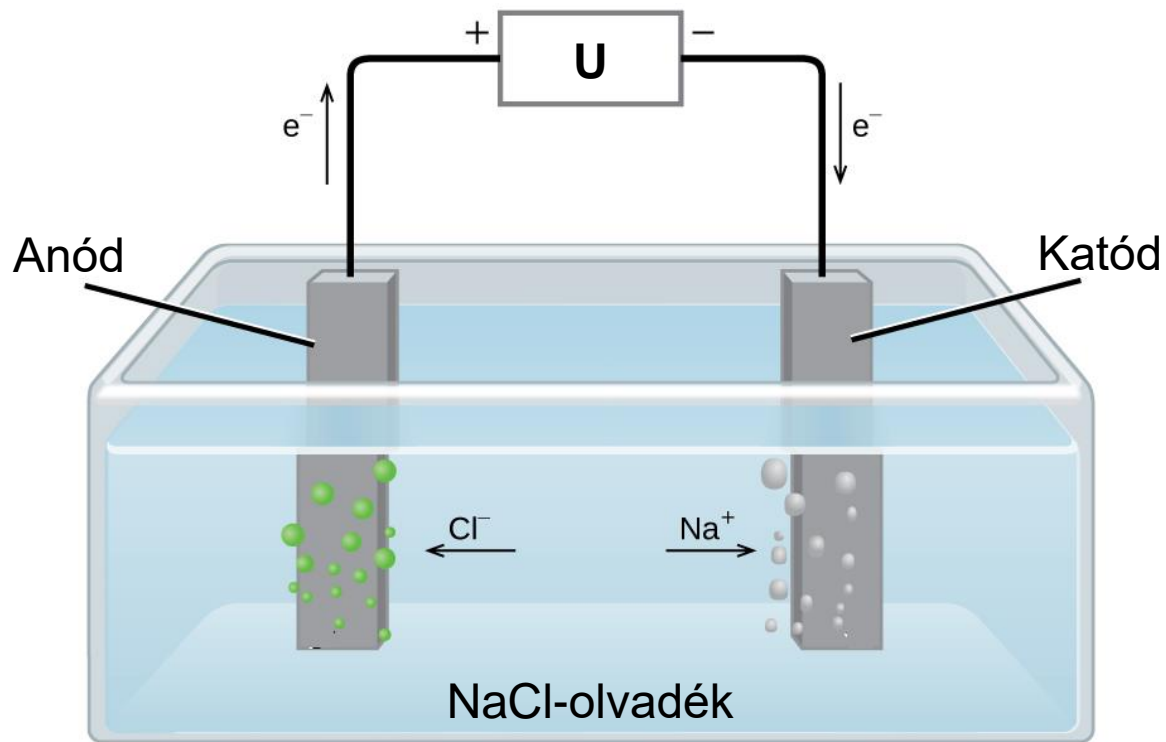


Elektrolízis

2

Sóolvadék elektrolízis

- Egy só olvadékába két indifferens elektródot merítünk, és ezekre feszültséget kapcsolunk.
- A kationok a negatív pólushoz, az anionok a pozitív pólushoz vándorolnak.
- Ha a feszültség nagyobb egy küszöbértéknél (bomlásfeszültség), akkor:



Pozitív póluson: oxidáció → anód

Negatív póluson: redukció → katód

Ionvegyületek olvadékában csak egyféle kationt és egyféle aniont tartalmaz, így az elektródfolyamatok egyértelműek:

Anódon:



Katódon:



Az elektrolízis során a sóolvadék elemeire bomlik, miközben elektromos energiát alakítunk kémiai energiává.

Bomlási feszültség minimális nagysága:

az elektrolit ionjainak megfelelő galvánelem elektromotoros ereje.

Vizes oldatok elektrolízise

Vizes oldatok esetén az elektrolit ionjai mellett a víz, a hidrogénionok és a hidroxidionok is reakcióba léphetnek az elektródon.

Lehetséges katódfolyamatok:



(a hidrogénion redukálódik)

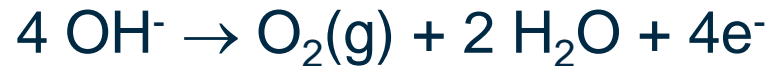


(a víz hidrogénje redukálódik, az oldat *lúgosodik*)

Lehetséges anódfolyamatok:



(a víz oxigénje oxidálódik, az oldat savasodik)



(a hidroxidion oxigénje oxidálódik)

Vizes oldatban a legkisebb energiát (kapocsfeszültséget) igénylő elektródfolyamatok játszódnak le.

Katódfolyamat megállapítása:

1. Fémionok redukciója (fémkiválás), kivéve: alkálifém-, alkáliföldfém-, alumíniumionok.
2. Hidrogénionok redukciója (hidrogénfejlődés).
3. Vízmolekulák hidrogénjének redukciója (hidrogénfejlődés) semleges v. lúgos oldatban.

Vizes oldatok elektrolízise

Anódfolyamat megállapítása indifferens elektródon:

1. Egyszerű anionok oxidációja, kivéve: fluoridionok.
- 2a. Hidroxidionok oxidációja, ha az oldat lúgos az oldat (oxigénfejlődés).
- 2b. Vízmolekulák oxidációja, semleges v. savas az oldat (oxigénfejlődés).

Részecskék	Katódfolyamat	Anódfolyamat	Bruttó folyamat	Oldat változásai
NaCl-oldat				
Na ⁺ , Cl ⁻ , H ₂ O	2H ₂ O+2e ⁻ →H ₂ +2OH ⁻	2Cl ⁻ →Cl ₂ +2e ⁻	2H ₂ O+2Cl ⁻ →H ₂ +Cl ₂ +2OH ⁻	Cl ⁻ /OH ⁻ csere, pH nő
NaOH-oldat				
Na ⁺ , OH ⁻ , H ₂ O	2H ₂ O+2e ⁻ →H ₂ +2OH ⁻	4OH ⁻ →O ₂ +2H ₂ O+4e ⁻	2H ₂ O→2H ₂ +O ₂	Töményedik, pH nő
H₂SO₄-oldat				
H ⁺ , SO ₄ ²⁻ , H ₂ O	2H ⁺ +2e ⁻ →H ₂	2H ₂ O→O ₂ +4e ⁻ +4H ⁺	2H ₂ O→2H ₂ +O ₂	Töményedik, pH csök
Na₂SO₄-oldat				
Na ⁺ , SO ₄ ²⁻ , H ₂ O	2H ₂ O+2e ⁻ →H ₂ +2OH ⁻	2H ₂ O→O ₂ +4e ⁻ +4H ⁺	2H ₂ O→2H ₂ +O ₂	Töményedik
CuSO₄-oldat				
Cu ²⁺ , SO ₄ ²⁻ , H ₂ O	Cu ²⁺ +2e ⁻ →Cu	2H ₂ O→O ₂ +4e ⁻ +4H ⁺	2Cu ²⁺ +2H ₂ O→2Cu+O ₂ +4H ⁺	Cu ²⁺ /H ⁺ csere

Vizes oldatok elektrolízise

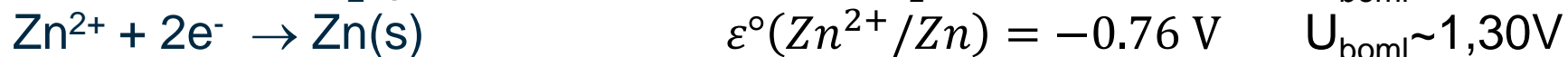
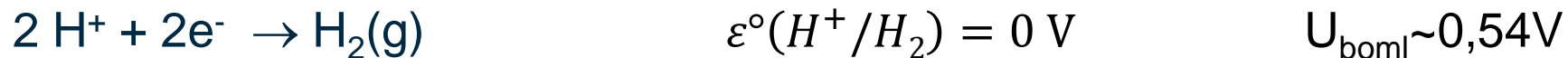
Hidrogénleválás túlfeszültségének jelentősége:

Ha a hidrogénleválás nem platinaelektrodon játszódik le, akkor a hidrogénfejlődés gyakran jóval nagyobb feszültség hatására indul meg, mint ami az egyensúlyi elektródpotenciálokból következne.

Cink-jodid oldatának elektrolízise:

Anódon várákosoknak megfelelően jód válik le: $2I^- \rightarrow I_2 + 2e^-$ $\varepsilon^\circ(I/I^-) = 0,54 \text{ V}$

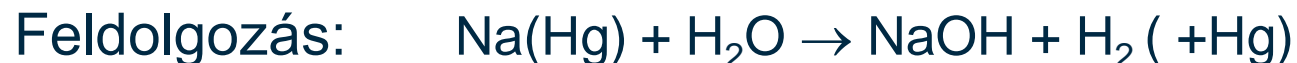
Lehetséges katódfolyamatok és elektródpotenciálok:



A standard elektródpotenciálok alapján a kisebb bomlási feszültség a hidrogénleválásra várható, de **hidrogénleválás** nagy **túlfeszültsége** miatt a **cink** válik le.

NaCl-oldat hidrolízise Hg-katódon, grafit anódon (már nem használt eljárás):

A hidrogénleválás túlfeszültsége olyan nagy Hg-katódon, hogy nátrium válik le!



Elektrolízis mennyiségi viszonyai

Faraday I. törvénye:

Az elektródokon leválasztott anyag tömege arányos az elektrolízis időtartamával és az áramerősséggel:

$$m = kIt \quad k - \text{elektrokémiai egyenérték.}$$

Faraday II. törvénye:

n mol, z töltésű ion leválasztásához szükséges töltés (Q):

$$Q = n \cdot z \cdot F \quad F - \text{Faraday-állandó, ami 1 mól elektron töltése: } 96\,500 \text{ C/mol.}$$

Ennek felhasználásával kifejezhetjük az elektrokémiai egyenértéket (k).

Mivel $Q=I \cdot t$, Faraday I. törvénye:

$$m = k \cdot Q = k \cdot n \cdot z \cdot F$$

Figyelembe véve, hogy $m=n \cdot M$ (ahol M a leválasztott anyag moláris tömege)

Faraday I törvénye:

$$m = \frac{M}{zF} It$$